

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. КАРАЗІНА

З. З. Зиман
А. В. Гончаренко
М. В. Ткаченко

МІКРОСКОПІЯ ТА СПЕКТРОСКОПІЯ ТВЕРДИХ ТІЛ

Конспект лекцій
для самостійної роботи студентів старших курсів фізичного факультету за
напрямом підготовки Е5 «Фізика та астрономія» освітньо-професійної
програми «Фізика»

Електронний ресурс

Рецензенти:

І. М. Притула – академік НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, директор Інституту монокристалів Науково-технологічного комплексу «Інститут монокристалів»;

В. П. Пойда – доктор технічних наук, професор кафедри експериментальної фізики Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

*Затверджено до розміщення в мережі Інтернет рішенням Науково-методичної ради
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 9 від 25 червня 2026 року)*

Зиман З. З.

3-62

Мікроскопія та спектроскопія твердих тіл : конспект лекцій для самостійної роботи студентів старших курсів фізичного факультету за напрямом підготовки Е5 «Фізика та астрономія» освітньо-професійної програми «Фізика» [Електронний ресурс] / З. З. Зиман, А. В. Гончаренко, М. В. Ткаченко. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2026. – (PDF 56 с.)

Матеріали до курсу лекцій про поширені, типові та оригінальні твердотільні методи досліджень для студентів старших курсів фізичного факультету. Призначені для занять із курсу «Мікроскопія та спектроскопія твердих тіл» та оглядового ознайомлення з ефективними методами дослідження елементного складу та структури твердих тіл. Розділи проілюстровані рисунками та схемами, які полегшують сприйняття матеріалу та сприяють його кращому засвоєнню.

УДК 538.9:620.18

© Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна, 2026

© Зиман З. З., Гончаренко А. В.,
Ткаченко М. В., 2026

Зміст	
Передмова	5
Розділ 1. Електронна мікроскопія	6
1.1. Фізичні основи методу.....	6
1.2. Типи електронних мікроскопів	7
1.3. Хід променів і формування зображення	8
1.3.1. Для прозорих об'єктів	8
1.3.2. Для непрозорих об'єктів	9
1.4. ЕМ - дослідження твердих тіл.....	9
Розділ 2. Автоелектронна та автоіонна мікроскопія	12
2.1. Вступ.....	12
2.2. Фізичні принципи роботи та будова приладів	12
2.2.1. Автоелектронний мікроскоп.....	12
2.2.2. Автоіонний мікроскоп.....	13
2.3. Основні напрямки застосування АЕМ і АІМ	15
Розділ 3. Оже-спектроскопія.....	17
3.1. Фізичні основи методу (ефект Оже).....	17
3.2. Апаратура.....	18
3.3. Можливі дослідження.....	20
Розділ 4. Рентгеноспектральний мікроаналіз.....	21
4.1. Фізичні основи методу.....	21
4.2. Будова рентгеноспектрального мікроаналізатора.....	23
4.3. Типові приклади використання мікроаналізатора	24
4.3.1. Ідентифікація включень і розподіл елементів у них	24
4.3.2. Дослідження кінетики процесів у твердих тілах	24
4.3.3. Растрові зображення.....	25
4.3.4. Паски Косселя.....	25
Розділ 5. Мас-спектрометрія	27
5.1. Принципи дії та основні характеристики мас-спектрометрів.....	27
5.2. Статичний мас-спектрометр	29
5.3. Застосування мас-спектрометрів	31
Розділ 6. Мас-спектрометрія вторинних іонів (МСВІ).....	32
6.1. Фізичні основи методу.....	32
6.2. Основна схема апарату для МСВІ	32
6.3. Деякі застосування МСВІ.....	33
Розділ 7. Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія	34

7.1. Фізичні основи методу.....	34
7.1.1. Молекулярні спектри	34
7.1.2. Спектри поглинання.....	34
7.2. Принципова схема та прилади для молекулярного або сорбційного аналізу	35
7.2.1. ІЧ спектрофотометри	35
7.3. Застосування ІЧ спектрів.....	36
7.3.1. Якісний аналіз за спектрами поглинання.....	36
7.3.2. Кількісний аналіз по спектрам поглинання	37
Розділ 8. Дифракція швидких і повільних електронів	39
8.1. Фізичні основи методу.....	39
8.2. Апаратурні схеми дифракції швидких електронів (High energy electron diffraction, HEED)	41
8.3. Дифракція повільних електронів (Low energy electron diffraction, LEED)	43
8.4. Приклади використання дифракції електронів у дослідженнях.....	44
8.4.1. Дослідження полікристалічних і монокристалічних тонких плівок (утворення, структура, субструктура, фазовий склад, орієнтація)	44
8.4.2. Процеси у поверхневих шарах масивних зразків	45
8.4.3. Точне визначення параметрів ґратки (Кікучі–лінії).....	45
8.4.4. Дослідження поверхневих субмоношарових плівок і двовимірних фазових переходів методом ДПЕ.....	46
Розділ 9. Растровий електронний мікроскоп.....	47
9.1. Фізичні основи роботи.....	47
9.2. Схема роботи мікроскопу	47
9.3. Приклади застосування растрового електронного мікроскопу	48
9.3.1. Поверхні зламу полікристалів	48
9.3.2. Злам композиційного матеріалу.....	49
9.3.3. Швидке виявлення різних фаз у зразках	50
Розділ 10. Скануюча тунельна мікроскопія.....	51
10.1. Фізичні основи методу.....	51
10.2. Режим роботи СТМ	52
10.3. Застосування СТМ	53
Рекомендована література.....	54

Передмова

Конспект лекцій з дисципліни «Мікроскопія та спектроскопія твердих тіл» розроблено відповідно до навчальних програм підготовки здобувачів вищої освіти за спеціальністю Е5 – «фізика та астрономія» освітньо-професійної програми «фізика».

Розвиток фізики твердого тіла, матеріалознавства та інших природничих наук нерозривно пов'язаний із застосуванням високоточних методів дослідження структури, складу та властивостей матеріалів. Серед них особливе місце займають методи мікроскопії та спектроскопії, які дають змогу досліджувати об'єкти на різних масштабних рівнях і отримувати всебічну інформацію про їхні характеристики.

На старших курсах навчання студенти вже мають необхідну фундаментальну підготовку для розуміння фізичних процесів, що лежать в основі роботи сучасного аналітичного обладнання. Водночас виконання бакалаврських, магістерських і перших наукових досліджень потребує не лише теоретичних знань, а й умінь обґрунтовано обирати методи експериментального дослідження, розуміти їхні можливості та обмеження, а також правильно інтерпретувати отримані результати.

Конспект лекцій покликаний допомогти студентам у засвоєнні цих знань. У ньому послідовно викладено фізичні основи сучасних методів мікроскопії та спектроскопії, розглянуто особливості їх практичного застосування й наведено рекомендації щодо вибору оптимальних методів для розв'язання конкретних наукових і прикладних завдань. Поєднання теоретичних положень із практичними аспектами використання дослідницьких методик робить видання корисним як під час вивчення відповідної навчальної дисципліни, так і в процесі виконання кваліфікаційних робіт та самостійної наукової діяльності.

Сподіваємося, що цей навчальний матеріал стане надійним джерелом знань для студентів, аспірантів і молодих науковців, сприятиме поглибленню їхньої фахової підготовки та розвитку практичних навичок застосування сучасних методів дослідження твердих тіл.

Розділ 1. Електронна мікроскопія

1.1. Фізичні основи методу

а) Властивість лінзи або системи з 2-х лінз давати збільшене зображення предмета було відомо в кінці XVI, початку XVII століть. Галілей (1609 р.), окуляр, зорова труба (телескоп), а також прилад із комбінацією двох лінз – об'єктива та окуляра – мікроскоп.

У наукових дослідженнях почали застосовувати мікроскоп (М): Р. Гук (Англія), 1665 р., клітинна структура тканин; А. Левенгук (Голландія), 1673-1677 рр. – мікроорганізми.

Теорія формування зображень зразків, які не світяться в М, — через 200 років (1872-1873) — Е. Аббе (Німеччина), подальша апробація М у наукових дослідженнях. Роздільна здатність d оптичного М (формула Аббе):

$$d = \frac{0,5 \lambda}{n \sin \alpha},$$

де λ – довжина хвилі світла, n – показник заломлення середовища між досліджуванним об'єктом та об'єктивом, α – апертурний кут об'єктива.

Мінімальне значення $d \rightarrow$ макс. n і α та мінімальне λ ; при $n = 1$ (повітря/скло), $\alpha \rightarrow 90^\circ$ (сучасні об'єктиви), $\lambda = 4500 \text{ \AA}$ (фіолетове проміння):

$$0,5 \cdot 4500 \text{ \AA} \cdot 1 \cdot 1 = 2250 \text{ \AA} \rightarrow 0,2 \mu (\text{мкм})$$

При використанні імерсійного об'єктива ($n > 1$) $\rightarrow d = 1000 \text{ \AA} \gtrsim 0,1 \mu$.

Подальше зменшення d (збільшення роздільної здатності) $\rightarrow$ зменшення $\lambda \rightarrow$ ультрафіолетові М $\rightarrow$ перехід на електронні промені.

б) Рух електронів як хвильовий процес (Л. де Бройль, 1924 р.):

$$hp = hmv,$$

– постійна Планка, m і v – маса та швидкість електрона.

У випадку прискорення електрона потенціалом U між катодом і анодом:

$$mv^2 = eU$$

e – заряд електрона), звідки

$$\text{або, підставивши значення } e \text{ і } m, \quad \frac{h^2}{2meU},$$

$$U, \lambda \text{ \AA}, UB.$$

П

р У

и в) Корисне збільшення (К) мікроскопа.

ам, відношення d до роздільної здатності приладу d' дає величину К. Для ОМ:

В

р

і

а для ЕМ:

й

н

й

я

Через аберації лінз значення К дещо менші за розрахункові.

Е

М

П

~

$$KOM = dd' = 0,2 \text{ мм} 1000 \text{ \AA} = 0,2 \text{ мм} 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ мм} = 2000,$$

$$KEM = 0,2 \text{ мм} 0,2 \cdot 16^{-6} \text{ мм} \lesssim 106.$$

1.2. Типи електронних мікроскопів

Перші роботи та розробки: Л. де Бройль, 1924 р., М. Кнолл і Е. Руска, 1931 р., Німеччина, Берлінське вище технічне училище → упровадження на фірмі Сіменс, через 8 років – промисловий випуск німецьких ЕМ. У СРСР А.А.Лебедев, Верцнер, Державний оптичний інститут (ДОІ), Ленінград, після ВВВ, 1949 р. – ЕМ-3, ДОІ.

За способами дослідження об'єктів ЕМ діляться на типи:

1. Трансмісійний (просвічуючий) ЕМ – об'єкт просвічується пучком електронів і утворює на екрані монітора (фотопластини) відповідне зображення.
2. Растрова ЕМ (РЕМ) – електронний пучок сканує поверхню зразка (кінескоп, телебачення), відбивається й утворює зображення.
3. Відбивний ЕМ – аналог відбивання світла в ОМ (але в електронному промінні).
4. Емісійний ЕМ – електрони емітуються з поверхні об'єкта та формують зображення.

Найбільш поширені перші два.

ЕМ трансмісійного типу мають найбільшу роздільну здатність. Діляться на класи:

I клас – $d \lesssim 5 \text{ \AA}$, II клас – $8 \text{ \AA} < d < 10 \text{ \AA}$, III клас – $d \gtrsim 15\text{--}20 \text{ \AA}$.

Сучасні надвисокороздільні ЕМ розділяють міжплощинні віддалі $1,5\text{--}2 \text{ \AA}$.

Це зарубіжні прилади. СРСР: ЕМ-5, ЕМ-7; УРСР, Суми: УМВ-100К, ЕМ-100.

1.3. Хід променів і формування зображення

1.3.1. Для прозорих об'єктів

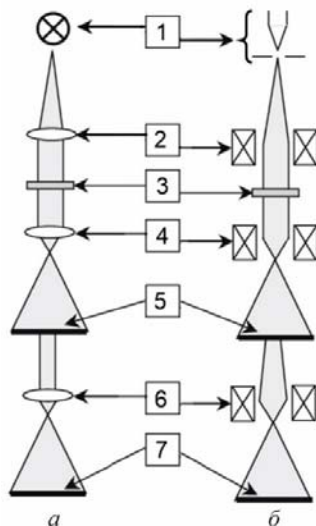


Рис. 1.1. Хід променів у мікроскопах: *a* — просвітлюючому світловому; *б* — електронному; 1 — освітлювач (лампочка накаливання або електронна гармата); 2 — конденсатор; 3 — об'єкт; 4 — об'єктив; 5 — проміжне зображення; 6 — проєктив; 7 — кінцеве зображення [1]

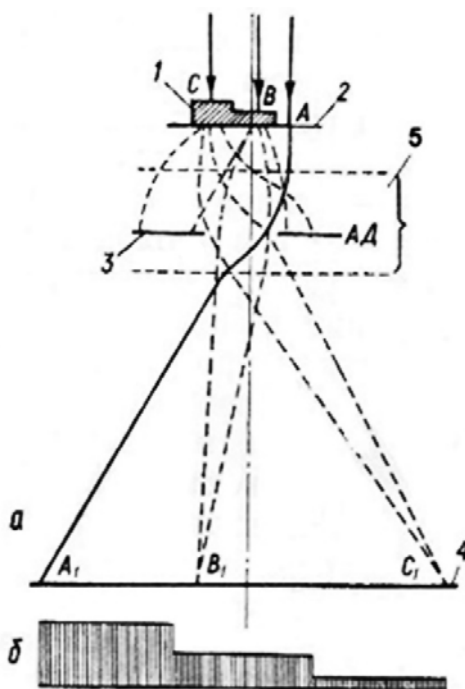


Рис. 1.2. Утворення зображення в ПЕМ (а) і розподіл інтенсивності на люмінісцентному екрані (б): 1 — об'єкт; 2 — площа об'єкта; 3 — апертурна діаграма 4 — екран; 5 — область поля об'єктивної лінзи [2]

1.3.2. Для непрозорих об'єктів

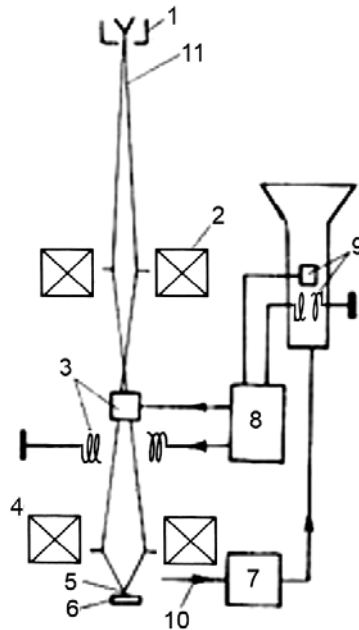


Рис. 1.3. Схема растрового електронного мікроскопу (РЕМ).

1 — електронна гармата; 2, 4 — електронні лінзи; 3 — відхиляючі пластини; 5 — електронний зонд; 6 — зразок; 7 — підсилювач; 8 — генератор розгортання; 9 — пластини розгортки кінескопа; 10 — струм вторинних електронів; 11 — електронний промінь [3]

1.4. ЕМ - дослідження твердих тіл

1.4.1. Реальна структура поверхні кристалів (метод реплік, декорування по-Бассету).

1.4.2. Структура фольг і плівок.

1.4.3. Фазові переходи в тонких шарах.

1.4.4. Вплив опромінення на структуру матеріалу.

1.4.5. Корозія твердих тіл.

1.4.6. Поверхнева дифузія.

Приклади ЕМ-досліджень

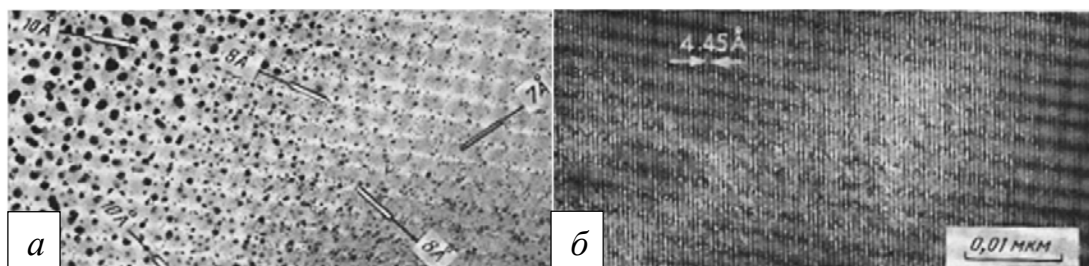


Рис. 1.4. Мікрофотографія для визначення роздільної здатності ЕМ: а — частинки сплаву Pt-Ir, отриманого конденсацією з пари на колодієвій підкладці; б — кристал пірофіліту (тонкий зразок) [4, 5]

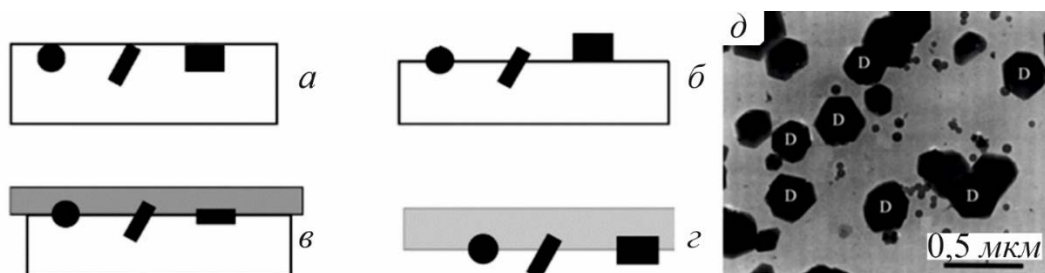


Рис. 1.5. Репліка з витягненням: *a* — зразок після полірування; *б* — зразок після травлення; *в* — поверхня зразка, покрита плівкою-відбитком; *г* — плівка несе на собі частинки іншої фази, що не розчиняються при травленні зразка та при відділенні відбитка; *д* — електронна мікрофотографія алмазного шару, отриманого конденсацією з пари на монокристалі міді [6]

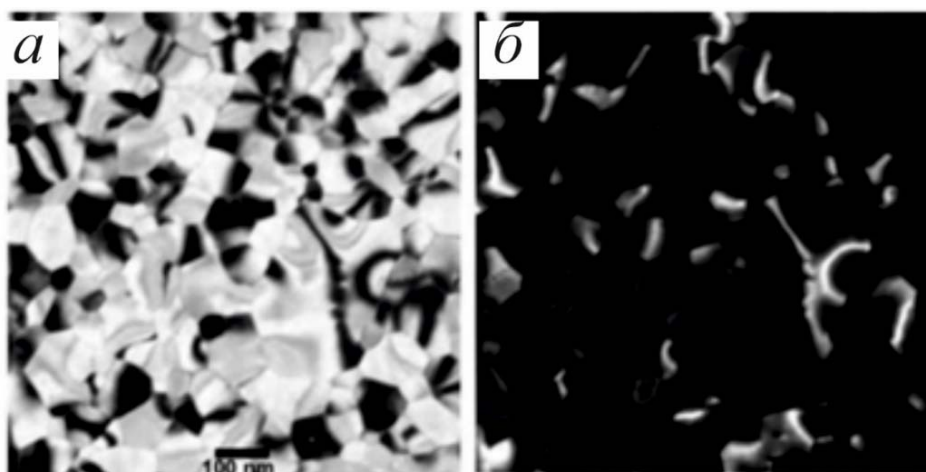


Рис. 1.6. ПЕМ зображення полікристалічної тонкої плівки вісмуту, отримане: (*a*) у світлому полі, контури вигинів виглядають темними, (*б*) у темному полі, контури вигинів виглядають яскравими [2]

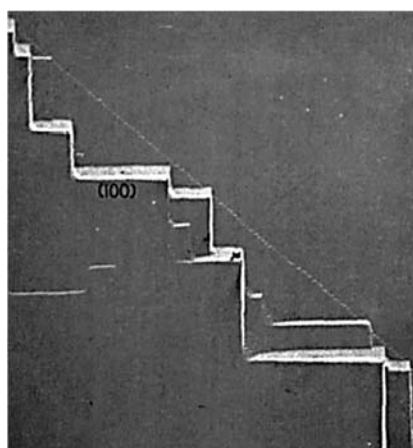


Рис. 1.7. Термічне травлення поверхні сколу NaCl, одержаної на повітрі та витриманої у вакуумі при 700 °C протягом 2 год; репліка Au-C $\times 4900$ [7].

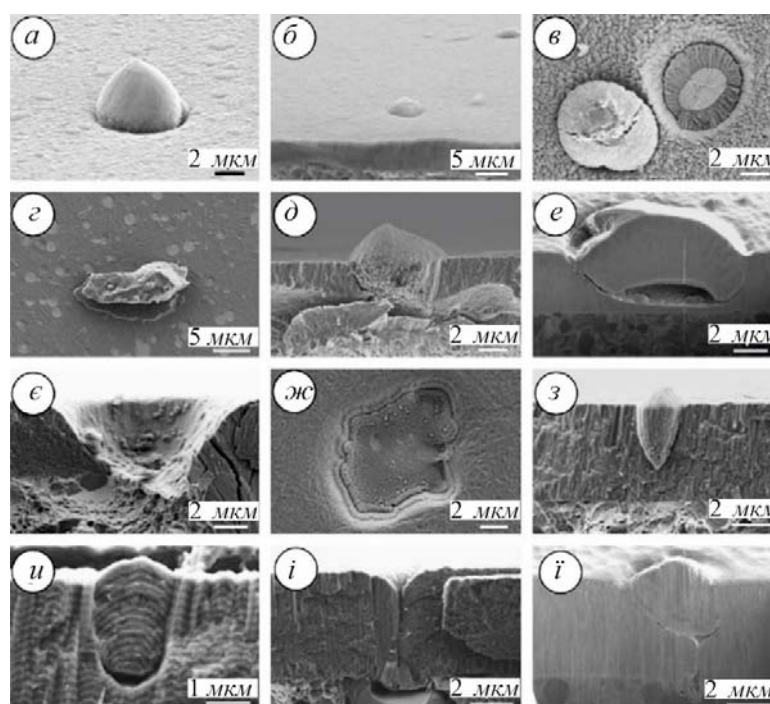


Рис. 1.8. Дефекти поверхні у РЕМ. Вигляд зверху (а, б, в, г, д), поперечний зріз (е, є, ж, з, и) та зображення, отримані методом сфокусованого іонного пучка (і, ї) [8]

Розділ 2. Автоелектронна та автоіонна мікроскопія

2.1. Вступ

Висока ступінь чистоти поверхні та можливість спостереження на атомному рівні. Е. Мюллер: 1937 р. – автоелектронний мікроскоп (АЕМ), 1951 р. – автоіонний мікроскоп (АІМ).
Роздільна здатність: АЕМ – $20 \div 30 \text{ \AA}$, АІМ – $2 \div 3 \text{ \AA}$.

2.2. Фізичні принципи роботи та будова приладів

2.2.1. Автоелектронний мікроскоп

Тунелювання електронів через бар'єр, звужений сильним електростатичним полем із напругою U :

$$i = AU^2 \exp\left(-\frac{B\varphi^{3/2}}{U}\right),$$

де i – повний струм, φ – робота виходу, A та B – постійні.
 U пов'язано з напруженістю поля F співвідношенням:

$$F = \beta \cdot U,$$

де β – множник, який залежить від геометрії електроду (зразка, що вивчається) і вимірюється в см^{-1} . За Гомером, $\beta \approx \frac{1}{kr}$, де $k \approx 5$, r – радіус зразка.

Для одержання високих значень F за реальних лабораторних умов $U \sim 1-5 \text{ кВ}$, а зразок (електрод) виготовляють у вигляді вістря (шпичака) з $r \sim 10^{-6} \text{ см}$. Тоді

$$F = \frac{U}{k \cdot r} = \frac{5 \cdot 10^3 \text{ В}}{5 \cdot 10^{-6} \text{ см}} = 10^9 \frac{\text{В}}{\text{см}}.$$

Робота виходу площин hkl кристала φ_{hkl} різна, такто емісія електронів із них має різну інтенсивність. Внаслідок, за умови $r = 10^{-6} \text{ см} = 10^2 \text{ \AA}$ (атомний рівень), зображення площин hkl мають різну інтенсивність і можлива їхня ідентифікація.

Вакуум у приладі $10^{-9}-10^{-10} \text{ тор}$.

Збільшення: $M = b \frac{R}{r}$, b – фактор стиснення через несферичність вістря.

Для R колби 5 см , збільшення

$$M \approx \frac{5 \text{ см}}{10^{-6} \text{ см}} = 5 \cdot 10^6 \approx 10^5 \text{ раз}.$$

Роздільна здатність $d \sim 20 - 30 \text{ \AA}$. Вона обмежена тангенціальною складовою початкових швидкостей електронів v_{τ}^e і, меншою мірою, дифракційними ефектами через хвильові властивості електронів. Зниженням температури цього уникнути не можна, оскільки більша частина електронів має енергію вершини розподілу Фермі, яка слабо залежить від температури. Типова будова АЕМ на рис. 2.1, а емісійні зображення вістря чистих металів на рис. 2.2.

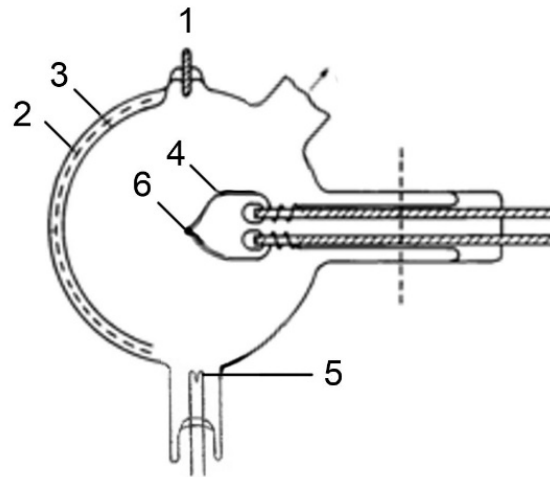


Рис. 2.1. Автоелектронний мікроскоп (АЕМ). 1 – анодний ввід; 2 – провідне покриття; 3 – люмінофор; 4 – підтримувальна дуга; 5 – випаровувач; 6 – вістря електроду [9]

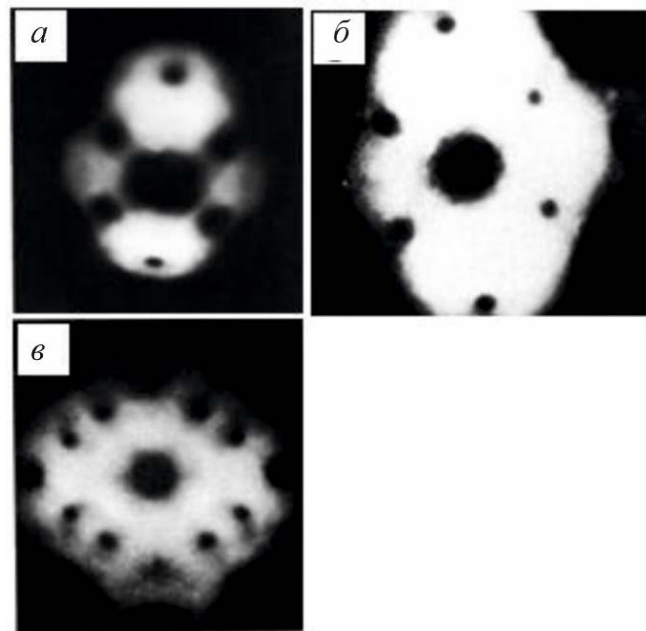


Рис. 2.2. Емісійні зображення вістрей чистих матеріалів.
а — вольфрам; б — молибден; в — кремній [9]

2.2.2. Автоіонний мікроскоп

У АЕМ збільшити d важко: v_f^e не можна знизити зменшенням температури, більша частина емітованих електронів має енергію рівня Фермі, яка слабо залежить від температури.

Мюллер змінив природу зображувальних частинок на іони гелію, які можуть утворюватися у сильному полі поблизу вістря. При співударянні з поверхнею нейтральний атом гелію квантово-механічно віддає електрон, перетворюється в іон, і, відштовхуючись від позитивно зарядженого вістря, летить до екрану. Імовірність іонізації залежить від потенціального рельєфу поверхні – розподіл атомів формує картину (рис. 2.3).

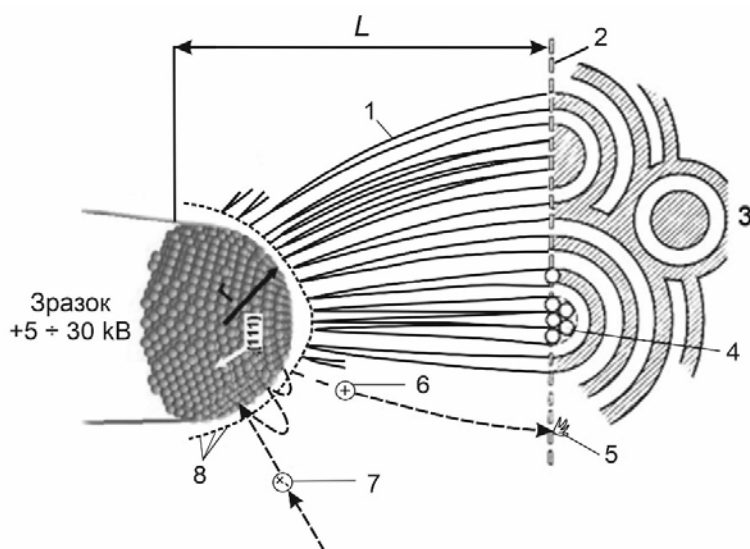


Рис. 2.3. Схема формування зображення в автоіонному мікроскопі:

1 – пучок іонів, що розходить; 2 – заземлений флуоресцентний екран; 3 – вид зображення на екрані (розгорнуто); 4 – плями на зображенні; 5 – спалахи на екрані; 6 – іон; 7 – поляризований атом газу, який зображає; 8 – зони іонізації [10]

Імовірність ефекту поляризації (іонізації) атомів гелію залежить від температури та нерегулярності поверхні. Іонізація найбільша при $T_{\text{вістря}} = 20 \text{ K}$, малій швидкості випаровування нейтральних частинок гелію, і $\vartheta_{\tau} \rightarrow \vartheta_{\tau}^{\min}$.

Регулюванням напрямку електричного поля можна добитися автоіонізації тільки над виступами атомних поверхонь на деякій критичній віддалі. Тому потрібні більш сильні поля, і $U_{\text{AIM}} > U_{\text{АЕМ}}$, вакуум 10^{-5} тор . Збільшення визначається як і в АЕМ, однак завдяки більшим U і набагато меншим умовним r , роздільна здатність збільшилася до $d = 2-3 \text{ Å}$. Типова будова АІМ на рис. 2.4, а зображення платинового вістря з атомною роздільною здатністю на рис. 2.5.

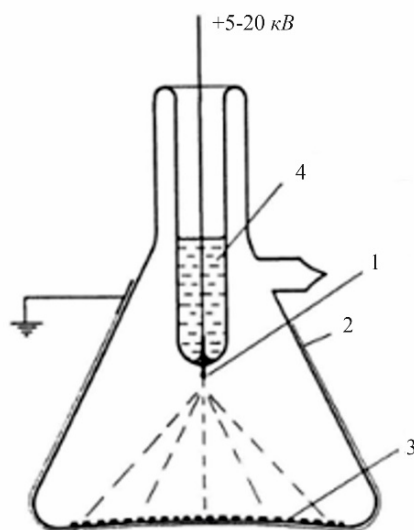


Рис. 2.4. Автоіонний мікроскоп (АІМ): 1 – емітер; 2 – провідникове покриття; 3 – екран; 4 – рідкий азот [11]

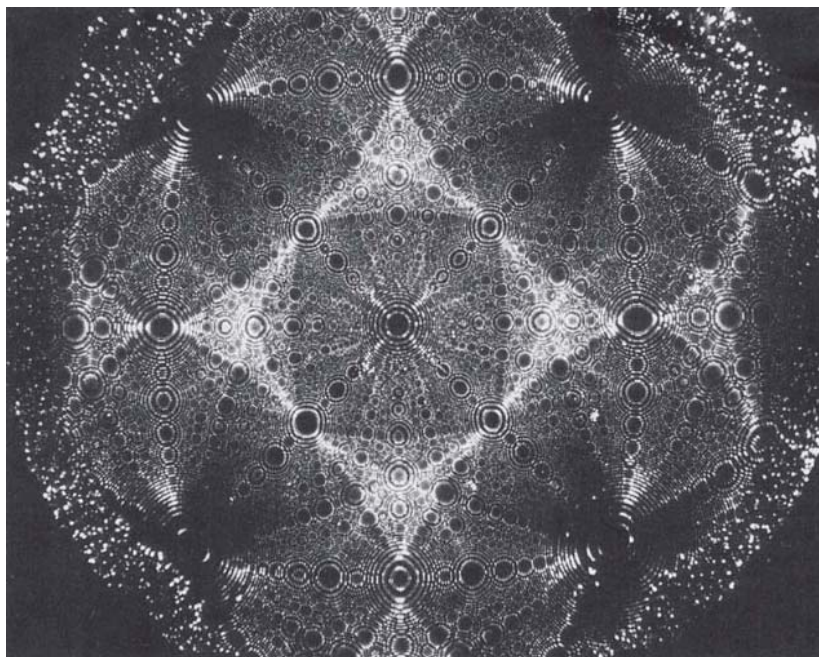


Рис. 2.5. Зображення платиного вістря великого радіусу в АІМ [11]

2.3. Основні напрямки застосування АЕМ і АІМ

АЕМ: Поверхнева дифузія атомів

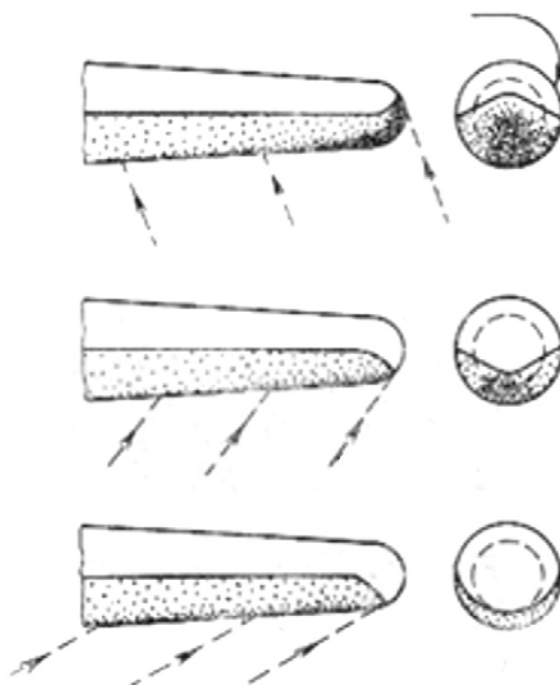


Рис. 2.6. Взаємне розташування джерела та вістря при випаровуванні конденсата на вістря [10]

АІМ:

1. Вивчення реальної структури металічних кристалів на атомному рівні (дефекти, утворення, виділення).
2. Дослідження структури сплавів і фазових переходів у них.
3. Кінетика росту кристалів.
4. Динаміка поверхневих явищ (адсорбція, десорбція, міграція частинок на поверхні).
5. Автоіонізація та випаровування полем.

3.1. Фізичні основи методу (ефект Оже)

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = W_e + W_K. \quad (1)$$

У результаті реакції

$$W_2^e = h\nu_{AgK\alpha} - W_{AgL}$$

1925 р., дослідник Оже, камера Вільсона, фотографії треків, 2 або 4 трека з однієї точки. Схема процесу багатофазової іонізації атомів показана на рис. 3.1. Створена теорія складного фотоефекту (Вентцель), умови утворення ω^{hv} в атомах із різними Z (рис. 3.2).



Рис. 3.1. Схема поглинання квантів рентгенівського випромінювання з випусканням характеристичного випромінювання (зліва) та випусканням електронів 2-го роду (справа) [12]

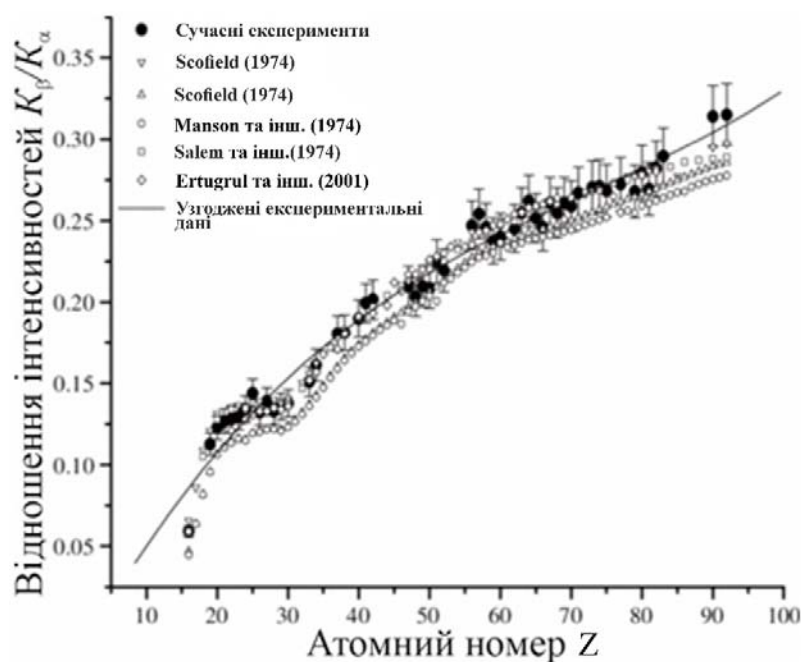


Рис. 3.2. Вихід квантів характеристичного випромінювання ω (відношення інтенсивностей K_{β}/K_{α}) залежно від атомного номера Z тіла, яке поглинає. Наявні експериментальні дані співвідношення інтенсивностей K_{β}/K_{α} та атомного номера порівнюються з доступними теоретичними та експериментальними значеннями [13]

Так, у випадку Ar вихід квантів характеристичного випромінювання ω_{Ar} ($Z=18$) всього 7%, а зі збільшенням Z характеристичне випромінювання збільшується:

$$\omega_{Ni} (Z=28) = 33-42\%, \quad \omega_{Kr} (Z=36) = 55\%; \quad 1 - \omega = \text{емісія фотоелектронів.}$$

3.2. Апаратура

Принцип досліджень методом Оже-спектроскопії запропонував Лендер (J. Lander) у 1953 р. Однак реального розвитку метод зазнав із кінця 60-х років (1967 р.). Із цього часу почався випуск потрібної надвисоковакуумної апаратури для надійного одержання вакууму $10^{-9}-10^{-10}$ мм Нг. Глибина виходу електронів флуоресценції (2-го роду) – $10 \div 100(150)$ Å. За гіршого вакууму йшлося не про аналіз приповерхневих шарів власне зразка, а про адсорбовані шари, пов'язані зі способом одержання вакууму.

Чутливість сучасної Оже-апаратури до 10^{13} ат/см², тобто $10^{13}/10^{15}$ (ат/см²) = 10^{-2} моношару. Звідси зрозуміло, що Оже-спектроскопія є одним із основних методів дослідження хімічного складу поверхні твердих тіл.

Схема одного з поширених Оже-спектрометрів показана на рис. 3.3, типовий Оже-спектр на рис. 3.4, а приклад розподілу елементів у плівці на твердій підкладці – на рис. 3.5.

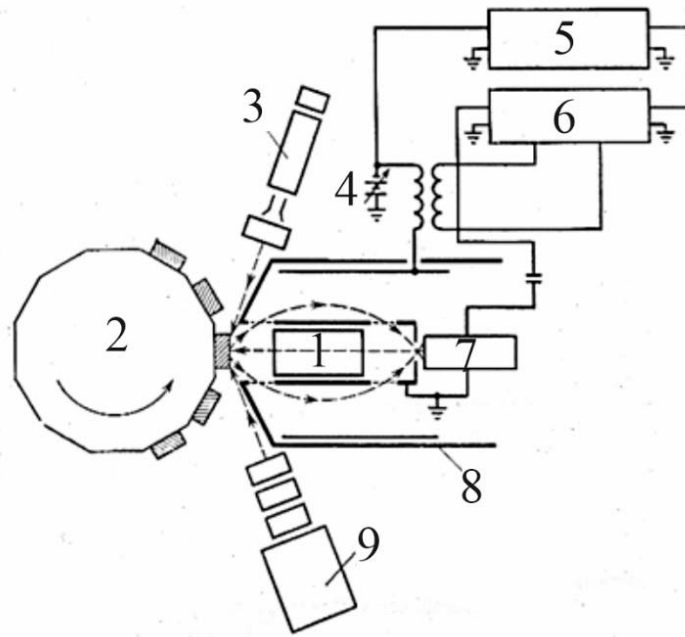


Рис. 3.3. Оже-спектрометр із аналізатором типу циліндричного дзеркала: 1 – електронна пушка; 2 – поворотний багатопозиційний утримувач зразків; 3 – електронна пушка; 4 – джерело пилоподібної напруги; 5 – двохкоординатний самописець або осцилограф; 6 – синхронний детектор; 7 – електронний помножувач; 8 – магнітний екран; 9 – іонна пушка для розпилення [14]

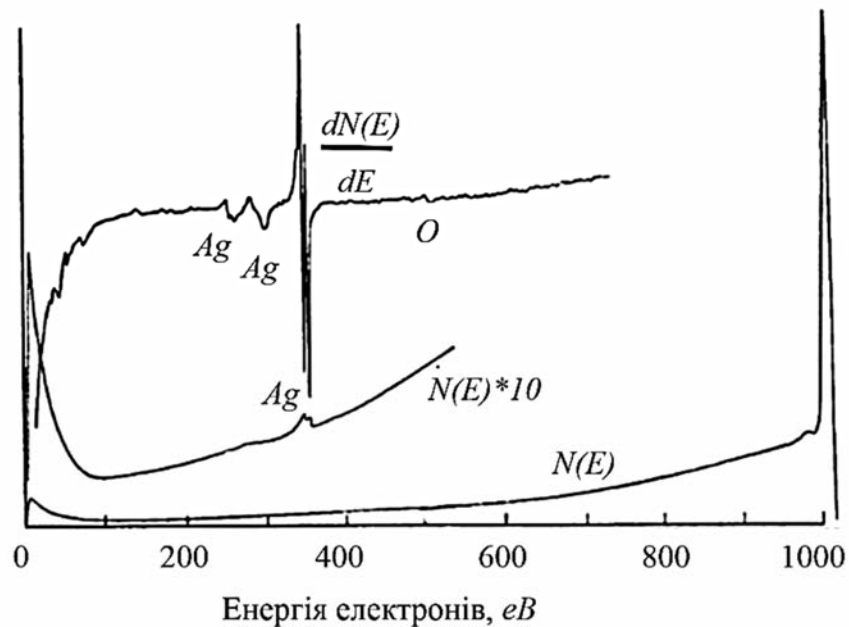


Рис. 3.4. Криві $N(E)$ і dN/dE енергетичного розподілу вторинних електронів срібла за енергії первинних електронів 1000 eV [14]

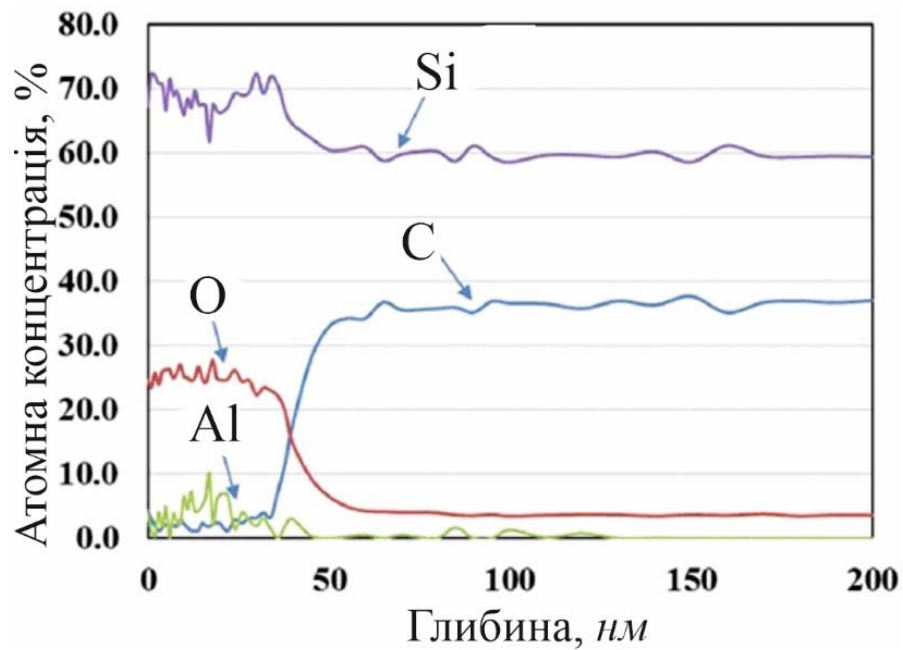


Рис. 3.5. Профіль концентрації модифікованого алюмінієм (Al) волокна SiC [15]

3.3. Можливі дослідження

- Дослідження присутності легких елементів; (наприклад, Оже-спектр на рис. 3.5);
- Очищення, отримання атомно-чистих поверхонь;
- Епітаксія;
- Адсорбція;
- Єдиний метод вивчення складу поверхні аморфних і склоподібних сполук;
- Дослідження типу хімічного зв'язку: орбіти валентних електронів у хімічно зв'язаних атомів змінюються залежно від типу хімічного зв'язку → зміни в спектрах Оже.

Розділ 4. Рентгеноспектральний мікроаналіз

4.1. Фізичні основи методу

Структура та властивості матеріалу визначаються складом і характером компонентів матеріалу. Склад визначається традиційно хімічним, спектроскопічним або ж рентгенівським флуоресцентним методами аналізу.

Фазовий склад – стандартними методами структурного аналізу. Інтегральність цих методів є їхньою специфікою та недоліком.

Розподілу різних компонентів у матеріалі з мікронною роздільною здатністю до рентгеноспектрального мікроаналізу (електронного мікрозонда) не було.

Ідея електронного зонда проста (рис. 4.1): пучок електронів $\varnothing 0,5 \text{ мкм}$ падає на поверхню зразка, взаємодіє з її атомами та генерує рентгенівське випромінювання. Вимірюючи λ та J випромінювання, визначають елементи (Z_i) та їхню концентрацію (C_i) у зразку.

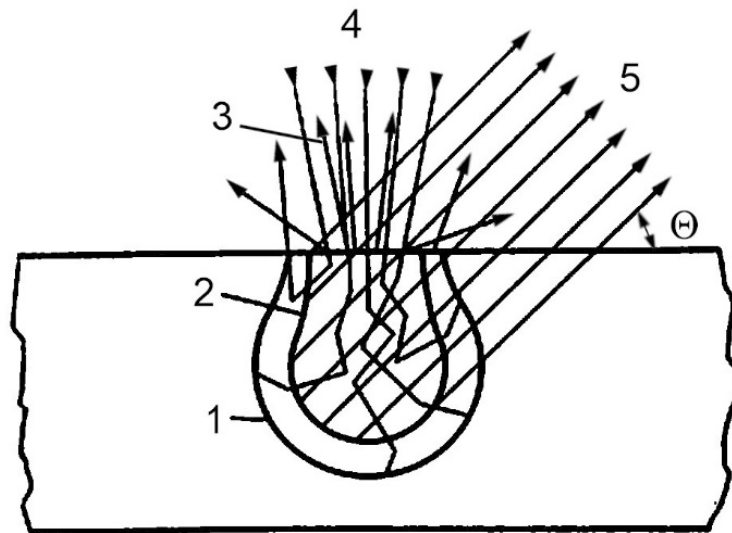


Рис. 4.1. Схема проникнення електронів у зразок: 1 – границя зони максимального проникнення електронів; 2 – границя зони проникнення електронів з енергіями більшими за V_K ; 3 – електрони розсіяні назад; 4 – падаючі електрони; 5 – рентгенівські промені, що реєструються спектрометром [16]

Площа генерації рентгенівського випромінювання значно більша за площу перерізу електронного пучка, оскільки електрони можуть проходити значні віддалі до припинення збудження рентгенівських променів.

Два типи зіткнень: 1 – пружні з ядрами атомів, внаслідок яких електрони змінюють напрямок, але не енергію; 2 – непружні, електрони гублять енергію на іонізацію. Іонізація K-, L-, M-оболонки дає характеристичне випромінювання $J_{\text{хар}}$ на дискретних хвилях на фоні гальмівного (фонового) $J_{\text{ф}}$ випромінювання внаслідок взаємодії електронів із зовнішніми оболонками. Відношення $J_{\text{хар}}/J_{\text{ф}}$ збільшується зі збільшенням енергії електронів U_e та залишається постійним, якщо енергія падаючих електронів $U_e > 3U_{\text{кр}}$ – енергії краю смуги поглинання досліджуваного елементу (поверхні зразка).

Характер. випромінювання — широка ділянка довжин хвиль (рис. 4.2).

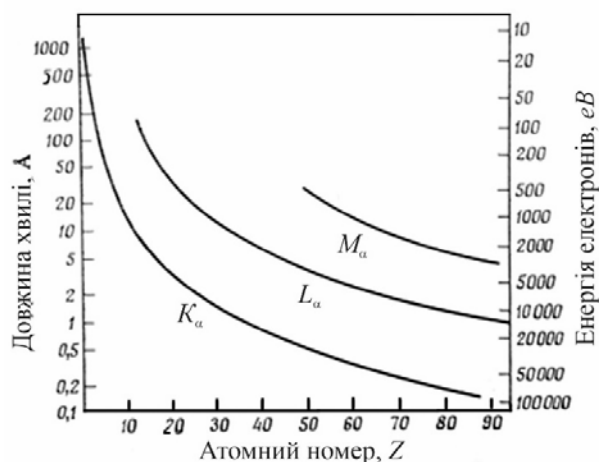


Рис. 4.2. Довжини хвиль характеристичних ліній K_α , L_α , M_α та енергії електронів, потрібних для збудження лінії K_α [17]

Рентгенівські промені з $\lambda < 0,5 \text{ \AA}$ не збуджуються, бо енергія електронів у зонді зазвичай недостатня. Дуже м'яке рентгенівське випромінювання з $\lambda \gtrsim 10 \text{ \AA}$ не реєструється лічильником, який зазвичай використовується (проточний скінтілятор). Для визначення елементів із $11 < Z < 36$ використовують випромінювання K_α , а для $Z > 36$ — випромінювання L_α .

Для $Z < 11$ використовують лічильник для м'якого випромінювання, однак чутливість вельми слабка.

Типові режими: $V/V_K \gtrsim 3$, $V = 25 \text{ кеВ}$, V_K — енергія краю смуги поглинання елементу Z . Розмір електронної плями $1 \div 2 \text{ мкм}$. Через розсіювання електронів недоцільно зменшувати розмір пучка меншим як $0,2 \div 0,5 \text{ мкм}$, бо збуджується рентгенівське випромінювання з тієї ж ефективної площі.

Чутливість аналізу невелика, менша за чутливість світлової спектроскопії чи рентгенівського флуоресцентного аналізу. Цінність методу: здатність здійснювати аналіз незначних об'ємів матеріалу, до того ж у потрібних місцях без руйнування зразка. За оптимальних умов роботи, чутливість близька до приведеної у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Чутливість аналізу частинок розміром $\sim 1 \text{ мкм}$ [18]

Гранична кількість виявлення, %	Елемент, що визначається	
>10	Z = 4 (Be)	
	Від Z = 5 (B)	Z = 9 (F)
1–10	Від Z = 11 (Na)	Z = 21 (Sc)
0,1–1	Від Z = 33 (As)	Z = 37 (Rb)
0,01–0,1	Від Z = 22 (Ti)	Z = 32 (Ge)
	Від Z = 38 (Sr)	Z = 74 (W)
<0,01	Від Z = 82 (Pb)	Z = 92 (U)
	Від Z = 75 (Re)	Z = 81 (Tl)

	o
	l
	o
	l
	o
	l
	o

4.2. Будова рентгеноспектрального мікроаналізатора

Усі рентгенівські мікрозонди складаються із 4-х основних частин (рис. 4.3):

1. Електронно-оптичної системи для отримання електронного пучка невеликого діаметра (електронна пушка та 2 лінзи);
2. Рентгенівського спектрометра(ів) (один або два) для вимірювання λ та J збуджених характеристичних рентгенівських ліній;
3. Світлового (оптичного) мікроскопу для вибору ділянки для дослідження;
4. Вакуумної системи; вакуум $P < 10^{-4}$ мм Нг запобігає поглинанню електронів і рентгенівського випроміння повітрям.

Початковою була конструкція Кастена (рис. 4.3), реалізована у приладах фірм Камека, Jeol і Філіпс.

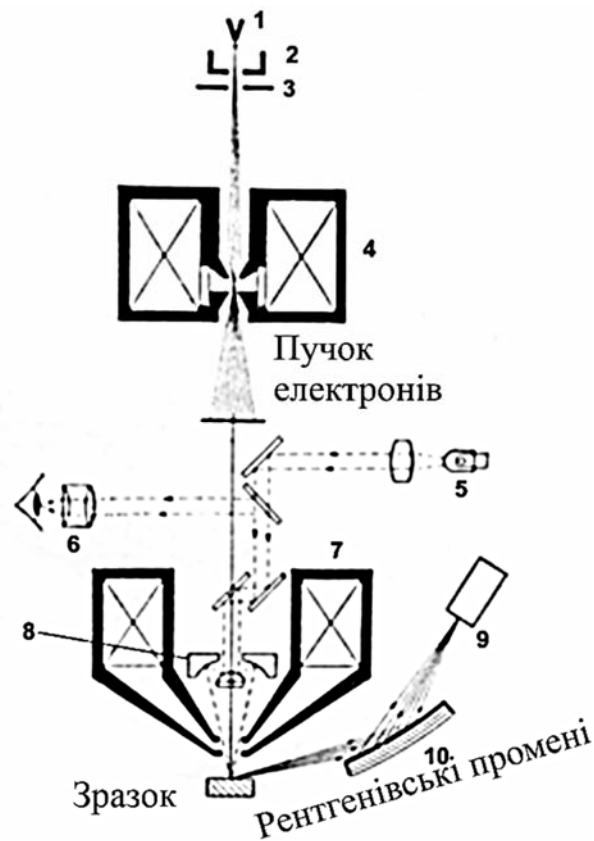


Рис. 4.3. Схема електронного мікроаналізатора Кастена: 1 — нитка розжарювання; 2 — циліндр Венельта; 3 — анод; 4 — конденсорна лінза; 5 — джерело світла; 6 — окуляр; 7 — об'єктивна лінза; 8 — відбиваючий об'єктив; 9 — детектор; 10 — кристал-аналізатор [19]

4.3. Типові приклади використання мікроаналізатора

4.3.1. Ідентифікація включень і розподіл елементів у них

Результати аналізу двофазного сплаву Co – 7% Fe показано на рис. 4.4. Із розподілу інтенсивності ліній K_{α} заліза уздовж довільної лінії видно, що всі виділення мають однакову концентрацію заліза без помітного градієнта концентрації уздовж лінії. Це показує, що α -Fe розчиняється, та що система знаходиться на порівняно пізній стадії гомогенізації.

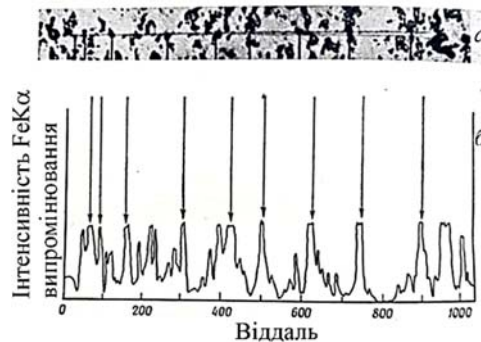


Рис. 4.4. Результати аналізу двофазного сплаву Co – 7% Fe [20]

На рис. 4.5 показано приклад включення, що має шарову структуру.

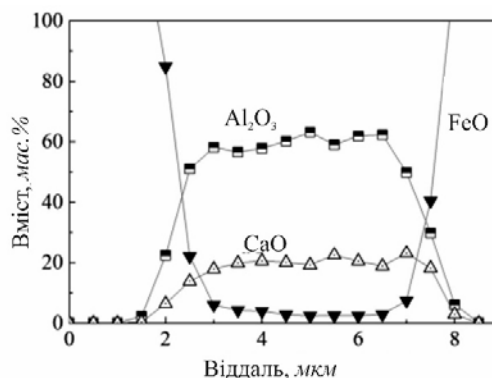


Рис. 4.5. Розподіл заліза, алюмінію та кальцію уздовж штучного включення Al_2O_3 у пружинній сталі [21]

4.3.2. Дослідження кінетики процесів у твердих тілах

Електронний мікрозонд є корисним приладом для знаходження розподілу складу.

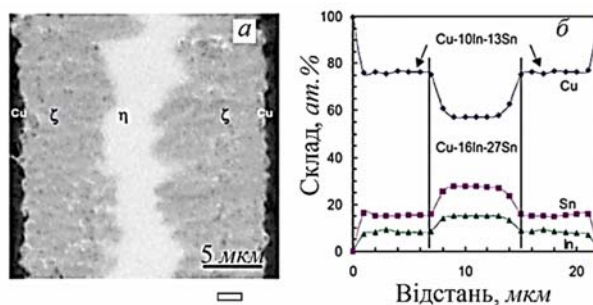


Рис. 4.6. Міжфазна реакція на межі розділу в системі Cu/In-48Sn/Cu. (а) Мікрографія поперечного перерізу з'єднання Cu/In-48Sn/Cu, отриманого відпалом при 290 °С. (б) Профілі концентрації, виміряні вздовж зон з'єднання Cu/In-48Sn/Cu, що показують дві інтерметалічні сполуки, утворені упродовж процесу дифузії [22]

Так, у дифузійних парах, розподіли концентрацій можуть бути отримані шляхом послідовного приготування зрізів із подальшим їхнім хімічним аналізом. Однак цей метод є набагато менш продуктивним, аніж рентгеноспектральний мікроаналіз. На рис. 4.6 показано розподіл концентрацій у дифузійній парі. Вимірювання у цій парі є корисними як для визначення коефіцієнтів дифузії, так і для знаходження складів різних проміжних фаз.

4.3.3. Растрові зображення

Електронний мікрозонд дозволяє одержувати мікрображення з великою глибиною поля зору, подібні до таких у растровому електронному мікроскопі (рис. 4.7).

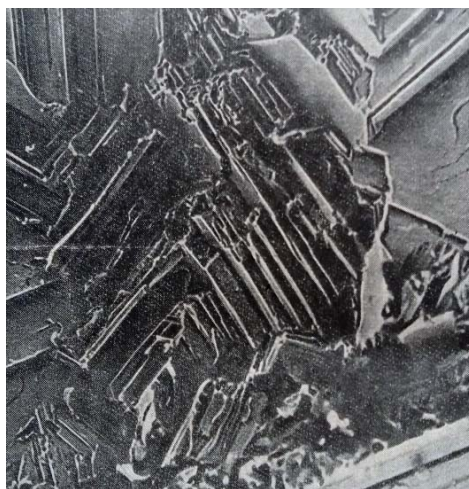


Рис. 4.7. Поверхня зламу литого цинку, який деформовано при температурі -196 °С [23]

4.3.4. Паски Косселя

Більшість електронних мікрозондів може бути обладнано камерами Косселя, які дозволяють одержувати дифракційні картини від вельми малих об'ємів зразку.

Метод корисний для вимірювання орієнтації невеликих включень і кристалів. Окрім того, його можна застосовувати для прецесійних вимірювань параметрів ґратки.

Схема утворення пасок Косселя показана на рис. 4.8, а типова картина – на рис. 4.9.

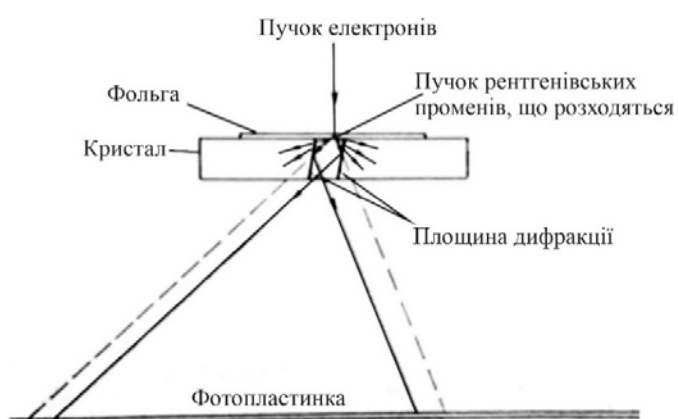


Рис. 4.8. Схема утворення пасок Коссея [24]

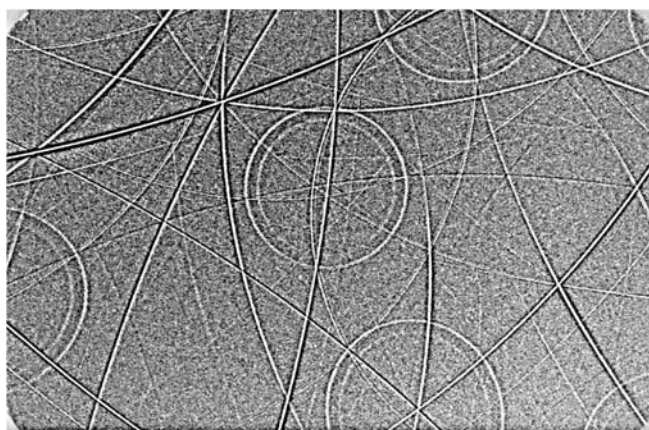


Рис.4.9. Типова картина пасок Коссея від сплаву CuBeAl [25]

Розділ 5. Мас-спектрометрія

5.1. Принципи дії та основні характеристики мас-спектрометрів

Мас-спектрометр призначений для фізичних і технологічних досліджень у вакуумі. Основними елементами мас-спектрометра є (рис. 5.1): джерело іонів; пристрій, який розділяє іони (сепаратор, аналізатор); колектор іонів (із підсилювачем іонного струму); реєстратор іонного струму та контрольно-вимірювальний блок.

Іони, які утворилися у джерелі іонів внаслідок бомбардування електронами, входять у сепаратор, звідти після розділення за молекулярними масами входять у колектор; після підсилення у колекторі іонний струм реєструється.

Найчастіше мас-спектрометри класифікують за тими величинами, які використовуються для вимірювання. Тоді розділяють:

магнітні мас-спектрометри, в яких кривизна траєкторії залежить від маси частинки;

резонансні мас-спектрометри, в яких використовується різниця резонансних частот частинок, які мають різні маси;

часопролітні мас-спектрометри, в яких вимірюється час, за який частинки з різними масами пролітають однакову віддаль.



Рис. 5.1. Принципова схема мас-спектрометра [26]

Основними параметрами мас-спектрометрів є *чутливість*, *роздільна здатність*, *діапазон мас*, які аналізуються, та *найменший тиск*, який реєструється.

Відношення M/e називається *масовим числом іона*. Для однозарядних іонів ($e = 1$) масові числа співпадають з їхніми молекулярними масами (у цілих числах) та виражаються в *атомних одиницях маси (а.о.м.)*, яка дорівнює $1/12$ маси атома ізотопу вуглецю C^{12} . Кількість однозарядних іонів набагато більша числа всіх іонів із зарядами більшими за одиницю. Тому зазвичай вважають $M/e = M$.

Чутливість мас-спектрометра визначається як відношення зміни іонного струму колектора i до зміни парціального тиску газу P_i , що його викликає

$$n = \frac{i}{P_i}, \quad (5.1)$$

i вимірюється в $A/Па$.

Роздільна здатність є однією з найважливіших характеристик мас-спектрометра. Це здатність розділяти гази з молекулярними масами, які мало відрізняються одна від іншої.

Визначається як відношення масового числа M до ширини смуги ΔM на певній її висоті (найчастіше на половині висоти смуги при $0,5 I_{max}$), рис. 5.2:

$$\rho = \frac{M}{\Delta M} \quad (5.2)$$

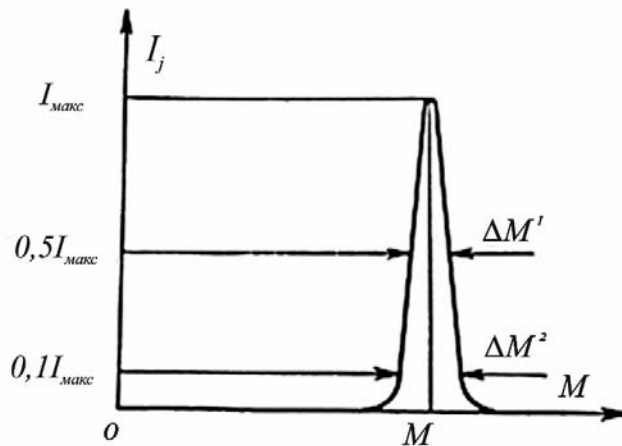


Рис. 5.2. Крива інтенсивності струму $I = f(M)$ у мас-спектрометрії [27]

Найбільшу роздільну здатність мають статичні мас-спектрометри з магнітним розділенням іонного пучка. Для звичайних вакуумних вимірювань достатня роздільна здатність до 50, хоча значення ρ для деяких якісних лабораторних мас-спектрометрів може сягати декількох сотень одиниць маси (при $0,5 I_{max}$).

Для вакуумних вимірювань достатній діапазон від 2 до 50÷100. Приклад масової спектрограми показаний на рис. 5.3.

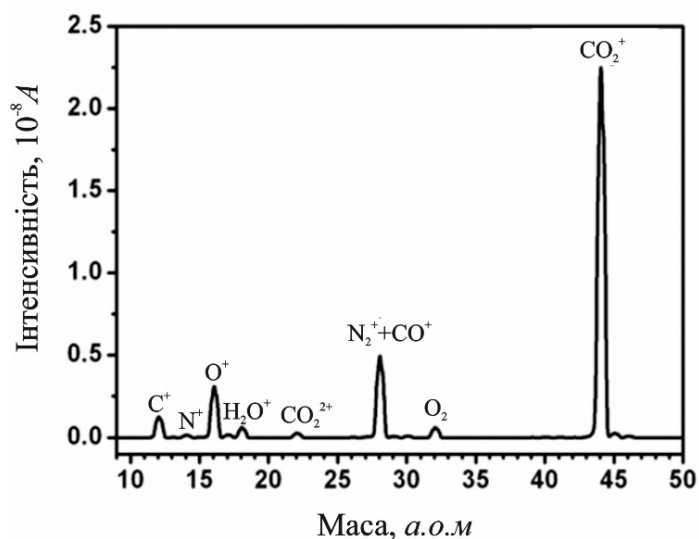


Рис. 5.3. Масова спектрограма суміші газів [28]

Присутні лінії незначної кількості води ($M = 18$), деякої кількості азоту з оксидом вуглецю ($M = 28$), незначної кількості кисню ($M = 32$), вуглекислого газу ($M = 44$), а також слідів їхніх компонентів.

Парціальний тиск азоту та оксиду вуглецю ($M = 28$) є $\sim 1,3 \cdot 10^{-10}$ Тор, а повний тиск (визначається сумою всіх струмів) $\sim 10^{-9}$ Тор.

Нижня границя робочих тисків усіх мас-спектрометрів визначається можливістю виділення слабого максимуму потрібного газу над фоновим відліком, а верхня – відхиленням від лінійного закону залежності іонних струмів досліджуваного компонента від тиску.

У таблиці 5.1 подано основні характеристики мас-спектрометрів, які можуть бути використані для наукових досліджень і в вакуумній техніці.

Таблиця 5.1

Основні характеристики та застосування мас-спектрометрів [26]

Тип приладу	Метод розділення іонів	Роздільна здатність	Робочий діапазон тисків (мм рт. ст.)	Поширене застосування
Статичний мас-спектрометр із магнітним розгортанням	У постійних електричному або магнітному полях	30 або більше	$10^{-2} - 10^{-9}$	Кількісний аналіз. Мас-спектрометричне течешукання
Часопролітний мас-спектрометр	Під час прольоту за рахунок різниці швидкостей	100	$10^{-3} - 10^{-8}$	Дослідження газової кінетики у великих вакуумних системах
Омегатронний вимірювач парціальних тисків	У постійному магнітному та змінному електричному полях	40	$10^{-3} - 10^{-9}$	Вимірювання парціальних тисків у вакуумних системах
Квадрупольний і монополярний мас-спектрометри	У змінному електричному полі	Більша або рівна M	$10^{-2} - 10^{-10}$	Що і для омегатрона

5.2. Статичний мас-спектрометр

У 1906–1910 рр. інтенсивно вивчалися хімічні властивості радіоактивних елементів, у яких атомні маси були різними, а хімічні властивості – однаковими. Дж. Дж. Томсон у 1913 р. показав, що Ne є суміш 2-х сортів атомів із масами 20 і 22, отже атомна маса неону у таблиці Менделєєва є середньою із цих значень. Подальші дослідження ізотопів відбулися завдяки відкриттю Астона, який запропонував електромагнітний метод розділення ізотопів. Метод ґрунтувався на простій ідеї: відхилення іонізованих атомів (іонів) у електричному або магнітному полях повинно залежати від їхньої маси. У 1919 р. Астон сконструював свій перший мас-спектрограф. У приладі пучок іонів проходив через електричне та магнітне поля та падав на фотоматеріал, де записувався так званий *мас-спектр*. (Дещо пізніше подібний прилад запропонував і Демстер). За роботи в області дослідження ізотопів Астон у 1922 р. одержав Нобелівську премію.

Подальше вдосконалення мас-спектрографа відбувалося шляхом збільшення іонізації досліджуваних частинок (виходу іонів) та покращення їхньої реєстрації. Блеклі вдосконалив мас-спектрограф шляхом введення електронної іонізації та метрики циліндром Фарадея. Це прототип нинішніх мас-спектрометрів, в яких вдосконалення іонізаційних коробок і метрики відбувається й надалі.

Схему класичного приладу показано на рис. 5.4.

Утворення іонів відбувається шляхом електронного бомбардування нейтральних газових молекул у іонному джерелі 1 за рахунок струму емісії i_e . Джерело іонів знаходиться під від'ємним потенціалом відносно землі ($90 \text{ В} \div 1 \text{ кВ}$), що призводить до виштовхування іонного пучка у простір дрейфу. Після іонізації іони різної маси проходять однакову різницю потенціалів U і мають однакову енергію $mv^2/2 = Uq$, звідки швидкість іону

$$v = \sqrt{2Uq/m}. \quad (5.3)$$

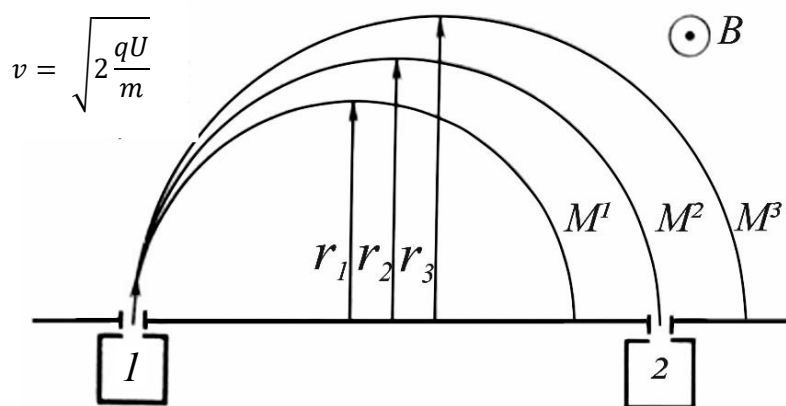


Рис. 5.4. Статичний магнітний мас-спектрометр. 1 – джерело іонів; 2 – колектор іонів [27]

У просторі дрейфу на іон діє поперечне магнітне поле індукцією B із силою Лоренца

$$F_L = q[\vec{v} \cdot \vec{B}] = qvB, \quad (5.4)$$

яка врівноважується відцентровою силою

$$F_B = mv^2/r. \quad (5.5)$$

Внаслідок, позитивні іони рухаються у напрямку, який визначається правилом лівої руки, тобто по колам постійних радіусів r . Із формул (5.3-5.5) радіус такої траєкторії $r = mv/qB$, або, з урахуванням (5.3),

$$r = \frac{K}{B} \sqrt{MU}. \quad (5.6)$$

У формулі (5.6) K – коефіцієнт пропорційності, який залежить від вибору одиниць. Якщо U виразити у вольтах, r – у сантиметрах, а B – в теслах, то $K = 0,0144$.

Формула (5.6) показує, що при $B = \text{const}$ та $U = \text{const}$ іони з різними молекулярними масами M будуть рухатися з різними r , тобто відбудеться їхнє розділення. Якщо ж $B = \text{const}$, то для $r = \text{const}$ одержимо $MU = \text{const}$. Це значить, що для кожної молекулярної маси є певна величина U . Отже, змінюючи U , можна забезпечити виконання умови $MU = \text{const}$ для іонів певної маси з однаковим значенням r . Цей принцип використовується у різноманітних конструктивних варіантах мас-спектрометрів.

У розглянутому класичному варіанті кут, на який розвертаються іони у постійному магнітному полі $\theta = 180^\circ$. У пізніших варіантах мас-спектрометрів цей кут задавався також 90° та 60° .

5.3. Застосування мас-спектрометрів

Окрім звичного застосування, відзначеного у таблиці 5.1, мас-спектрометричний метод застосовується у дослідженнях дифузійних процесів, органічній і біоорганічній хімії, як твердотільна мас-спектрометрія (десорбційна мас-спектрометрія), космічних дослідженнях (іоносфера Землі, атмосфери планет за допомогою спускових апаратів), інше.

Розділ 6. Мас-спектрометрія вторинних іонів (МСВІ)

6.1. Фізичні основи методу

При взаємодії позитивного іона з поверхнею твердого тіла віддача поверхні не проста. Це електромагнітні частинки та електрони, позитивно та негативно заряджені іони та основний потік із нейтральних атомів, відомий як *катодне розпилення*.

Предмет цікавості — не первинні іони, які розсіюються поверхнею та можуть навіть змінювати заряд, а ті, які утворюються із розпиленої поверхні. Відомості про їхню характеристику дають інформацію про стан поверхні та приповерхневих шарів і лежать у основі методу *мас-спектроскопії вторинних іонів (МСВІ)*. Це дані про адсорбовані шари, домішки в об'ємі твердотільної підкладки, забруднення та продукти реакції у випадку хімічної взаємодії зразка.

Дослідження про адсорбцію, каталіз і газову корозію розпочав Arnot у 1936 р., а надалі вони знайшли розвиток у дослідженнях Беннінговена (США) та Фогеля (СРСР, Харків). Ними визначалися такі характеристики методу як *коефіцієнт вибивання та мас-спектральний склад і енергетичний розподіл вторинних іонів*.

Коефіцієнт вибивання $K_i = \frac{N_i}{N_o}$, де N_i — кількість вторинних іонів, а N_o — іонів, які падають на мішень (зразок). А щодо мас-спектру вторинної емісії, то він залежить від природи мішені, її температури, енергії та густини падаючого пучка (густини струму) та складу й тиску газу, який оточує мішень.

6.2. Основна схема апарату для МСВІ

До апаратури входить чимало приладів і систем, які протягом тривалого часу від перших досліджень зазнали суттєвих удосконалень і змін. У зв'язку з цим вкажемо на ті базові, на яких виконувалися ранні ґрунтовні роботи.

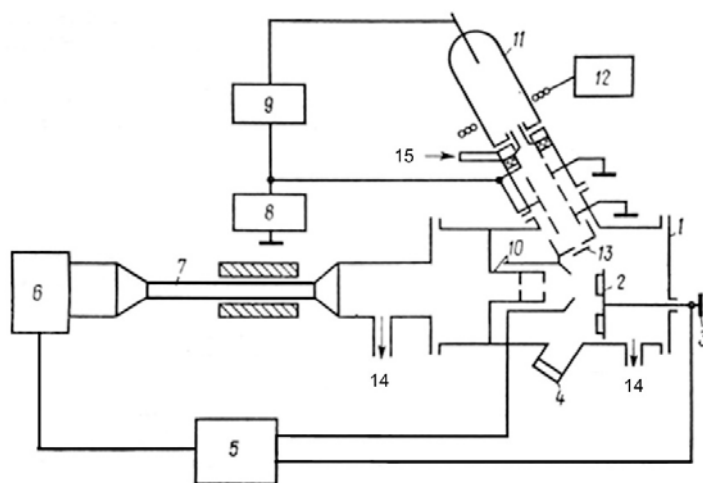


Рис. 6.1. Структурна схема для МСВІ на основі реконструйованого мас-спектрометра МИ-1305.

1 – камера; 2 – тримач мішенів; 3 – ручка; 4 – оглядове вікно; 5 – блок живлення; 6 – приймач іонів; 7 – іонопровід; 8 – джерело живлення (10 кВ); 9 – джерело живлення (5 кВ); 10 – вторинна оптика; 11 – джерело іонів; 12 – ВЧ-генератор; 13 – заслінка, 14 – відкачування, 15 – напуск газу

Для вітчизняних робіт застосовували системи, зібрані на основі мас-спектрометра МІ-1305, який випускався серійно. Перетворення полягало у доповненні його такими універсальними приставками як робоча камера з пристроєм для введення зразків, іонна пушка, система детектування та енергоаналізу вторинних іонів, джерела живлення та системи управління (рис. 6.1).

У такого типу системах, що аналогічні за принциповою будовою до закордонних аналогів, іонні струми були 100–150 мкА, розкид енергій іонів не перевищував 50 еВ і міг бути зведений до 5 еВ шляхом електростатичного екранування розряду. Густина струму на мішень була 1–5 мА/см², що достатньо для всіх експериментів із МСВІ [29].

6.3. Деякі застосування МСВІ

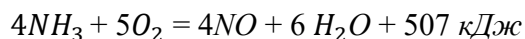
До основних застосувань належать: 1 – аналіз складу твердих тіл, 2 – визначення хімічного складу поверхні металів і його зміни внаслідок різних обробок (забруднення зовнішнє та з об'єму), 3 – корозія та каталіз, 4 – поверхневі явища та процеси.

1. Аналіз складу твердих тіл

- Можливість аналізу легких елементів (H, Li, B, C, N₂, O₂ та інш.), визначення концентрації яких іншими методами складне;
- Вивчення напівпровідників і ізоляційних матеріалів;
- Визначення з чутливістю до 10⁻⁶ % концентрації об'ємних домішок у вихідних матеріалах (пошаровий аналіз).

2. Вивчення каталітичних і корозійних процесів.

Типовим прикладом є каталітична реакція розкладання аміаку на залізі. Промисловим способом одержання HNO₃ є каталітичне окислення NH₃ киснем повітря. У випадку суміші NH₃ із повітрям над каталізатором при 735 °С відбувається майже повне перетворення NH₃ у NO:



NO легко переходить у NO₂, який із водою у присутності O₂ повітря дає азотну кислоту. Однак при цьому каталізатор руйнувався. Вивчення процесу каталізу призвело до заміни заліза на каталізатор із сплавів платини.

3. Поверхневі явища та процеси

Тут знахідкою вважають результати вивчення поверхневої дифузії в системі Cu-Mo, в якій компоненти не розчинні.

При дифузії Cu по Mo визначали зміну концентрації у певному місці на поверхні від часу дифузії. Знайдене співвідношення для коефіцієнта поверхневої дифузії $D_s = 8 \cdot 7 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{12500}{RT}\right)$ виявилось справедливим тільки на початкових етапах процесу. Із часом на поверхні підкладки утворювалися острівці дифундуючої міді, починаючи з чого між теоретичними співвідношеннями Фіка та реальними даними почалося розходження, яке посилювалося з розвитком процесу.

Розділ 7. Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія

7.1. Фізичні основи методу

7.1.1. Молекулярні спектри

Пов'язані зі зміною внутрішньої енергії молекул:

$$E_B = E_e + E_{\text{кол}} + E_o,$$

де E_e – енергія електронів, $E_{\text{кол}}$ – енергія коливань атомів у молекулі відносно деякого положення рівноваги, E_o – енергії обертання молекули навколо власної осі. Кожному з цих видів внутрішньої енергії відповідає свій набір енергетичних рівнів. Їхня характеристика (віддаль між ними, кількість і відносне розташування) визначається будовою молекул речовини. Оптичні спектри молекул – *молекулярні спектри* – отримують при збудженні цих видів енергії.

Оптичні молекулярні спектри класифікують за двома ознаками.

1. За характером зміни внутрішньої енергії при поглинанні та випромінюванні квантів:

- спектри обертання, які відображають зміну обертальної енергії молекул;
- спектри коливання – зміна енергії коливання;
- електронні спектри, які характеризують зміну енергії електронів.

Для збудження спектру обертання потрібна невелика енергія 0,005–0,025 eB,

коливного – 0,05–0,5 eB, а найбільша – для збудження електронних спектрів 5÷10 eB.

Для збудження електронних спектрів потрібно УФ або видиме випромінювання, коливні спектри потребують ІЧ-квантів, а обертальні спектри – дальнього ІЧ або мікрохвильового випромінювання.

2. За характером вимірювань молекулярні спектри діляться на спектри поглинання (абсорбційні), спектри флуоресценції, спектри комбінаційного розсіювання та емісійні. Перші три типи спектрів збуджуються квантами електромагнітного випромінювання, а для одержання емісійних спектрів застосовують теплове збудження.

Надалі будуть розглянуті тільки спектри поглинання.

7.1.2. Спектри поглинання

Для одержання спектрів поглинання на речовину направляють випромінювання, енергія фотонів якого відповідає енергії збудження того чи іншого виду внутрішньої енергії.

При описуванні спектрів часто застосовують терміни:

- неперервне (суцільне) поглинання: відбувається у широкому інтервалі довжин хвиль, інтенсивність поглинання слабо змінюється з довжиною хвилі (рис. 7.1 а);
 - вибіркове поглинання: зі зміною довжини хвилі поглинання помітно змінюється; на спектральній кривій чітко видно максимуми та мінімуми (рис. 7.1 б);
 - вибіркове поглинання з тонкою структурою: у межах вузького інтервалу довжин хвиль поглинання то зменшується, то збільшується; на плавній спектральній кривій видно дрібні максимуми та мінімуми (рис. 7.1 в);
 - плече (перегин на кривій) що є максимумом нерозділеної смуги поглинання (рис. 7.1 г)
- [30].

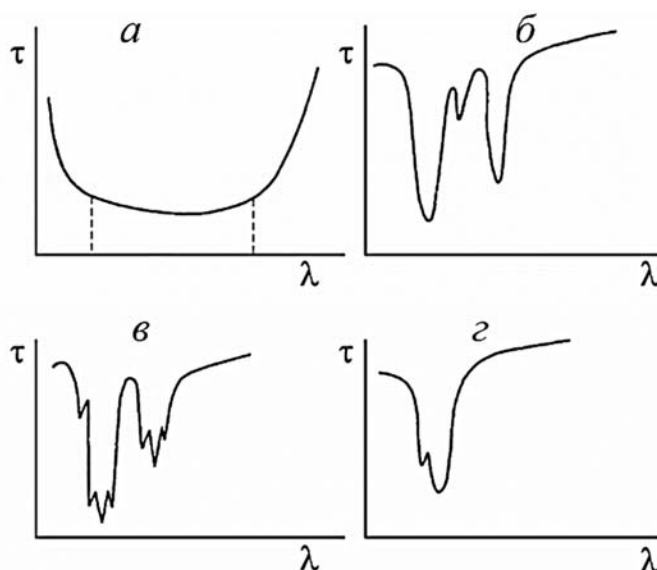


Рис. 7.1. Молекулярні спектри поглинання. *a* — неперервне поглинання; *б* — вибіркове поглинання; *в* — вибіркове поглинання з тонкою структурою; *г* — смуга поглинання з плечем

7.2. Принципова схема та прилади для молекулярного або сорбційного аналізу

Прилад складається з джерела суцільного спектру, системи освітлення щілини, монохроматора, фотоелектричного або теплового приймача, підсилювача та вимірювального приладу. Шкала вимірювача градується у відсотках пропускання або одиницях оптичної густини. Прилади, які реєструють абсолютні інтенсивності, – спектрометри, а якщо відсоток пропускання та абсорбційність – спектрофотометри. Усі прилади скануючі. У залежності від робочої області приладами є ІЧ спектрометри (спектрофотометри), УФ спектрометри та спектрометри для видимої частини спектра.

7.2.1. ІЧ спектрофотометри

Джерелами безперервного ІЧ спектру є розжарені тверді тіла. У сучасних ІЧ спектрофотометрах найчастіше застосовують джерела, які розжарюють електричним струмом. Для освітлення щілини монохроматора застосовують алюмінійовані сферичні дзеркала з високим коефіцієнтом відбивання в ІЧ області.

У однопроменевих спектрофотометрах для освітлення щілини застосовують одне сферичне дзеркало (рис. 7.2), а в двопроменевих — система плоских дзеркал розділяє випромінювання джерела на два пучки та направляє на два сферичних дзеркала, від яких світло поступає на щілину монохроматора поперемінно (рис. 7.3).

Призми для ІЧ спектрофотометрів виготовляють із кристалів LiF, NaCl, KBr, CSi, CaF₂. Тільки для ІЧ області, яка близька до видимого спектру, застосовують скляні та кварцеві призми.

Кювети для аналізу газів і легколетючих рідин виготовляють із скляних трубок, а для розчинів і рідин – із скляних стаканчиків зі вкладишами із прозорого для ІЧ матеріалу.

Приймачі випромінювання – теплові приймачі світла, в яких енергія фотонів перетворюється спочатку в теплоту, а далі в електричний сигнал. До них відносяться термоелементи, болометри та інші більш сучасні оптико-акустичні приймачі. У сучасних приладах усе частіше застосовуються системи та блоки з ЕВМ.

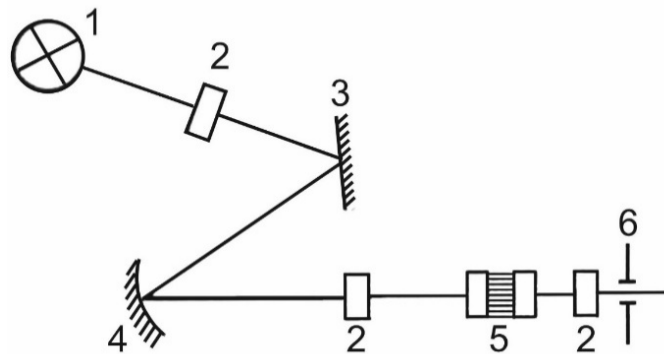


Рис. 7.2. Система освітлення щілини однопроменевого ІЧ спектрофотометра. 1 – джерело безперервного ІЧ-випромінювання; 2 – захисні пластинки; 3 – плоске дзеркало; 4 – сферичне дзеркало; 5 – кювета; 6 – щілина монохроматора [31]

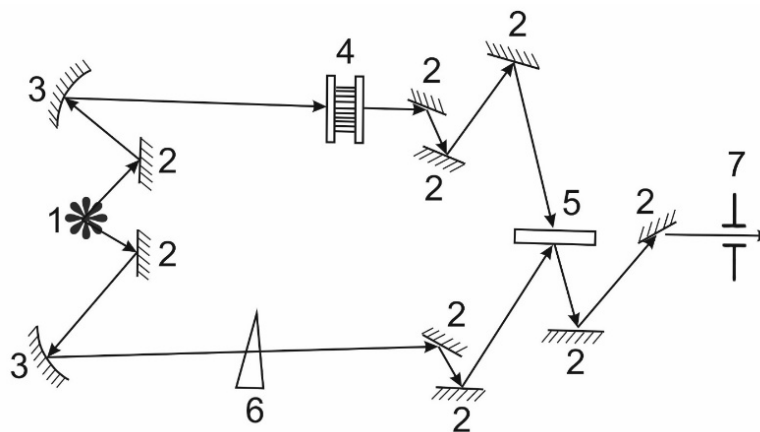


Рис. 7.3. Система освітлення щілини двопроменевого ІЧ спектрофотометра. 1 – джерело світла; 2 – плоскі дзеркала; 3 – сферичне дзеркало; 4 – кювета; 5 – обертальне дзеркало зі секторними вирізами; 6 – фотометричний клин; 7 – щілина монохроматора [32]

7.3. Застосування ІЧ спектрів

7.3.1. Якісний аналіз за спектрами поглинання

За ІЧ спектрами можна визначити якісний склад суміші та природу індивідуальної сполуки (тобто ідентифікувати речовину), знайти домішки, встановити структуру молекул сполуки.

Якісний аналіз суміші речовин ґрунтується на тому, що кожна індивідуальна речовина має свої смуги поглинання у спектрі. Отже, у коливному спектрі її поглинання слід визначити частоти (довжини хвиль) максимумів смуг поглинання та за довідковою літературою віднести ці смуги до конкретних сполук.

Однак через велику кількість подібних даних не завжди така ідентифікація можлива, завдання є більш реальним, якщо є гадка про можливу природу речовин у суміші. Записують їхні окремі спектри, а надалі спектри їхніх сумішей у різному співвідношенні. Шляхом співставлення знаходять відповідь.

Якщо склад суміші невідомий, часто застосовують розділення суміші на компоненти, застосовуючи різні методи, у тому числі методи препаративної хроматографії – газової, газорідної, іонообмінної, інш.

Ідентифікацію окремих компонентів найчастіше виконують за смугою ІЧ спектру в інтервалі $600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, яку називають *ділянкою відбитків пальців*. У цій ділянці проявляються різні деформаційні та скелетні коливання молекул, і навіть незначні зміни у складі або структурі молекули приводять до помітних змін у структурі та спектрі на цій ділянці. Як і кожна людина має індивідуальні відбитки пальців, молекули кожної речовини мають свій, їм властивий спектр.

Для складних сполук може виявитися, що інформації з ІЧ спектрів недостатньо для надійної ідентифікації. Тоді додатково записують спектри УФ, або спектри комбінаційного розсіювання (КР), а також застосовують інші методи аналізу.

7.3.2. Кількісний аналіз по спектрах поглинання

Основою аналізу є застосування закону Бугера-Ламберта-Бера. За законом, абсорбційність прямо пропорційна концентрації C речовини у пробі, товщині поглинаючого шару ℓ і молярному коефіцієнту поглинання ε :

$$A = \varepsilon C \ell.$$

Для *напівкількісного* визначення концентрації вимірюють товщину поглинаючого шару, визначають значення абсорбційності для аналітичної довжини хвилі та в довіднику знаходять значення молярного коефіцієнту абсорбції. Концентрацію розраховують за формулою $C = A/\varepsilon \cdot \ell$. Якщо коефіцієнт ε невідомий, його можна визначити з вимірювання абсорбційності зразка з відомою концентрацією.

Кількісний аналіз зазвичай виконують за градувальним графіком. Якщо залежність абсорбційності від концентрації визначають експериментально за допомогою зразків порівняння, то похибки визначення значно знижуються. У такому випадку немає необхідності знати абсолютну величину молярного коефіцієнту абсорбції та вимірювати товщину поглинаючого шару.

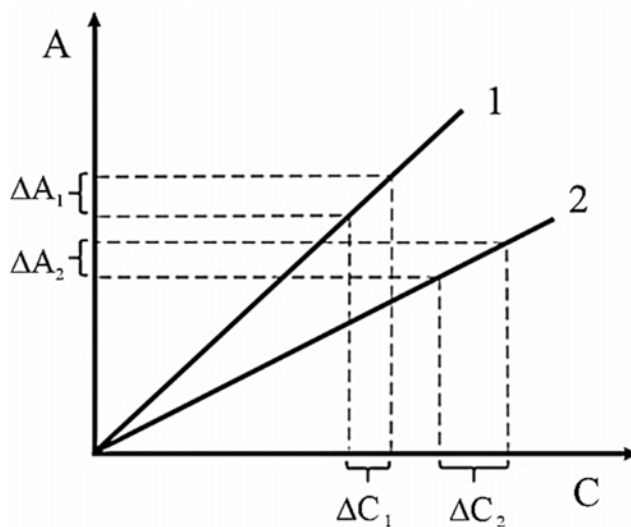


Рис. 7.4. Градувальний графік A-C, побудований для двох смуг поглинання [30]

Зниженню похибок значно сприяє правильний вибір аналітичної довжини хвилі.

1. Аналітична довжина хвилі повинна відповідати максимуму смуги поглинання.

2. Максимум смуги поглинання повинен відповідати можливо більшій величині молярного коефіцієнта абсорбції. Чим вищий коефіцієнт ε , тим більший нахил градієнтного графіку та менша похибка у визначенні концентрації (рис. 7.4). Однаковій похибці у вимірюванні абсорбційності на графіку 1 відповідає менша, як на графіку 2, похибка у визначенні концентрації. Отже, із декількох смуг поглинання речовини слід вибрати найбільш інтенсивну.

При визначенні концентрації речовини з ізольованою смугою поглинання часто виявляється, що ізольована смуга поглинання помітно викривлена. Для врахування факторів викривлення застосовують *метод базової лінії*. У ідеальному випадку, коли смуга не знає ніяких спотворень, її базова лінія співпадає з лінією 100 %-го пропускання (рис. 7.5 а).

У реальних випадках спостерігаються різні викривлення.

1. Із обох боків аналітичної смуги є чіткі максимуми пропускання. Базова лінія проводиться як дотична до цих максимумів (рис. 7.5 б).

2. Чітко видно максимум тільки з одного боку смуги поглинання, з іншого смуга перекривається широкою смугою неперервного поглинання. Базову лінію проводять через єдиний максимум паралельно лінії 100 %-го пропускання (рис. 7.5 в).

3. Декілька смуг розташовані поряд, і їхні краї частково перекриті. Базову лінію проводять як загальну для всіх смуг (рис. 7.5 г).

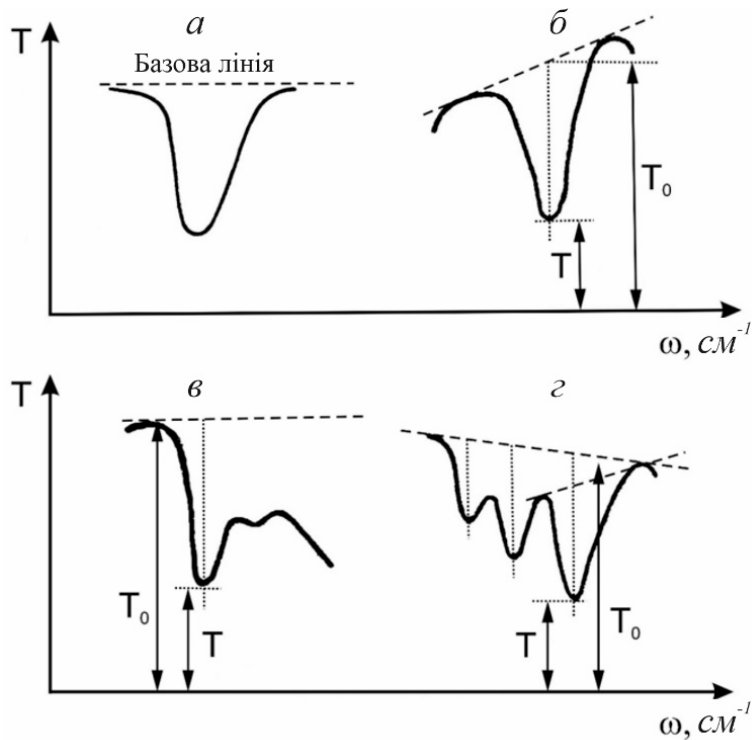


Рис. 7.5. Способи побудови базової лінії [30]

Метод базової лінії найчастіше застосовують при роботі на однопроменевих спектрографах, однак його не можна використовувати при вельми значному перекриванні смуг.

Розділ 8. Дифракція швидких і повільних електронів

8.1. Фізичні основи методу

Дифракція рухливих електронів можлива внаслідок їхніх хвильових властивостей. Електрони, прискорені різницею потенціалів U , мають кінетичну енергію $\frac{mv^2}{2} = eU$ та довжину хвилі $\lambda = \frac{h}{mv}$, де mv – імпульс частинки, h – постійна Планка, e – заряд електрона.

Звідси

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \frac{12.24}{\sqrt{U}} \text{ (в } \text{\AA}).$$

У електронних приладах, які працюють при напрузі 100 кВ, електрони мають довжину хвилі 0.037 Å.

У електронів, які проходять через кристал, дифракція відбувається у випадку, якщо задовільняються три умови Лауе

$$\begin{aligned} a(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2) &= n_1\lambda \\ b(\cos\beta_1 - \cos\beta_2) &= n_2\lambda \\ c(\cos\gamma_1 - \cos\gamma_2) &= n_3\lambda, \end{aligned}$$

в яких a, b, c – параметри кристалічної ґратки, n_1, n_2, n_3 – порядки дифракції, а косинуси кутів визначають напрямки променів, які падають і дифрагують.

Умови дифракції у більш загальному вигляді визначаються наступним законом.

Нехай на паралельні атомні площини, які віддалені на d , падає пучок частинок під кутом θ (рис. 8.1). Два відбитих пучка під таким же кутом матимуть різницю ходу $\Delta = OO' - OB$, а $OB = OO' \cdot \cos 2\theta$ і $OO' - OO' \cos 2\theta = \Delta$ та $OO'(1 - \cos 2\theta) = \Delta$.

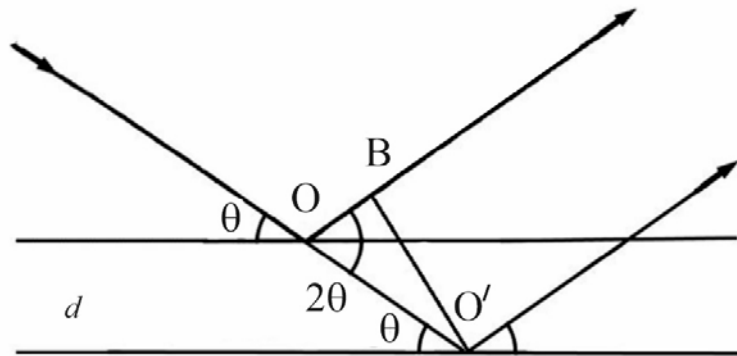


Рис. 8.1. До виводу формули Вульфа-Бреггів

Значення $OO' = \frac{d}{\sin\theta}$ і, оскільки $1 - \cos 2\theta = 2\sin^2 \theta$,

$\frac{d}{\sin\theta} \cdot 2\sin^2\theta = \Delta$, тобто різниця ходу $\Delta = 2d\sin\theta$. Два відбитих промені посилюються, якщо рівняються

$$2d\sin\theta = n\lambda, \tag{8.1}$$

де n – постійна, порядок відбивання. Співвідношення (8.1) є законом Вульфа-Бреггів. Звідси $\frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{n}{d}$, і для першого порядку відбивання $n = 1$ одержимо співвідношення

$$\frac{1}{\lambda} \cdot 2\sin\theta = \frac{1}{d}, \quad (8.2)$$

яке зручне для використання у електронографії. Для цього дифракцію розглянемо за дещо іншою схемою (рис. 8.2), аніж на рис. 8.1.

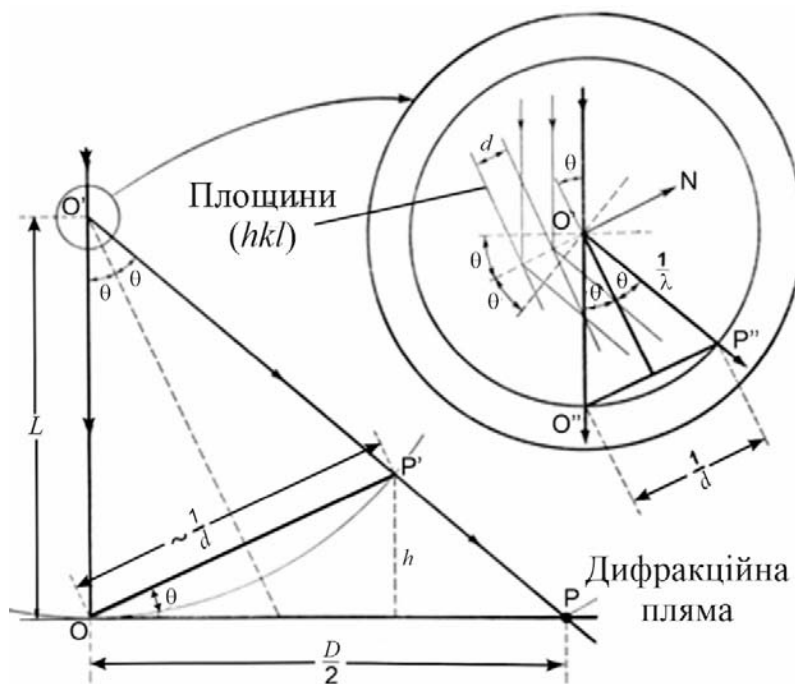


Рис. 8.2. Основна геометрія дифракції [33]

На рис. 8.2 побудована сфера радіусом $1/\lambda$ із центром у точці O' . Вона пересікає прямий пучок у точці O'' , а дифрагований – у точці P'' . Віддаль $O''P''$ визначається із

$$\frac{O''P''/2}{1/\lambda} = \sin\theta, \quad O''P'' = \frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}, \quad O''P'' = \frac{1}{d_{hkl}} = H_{hkl},$$

де H_{hkl} – модуль вектора оберненої ґратки.

Ця схема відома як сфера відбивання або сфера Евальда. Вона зручна для аналізу електронограм від монокристалів. Дифракційна картина реєструється на плоскій плівці або фотопластинці, яка зазвичай розташовується нормально до напрямку падаючого пучка OO' (рис. 8.2, ліва картина). Дифрагований пучок іде вздовж напрямку $O'P'$ і утворює дифракційну пляму на плівці в точці P . Нехай відрізок $O'O$ дорівнює ефективній довжині камери L , відкладемо відрізок OP' , який також дорівнює L . Тоді трикутник $O'OP$ подібний до трикутника $O'O''P''$ (рис. 8.2, справа).

Якщо прирівняти $L = M(1/\lambda)$, де M – коефіцієнт збільшення, то з урахуванням (8.2)

$$OP' = M \frac{1}{d_{hkl}} = M \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot 2\sin\theta = MH_{hkl}.$$

Із геометрії рис. 8.2, $OP = L \cdot \tan 2\theta$ а $OP' = \frac{2M \sin \theta}{\lambda} = 2L \sin \theta$. На електронограмах завдяки малій довжині хвилі (наприклад, $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$) кут θ також вельми малий ($\theta < 3^\circ$), так що точка P' розташована вельми близько до точки P , а віддалі $OP \approx OP' = 2L\theta$.

Ураховуючи малість кутів, $2d \sin \theta = \lambda$ стає $2d_{hkl} \theta = \lambda$ і $2\theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}}$. Підставляючи одержане значення, $OP' = L \cdot \frac{\lambda'}{d_{hkl}} = R_{hkl}$, де R_{hkl} – віддалення дифракційної плями.

Тоді

$R_{hkl} \cdot d_{hkl} = \lambda L = K$, де K – постійна за умов постійних U та L .

Виходячи з цієї простої формули, знаходять d_{hkl} плям, а з них a , b , c і α , β , γ структури, яка вивчається.

Кільцеві електронограми від полікристалів виникають, бо зерна різних орієнтувань мають площини у правильному для дифракції розташуванні, і дифраговані від них промені утворюють поверхню конуса. Наприклад, така поверхня утворилася б при обертанні $O'P'$ (OP) навколо $O'O$ (рис. 8.2, зліва).

8.2. Апаратурні схеми дифракції швидких електронів (High energy electron diffraction, HEED)

Інтенсивність інтерференційних максимумів при дифракції швидких електронів зазвичай настільки висока, що дозволяє спостерігати візуально дифракційну картину на флюоресцентному екрані.

Найчастіше задачами електронографічного аналізу є такі ж, як для рентгеноструктурного: визначення кристалічної структури, текстури та орієнтації, фазовий аналіз.

Об'єктами досліджень звичайно є тонкі плівки (товщиною порядку $0,01 \text{ мкм}$), порошки, а також поверхні масивних зразків. У зв'язку з цим, є два методи роботи: «на проходження» та «на відбивання».

Для виконання зазначених завдань при дослідженні за схемою «на проходження» використовують три схеми фокусування електронів у приладі: з однією лінзою, двома та як у тіньовому електронному мікроскопі (рис. 8.3).

Завдяки дуже сильній взаємодії електронів із речовиною зйомку «на відбивання» провадять пучком електронів, який ковзає уздовж поверхні зразка. Найбільш імовірним у такій схемі є розсіювання електронів на найдрібніших виступах поверхні.

У публікації S. Ino в 1977 р. було показано, що застосування електронної пушки з різким фокусом за умов надвисокого вакууму призводить до одержання нових типів електронограм на відбивання з різкими та яскравими додатковими рефlekсами, які свідчать про поверхневі «надструктури».

Схема такого приладу показана на рис. 8.4. Як електронна пушка 1 в ньому може бути використана пушка просвічуючого електронного мікроскопу. Діафрагма 5 та пляма на екрані (відбивання) мають діаметр $\sim 0.1 \text{ мм}$. Магнітна лінза 6 формує електронний зонд, який опромінює поверхню об'єкта (зразка) 10, дифракція від якого фіксується на екрані 11. Екран зроблений із оптичного скла, має сферичну форму та розміщений так, щоби центр його кривизни співпадав із позицією об'єкта. Якщо спостерігати дифракцію з боку А, буде спостерігатися нормальна (звичайна) електронограма, тоді як спостереження з боку В через дзеркало 12 виявляє новий вигляд електронограми. Електронограми обох типів фотографуються телескопічним об'єктивом із віддалі $0,8\text{--}1 \text{ м}$. Система відкачується іонним насосом і титановим сублімаційним насосом до вакууму не гірше за 10^{-8} Па .

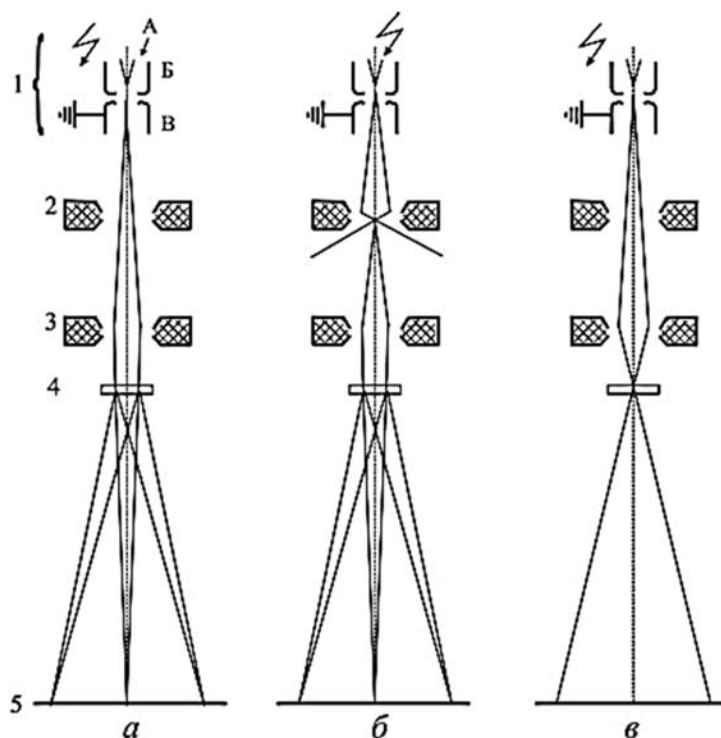


Рис. 8.3. Хід електронного пучка в електронографі: 1 – електронна пушка (А – катод, Б – фокусуючий електрод, В – анод); 2, 3 – магнітні лінзи; 4 – кристалотримач і об'єктив; 5 – дифракційна картина або мікроскопічна картина на флуоресцентному екрані або на фотопластинці; а – схема одержання дифракційної картини при фокусуванні електронів однією лінзою; б – схема одержання дифракційної картини при фокусуванні електронів двома лінзами; в – хід променів при використанні приладу як тіньовий мікроскоп [34]

Всі «надструктурні» відбивання є вельми різкими. За оцінками, даний метод збільшує точність вимірювання «надструктурних» плям на три порядки, оскільки діаметр електронного пучка є на порядок меншим, геометрична роздільність також на порядок збільшується, що робить спостереження вельми точними.

При зміні кута ковзання зонда можна отримати інформацію про структуру зразка з глибиною. Дифракція від зонда (пучка), який падає під невеликим кутом, відображає структуру поверхневого шару, тоді як при збільшенні кута падіння проявляються рефлекси від більш глибоких шарів досліджуваного зразка.

Серед інших переваг методу вказують на незначну залежність зонду від магнітних полів, можливість досліджувати *in situ* (наприклад, можливість нагрівання об'єкта до 1300 °С), а також на можливість вивчати текстуровані, полікристалічні та навіть аморфні зразки.

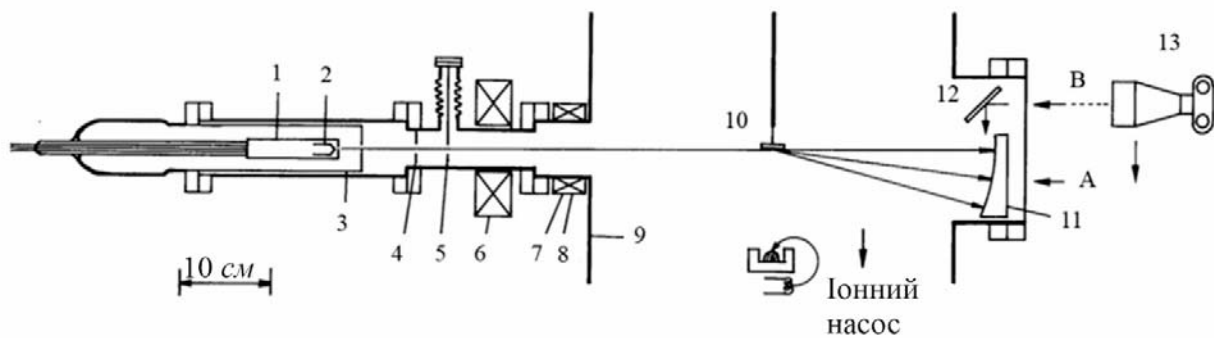


Рис. 8.4. Схема електронографа електронів високої енергії на відбивання по S. Ino. 1 – електронна пушка; 2 – нитка розжарювання; 3 – анод; 4, 5 – діафрагми; 6 – магнітна лінза; 7, 8 – система відхилення; 9 – вакуумна камера; 10 – об'єкт; 11 – сферичний екран; 12 – дзеркало; 13 – фотокамера з телескопічним об'єктивом [35]

Із розвитком приладобудування електронографи не часто випускають як окремі установки. Зазвичай дифракцію електронів можна отримати в електронному мікроскопі. Приклади результатів таких комбінованих досліджень показано на рис. 8.6.

8.3. Дифракція повільних електронів (*Low energy electron diffraction, LEED*)

Дифракція повільних електронів (ДПЕ) ґрунтується на інтерференції електронних хвиль, які розсіяні атомами, що розташовані у приповерхневих зонах кристалічних тіл. Явище було відкрито в 1927 р. Девіссоном і Джермером. Знання властивостей поверхні суттєве для розуміння багатьох властивостей твердого стану та важливих технологічних процесів.

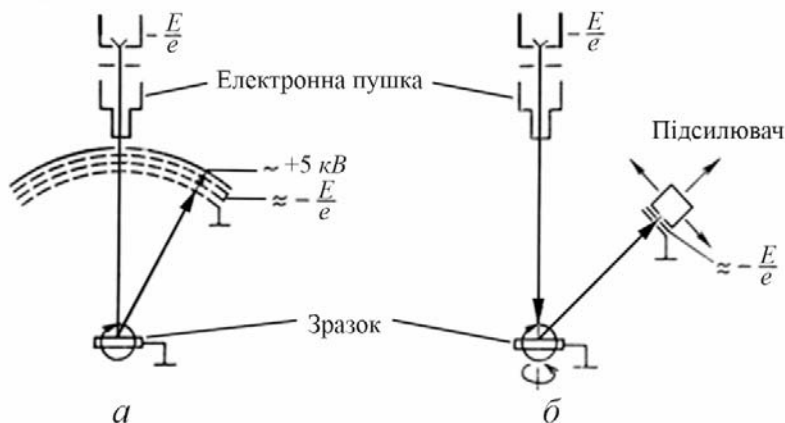


Рис. 8.5. Основні типи приладів для ДПЕ: а – дисплей, б – дифрактометр [36]

Розроблено два основних типи приладів для спостереження ДПЕ: система дисплей і дифрактометр (рис. 8.5). У системі дисплей електрони розсіюються у сегмент великого тілесного кута та спостерігаються на флуоресцентному екрані. Непружно та вторинно розсіяні електрони, які породжені вихідним пучком, вилучаються гальмівним полем між сітками. У дифрактометрі електрони, які розсіяні у невеликий тілесний кут, вимірюються циліндром Фарадея або каналтроном після проходження через запізніле поле. Детектор і кристал повертаються так, щоби були охоплені усі бажані кути падіння та розсіювання. Система

дисплей має перевагу у швидкості, але для кількісних вимірювань інтенсивності краще підходять дифрактометри.

Для збереження чистоти досліджуваної поверхні вакуум повинен бути нижчим за 10^{-9} мм рт.ст., кращі системи працюють при 10^{-11} мм рт.ст. Цим пояснюється дещо запізнений розвиток цього методу, що став можливим тільки з розвитком техніки надвисокого вакууму з початком 60-х років.

Поперечна періодичність більшості поверхонь ідентична об'ємній. Однак є низка виключень як у Au, Pt, Ir та у Si і Ge. Їхні поверхні мають суперструктуру, яка трансформується в нормальну періодичну структуру за високої температури. Ці суперструктури можуть бути подавлені або модифіковані домішками, однак тепер уже твердо вважають, що вони є характеристиками чистої поверхні. Але для пояснення суперструктур на поверхнях Si та Ge запропоновано багато моделей, і вони продовжують бути об'єктом гіпотез.

Структурні дослідження моношарів до недавнього часу виконувалися методом дифракції електронів повільної (низької) енергії (ДПЕ). Однак низка серйозних проблем методу ДПЕ змусила знову повернутися до електроннографії високих енергій відбивання, яка широко застосовується в електронних мікроскопах, проте значно поступається дифракції на проходженні у роздільній здатності та прецизійності.

8.4. Приклади використання дифракції електронів у дослідженнях

Дослідження полікристалічних і монокристалічних тонких плівок (утворення, структура, субструктура, фазовий склад, орієнтація)

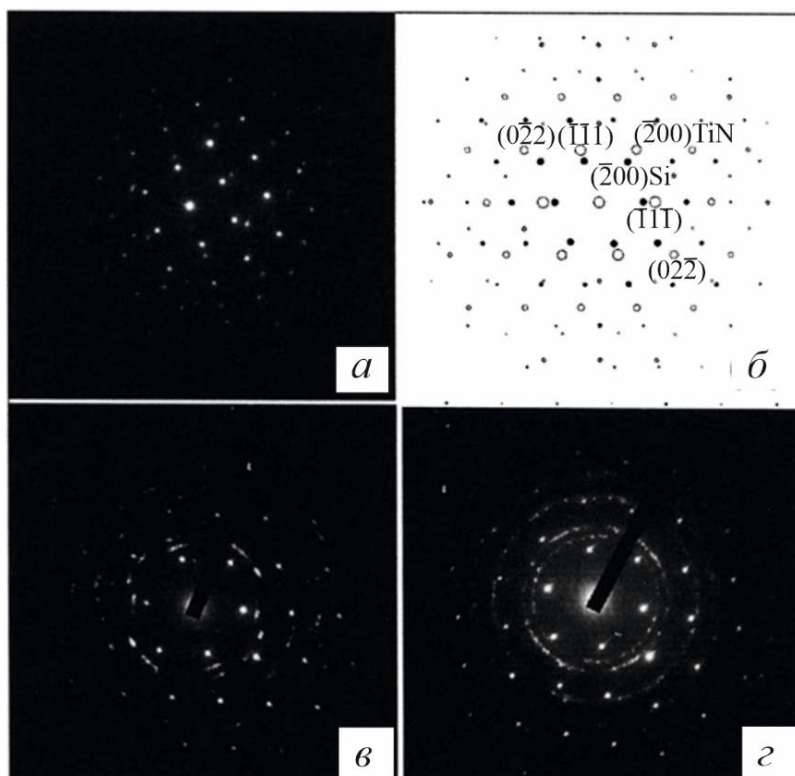


Рис. 8.6. Електроннограми плівок TiN, сконденсованих за температур:
a – монокристалічна плівка TiN (650 °C), *б* – теоретична електроннограма TiN, *в* –
 полікристалічна плівка TiN (450 °C) та *г* – нанокристалічна плівка TiN (25 °C) [37]

8.4.2. Процеси у поверхневих шарах масивних зразків

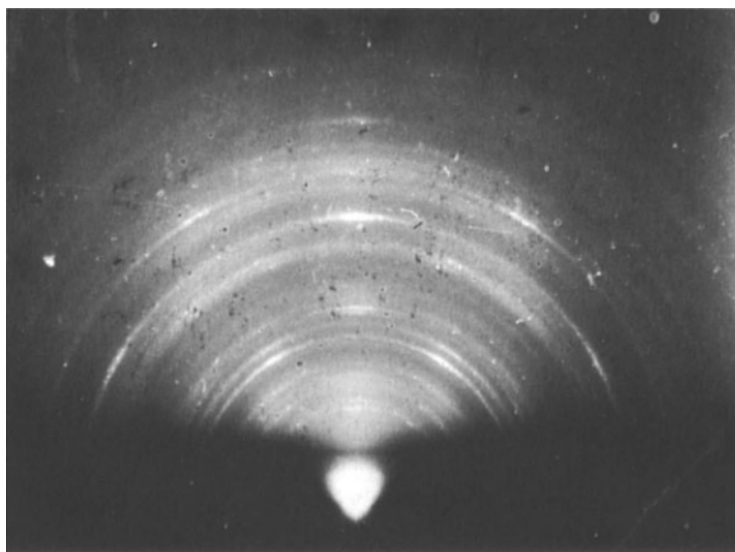


Рис. 8.7. Електронограма на відбивання від поверхні твердого тіла [38]

Точне визначення параметрів тратки (Кікучі–лінії)

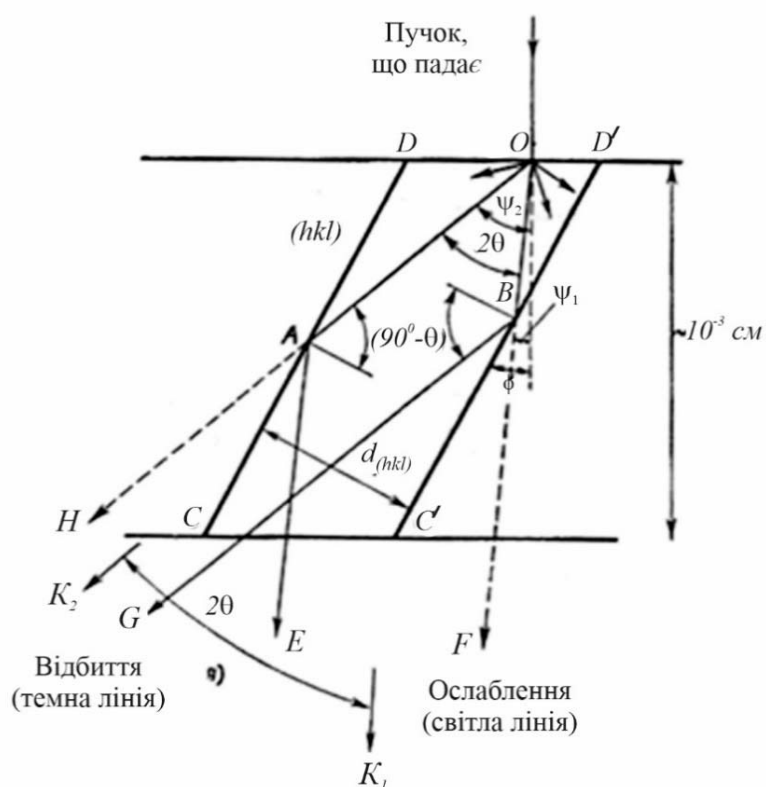


Рис. 8.8. Схема утворення Кікучі-ліній [33]

Дослідження поверхневих субмоношарових плівок і двовимірних фазових переходів методом ДПЕ

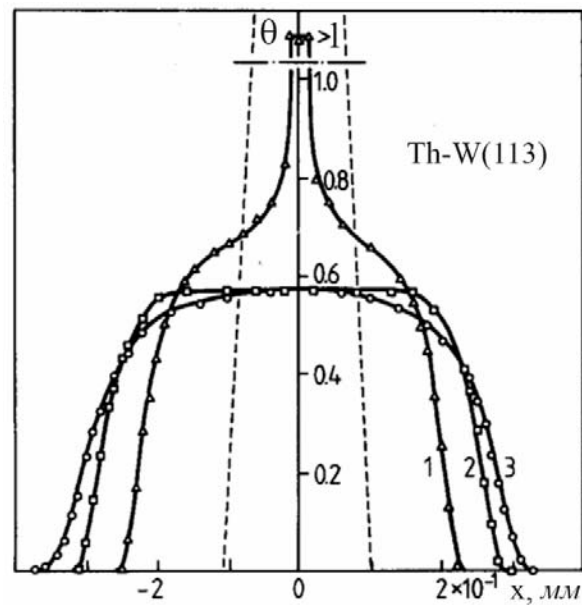


Рис. 8.9. Дифузія торія із тонкого вузького шару на поверхні вольфраму за температури 1630 °С ($\theta_{\text{поч}} \approx 2,5$). Пунктирна лінія – початковий розподіл; 1 – один із проміжних розподілів, $t = 0$; 2 – $t = 15 \text{ хв}$; 3 – $t = 25 \text{ хв}$ [39]

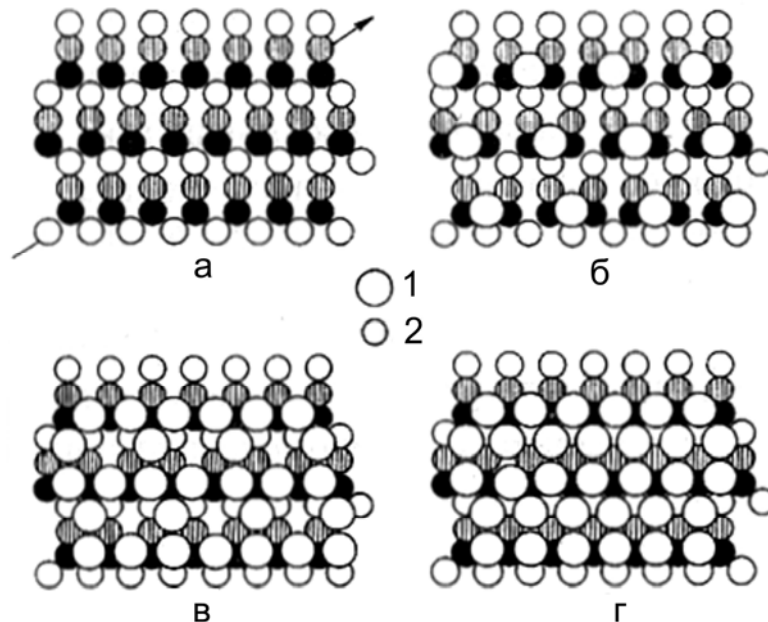


Рис. 10. Гіпотетичні структури плівок торію на грані (113) вольфраму. 1 – атоми торію; 2 – атоми вольфраму. Світлі кола – перший шар; заштриховані – другий шар; чорні – третій шар. Стрілкою вказаний напрямок дифузії; а – структура грані (113) вольфраму; б – $\theta \approx 0,35$; в – $\theta \approx 1$; г – $\theta \approx 1,4$ [39]

Розділ 9. Растровий електронний мікроскоп

9.1. Фізичні основи роботи

При взаємодії з поверхнею зразка електрони можуть в ньому частково поглинатися, відбиватися та розсіюватися назад. Одним із результатів такої взаємодії є утворення потоку низькоенергетичних електронів і рентгенівського випромінювання.

Є дві важливі обставини, пов'язані з формуванням контрасту двома типами низькоенергетичних електронів у растровому мікроскопі. Характер розсіювання електрона на поверхні зразка значною мірою визначається атомним номером матеріалу. Отже, у таких розсіяних електронах можна одержати контраст навіть від полірованих зразків. При цьому контраст буде відображати вже не топографію поверхні, а розподіл елементів по ній. Додаткову інформацію можна отримати при роботі мікроскопу у режимі реєстрації *вторинних* електронів. Оскільки траєкторія вторинних електронів визначається також потенціалом самого зразка, будь-які зміни у розподілі поверхневого потенціалу призведуть до зміни контрасту мікроскопічного зображення, тобто можуть бути проаналізовані.

Інтенсивність вторинно-електронного випромінювання (тобто кількість електронів, яка вибивається з одиничної ділянки поверхні зразка) суттєво перебільшує таку для електронів, які розсіюються назад. Цим пояснюється відносно низька інтенсивність растрового зображення у *розсіяних* електронах.

До того ж, розсіяні назад електрони мають високу енергію та суттєво не відхиляються у електричному полі колектора, а енергія вторинних електронів більше ніж на три порядки нижча (складає декілька десятків електрон-вольт). У зв'язку з цим ділянки поверхні зразка, які знаходяться поза полем прямого зору колектора (між ними та колектором не можна провести пряму лінію), на зображеннях не проявляються, у той час, коли вторинні електрони, які виникли у цих місцях, реєструються полем колектора та дають більш повну інформацію про топографію поверхні.

Оскільки всі компоненти випромінювання, які утворюються у кожній точці зразка при взаємодії електронів із ним, присутні одночасно (зокрема розсіяні та вторинні електрони), одержання растрового зображення потребує їхнього розділення. Найбільш легко виділити з випромінювання, яке поступає на колектор, вторинні електрони: для цього використовують металічну сітку зі закриваючим потенціалом, або слабким магнітним полем. Змінюючи величину різниці потенціалів між зразком і колектором, можна суттєво зменшити також долю розсіяних електронів порівняно зі вторинними.

9.2. Схема роботи мікроскопу

Принципова схема растрового електронного мікроскопу показана на рис. 9.1. У цьому приладі електронні лінзи не задіяні у формуванні мікроскопічного зображення, а тільки у створенні найбільш тонкого пучка електронів (електронного зонду).

Це вельми важливо, бо роздільна здатність мікроскопу такого типу першочергово залежить якраз від цього параметру – діаметру електронного зонда. У сучасних мікроскопах за допомогою електронних лінз формують зонди діаметром від декількох десятків до декількох ангстрем. Цьому також сприяє використання системи з декількох лінз, а також застосування «точкового» (із лінійними розмірами порядку 1000 Å) джерела електронів. Розгортка електронного зонду в растр (сканування ним поверхні зразку) зазвичай відбувається відповідною зміною струму в котушках відхилення. Розсіяні або вторинні електрони (за різних режимів роботи реєструються ті чи інші) потрапляють на колектор, який перетворює їхню інтенсивність у електричний сигнал.

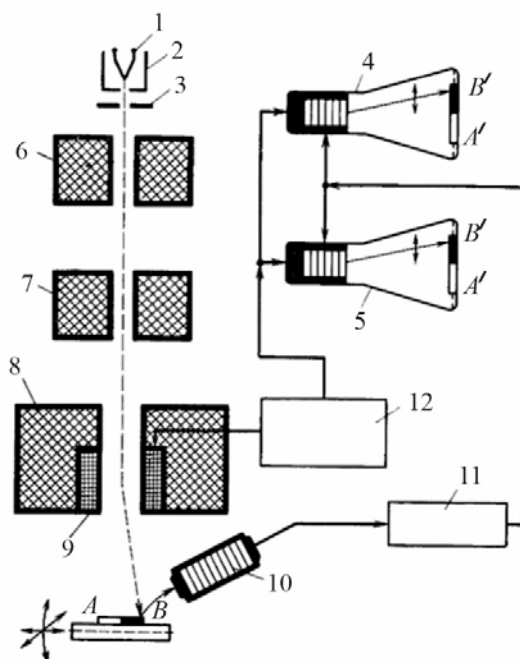


Рис. 9.1. Растровий електронний мікроскоп для дослідження масивних об'єктів (на відбивання): 1 – катод; 2 – управляючий електрод; 3 – анод; 4 – 1-й кінескоп; 5 – 2-й кінескоп; 6 – 1-а конденсорна лінза; 7 – 2-а конденсорна лінза; 8 – зондоформуюча лінза; 9 – відхиляючі котушки; 10 – детектор електронів; 11 – підсилювач; 12 – система синхронного сканування; АВ – об'єкт [40]

Після підсилення сигнал надходить у систему телевізійного відтворення зображення та визначає яскравість електронного променя, який синхронно сканує екран кінескопу.

Контраст зображення утворюється, якщо поверхня зразка (якщо він масивний) по-різному «реагує» на скануючий її електронний зонд, тобто коли характер взаємодії з нею електронів прямо пов'язаний з її топографією. Колектор електронів являє собою звичайний фотоелектронний помножувач, на вході якого розташований сцинтилятор – матеріал, який дає світловий спалах при потраплянні в нього елементарних частинок. Яскравість цього спалаху визначається природою частинки та її енергією. Чим більше число електронів приходить на колектор у даний момент часу, тим більше спалахів відбувається у сцинтиляторі, і тим більший за величиною електричний сигнал буде сформований на виході колектора.

9.3. Приклади застосування растрового електронного мікроскопу

9.3.1. Поверхні зламу полікристалів

Дослідження нерівних поверхонь, особливо поверхонь зламу, стало можливим за рахунок двох характерних особливостей мікроскопу: великої глибини фокусу та відмінної роздільної здатності дрібномаштабних деталей. На рис. 9.2 показана серія мікрофотографій типової поверхні зламу зразка полікристалічної сталі, яка зруйнована внаслідок розтягування при температурі 78 К. Злам майже повністю відбувся за рахунок міжкристалітного розриву, на що вказують фасетчасті ограновані поверхні. На рис. 9.2 а виявляються ділянки з руйнуваннями всередині кристалітів (сколи). У серії мікрофотографій із різними збільшеннями за рахунок

великої глибини фокусу одержано високоякісне зображення – по суті все досліджуване поле добре сфокусовано (рис. 9.2 б, в). Висока роздільна здатність растрового електронного мікроскопу особливо цінна при дослідженні невеликих частинок на межі зерен, які добре видно при великому збільшенні (рис. 9.2 г).

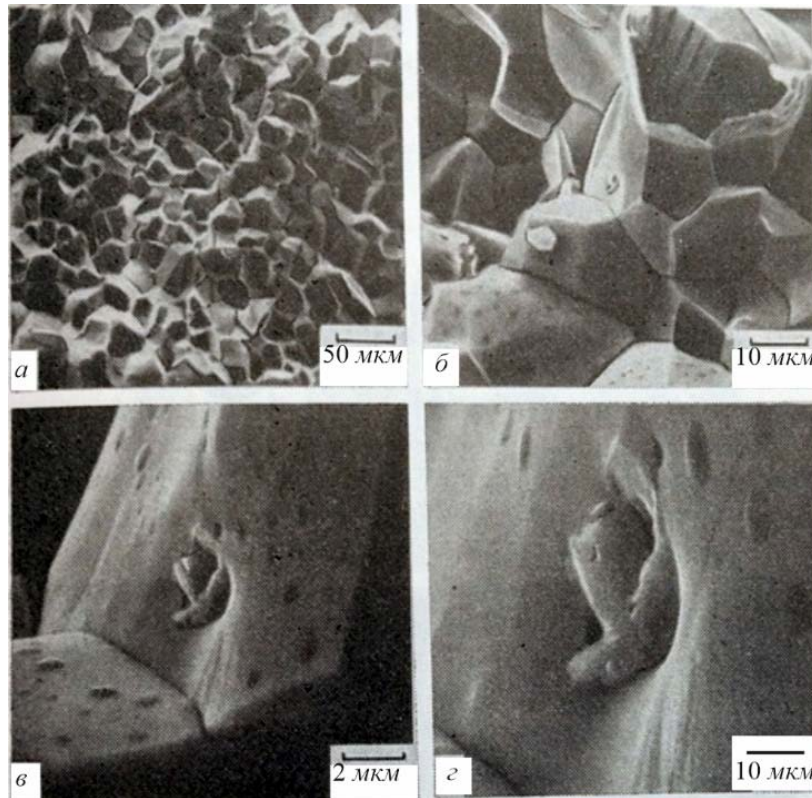


Рис. 9.2. Поверхня зламу з різним збільшенням [41]

9.3.2. Злам композиційного матеріалу

Для покращення механічних властивостей алюмінію, але зі збереженням малої загальної ваги, у квадратну матрицю плазово-розпиленого алюмінію розміщували стержні з боросилікатного карбіду. Основним бажаним результатом було значне збільшення відношення міцності до ваги для матеріалу густиною $\sim 3 \text{ г/см}^3$.

Однією з причин застосування плазового розпилення було намагання забезпечити міцне зчеплення між алюмінієм і стержнями з боросилікатного карбіду без введення будь-якого іншого матеріалу, який би сприяв змочуванню цих стержнів алюмінієм. Густини боросилікатного карбіду та алюмінію майже однакові.

Попередні механічні дослідження цього композиційного матеріалу не були повністю обнадійливими. На рис. 9.3 показаний один із зруйнованих досліджуваних зразків. Чітко видно слабкий зв'язок між стержнями боросилікатного карбіду діаметром 0,1 мм і матрицею Al. Стержні, як і оточуючий їх алюміній, дуже гладкі. Дані на рис. 9.3 вказують, що при плазовому розпиленні алюміній не змочує стержні, внаслідок чого при охолодженні алюміній імовірно дає усадку та легко відстає від поверхні стержня. Внаслідок, у результаті композиційний матеріал складався зі стержнів у циліндричних отворах із дещо більшим діаметром, як у них. Відсутність сильного зв'язку знизила механічну міцність матеріалу.

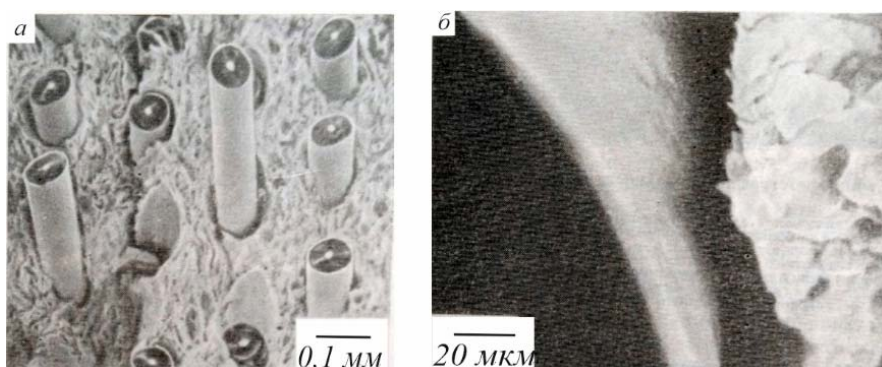


Рис. 9.3. Поверхня зламу композиційного матеріалу з боросилікатного карбіду в матриці з плазово-розпиленого алюмінію: *а* – чітко видно слабкий зв'язок підсилюючих стержнів із плазово-розпиленою матрицею; *б* – при охолодженні матриця відходить від стержня та звільнює простір. Світлий центральний сердечник на рис. *а* – вольфрам, на якому ріс стержень основи [34]

9.3.3. Швидке виявлення різних фаз у зразках

Однією з переваг растрового електронного мікроскопу є здатність виявляти фази в тонких шліфах за рахунок різниці у поглинутому струмі (контраст за рахунок різниці в атомному номері).

Для виявлення кількості та складу фаз у зразку сплаву Рейні (нікель-алюміній) та їхнього розташування зі збільшенням атомного номера використали сигнали поглинутого струму. Коефіцієнт відбивання первинних електронів прямо пропорційний атомному номеру Z , і струм *відбитих* електронів є доповненням до струму *поглинутих* електронів. Таким чином, на зображенні в режимі поглинутого струму ділянки з найнижчими атомними номерами будуть найбільш яскравими, а ділянки з самим високим Z – найбільш темними. На рис. 9.4 показано зображення сплаву в режимі поглинутого струму. Чітко видно чотири сірих відтінка, які вказують на присутність у зразку чотирьох фаз суттєво різного складу. Три з них відповідають трьом різним фазам Al/Ni з різним складом Al-Ni (позначені «1», «3» і «4» на рис. 9.4.) а четверта фаза складається з Al-Fe-Ni (позначена «2»), причому фаза з найвищою концентрацією нікелю, виглядає найяскравішою на зображенні.

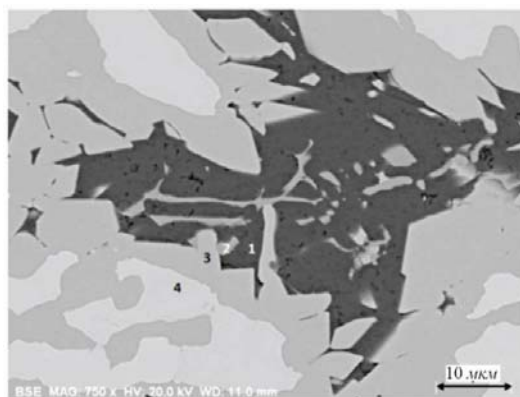


Рис. 9.4. Зображення полірованої плоскої поверхні сплаву Рейні (нікель-алюміній) в режимі поглинутого струму [42]

Розділ 10. Скануюча тунельна мікроскопія

10.1. Фізичні основи методу

Актуальними задачами фізики поверхневих явищ були та є дослідження електронних, атомних і молекулярних процесів на поверхні твердих тіл. На результатах фундаментальних досліджень у цій галузі ґрунтуються успіхи мікро- та (першочергово) наноелектроніки, гетерогенного каталізу, адсорбції, космічної техніки та інш.

Властивості будь-якого об'єкту залежать від його структури. Визначення структури поверхні є найважливішим розділом фізики поверхні. За останні десятиріччя тут одержано вагомі результати методами електронної мікроскопії, дифракції повільних електронів, розсіювання електронних і атомних пучків і електронної спектроскопії. Основні з них розглянуто у попередніх розділах. Щодо структури поверхні торкнемося дифракції повільних електронів (ДПЕ) і автоіонної мікроскопії (АІМ).

Методом ДПЕ вивчено атомну реконструкцію поверхневих шарів і специфіку фазових переходів на чистих поверхнях і покритих адсорбованими плівками. Однак результати дослідів стосуються переважно структури оберненої ґратки та дають узагальнення по відносно великій площі поверхні.

Метод АІМ ґрунтується на іонізації атомів інертного (робочого) газу за рахунок тунелювання їхніх електронів поверхневими атомами досліджуваного зразка голкуватої форми та був запропонований на початку 50-х років. Із розвитком скануючої електронної мікроскопії ці методи стали базовими для розвитку досліджень поверхневих структур із використанням ефекту тунельної іонізації. На ньому ґрунтується метод *скануючої тунельної мікроскопії* (СТМ).

Ключовим принципом методу СТМ є *ефект тунелювання*. Із точки зору хвильової природи, електрони поверхневих атомів не так сильно пов'язані з ядрами, як електрони об'ємних атомів. Зокрема, густина електронів не дорівнює нулеві у просторі за межами поверхні, однак вона експоненціально зменшується з віддаленням електрону від поверхні (рис. 1 а). У випадку вельми близького наближення тонкого металевого вістря до поверхні (зазвичай на декілька Å) їхні електронні хмари починають перекриватися, та виникає тунельний струм, якщо між поверхнею та вістрям прикласти невелику напругу до 10 В (рис. 1 б).

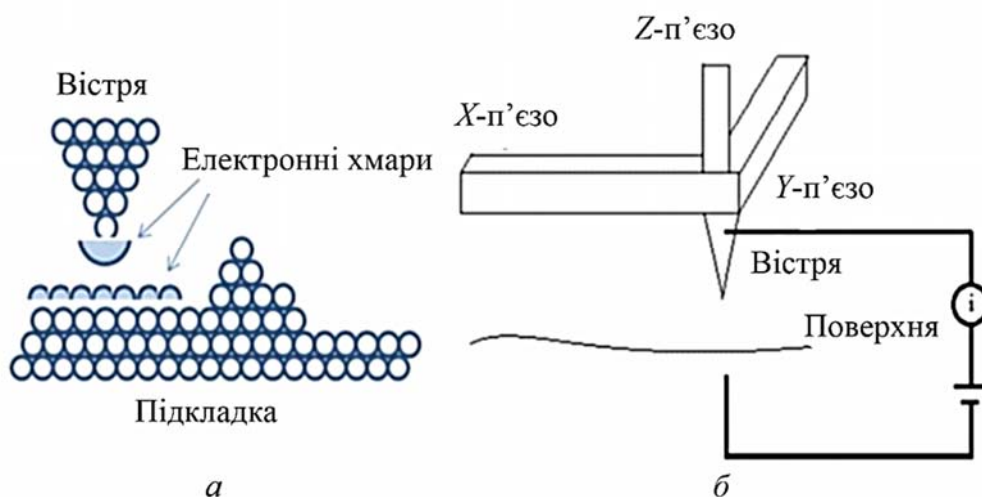


Рис.10.1. Схема взаємодії між вістрям і досліджуваною поверхнею (а) та вимірювання утвореного тунельного струму (б) [43]

Для низьких напруг зміщення V_T , тунельний струм I_T може приблизно визначатися як

$$I_T \approx 18 \frac{V_T}{10^4 \Omega} \frac{k}{d} A_{\text{ефф}} e^{-2kd},$$

де d – віддаль між вістрям і зразком, $A_{\text{ефф}}$ – ефективна площа вістря, а k визначається як $2k = 1.025\Phi^{1/2}$, де Φ є середнім значенням роботи виходу.

Тоді струм збільшується на порядок для кожного Å при наближенні вістря до поверхні. Це робить реалізацію такої схеми особливо чутливим датчиком.

Принцип роботи СТМ полягає в тому, що вістря сполучено з електромеханічним приводом, який сканує його по поверхні досліджуваного зразка вздовж координат X та Y , і при напругах зміщення V_T не більших 0,01 – 10 eV вимірюється тунельний струм $I_T \sim 10^{-9}$ А, який при цьому виникає. Електронні стани (орбіталі) локалізовані на кожній атомній ділянці, і при скануванні поверхні зразка в напрямках X та/чи Y із одночасним вимірюванням вихідного сигналу в напрямку Z одержують картину поверхневої структури на атомному рівні.

10.2. Режим роботи СТМ

У типовій СТМ операції вістря, яке змонтовано на електромеханічному приводі, сканує поверхню в площині $X - Y$, і при певному його положенні та віддаленні вимірюють тунельний струм. Зміщення вістря у напрямках X , Y , Z контролюють п'єзокерамікою, яка розширюється або скорочується залежно від прикладеної напруги.

Зазвичай використовують два режими роботи (рис. 10.2).

Режим постійного струму

У цьому режимі I_T та V_T підтримуються постійними, X та Y змінюються при скануванні вістрям досліджуваної ділянки поверхні, а Z вимірюється.

Режим постійної висоти

У цьому режимі Z та V_T підтримуються постійними, X та Y змінюються для сканування, а I_T вимірюється. Іноді зображення, які тоді отримують, називають *струмовими*. Перевагою режиму є швидке отримання зображення (завдяки вимкненого оберненого зв'язку), що суттєво для дослідження швидкоплинних процесів. Однак цей режим потребує відносно гладких поверхонь зразків.

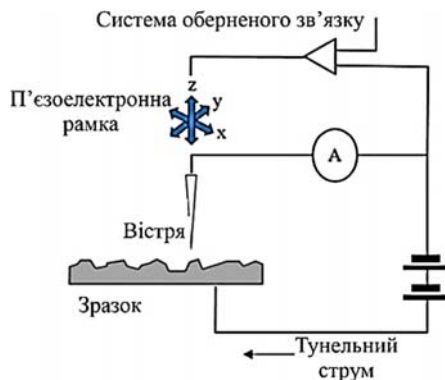


Рис. 10.2. Схема вимірювання в СТМ [44]

Введення (позиціювання) вістря є складним і досягається двома прийомами. Спочатку відносно грубий привід застосовують для введення вістря на міліметрову віддаль від зразка, а надалі прецизійний привід наближає його до нанометрів. Непростими є також способи створення атомно-гладких поверхонь вістря.

Авторами винаходу є німецький фізик Герд Бінніг та швейцарський фізик Генріх Рорер (обидва – фірма IBM, Цюрих). Перші зображення за допомогою СТМ були отримані авторами у 1981 р., а в 1986 р. їм була присуджена Нобелівська премія.

Перші інструменти були об'ємними та використовували існуючі амортизаційні системи. Однак із подальшим розвитком техніки виявилось, що проблеми вібрацій можуть стати менш впливовими. Для цього складові СТМ слід виготовляти найбільш мініатюрними. Тоді СТМ можна приєднати до таких серійних установок як скануючий електронний мікроскоп, електронографи дифракції електронів малої енергії чи оже-спектрометри.

10.3. Застосування СТМ

СТМ є потужним методом детектування поверхні переважно провідникових і напівпровідникових матеріалів. Він може забезпечити інформацію про структуру та електричні властивості поверхні з атомною роздільною здатністю, що відносять до потужного прориву в розвитку нанонауки.

У цьому розумінні, дані, набуті за допомогою СТМ, можуть відображати локальні властивості навіть окремої молекули або атому. Завдяки такій інформації можна глибше порозуміти взаємозв'язок структури з властивостями в наноматеріалах.

Яскравим прикладом є СТМ – зображення графену на поверхні (0001) рубідію (рис. 10.3). Переконаливо видно надструктуру з періодичністю ~ 30 Å, яка є результатом суміші (взаємодії) 12 комірок графену з 11 комітками підкладки Ru (0001). Така так звана «муарова» структура спостерігається також в інших системах, якщо адсорбовані шари мають сильні хімічні зв'язки в межах шару та слабку взаємодію з поверхнею підкладки. У даному випадку, періодична надструктура свідчить, що утворений графен добре кристалізований і може бути високої якості.

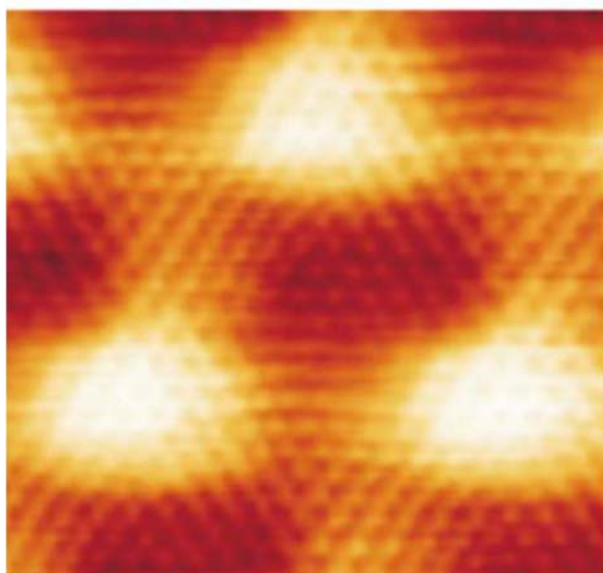


Рис. 10.3. СТМ – зображення. Площа сканування $40 \text{ Å} \times 40 \text{ Å}$ [43]

Рекомендована література

1. Compact Introduction to Electron Microscopy. Techniques, State, Applications, Perspectives. – Springer, 2023, 65 pp.
2. Physical Principles of Electron Microscopy. An Introduction to TEM, SEM, and AEM \ Ray F. Egerton \ Springer Science+Business Media, Inc., 2005, 211 pp.
3. Polymer Microscopy: Characterization and Evaluation of Materials \ Linda C. Sawyer, David T. Grubb, Gregory F. Meyers \ Springer-Verlag New York, 2008, 565 pp.
4. Composites of platinum-iridium alloy nanoparticles and graphene oxide for the dimethyl amine borane (DMAB) dehydrogenation at ambient conditions: An experimental and density functional theory study \ Betül Sen, Ayşenur Aygun, Aysun Şavk, Mehmet Harbi Çalimli, Mehmet Ferdi Fellah, Fatih Sen \ Scientific RepoRtS, 2019, Vol 9, article number:15543.
5. A comparative study of graphite growth in cast iron and in analogous systems \ D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente, R. Suarez \ Int. J Metalcasting, 2018, Vol 12, issue 4, pp. 722-752.
6. Sample preparation handbook for transmission electron microscopy \ Jeanne Ayache, Luc Beaunier, Jacqueline Boumendil, Gabrielle Ehret, Danièle Laub \ Springer-Verlag New York, 1st ed. 2010, 274 pp.
7. Electron microscopy of thermally etched surfaces of NaCl \ Lelia S. de Wainer, Marfa Jimenez de Abeledo \ Br. J. Appl. Phys., 1965, Vol. 16
8. Growth defects in PVD hard coatings \ P. Panjan, M. Cekada, M. Panjan, D. Kek-Merl \ Vacuum, 2010, Vol. 84, p. 209–214.
9. Modern techniques of surface science \ D. P. Woodruff, T. A. Delchar \ Cambridge University Press, 2nd ed. 1994, 604 pp.
10. Field Ion and Field Desorption Microscopy: Surface Chemistry Applications \ Y. Suchorski \ Encyclopedia of Interfacial Chemistry Surface Science and Electrochemistry, 2018, p. 162-179.
11. Atom-probe field ion microscopy \ Tien T. Tsong \ Cambridge University Press, 1990, 395 pp.
12. X-Ray Imaging Physics for Nuclear Medicine Technologists. Part 1: Basic Principles of X-Ray Production \ J. Anthony Seibert \ Journal of Nuclear Medicine Technology, 2004, Vol. 32 (3) p. 139-147.
13. $K\alpha/K\beta$ X-ray intensity ratios for elements in the range $16 \leq Z \leq 92$ excited by 5.9, 59.5 and 123.6 keV photons \ B. Ertuğral, G. Apaydın, U. Çevik, M. Ertuğrul, A.İ. Kobyay \ Radiation Physics and Chemistry, 2007, Vol. 76(1), p.15-22
14. Physical Methods for Materials Characterisation – 3rd Edition \ Peter E. J. Flewitt; Robert K. Wild \ CRC Press, 2017, 750 pp.
15. Conversion Process of Amorphous Si-Al-C-O Fiber into Nearly Stoichiometric SiC Polycrystalline Fiber \ R. Usukawa, H. Oda, T. Ishikawa \ Journal of the Korean Ceramic Society, 2016, Vol. 53 (6), p. 610-614.
16. Analytical Electron Microscopy: X-Ray Microanalysis Using the Scanning Transmission Electron Microscope \ D. R. Clarke \ Materials Science and Technology, 1979, p. 315-334.
17. Electron Microprobe Analysis \ S. J. B. Reed \ Cambridge University Press, 1975, 400 pp.
18. Electron probe microanalysis \ S. Birks \ Interscience publishers, 1963, 272 pp.
19. Electron Probe Microanalysis \ R. Castaing \ Advances in Electronics and Electron Physics, Vol. 13, 1960, p. 317-386.
20. Electron probe microanalysis \ A. J. Tousimis, L. Marton \ Academic Press Inc., U.S., 1969, 449 pp.
21. Formation Mechanism of Al₂O₃-Containing Inclusions in Al-Deoxidized Spring Steel \ Sha Lyu, Xiaodong Ma, Zongze Huang, Zan Yao, Hae-Geon Lee, Zhouhua Jiang, Geoff Wang, Jin Zou, Baojun Zhao \ Metallurgical and Materials Transactions B, 2019, Vol. 50(5), p. 2205-2220.
22. Electron probe microanalysis: A review of recent developments and applications in materials science and engineering \ X. Llovet, A. Moy, P. T. Pinard, J. H. Fournelle \ Progress in Materials Science, 2021, Vol. 116, 100673

23. The brittle fracture of polycrystalline zinc \ G.M Hughes, G.E Smith, P.E.J Flewitt and A.G Crocker \ Proc. R. Soc. A, 2007, Vol. 463, p. 2129-2151.
24. X-Ray Divergent-Beam (Kossel) Technique: A Review \ V. V. Lider \ Crystallography Reports, 2011, Vol. 56 (2), p. 169–189.
25. A program for refinement of lattice parameters and strain determination using Kossel diffraction patterns \ A. Morawiec \ J. Appl. Cryst., 2016, Vol. 49, p. 322–329.
26. Mass Spectrometry \ D. Zagorevskii \ Comprehensive Coordination Chemistry II, 2003, Vol. 2, p. 367-380.
27. Technika wysokiej próżni \ J. Groszkowski \ Wydawnictwa naukowo-techniczne, Warszawa, 1972, 622 pp.
28. Newly developed compact magnetic sector mass spectrometer \ Dong Meng, Cheng Yongjun, Sun Wenjun, Guo Meiru, Chen Lian, Zhang Huzhong, Li Gang and Pei Xiaoqiang \ Meas. Sci. Technol., 2017, Vol. 28, 125901.
29. The Development of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) for Imaging \ N. Winograd \ The Encyclopedia of Mass Spectrometry Vol. 9: Historical Perspectives, Part A: The Development of Mass Spectrometry, 2016, p. 103-112.
30. Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals Techniques and Analytical Problem-Solving \ Albert Lee Smith \ Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, 1979, 333 pp.
31. Small Infrared Spectrometer Analyzer for Chemical Process Streams \ L. W. Herscher, N. Wright \ Journal of the Optical Society of America Vol. 43(11), p. 980-983
32. Techniques for Chemistry: Applied Infrared Spectroscopy \ David N. Kendall \ Reinhold, New York, 1966, 576 pp.
33. Interpretation of Electron Diffraction Patterns \ Kenneth William Andrews, David John Dyson, Samuel Robert Keown \ Springer US, 1967, 188 pp.
34. Методичні вказівки до виконання спецпрактикуму з мікроскопії, спектроскопії та термічного аналізу твердих тіл: 1. Растрова електронна мікроскопія. 2. Рентгеноспектральний мікроаналіз. 3. Електроннографія. 4. Методи термічного аналізу. / Зиман З.З., Ткаченко М.В., Глушко В.І., Подус Л.П. Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2008. – 64 с.
35. Some New Techniques in Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) Application to Surface Structure Studies \ S. Ino \ Jpn. J. Appl. Phys. 1977, Vol. 16, p. 891-908
36. Surface crystallography : an introduction to low energy electron diffraction \ L. J. Clarke \ John Wiley & Sons, 1985, 352 pp.
37. Effect of microstructure on diffusion of copper in TiN films \ A. Gupta, H. Wang, A. Kvit, G. Duscher, J. Narayan \ Journal of Applied Physics, 2003, Vol.93, 5210.
38. Electron-Diffraction Analysis of Clay Mineral Structures \ B. B. Zvyagin \ Springer London, Limited, 1967, 381 pp.
39. Surface diffusion of adsorbates \ A.G. Naumovets, Yu.S. Vedula \ Surface Science Reports, 1985, Vol. 4 (7–8), p. 365-434.
40. Historical Evolution Toward Achieving Ultrahigh Vacuum in JEOL Electron Microscopes \ N. oshimura \ Springer, 2014, 131 pp.
41. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis \ J. Goldstein, D. Newbury, J. Michael, P. Echlin, D. Joy, C Fiori, E. Lifshin \ Springer Science, 1, 1981, 319 pp.
42. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis \ J. Goldstein, D. Newbury, J. Michael, N. Ritchie, J. Scott, D. Joy \ Springer, 4th ed, 2017, 554 pp.
43. Physical Methods in Chemistry and Nano Science \ Pavan M. V. Raja & Andrew R. Barron \ Libretexts, 2023, 693 pp.
44. Characterisation Methods in Solid State and Materials Science \ K. Morrison \ IOP Publishing Ltd, 2019, 340 pp.

Електронне навчальне видання комбінованого використання
Можна використовувати в локальному та мережному режимі

Зиман Золтан Золтанович
Гончаренко Антон Володимирович
Ткаченко Микола Васильович

МІКРОСКОПІЯ ТА СПЕКТРОСКОПІЯ ТВЕРДИХ ТІЛ

Конспект лекцій
для самостійної роботи студентів старших курсів фізичного факультету
за напрямом підготовки Е5 «Фізика та астрономія» освітньо-професійної
програми «Фізика»

В авторській редакції

Підписано до розміщення 25.06.2026. Гарнітура Times New Roman.
Ум. друк. арк. 3,03. Обсяг 3,05 МБ Мб. Зам. № 397/26.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009
Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна