ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого президента России Б.Н.Ельцина»

Институт фундаментального образования кафедра физики

РЕФЕРАТ

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ КАК СРЕДСТВО ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Руководитель, проф., д.ф.-м.н. О.А. Чикова

Студент гр. Мт-491201 И.А. Ясюлевич

Екатеринбург 2012г.

Введение

Методы электронной микроскопии завоевали такую популярность, что в настоящее время невозможно представить себе лабораторию, занимающуюся исследованием материалов, их не применяющую. Первые успехи электронной микроскопии следует отнести к 30-м годам, когда с ее помощью была выявлена структура ряда органических материалов и биологических объектов. В исследованиях неорганических материалов, в особенности металлических сплавов, позиции электронной микроскопии укрепились с появлением микроскопов с высоким напряжением (100 кВ и выше) и еще в большей мере благодаря совершенствованию техники получения объектов, позволившей работать непосредственно с материалом, а не со слепками-репликами.

Глава 1. Электронная микроскопия металлов и сплавов

Электронная микроскопия совокупность электронно-зондовых методов исследования микроструктуры твердых тел, их локального состава и микрополей (электрических, магнитных и др.) с помощью электронных микроскопов (ЭМ) - приборов, в которых для получения увеличения изображений используют электронный пучок. Электронная микроскопия включает также методики подготовки изучаемых объектов, обработки и анализа результирующей информации. Различают два главных направления Электронная микроскопии: трансмиссионную (просвечивающую) и растровую (сканирующую), основанных на использовании соответствующих типов электронной микроскопии. Они дают качественно различную информацию об объекте исследования и часто применяются совместно. Известны также отражательная, эмиссионная, оже-электронная, лоренцова и иные виды электронной микроскопии, реализуемые, как правило, с помощью приставок к трансмиссионным и растровым Электронным микроскопам.

.1 Метод сканирующей электронной микроскопии

Одним из наиболее информативных приборов для микроструктурных исследований является сканирующий электронный микроскоп. По сравнению с оптическим микроскопом он обладает на порядок большим увеличением (до 10 000), на два порядка большей глубиной фокуса (от 1 мкм при увеличении 10 ООО до 2 мм при десятикратном) и дает возможность более легко получать и интерпретировать изображение поверхности материала с сильно выраженным рельефом, таких например, как поверхности излома, глубокотравленные поверхности или пористые материалы.

.2.1 Основы сканирующей электронной микроскопии

В последнее время опубликован ряд монографий по физическим основам, методике исследования, конструкциям и применению сканирующей электронной микроскопии [1, 2, 3. 4]. Принцип действия сканирующего электронного микроскопа весьма прост: электроны, испускаемые нагретым вольфрамовым или LaBe катодом фокусируются магнитными линзами в пятно диаметром ~10 нм. Применение катодов с полевой эмиссией позволяет получить электронный луч еще меньшего диаметра. Используется ускоряющее напряжение от 1 до 50 кВ. величина тока пучка электронов на поверхности варьируется от 10-6 до 10-11 А. Электронный луч быстро сканирует по исследуемому участку поверхности и модулирует яркость второго электронного луча, синхронно с ним двигающегося по телеэкрану микроскопа.

Увеличение микроскопа регулируется изменением силы тока в обмотках электромагнитных линз, нормальный диапазон увеличений 10-50 000. Изображение выводится на высокоразрешающий экран электронно-лучевой трубки с разрешением на трубке 0,1 мм, что при увеличении 10 000 соответствует 10 нм на поверхности образца. Яркость каждой точки на телевизионном изображении определяется величиной сигнала с детектора электронов, который приблизительно равен 10-14 А и поэтому должен быть усилен с помощью электронного умножителя или обычного усилителя. Четкость изображения поверхности при больших увеличениях определяется уровнем шумов в электронных схемах.

На рис. 1 приведена схема взаимодействия первичного электронного пучка с образцом. Различные типы излучении и эмиттированных частиц могут быть зарегистрированы соответствующим детектором к использованы для изучения образца.



Рис.1 Глубина выхода различных типов излучения и эмитируемых частиц при взаимодействии электронного пучка с образцом

На рис. 2, а приведено типичное изображение поверхности полированного металла во вторичных электронах, на рис. 2, б-в обратно отраженных. Оба изображении могут быть получены с помощью одного и того же детектора электронов, но работающего в разных режимах для регистрации вторичных и обратно отраженных электронов, имеющих разную энергию.

Обратно отраженные электроны образуются при рассеянии первичных электронов на большие (до 90°) углы в результате однократного упругого рассеяния или в результате многократного рассеяния на малые углы. При энергии первичного пучка от 10 до 20 кэВ примерно 50 % от общего числа образующихся вторичных и обратно отраженных электронов достигают поверхность



Рис. 2. Типичные изображения, полученные в сканирующем электронном микроскопе (размер изменен при печати): а - топографический контраст во вторичных электронах. А1-12% (по массе) Si (алюминиевая матрица протравлена) X 300; б - контраст за счет атомного номера материала в обратно отраженных электронах. медная матрица с волокнами никеля . X1060; в - топографический контраст во вторичных электронах. керамика оксид алюминия - 10 % (по массе) оксида циркония, термическое травление. Черная линия осаждения загрязнении при сканировании вдоль линии; профиль модуляции дан в виде световой линии Х3600; г - изображение во вторичных электронах с контрастом за счет рельефа поверхности

Шероховатая грубая поверхность алюминиевой матрицы выглядит более светлой, по сравнению с узкими полированным образца и покидают ее. Если атомный номер атомов материала в точке падения первичного пучка уменьшается, то образуется меньше обратно рассеянных электронов и потери их энергии больше. В материале с большим атомным номером, большее число электронов упруго отражается на атомах и на меньшей глубине в образце, поэтому потери энергии при их движении к поверхности меньше. Таким образом, количество, распределение по энергиям и глубина выхода обратно отраженных электронов прямо связаны с атомным номером материала. Вторичные электроны имеют меньшую энергию по сравнению с обратно отраженных и образуются при взаимодействии первичного пучка со слабо связанными электронами оболочек атомов. Распределение вторичных электронов по энергиям зависит от энергии первичного пучка электронов, числа электронов во внешней оболочке атома, радиуса атома и наиболее сильно от величины потенциального барьера на поверхности материала. Максимум распределения вторичных электронов соответствует энергии на порядок меньшей, чем энергия первичного пучка. Вероятность вылета низкоэнергетического вторичного электрона экспоненциально уменьшается с глубиной генерации. Более половины вторичных электронов эмитируется с глубины ~0,5 нм. Очевидно, что обратно отраженные электроны имеют достаточную энергию для выбивания электронов из оболочек атомов и тем самым увеличивают шумовую составляющую в спектре вторичных электронов и уменьшают пространственное разрешение. Количество образующихся вторичных электронов слабо зависит от атомного номера элемента. Основным параметром, определяющим выход вторичных электронов, является угол падения первичного пучка на поверхность. При наклонном падении первичного пучка на поверхность, вся возбуждаемая электронным лучом область (см. рис. 1) будет отклонена от нормали и выход вторичных электронов в связи с этим возрастет. Таким образом, вариации наклона микро участков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности.

Ряд методик обработки сигнала вторичных электронов используется для извлечения дополнительной информации или повышения качества изображения, например: методика подавления уровня шумов, состоящая в дифференцированном усилении сигнала, что дает усиление контраста на телевизионном изображении или на фотоснимке; методика нелинейного усиления, когда усилие контраста производится в определенном диапазоне интенсивностей сигнала на телевизионной трубке, что позволяет наблюдать детали на относительно темных участках изображения. В методе у-модуляции на телевизионной электронно-лучевой трубке луч отклоняется в вертикальном направлении пропорционально сигналу с детектора (см. рис. 2, в), что улучшает восприятие незначительных изменений в контрасте на фоне больших. Если используется какая-либо из описанных методик обработки сигнала, то необходимо более тщательно подходить к интерпретации изображений. Некоторые практические вопросы применения растровой электронной микроскопии в материаловедческих лабораториях обсуждены в обзоре [5].

Приготовление образцов

Наибольшим преимуществом сканирующей электронной микроскопии является минимальная обработка образцов при подготовке их к исследованиям. Практика подготовки образцов для сканирующей электронной микроскопии обсуждена в [6, 7]. Металлографические шлифы или поверхности излома металлических материалов могут исследоваться без всякой подготовки образцов. Непроводящие материалы должны быть покрыты тонким проводящим слоем толщиной 10-100 им для устранения зарядки образца. Обычно для этих целей используют углерод, золото и другие металлы, наносимые распылением или испарением в высоком вакууме. Окисление поверхности кислородом воздуха при длительном хранении или при высокотемпературной обработке может быть устранено электрохимической обработкой [8] или водородным восстановлением [9]. Поперечные сечения для исследования в растровом электронном микроскопе приготавливаются так же, как и в оптической микроскопии, однако следует более тщательно очищать поверхность от остатков полирующей жидкости или травящего раствора, так как они могут вызвать загрязнение поверхности при исследовании образца в условиях вакуума. Органические смолы и любые другие углеродсодержащие вещества, например, смазки, также удаляют с поверхности для предотвращения ее загрязнения углеродом и продуктами разложения углеводородов.

Микроструктура многофазных сплавов может быть выявлена глубоким травлением (см. например, [10, 11]). На рис. 2, а показан сплав алюминий-кремний с глубоким травлением алюминиевой матрицы. Октаэдрическая форма первичных кристаллов кремния и сложное расположение кремниевых пластинок в эвтектической структуре не выявляется на нетравленной полированной поверхности.

Травление поверхности не производится при формировании изображения обратно отраженными электронами и контраст при этом возникает за счет различия атомных номеров элементов в разных точках поверхности. Фаза, в состав которой входят тяжелые элементы с большими атомными номерами, на изображении в обратно отраженных электронах выглядит более светлой по сравнению с участками или фазами, содержащими более легкие элементы. Механическая полировка образца, содержащего твердые и мягкие фазы, часто приводит к появлению нежелательного в этом случае топографического контраста из-за их разной полируемости. В некоторых случаях , при отсутствии загрязнений на поверхности, различная полируемость позволяет получить хороший контраст во вторичных электронах (рис. 2, г). Слабо проявляющиеся изображения, например изображения магнитных доменов или картины каналирования электронов, вообще невозможно получить при наличии на поверхности деформированного слоя или неровностей. Поэтому исследование микроструктуры этими методами требует приготовления гладких и свободных от деформации поверхностей.

.2 Метод просвечивающей электронной микроскопии

Электронные микроскопы можно условно разделить на три части в соответствии с их функциями: осветительная система, состоящая из электронной пушки и конденсорных линз, дающая тонкий электронный пучок для освещения образца; объективные линзы, расположенные непосредственно за образцом и служащие для получения дифракционных картин и первого увеличенного изображения образца; система увеличения для получения конечного изображения. Кроме оптических частей микроскопы содержат камеру образца (систему установки образца) и регистрирующую систему [12, 13].

Осветительная система формирует падающий на образец частично когерентный пучок электронов регулируемого размера, интенсивности и угла расходимости. Термин когерентность относится к интервалу сдвигов фаз в пучке, когда он достигает образца. Если электроны вылетают из точечного источника, то все длины волн электронов внутри пучка находятся в одной фазе относительно друг друга и освещение образца таким пучком является когерентным. Однако, если источник электронов настолько большой, что фазового соответствия между волнами электронов нет, то такое освещение полностью некогерентное. На самом деле нить катода электронного микроскопа обеспечивает промежуточные условия между этими двумя крайними случаями и освещение следует рассматривать как частично когерентное. В ПЭМ размер области образца а, в которой освещение является когерентным, связан с угловой апертурой освещения α1 соотношением

α = λ/(2α1)



Рис. 3. Электроны и электромагнитные волны, излучаемые просвечиваемым образцом в результате упругого и неупругого рассеяния или дифракции падающих электронных волн делах 10 нм - 1 мкм н зависит от типа изображения и ускоряющего напряжения микроскопа

Существуют различные способы электрохимического утонения проводящих материалов [14] и ионного утонения непроводящих материалов.

Облучаемый высокоэнергетичными электронами образец испускает электроны разных типов и электромагнитные волны Последние возникают из-за процессов упругого и неупругого рассеяния. Для различных способов формирования изображении используются разные сигналы от образца. Изучая упруго рассеянные электроны, можно получить сведения о кристаллической структуре и дефектах образца (и формировании изображения ни микрофотографиях участвуют и неупруго рассеянные электроны, вносящие вклад в интенсивность фона) Исследования неупруго рассеянных электронов и других волн, испускаемых образцам (рис. 3), позволяют определить химический состав и строение поверхности образца.

В обычном просвечивающем режиме электронный микроскоп позволяет получать изображение в светлом (СИ) и темном (ТП) полях или изображение решетки (рис. 4). Светло польное (темно-польное) изображение образуется, когда для его получения используется только один проходящий (дифракционянный) пучок.



Рис. 4. Диаграмма хода лучей (включая построение сферы Эвальда): 1 дифрагирующие плоскосгн; 2- прошедший пучок: 3 - дифрагированный пучок; 4 - сильный дифрагированный пучок

Апертура объектива предохраняет от попадания всех других пучков в регистрирующую систему. Обычно образец ориентируется таким образом, что для некоторой группы плоскостей решетки почти полностью выполняется условие Брэггов. В таком случае образуется только один диафрагированный пучок (кроме падающего). Если для формирования изображения берется слабый темнопольный пучок, то получается темнопольное изображение в слабом пучке (ТПСП)

Изображение решетки образуется при интерференции по крайней мере двух пучков в плоскости изображения объективной линзы. Полосы решетки можно наблюдать, если для изображения используется несколько систематических пучков (отраженных от искомых плоскостей), а изображение структуры получается при использовании множества пучков, имеющихся в Лауэ-зоне нулевого порядка. Для получения изображения с высоким разрешением необходима специальная переналадка микроскопа.

Объективная линза формирует дифракционную картину в своей задней фокальной плоскости (рис. 5). Первое изображение объекта повернуто на 180" относительно дифракционной картины. Последующими промежуточными и проекционными линзами эта дифракционная картина увеличивается. При получении изображения способом растровой просвечивающей электронной микроскопии (PПЭМ) электронный пучок в виде тонкого зонда фиксируется на образце с помощью предполя объективной линзы. Зонд сканирует по образцу (с помощью отклоняющих катушек), и регистрируется интенсивность прошедшего пучка.

Обычно в материаловедении РПЭМ применяется для аналитической микроскопии , когда зонд фиксируется на малой ограниченной площади, и для определения химического состава образца исследуются либо энергетические потери прошедших электронов (ЭППЭ), либо рентгеновские лучи, возбужденные в образце (обычно с помощью спектрометра энергетической дисперсии). Использование зонда очень маленького размера <10 н.м) часто ограничено из-за значительного увеличения при этом скорости загрязнения образца [13]. В РПЭМ отраженные электроны можно собирать так же, как и вторичные. Растровые микрофотографии подобны получаемым на обычном растровом электронном микроскопе. С их помощью можно получать информацию о топографии поверхности образца.



Рис. 5. Ход лучей в области объективной линзы электронного микроскопа. Дифракционная картина образуется в задней фокальной плоскости (F) объективной линзы, а первое изображение 1 объекта 0 лежит в плоскости 1. Первое изображение объекта повернуто на 180" относительно дифракционной картины

Подготовка объектов исследования

Предварительная подготовка массивных объектов

Методика подготовки объектов для ПЭМ следующая. Вырезанные из массивного образца пластины размерами 55 мм механически утоняются до толщины 100…150 мкм. Для этого сначала можно использовать плоскошлифовальный станок до толщины 1,5 мм, после чего пластинки утоняются до толщины 0,3 мм методом химического травления в свежеприготовленном кислотном растворе (50 % (объемных) HNO3 (азотная кислота), 25 % HCl (соляная кислота), 25 % H2O (вода)). Процесс ведется с подогревом до температуры 50…60 ºС. Окончательная толщина заготовки для фольги достигается при механическом утонении на мелкозернистой абразивной бумаге с размером частиц не более 20 мкм

Если образцы пластичные (металлы), то для получения заготовки диаметром 3 мм из фольги можно воспользоваться ручным прессом (панчером) Следует иметь в виду, что в этом случае возможно привнесение в заготовку деформационных дефектов, вызванных деформацией сдвига. Для хрупких материалов применяют другие методики, такие как искровая эрозионная резка и ультразвуковое сверление. В этих методах инструментом является металлическая трубка с внутренним диаметром 3 мм. Первый метод применяется для проводящих материалов, второй метод может применяться как для проводящих, так и непроводящих материалов. При использовании метода искровой резки уровень создаваемых повреждений структуры минимальный. При ультразвуковом сверлении между инструментом и заготовкой подается абразивная суспензия. При вырезании керамических заготовок применяют алмазный абразив, для металлов лучшие результаты достигаются при применении нитрида бора.

После того как тем или иным способом приготовлена заготовка толщиной 100 мкм, в ней необходимо сделать по центру сферическое углубление с помощью димпл-гриндера (рис.6). Димпл-гриндер представляет собой шлифовальную машинку с размером абразивного круга порядка 15 мм. На данном устройстве контролируется нагрузка и толщина удаленного материала (т.е. глубина лунки), кроме того, легко меняется шлифовальный круг. В любой момент можно прервать процесс для более детального осмотра образца с помощью микроскопа. Обычно в результате сформированной лунки центральная область имеет толщину порядка 10 мкм, хотя точности прибора достаточно, чтобы делать ее < 1 мкм, т. е. практически прозрачную для ПЭМ.



Рис. 6. Димпл-гриндер схема

Если конечным методом изготовления фольги выбрано электрохимическое утонение, то, в принципе, отпадает необходимость в создании углубления по центру заготовки: при применении, например, метода окна, время получения отверстия в фольге редко превышает 10 мин, а при струйной полировке за счет применения больших плотностей тока это время сокращается до нескольких десятков секунд. При этом основное утонение идет по центру заготовки, так что внешний край фольги получается более толстым и является жестким каркасом. Однако при использовании на завершающем этапе ионного утонения создание сферического углубления является, безусловно, необходимостью. Причина заключается в том, что утонение ионным пучком является достаточно медленным и не всегда равномерным. Тем не менее при наличии сферического углубления, созданного с малым деформированным поверхностным слоем, использование ускоренных ионов дает быстрый и надежный результат в виде достаточно широких прозрачных для электронов областей.

Следует иметь в виду, что механическая шлифовка поверхности при утонении образцов создает деформированный слой. Толщина повреж- денного слоя примерно в три раза превышает размер зерна шлифовального порошка или пасты (абразива). Таким образом, абразив, размером 1 мкм создает слой повреждений в 3 мкм. Поэтому механическую шлифовку и полировку следует проводить, последовательно уменьшая размер зерна так, чтобы, во-первых, удалять слой, поврежденный предыдущим абразивом, и, во-вторых, чтобы финишная толщина образца была, по крайней мере, в два раза толще, чем размер зерна последнего абразива.

Современные виды просвечивающих электронных микроскопов

Просвечивающий электронный микроскоп Titan 80 - 300 с атомным разрешением

Современный просвечивающий электронный микроскоп Tita 80 - 300 дает изображение наноструктур на суб-ангстремном уровне. Электронный микроскоп Титан работает в диапазоне 80 - 300 кВ с возможностями коррекции сферической аберрации и монохроматичности. Данный электронный микроскоп соответствует жестким требованиям максимальной механической, тепловой и электрической стабильности, так же, как точным юстировкам усовершенствованных компонентов. Титан расширяет разрешающие возможности спектроскопии при измерении запрещенных энергетических зон и электронных свойств и позволяет пользователю получить четкие изображения границ раздела и наиболее полно интерпретировать полученные данные.JEM - 3010

-киловольтный аналитический электронный микроскоп высокой точности и сверхвысокого разрешения сконструирован таким образом, чтобы одновременно можно было наблюдать изображение на атомарном уровне и прицельно анализировать образец.

В данном микроскопе использовано много новых разработок, в том числе компактная электронная пушка на 300 кВ, осветительная система с пятью линзами.

Использование встроенного ионного насоса обеспечивает чистый и стабильно высокий вакуум.JEМ - 3000FasTEM

кВ просвечивающий электронный микроскоп с полевой эмиссией

Просвечивающий электронный микроскоп, оборудованный электронной пушкой высокой яркости с подогревным катодом на полевой эмиссии, обладающим повышенной стабильностью тока эмиссии. Позволяет непосредственно наблюдать детали атомного строения и анализировать отдельные атомные слои. Электронная пушка с подогревным катодом на полевой эмиссии, более всего подходящая для анализа нанообластей, обеспечивает ток зонда 0,5 нА при его диаметре 1 нм и 0,1 нА при 0,4 нм.JEМ - 2100F

кВ просвечивающий электронный микроскоп с полевой эмиссией

Электронная пушка с полевой эмиссией, обеспечивающая электронный пучок с высокой яркостью и когерентностью, играет ключевую роль в получении высокого разрешения и при анализе наноструктур. Прибор JEM - 2100F является комплексным ПЭМ, оснащенным развитой системой электронного управления различными функциями.

Основные особенности данного прибора:

Высокая яркость и стабильность электронной пушки с термополевой эмиссией обеспечивает анализ областей наноразмеров при большом увеличении.

Диаметр зонда меньше 0.5 нм позволяет уменьшить точку анализа до уровня нанометров.

· Новый высокостабильный столик образцов с боковой загрузкой обеспечивает простой наклон, поворот, нагрев и охлаждение, программируемые установки и другое без механического дрейфа.JEМ - 2100 LaB6

кВ аналитический просвечивающий электронный микроскоп

Позволяет не только получать изображения на просвет и картины дифракции, но и включает в себя компьютерную систему контроля, которая может объединять TEM , устройство получения изображений в режиме сканирования (STEM), энергодисперсионный спектрометр (JED - 2300 T) и спектрометр энергетических потерь электронов (EELS) в любых комбинациях.

Высокое разрешение (0,19 нм при 200 kV на катоде LaB 6 ) достигается благодаря стабильности высокого напряжения и тока пучка, вместе с превосходной системой линз. Новая структура рамы колонны микроскопа мягко уменьшает эффект вибрации прибора. Новый гониометрический столик позволяет позиционирование образца с точностью до нанометров. Компьютерная система контроля микроскопа обеспечивает подключение по сети других пользователей (компьютеров) и обмен информацией между ними.

Глава 2. Электронная микроскопия металлической жидкости

.1. Электронография поверхностных слоев расплавов

Традиционным со времен Гиббса является термодинамический анализ поверхностных свойств, которым определяют концентрации веществ в поверхностном слое; по величине поверхности, приходящейся на одну частицу, делают определенные выводы о том, в какой форме (атом, ион или комплекс) данный компонент вытесняется в поверхностный слой. В последние годы получили развитие экспериментальные методы исследования, способные дать непосредственную информацию о строении и составе поверхности раздела жидкостъ-пар. Это эллипсометрический метод [18], метод дифракции медленных электронов [19], малоугловая дифракция рентгеновских лучей [20], электронная ОЖЕ-спектроскопия [21], рентгеновский фотоэмиссионный спектральный анализ [22] и др. Однако только дифракционные методы позволяют раскрыть атомное упорядочение в поверхностных слоях.

.2 Методические особенности электронно-микроскопического исследования металлических расплавов

Среди дифракционных методов одним из наиболее подходящих при невысоких температурах является дифракция медленных электронов. Этот метод особенно эффективен при изучении адсорбции из газовой фазы на поверхностях твердых веществ. К сожалению, этот метод не позволяет получить достоверной информации о структуре расплавов из-за высокой подвижности центров рассеяния в жидкости и, как следствие этого, трудностей выделения полезного сигнала из высокого уровня фона. Более перспективным методом изучения атомного упорядочения в поверхностных слоях расплавов является дифракция электронов средних энергий (50 кэВ), отраженных от поверхности расплава [23].

Интенсивное взаимодействие электронов с веществом образца позволяет сократить время экспозиции до 5-10 с, вследствие чего уменьшается загрязненность поверхности примесями из газовой фазы и материала контейнера, что весьма существенно при проведении высокотемпературных экспериментов. Хорошо сфокусированный пучок электронов с небольшой расходимостью при малых углах падения может быть получен в серийно выпускаемых электронографах и электронных микроскопах.

Интересные исследования проведены скользящим пучком электронов по двухслойной пленке [24, 25]. Тонкий слой одного металла нанесли на поверхность другого и фиксировали дифракционную картину при малых углах падения. Различная природа веществ позволяет выявить особенности процессов, имеющих место при нагреве и плавлении. Тончайшие моноатомные слои свинца и олова на поверхностных гранях германиевых и медных кристаллов сформировали электронограмму из диффузных полос, перпендикулярных пучку электронов. Многократное сканирование дифрактограммы позволило выделить из суммарной интенсивности рассеяния вклад подложки и найти структурный фактор двумерной изотропной пленки. Этот подход позволил раскрыть влияние различных граней кристаллической подложки на формирование структуры покрывающей ее жидкости. Однако малая толщина пленки не дала возможности вести длительные наблюдения при перегревах из-за быстрого испарения жидкости. Не определены и параметры ближнего порядка жидкой пленки на кристаллической подложке.

Рентгеновский луч, падающий под малыми углами на образец, позволил Раису с сотрудниками [26, 27] оценить толщину переходной зоны в жидких ртути и цезии. Она оказалась равной 0,560 нм для ртути и 0,329 нм - для цезия. Эти опыты были, по-видимому, первыми попытками экспериментального нахождения структурных параметров переходного слоя. Следует, однако, отметить что толщина изучаемого этим методом слоя зависит от угла падения рентгеновских лучей на поверхность и лежит в интервале от десятков нанометров до микрона. Эти значения намного превышают теоретические и экспериментальные оценки толщины поверхностного слоя, следовательно, данный метод не может быть отнесен к поверхностным.

Для реализации метода данного метода изготовлено [28] специальное устройство, в котором электронный пучок электронного микроскопа с вертикальной осью мог под скользящим углом взаимодействовать с поверхностью расплава

.3 Конструктивные особенности микроскопов предназначенных для исследования структуры поверхностных слоев металлических расплавов

Основным элементом устройства является ячейка 1, изготавливаемая из корунда, стеклографита или другого огнеупорного материала, плохо смачиваемого исследуемым расплавом, и имеющая вид пробирки, в дне которой предусмотрены узкие лучеобразные прорези 2 (рис.12).



Рис.12. Устройство для исследования структуры поверхностных слоев расплавов

Такая конструкция позволяет удерживать расплав в форме капли 3 желаемого размера (10-3 - 10-2 м) и свободно пропускать через прорезь часть рассеянного пучка электронов для регистрации дифракционной картины.

Материал ячейки должен плохо смачиваться расплавом, чтобы капля имела хорошо выраженную экваториальную область, на которой идет рассеяние электронов, и не загрязнялась этим материалом.

Для нагрева ячейки с образцом использовалась печь, которая размещалась в рабочем объеме электронного микроскопа УЭМВ-100К на месте селекторной диафрагмы. Трубчатая конструкция печи с вертикальной осью термической зоны, совпадающей с оптической осью микроскопа, позволяет разместить образец в зоне, где может быть обеспечена острая фокусировка пучка до 50 мкм и наведение его на край капли. Юстировку ячейки вели в режиме прямого изображения, перемещая ее вместе с печью с помощью настроечных винтов. Визуальное наблюдение за поведением образца осуществляли через окна с помощью зеркал на подвижных осях, установленных ниже и выше капли.

Температуру определяли с помощью термопары, установленной в прорези ячейки непосредственно у поверхности капли.

Чтобы исключить влияние электромагнитного поля нагревателя на пучок электронов, дифракционную картину фиксировали при выключенной печи. Для снижения скорости остывания капли повышали инерционность печи, используя для этого толстостенный полый керамический цилиндр под спираль нагрева и дополнительные защитные экраны из молибдена. Подобные меры позволяют снизить скорость охлаждения до 1 К/с и успешно регистрировать дифракционную картину.

Такая конструкция обеспечивала достаточную защиту капли от загрязнений материалом нагревателя и его оксидами, поскольку дифрактограммы от поверхностных слоев жидкой меди, полученные с нагревателями из различных металлов (тантал, молибден, вольфрам), каких-либо различий не имели.

Сфокусированный конденсорными линзами электронный пучок направляется на край образца, который хорошо виден на флуоресцентном экране в прорезях ячейки при выключенной проекционной линзе микроскопа. Плавление образца фиксируется как визуально через наблюдательные окна с помощью зеркал, так и по показаниям предварительно отградуированной термопары.



Рис. 13. Формирование дифракционных рефлексов при отражении электронного пучка от экваториальной поверхности. Охлаждение медной капли от температур ( К): 1800 (а), 1700(6), 1600(e), 1500 (г), 1400(d)

При температурах порядка 1800 К в отражении от меди на экране наблюдается только сильно размытое центральное пятно (рис. 13, а).

При постепенном охлаждении (у меди вблизи 1700 К) появляется одна центральная полоса в виде слабого стержня, свидетельствующая о полном внешнем отражении пучка от поверхности расплава (рис. 13, б). По мере дальнейшего охлаждения расплава на экране попарно возникают новые полосы (рис. 13, в, г), картина дифракции меняется, затем полосы стабилизируются и при кристаллизации исчезают. Поверхность королька становится шероховатой.

Наиболее полный спектр линий выявляется примерно за 100 градусов до температуры кристаллизации (рис. 13, д). Эти картины и регистрировали с необходимыми выдержками (2-4 с). Полосы, перпендикулярные тени образца (см. рис. 13), свидетельствуют о двумерной дифракции от поверхостных слоев капли [24, 25], а также о том, что поверхность атомарно гладкая.

Заключение

Проанализировав все данные мы можем сказать что у электронной микроскопии есть как и достоинства так и недостатки.

Достоинство электронной микроскопии состоит в том, что с ее помощью структуры и текстуры можно изобразить в реальном пространстве, и, следовательно, результаты легче визуализировать, чем получить их путем расчета дифракционных картин. В отличие от наблюдений в оптическом микроскопе структуру нельзя увидеть непосредственно через электронный микроскоп. Мы просто наблюдаем контраст, возникающий, например, от поля деформаций вокруг дислокаций, и этот контраст трансформируется в изображение внутри прибора.

К недостаткам относятся необходимость подготовки образца, возможность рассеяния пучка электронов, то есть работа в вакууме. Так же для просвечивающей электронной микроскопии требуются очень тонкие образцы и тщательная настройка ориентации образца. Для высоковольтного просвечивающего электронного микроскопа черезвычайная дороговизна.

Но все же электронная микроскопия является прямым потомком оптическом микроскопии, и она намного дальше смогла продвинуться в изучении материалов имея более низкий дифракционный предел.

Приложение

Растровая (сканирующая) электронная микроскопия

**электронный микроскоп металлический расплав**

Методы подготовки

Образец обязательно должен быть проводящим, поскольку электрический заряд должен постоянно стекать с образца. На поверхность непроводящих образцов напыляют тонкую пленку металла или покрывают специальной проводящей пастой на основе дисперсных частиц серебра.

Рентгеновский микроанализ состава образца

Сканирующий (растровый) электронный микроскоп часто совмещают с микроанализатором фазового состава образца. В данном случае регистрируется рентгеновское излучение, источником которого под действием пучка электронов становится сам образец. Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов, которые могут начинаться на разных энергетических уровнях атома, а заканчиваются на общем энергетическом уровне, составляют одну спектральную серию (К-, L- или М-серии, соответственно). По закону Мозли: Е = р (Z - q)2 существует прямая связь между энергией Е (или длиной волны λ линии спектральной серии) и порядковым числом Z атома (р и q - константы). Таким образом, если можно определить энергии (или длины волн) для каждой из линий рентгеновского спектра, полученного от образца, то можно сделать вывод об элементах, содержащихся в образце. Это основа рентгеноспектрального анализа.

Анализ состава образца проводится на плоской поверхности (на шлифе), поскольку рельеф может создать эффект тени, и излучение будет регистрироваться не в полной мере. Диаметр первичного пучка электронов составляет около 10 нм, но следует иметь в виду, что объем образца, в котором под действием первичного пучка возбуждается рентгеновское излучение, имеет форму груши. Область эта принципиально не может быть меньше 1 мкм вдиаметре (следовательно, химический состав более мелких объектов установить невозможно).

Допустим, проводится анализ образца, содержащего две фазы. В состав образца входят никель, хром и алюминий. Требуется узнать их распределение между фазами образца. Для этого на образце-эталоне (чистый никель) регистрируется уровень рентгеновского излучения для длины волны, соответствующей какой-либо из спектральных линий никеля, например Ni Kα. Затем регистрируется интенсивность излучения от образца на этой же длине волны от анализируемой фазы. Отношение этих двух величин дает оценку концентрации (мас. %) никеля в данной фазе сплава. Аналогично проводятся измерения для каждого элемента на каждой фазе сплава.



Рис 1п. Результаты рентгеновского микроанализа образца никелевого сплава

Просвечивающая электронная микроскопия

Подготовка образцов

Необходимые для исследования тонкие фольги (толщиной от 1 нм до 10 мкм) получают прокаткой или шлифованием с последующим электролитическим утонением. Микрокристаллы, порошки, аэрозоли наносят на подложку. Влажные препараты (например биологические) изучают с помощью микрокамер для образца, изолирующих его от высокого вакуума в колонне микроскопа.

Электронограммы

Формула, задающая условия дифракции в электронной микроскопии, аналогична той, что описывала условия дифракции в рентгеновском анализе: 2dsinθ = nλ, где d - межплоскостное расстояние, λ - длина волны падающего излучения, θ - угол дифракции, n - порядок отражения. В колонне электронного микроскопа углы θ всегда малые, и эту формулу можно записать в другом виде: dэксп = Lλ⁄R, где все постоянные объединены в Lλ - постоянную прибора (рис. 2п). Определяют постоянную прибора Lλ экспериментально по электронограммам от тест-объекта (ориентированный образец с известным параметром решетки).



Рис. 2п. Определение постоянной прибора Lλ в режиме дифракции: первичный пучок падает по углом θ к плоскости с индексами (hkl) в образце; L - длина камеры, R - расстояние от выхода первичного пучка на электроннограмме до дифракционного пятна

Кристалл представляет собой периодическое расположение атомов в пространстве. Обратная решетка - трехмерная точечная решетка в абстрактном (обратном) пространстве, в котором расстояния имеют размерность обратной длины. Оба этих пространства однозначно связаны между собой законами симметрии. Например, в прямом пространстве координаты плоскости заданы отрезками, отсекаемыми ею на осях координат: а, в, с. Индексы ее в обратном пространстве h = 1 / а, k = 1 / в, ℓ = 1 / с называются индексами Миллера. Допустим, в прямом пространстве С на кристалл вдоль прямой линии с индексами [hkℓ] падает первичный пучок электронов (рис. 3п). Через эту прямую в кристалле можно провести конечное число атомных плоскостей. Совокупность таких плоскостей называют зоной, а саму прямую- осью зоны. Индексы Миллера оси зоны обозначают [uvw]. В обратном пространстве оси зоны [uvw] будет соответствовать плоскость Р с теми же индексами (hkℓ), чтоу направления первичного пучка. Отражения от плоскостей зоны располагаются вокруг центрального пятна М (выход первичного пучка) в виде рядов дифракционных пятен. Каждому из таких пятен соответствует в прямом пространстве какая-то определенная плоскость зоны.



Рис. 3п. Схематическое изображение формирования дифракционной картины в просвечивающем электронном микроскопе

Индицирование электронограммы

Как правило, перед началом электронно-микроскопического исследования известен фазовый состав образца или можно с большой долей вероятности сделать о нем предположение (например, по данным химанализа или рентгеновского фазового анализа).

В качестве примера рассмотрим индицирование электронограммы, полученной от интерметаллического соединения Ni3Al (ГЦК-решетка).

Индицирование электронограммы состоит в том, чтобы определить:

) индексы Миллера каждого пятна на электронограмме;

) индексы оси зоны.

. Измерим расстояния R (в мм) от центрального пятна (точка О) до ближайших дифракционных пятен (рис. 4п).

. По формуле dэксп = Lλ⁄R определим значения межплоскостного расстояния для каждого пятна (постоянная Lλ известна для каждого микроскопа, например Lλ=20,5). Заметим, что для кубического кристалла d001 равно параметру решетки а.



Рис. 4п. Схематическое изображение электронограммы

. По таблице межплоскостных расстояний для предполагаемых фазовых составляющих образца найдем значения dтабл (табл. 1.6) и сопоставим с dэксп , определив предполагаемые индексы (hkℓ) для данного дифракционного пятна (табл. 1.7).

Таблица 1.6 Межплоскостные расстояния для Ni3Al

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| hkℓ | 100 | 110 | 111 | 200 | 210 | 220 |
| d, нм | 0,356 | 0,252 | 0,206 | 0,200 | 0,159 | 0,126 |

Таблица 1.7 Сопоставление межплоскостных расстояний, определенных по электронограмме, с табличными

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| R, мм | dэксп | dтабл | hkℓ |
| ОА = 12 ОВ = 10,5 ОС = 10,5 | 1,78 2,06 2,06 | 1,78 2,06 2,06 | 200 111 111 |

. Угол между двумя плоскостями с данными индексами в прямом пространстве и направлениями от центрального пятна к двум дифракционным пятнам с этими же индексами hkℓ совпадают.



Рис. 1.46. Измерение углов между направлениями на электронограмме

Угол между направлениями на электронограмме можно измерить транспортиром (рис. 1.46) и сравнить с таблицей углов между направлениями в кристаллах (табл. 1.8). Таким образом, можно определить, к какому семейству плоскостей {hkℓ} относится данное дифракционное пятно. Термин «семейство плоскостей» имеет в виду все возможные сочетания индексов (включая и минусовые), а также использование целочисленного множителя. Например, к одному семейству относятся индексы 123, 321, 213, 426, 246, 321, 642 и т.д.

Конкретные индексы дифракционного отражения подбираются по следующим правилам:

рефлексы, находящиеся по разные стороны от центрального, имеют

индексы противоположного знака;

на электронограмме не могут одновременно присутствовать два пятна с одинаковыми индексами;

индексы подчиняются правилу векторного сложения.

По индексам любых двух пятен (h1k1ℓ1) и (h2k2ℓ2) можно вычислить индексы плоскости обратного пространства (uvw), к которой они принадлежат, тем самым определить индексы оси зоны в прямом пространстве

[uvw]: u = k1ℓ2 - k2ℓ1 ; v = ℓ1h2 - ℓ2h1; w = h1k2 - h2k1.

Библиографический список

l Goldstein. J.I. and H Yakuwitz. eds.. 1979. practicai Scanning Electron Microscop) (Plenum. New).

Hearle J.W.S. J.T Sparrow and P.M Cross 1972 The Use of Scanning Electron Microscopy (Pengamon Press Oxford)

Heywood. V.H. ed. 1971 Scanning Electron Micrscopy - Sistematic and Evolutionarv Applications (Academic. London)

. Oatley, C.W., 1972, The Scanning Electron Microscope (Cambridge University Press).

. Hillmer. T. 1979b, Pract Metallogr 16. 521

. Hillmer. Т., 1979a. Pract Metallogr.16. 476

. Newbury, D.E. and H. Yakowitz. 1977a. in: Practical Scanning Electron Microscopy, eds. J.I. Goldstiein and H. Yakowitz (Plenum. New York) ch. 6. p. 211.

. Yazawich, H. S. Weber and H. Warlimont, 1977, Pract. Metallogr. 14, 553.

.Madeski. A.. 1980. Pract Metallogr. 17. 598

FRemunt. P.. J. Svejcar and J Varhanicek. 1980. Pract. Metallogr 17. 497

. Hun-De Z., and W, Jino-Yun. 1980. Pract Metallogr. 17 608.

. Hirch, P.B., A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pahsley and M.J. Whelan, 1977, Electron Microscopy of This Films (Krieger, huntingtom, NY)

. Hren, J.J. 1979, in : Introduction to Analytical Electron Microscopy, eds, J.J. Hren, J.I. Golstein and D.S. Joy (plenum. Ne York)

.thompson-Russell, K.C., and J.W. Edington, 1977, in: Practical Electron Microscopy in Materials Science. vol 5 (Mac Millan. London)

. Tighe. N.J. 1976, in: Electron Microscopy in Mineralogy, ed. H.R Weak (Springer, Berlin).

. Spence, J.C.H., 1081, Experimental High- Resolution Electron Microscopy (Clarendon press, Oxford).

. Thomas, G., and M.J. Goringe , 1979. Transmission Electron Microscopy of Materials (Wiley, New York).

18. Акашев Л.А., Кононенко В.И. Эллипсометрия и электронная структура жидких металлов // Спектроскопические методы в исследовании поверхности аморфных и жидких металлов: Тематич. сб. научн. тр./ Челяб. политехн, ин-т. Челябинск: ЧПИ, 1990. С.62-76.

. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Пер.с англ. М.: Мир, 1978. 400 с.

. Scottw В., Britten Т., Frank N. Distribution of atoms the surface of liquid mercury // Nature. 1986. V. 321, № 6071. P.685-687.

. Ашхотов О.Г., Шебзухов А.А., Хоконов Х.Б. Исследование поверхности жидких металлов и сплавов методом электронной Оже-спектроскопии // ДАН СССР. 1984. Т.274, № 6. С.1349-1352.

. Трапезников В.А., Шабанова И.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия сверхтонких поверхностных слоев конденсированных систем. М.: Наука, 1988. 200 с.

. Лавров А.В., Спиридонов М.А., Попель СИ. Исследование строения поверхности расплавов методом дифракции быстрых электронов // Расплавы. 1988. Т. 2, № 2. С.115-117.

. Ichicava Т. Structure amomaly of liquid Sn layers adsorbed on Ge (111) surfaces // Sol. State Commun. 1987. V. 63, № 12. P.1173-1178.

. Ichicava T. On the surface of monolayer liquid Pb on Ge (111) surfaces// Sol. State Commun. 1984. V. 49, № 1. P.59-64.

. Lu B.S., Rice S.A. Determination of the density profile in the liquid-vapour interface near the triple point// J. Chem. Phys. 1978. V.68, № 12. P.5558-5567.

. Sluis D., Rice S.A. An X-ray reflection study of the liquidvapour interface of Cs // J.Chem. Phys. 1983. V.79. № И. P.5658-5672.

. A.c. N 1323931. Устройство для исследования структуры расплавов/ А.В. Лавров, М.А. Спиридонов, СИ. Попель (СССР). Опубл. в Б.И. 1987. № 26. МКИ 4. G 01. С.30. № 23/20.