

Лекция 3

Тема лекции: Современные физико-химические методы исследования структуры материалов

Цель лекции:

Ознакомление с принципами действия, возможностями и областями применения современных методов структурного анализа материалов — ядерного магнитного резонанса (ЯМР), электронной микроскопии и колебательной спектроскопии (ИК- и КР-спектроскопии). Показать, как эти методы дополняют друг друга при изучении атомного строения, дефектов и функциональных свойств твёрдых тел.

Основные вопросы:

1. Классификация методов исследования структуры материалов.
2. Принципы ядерного магнитного резонанса (ЯМР).
3. Колебательная спектроскопия (ИК- и КР-спектры).
4. Современные тенденции и автоматизация анализа.
5. Комплементарность методов

Краткие тезисы:

Электронная микроскопия. В 30-тых годах прошлого века немецкими учеными Э. Кноллом и М. Руской был создан электронный микроскоп. Устройство электронного микроскопа очень похоже на устройство оптического микроскопа. В этих микроскопах имеется система фокусировки, которая позволяет исследователю сфокусировать поток излучения на образце. В оптическом микроскопе свет фокусируется путем изменения расстояния между стеклянными линзами. В электронном микроскопе электроны сначала ускоряются в электрическом поле между катодом и анодом, имеющем форму кольца.

Длина волны ускоренных таким образом электронов может составлять несколько сотых долей ангстрема (т.е. быть порядка 10^{-12} м). Затем электроны попадают в колонку микроскопа, где движутся в магнитном поле, создаваемом катушками индуктивности. Изменяя силу тока в катушках, можно варьировать магнитные поля, а значит, изменять траектории движения электронов и очень точно фокусировать их поток.

Магнитное поле катушки действует как собирающая или рассеивающая линза. Чтобы сконцентрировать магнитное поле, катушку закрывают магнитной «бронею» из специального никель-кобальтового сплава, оставляя лишь узкий зазор во внутренней части.

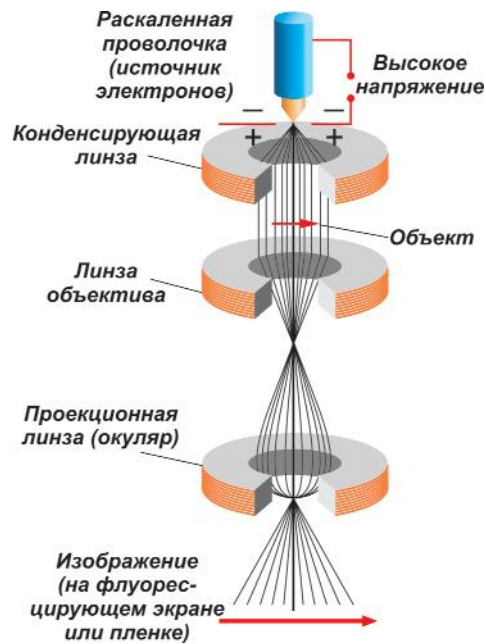


Рис.1 – Электронный микроскоп

В электронном микроскопе устройства фокусировки и рассеивания электронного пучка называют электронными линзами.

Для того, чтобы избежать рассеяния электронов на молекулах газа, внутри электронного микроскопа поддерживается высокий вакуум. Благодаря малой длине волны электронов, а также постоянно совершенствующимся системам магнитных линз, современные электронные микроскопы обладают субнанометровым и даже субангстремным разрешением. В электронной микроскопии выделяют два основных метода исследования: растровая и просвечивающая электронная микроскопия.

Исследования, проводимые с помощью современной электронной микроскопии (включая микродифракцию), позволяют решить достаточно широкий круг задач, таких как:

а) изучение формы, размеров, относительной толщины, структурной неоднородности, структурных и морфологических особенностей материалов, которые невозможно определить с помощью оптических методов и рентгеновского анализа;

б) нахождение редких и рассеянных примесных элементов, содержащихся в микроколичествах в минералах;

в) изучение структур распада твердых растворов и исследование пограничных явлений между зёрнами минералов (зародыши кристаллов, перекристаллизация, замещение одного вещества другим);

г) изучение микрокристаллографии, микротопографии, дефектов и других деталей атомарных размеров на поверхностях граней, спайных плоскостей и

изломов и определение связи этих особенностей с кристаллической структурой минералов.

Электронный микроскоп позволяет получать изображение объектов с максимальным увеличением до 10^6 раз, благодаря использованию вместо светового потока пучка электронов с энергиями $30 \div 100$ кэВ.

При изучении "массивных" (толщина до 3 см) объектов используют отражающие растровые электронные микроскопы (РЭМ или SEM). Для исследований тонких, прозрачных для пучка электронов образцов применяются просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ или TEM).

Растровые отражающие электронные микроскопы используют свойства вторичных, отраженных и поглощенных электронов. Просвечивающая электронная микроскопия основана на эффектах прошедших и упруго рассеянных электронов (см. рис.).

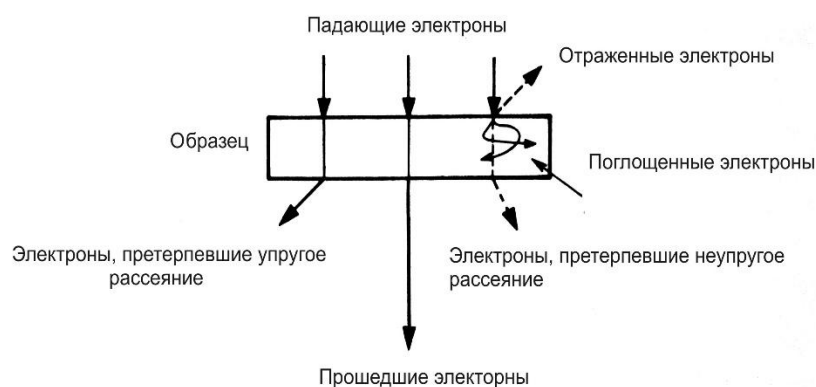


Рис.2 - Виды взаимодействия электронов с веществом

Облучение образца пучком электронов в РЭМ приводит к генерации вторичных и отраженных электронов, а также вызывает испускание характеристического рентгеновского излучения. Когда к микроскопу подключены соответствующие детекторы, можно одновременно получить информацию обо всех этих видах вторичной эмиссии.

Первичные электроны, падающие на образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов мишени, передавая им часть своей энергии. Происходит ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец и быть выявлены в виде вторичных электронов. Они характеризуются малой энергией (до 50 эВ) и поэтому выходят из участков образца очень близких к поверхности. Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет $1 \dots 10$ нм. В пределах этого слоя рассеивание электронов пренебрежимо мало, и поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность

определяется прежде всего диаметром первичного электронного зонда. Вторичные электроны обеспечивают максимальную, в сравнении с другими сигналами, разрешающую способность порядка 5...10 нм. Поэтому они являются в РЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта, и именно для этого случая приводятся паспортные характеристики прибора. Количество образующихся вторичных электронов слабо зависит от атомного номера элемента мишени. Основным параметром, определяющим выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность мишени.

Таким образом, вариации наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности. С целью увеличения эмиссии вторичных электронов часто образец устанавливается под углом к оси зонда. При этом будет ухудшаться резкость изображения — его размытие по краям. Для ее исправления в РЭМ предусмотрена система компенсации угла наклона. Метод наклона образца применяют при исследовании плоских объектов (металлографических шлифов и др.). Для образцов с сильно развитым рельефом полностью провести коррекцию угла наклона не удастся.

Некоторые модели микроскопов оснащены высокочувствительным полупроводниковым детектором отраженных электронов. Детектор постоянно смонтирован на нижней поверхности объективной линзы и позволяет путем выбора режима из меню получить изображения топографии поверхности, изображение в композиционном контрасте или в темном поле.

Яркость экрана зависит от числа вторичных электронов, попавших на регистрирующую систему, которая, в свою очередь, определяется состоянием исследуемой поверхности. Различные кристаллы образца, а также различные вкрапления будут обладать различным коэффициентом вторичной эмиссии, т.е. будут излучать различное число вторичных электронов; следовательно, им будет соответствовать различная яркость экрана кинескопа. Таким образом, на экране кинескопа возникает изображение поверхности образца.

В результате взаимодействия пучка с образцом электроны попадают на детектор и изображение считывается с поверхности образца «строка за строкой», а затем выводится на монитор компьютера. Этим методом можно получить информацию не только о рельефе поверхности и размере частиц, но и о химическом составе образца и кристаллических фазах, находящихся на поверхности.

Химический анализ образца (режим работы микрозонда) производится путём сравнения энергии вторичных электронов с эталонными данными.

Если выбрать режим регистрации обратных электронов в заданном энергетическом диапазоне (например, соответствующей энергии обратных электронов марганца), то можно наблюдать распределение этого элемента по поверхности заданного участка. Также можно получить графическую запись концентрационных соотношений практически всех присутствующих элементов.

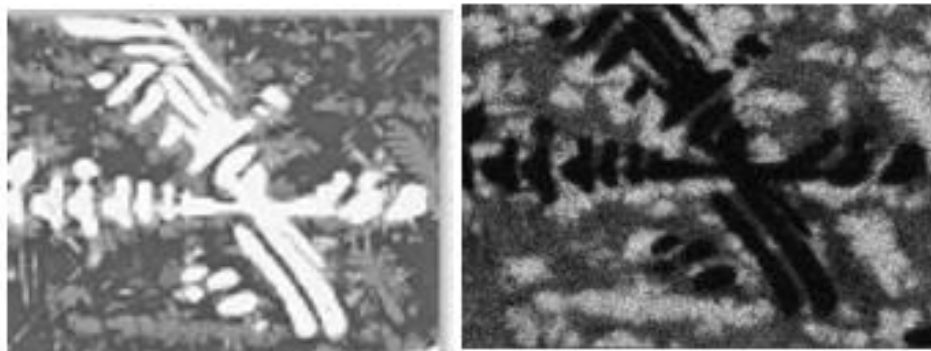


Рис.3. - Морфологическая картина (слева) и электронограмма (справа) распределения марганца в поверхностном слое образца

В просвечивающем электронном микроскопе вылетевшие из пушки электроны попадают в поле линз, где пучок сжимается до 1,5 мкм, и падают на специально подготовленный исследуемый объект. Различные участки образца, в зависимости от их толщины (обычно не более 0,5 мкм) и плотности, по-разному пропускают и рассеивают падающие на них электроны. Изображение является как бы «тенью» образца, увеличенная копия которой проецируется на флуоресцентный экран или фотопленку. По этому изображению можно судить о форме и размерах частиц, из которых состоит образец. Благодаря тому, что ускоренные электроны взаимодействуют с электронными оболочками атомов изучаемого вещества, с помощью электронного микроскопа получают микродифракционную картину от упорядоченной структуры атомов, из которой можно извлечь информацию о кристаллических фазах.

Таким образом, получается фотография частиц (морфологический снимок, слева на рисунке), либо микродифракционные картины (аналог рентгенограммы, справа на рисунке), несущие информацию о структурной упорядоченности частиц.

В режиме микродифракции электронный пучок образует специфические картины (электронограммы), по виду которых можно говорить о наличии моно- или поликристаллического объекта. Монокристалл имеет точечную

(состоящую из отдельных, системно расположенных точек), а поликристалл – кольцевую (набор концентрических окружностей) микродифракционные картины. После замера расстояний между точечными или кольцевыми рефлексами и проведения математических расчетов, можно получить значения отдельных межплоскостных расстояний – d (Å). Зная примерный химический или фазовый состав вещества и анализируя набор присутствующих межплоскостных расстояний, их интенсивности, проводится идентификация вещества по структурно–химической базе данных ASTM.

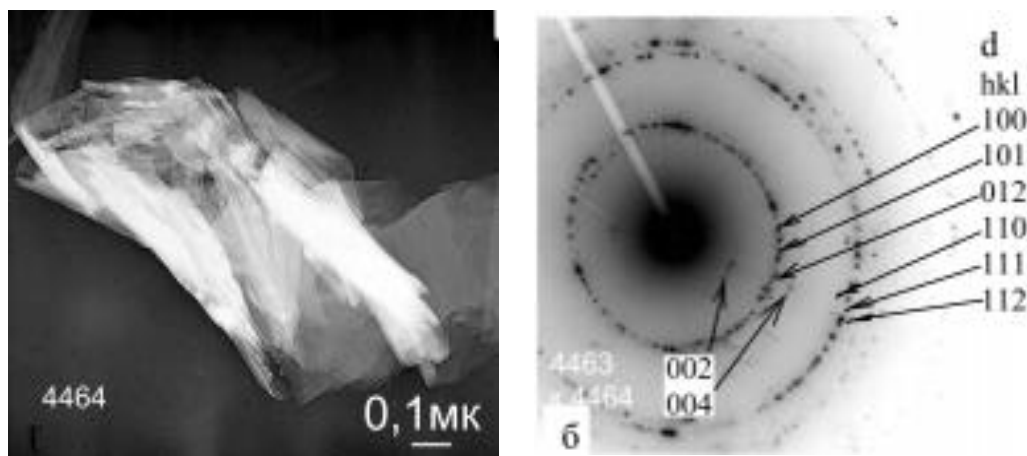


Рис.4 -Рентгенограмма частиц

Рентгеноаморфность вещества, как известно, связана с двумя причинами: вещество не имеет структурной упорядоченности и имеет место большая дисперсность кристаллитов, составляющих вещество. Среди рентгеноаморфного углеродистого вещества методом микродифракции электронов (длина волны на два порядка короче, чем у рентгеновских лучей) выделены дографитовые виды структурной упорядоченности (рисунок): графитоподобная, шунгитовая, соответствующая трёх- и двумерно упорядоченному веществу и бесструктурное - аморфное (для пучка электронов) вещество.

Современные электронные микроскопы высокого разрешения, обладающие очень точной системой фокусировки, позволяют визуализировать картину распределения электронной плотности в образце, т.е. практически «увидеть» отдельные атомы. Стоимость ультрасовременного микроскопа высокого разрешения достигает 4 млн евро. Любое современное исследование в области физики, химии, биологии, материаловедения и особенно нанотехнологий нуждается в данных, полученных методом электронной микроскопии. -ЭПР – спектроскопия-Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – это резонансное поглощение квантов электромагнитного поля при переходах

между зеемановскими (расщепленными в магнитном поле) электронными энергетическими уровнями в конденсированной среде. Частота ЭПР $\omega_{\text{рез}} \sim \gamma H$, где $\gamma = 1,76 \times 10^7$ – магнитомеханическое отношение для электрона (отношение дипольного магнитного момента электрона к его механическому моменту). Рассмотрим парамагнетик, содержащий ионы со спиновым моментом $S=1/2$ и магнитным моментом:

$$\frac{1}{2} \hbar \gamma \equiv \frac{1}{2} g \mu_B$$

В магнитном поле произойдет расщепление нижнего энергетического уровня этого иона на два зеемановских уровня, отличающихся величиной проекции спина S_z на направление поля.

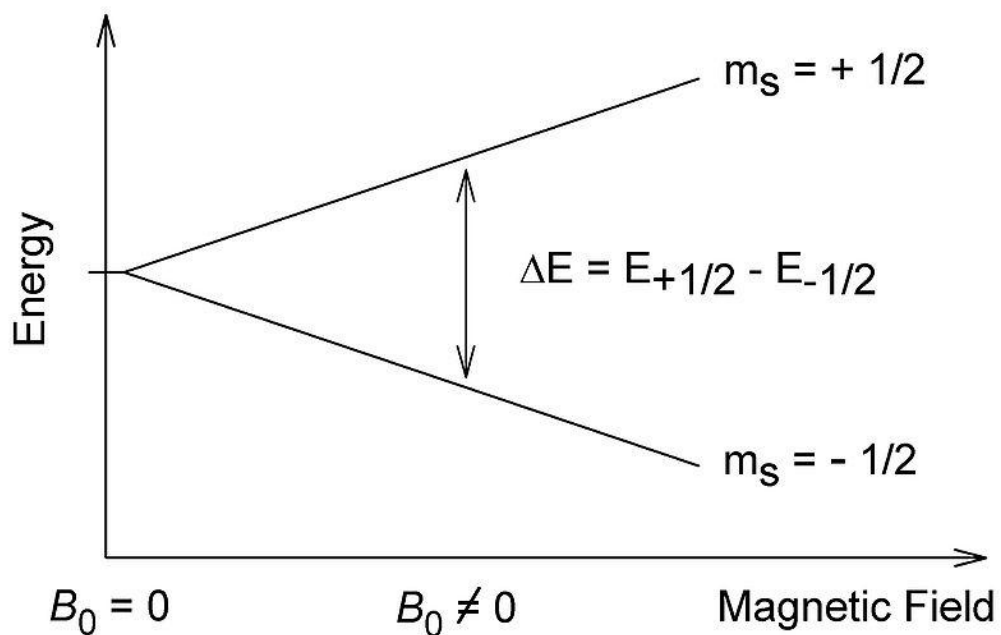


Рис.5 - Расщепление нижнего энергетического уровня парамагнетика со спином $S=1/2$ в магнитном поле

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1. В чём заключается принцип действия электронного микроскопа?
2. Чем отличаются растровая и просвечивающая электронная микроскопия?
3. В чём суть явления электронного парамагнитного резонанса и какие параметры он позволяет определить?
4. Каковы физические основы ядерного магнитного резонанса?

5. Что такое химический сдвиг и мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР?
6. В чём различие между ИК- и КР-спектроскопией?
7. Какие структурные характеристики можно определить методами колебательной спектроскопии?
8. Почему совмещение микроскопических и спектроскопических методов эффективно в нанотехнологиях?

Список литературных источников:

1. Egerton, R. F. Physical Principles of Electron Microscopy. — Springer, 2016.
2. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. — Wiley, 2018.
3. Claridge, T. D. W. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. — Elsevier, 2016.
4. Long, D. A. The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. — Wiley, 2002.
5. Stuart, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. — Wiley, 2004.
6. Боровик-Романов А. С., Горин Б. Н. Физика магнитных явлений. — М.: Наука, 1980.
7. Малышев В. В. Наноматериалы и нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2019., -320 с