

# Методы анализа вещества 1

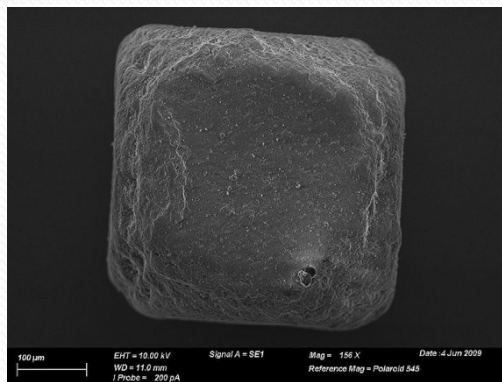
Электронная микроскопия, РФА, РСМА

# Что такое кристаллы?

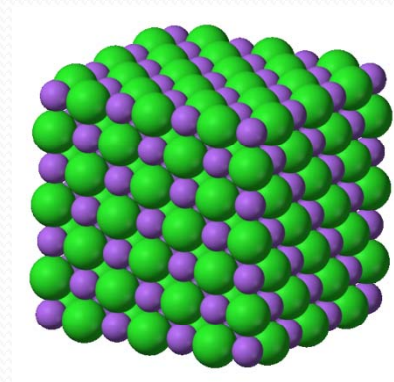
Вещество



Микроструктура

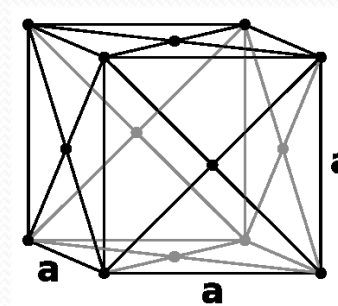
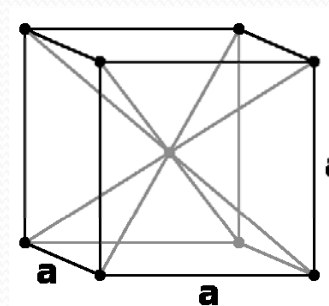
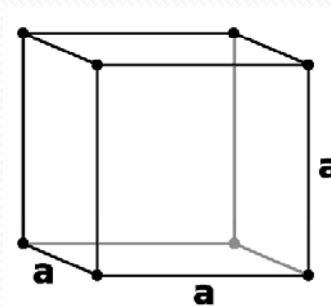


Кристаллическая  
решётка



**НО!!!**

Все кристаллические  
структуры описываются  
14 решётками Браве



# Индексы Миллера ( $hkl$ )

Обратная решетка

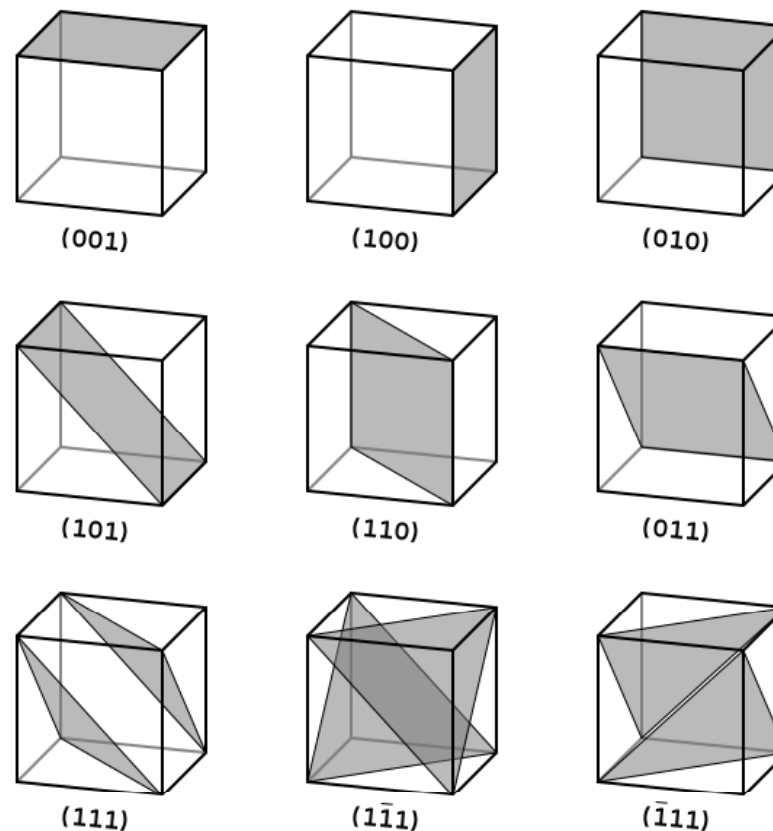
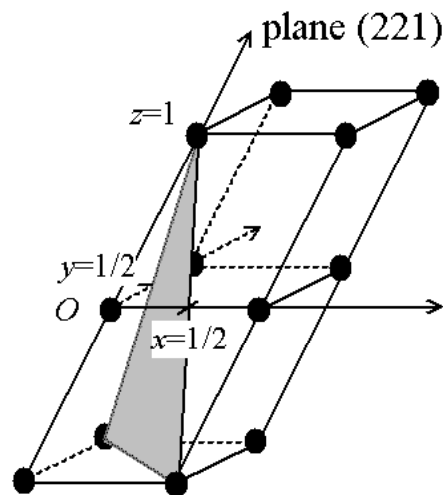
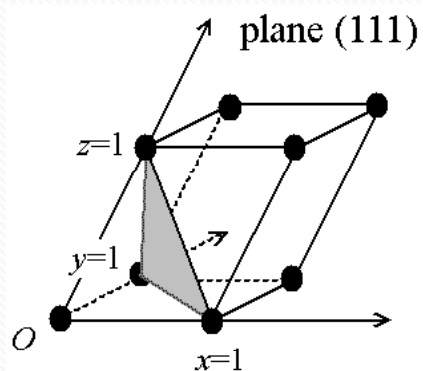
$$\mathbf{H}_{h,k,l} = h \cdot \mathbf{b}_1 + k \cdot \mathbf{b}_2 + l \cdot \mathbf{b}_3$$

$hkl$  – индексы Миллера

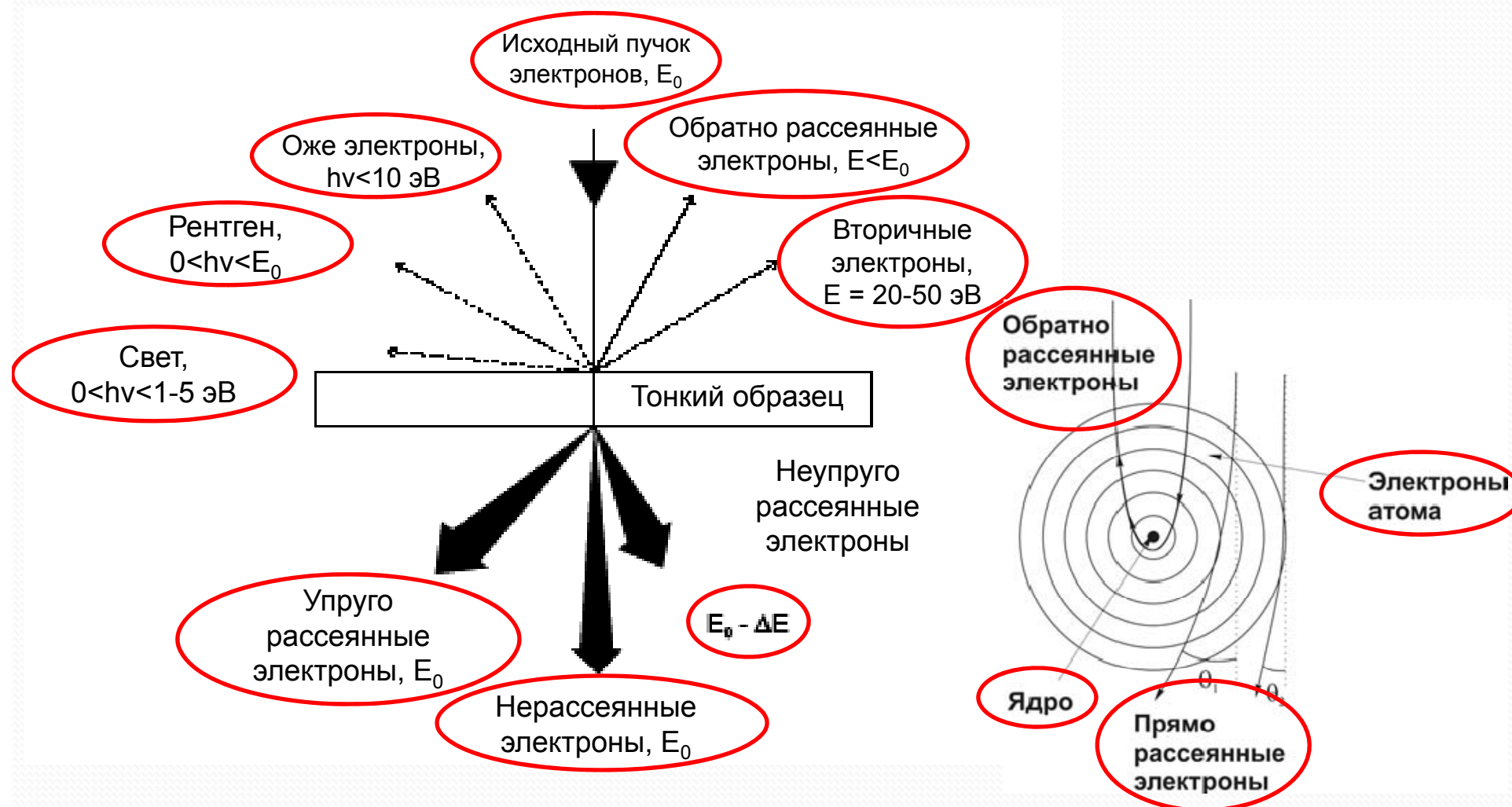
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi [\vec{a}_2 \vec{a}_3]}{\vec{a}_1 [\vec{a}_2 \vec{a}_3]}$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi [\vec{a}_3 \vec{a}_1]}{\vec{a}_2 [\vec{a}_3 \vec{a}_1]}$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi [\vec{a}_1 \vec{a}_2]}{\vec{a}_3 [\vec{a}_1 \vec{a}_2]}$$



# Как электроны взаимодействуют с образцом?

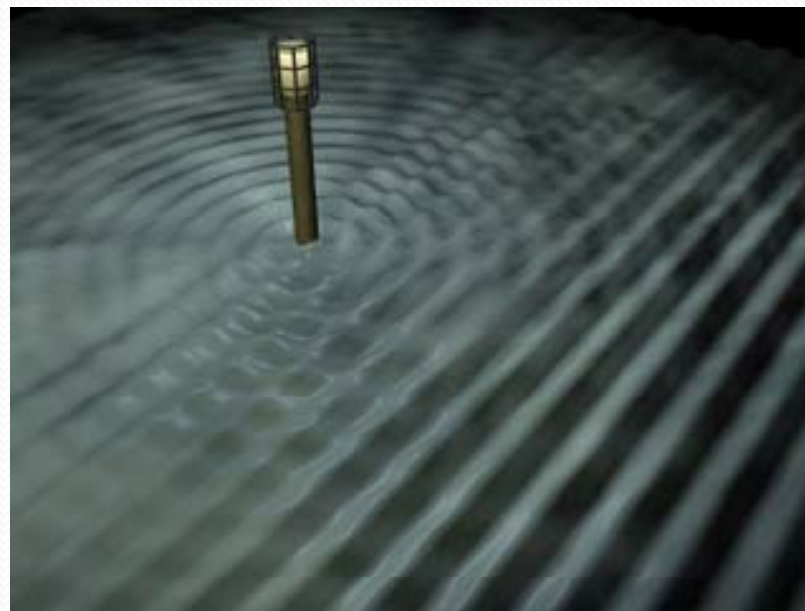


## Разрешающая способность

$$R = 0.61 \lambda / N_A$$



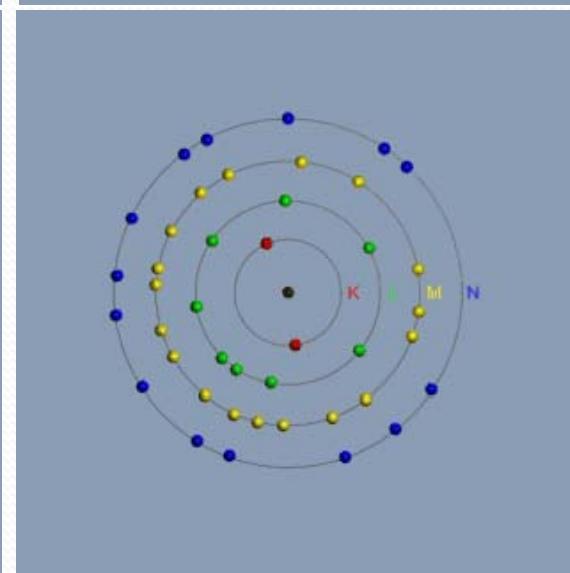
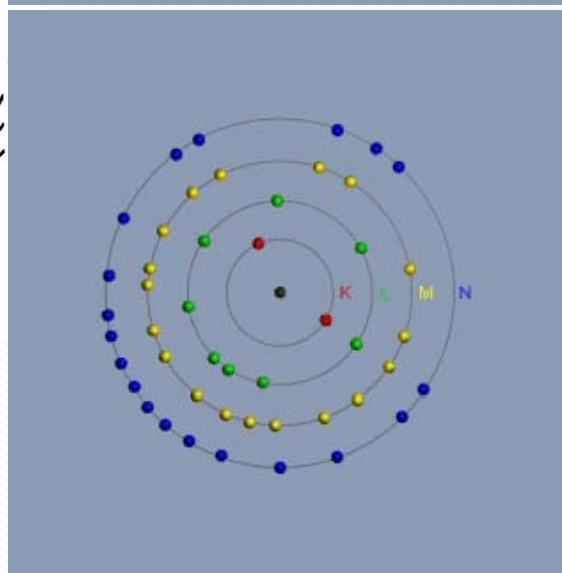
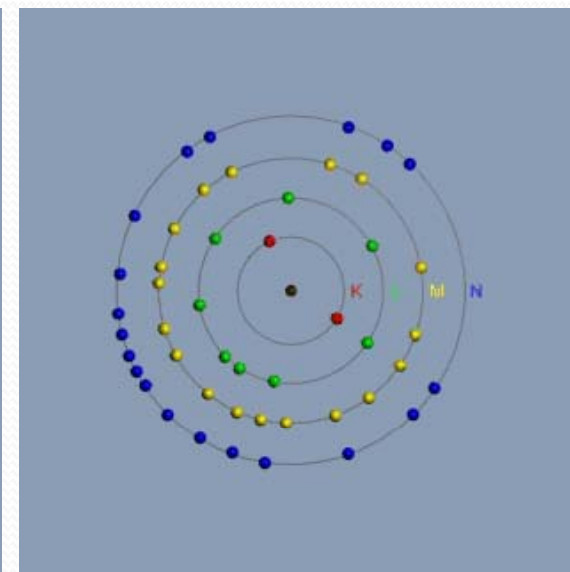
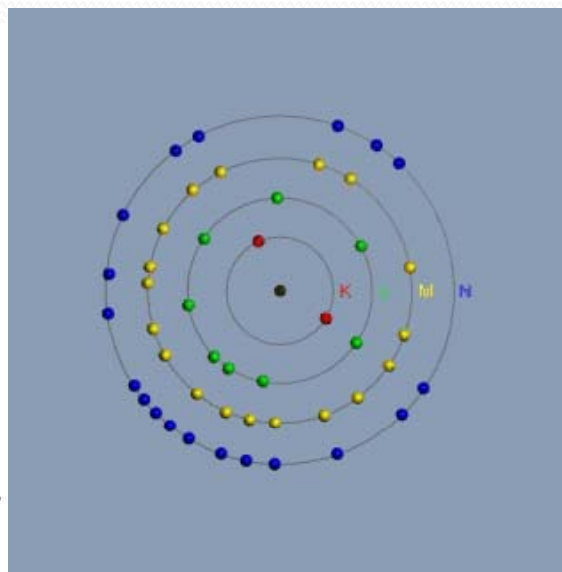
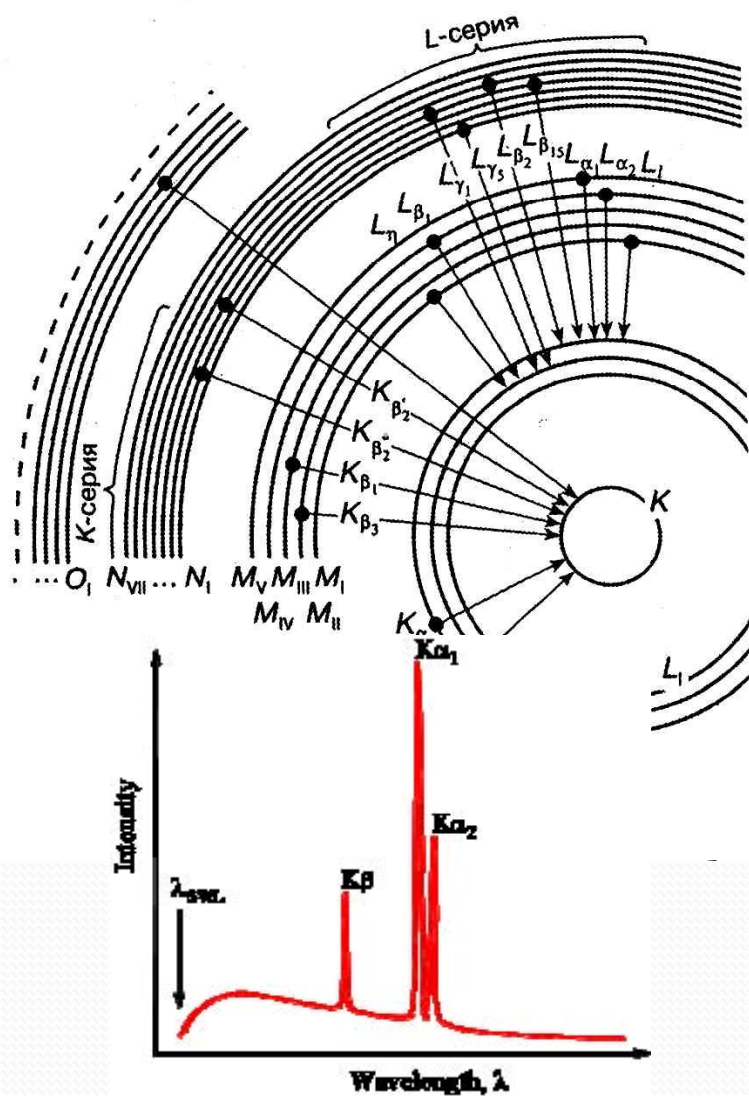
видимый свет (желтый)  
**500 нм**



электроны (20 кэВ)  
**0,0086 нм**



# «Серии» рентгеновских лучей

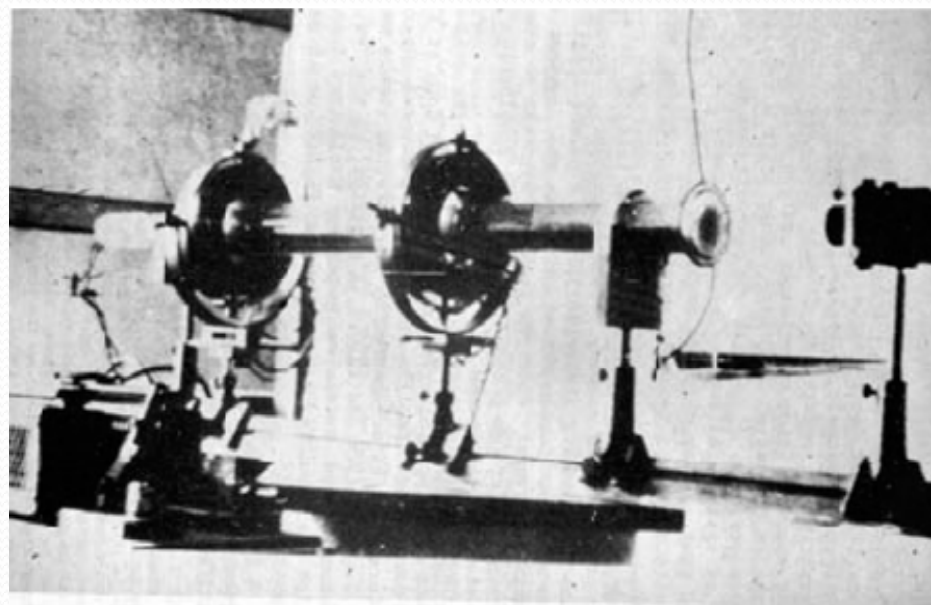


# Электронная микроскопия. Немного истории

Профессор **Эрнст Руска**

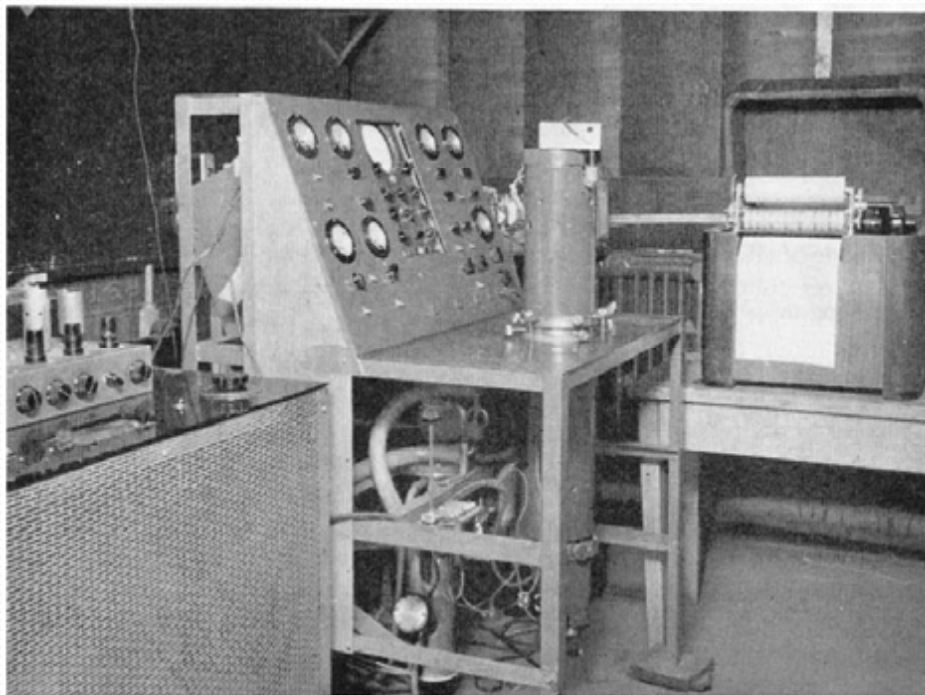


Первые опыты



**Горизонтальный двухлинзовый электронный микроскоп, построенный Руска и Кноллем в 1932 г. в Берлине. А в 1933 г. была добавлена третья линза и получены изображения металлической фольги и ткани с разрешением, превышающим возможности светового микроскопа.**

## Что общего у телевизора и электронного микроскопа?



Микроскоп, построенный Зворыкиным в 1942 году, имел электростатические линзы и электронику на вакуумных лампах, достигнутое разрешение 50 нм.

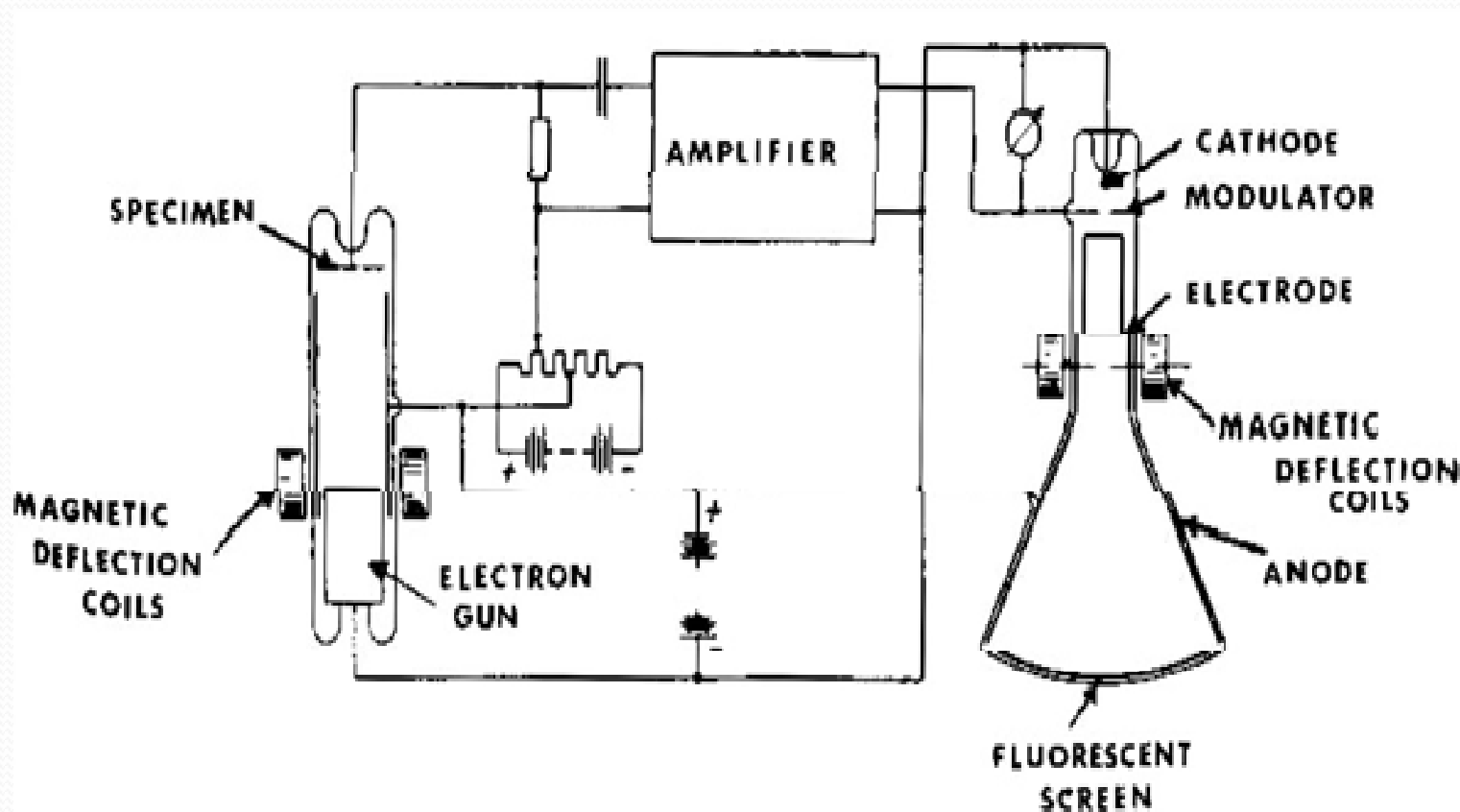


В. К. Зворыкин демонстрирует изобретенную им передающую телевизионную трубку — иконоскоп.

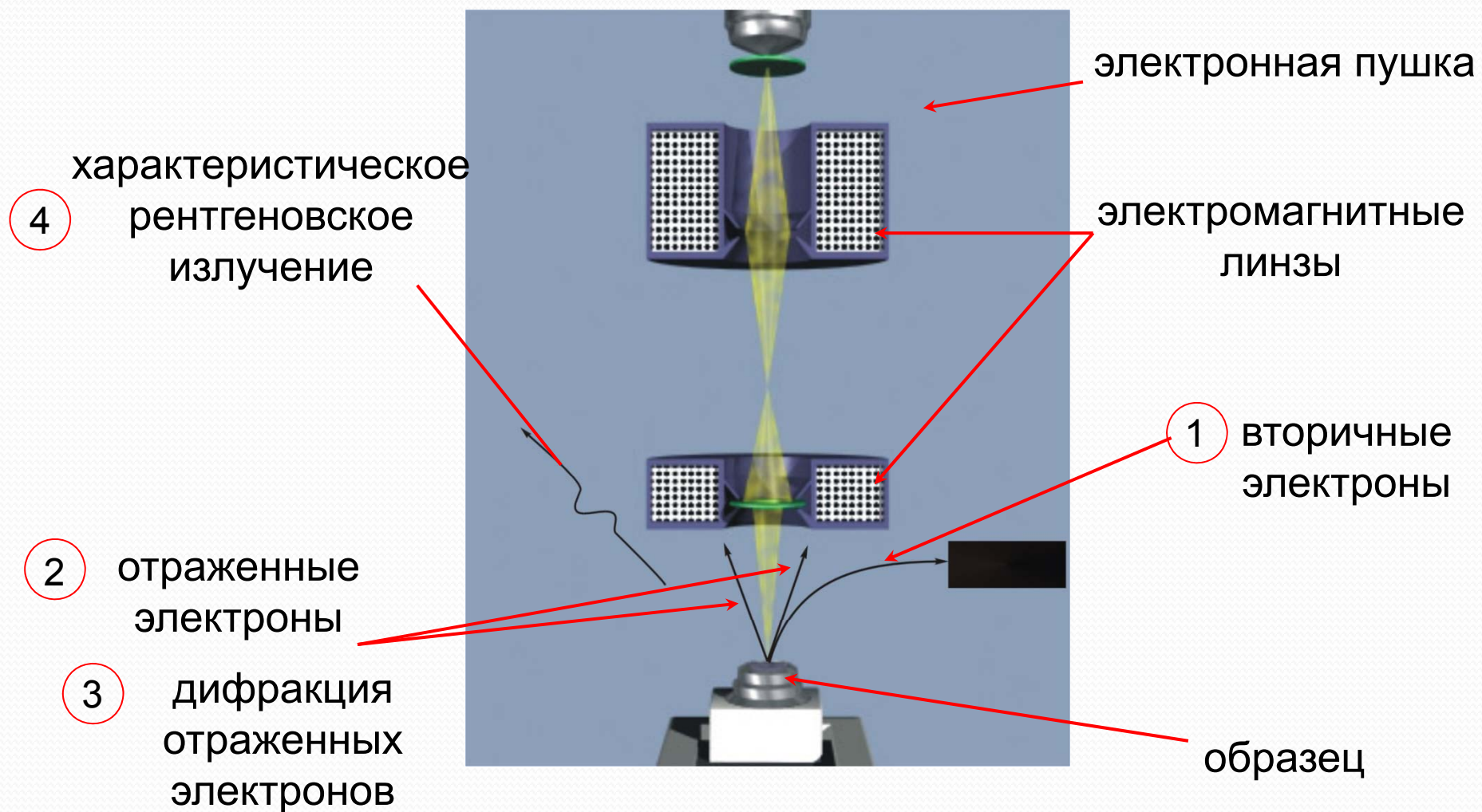


# Коммерциализация

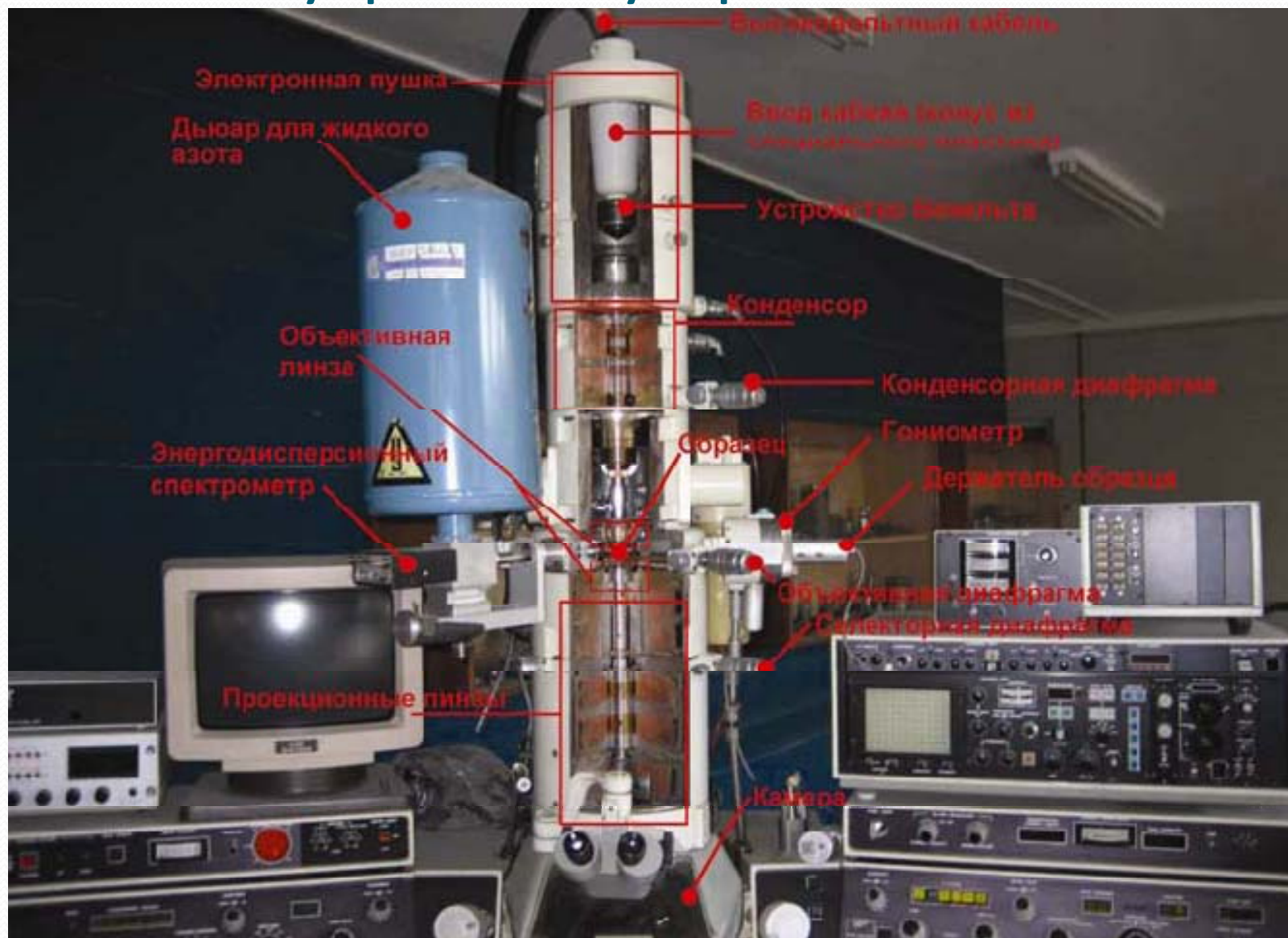
Первый коммерческий ПЭМ компании Сименс имел три охлаждаемые водой магнитные линзы, питаемые от батарей. Ускоряющее напряжение составляло 80 кВ, разрешение оценивалось в 10 нм.



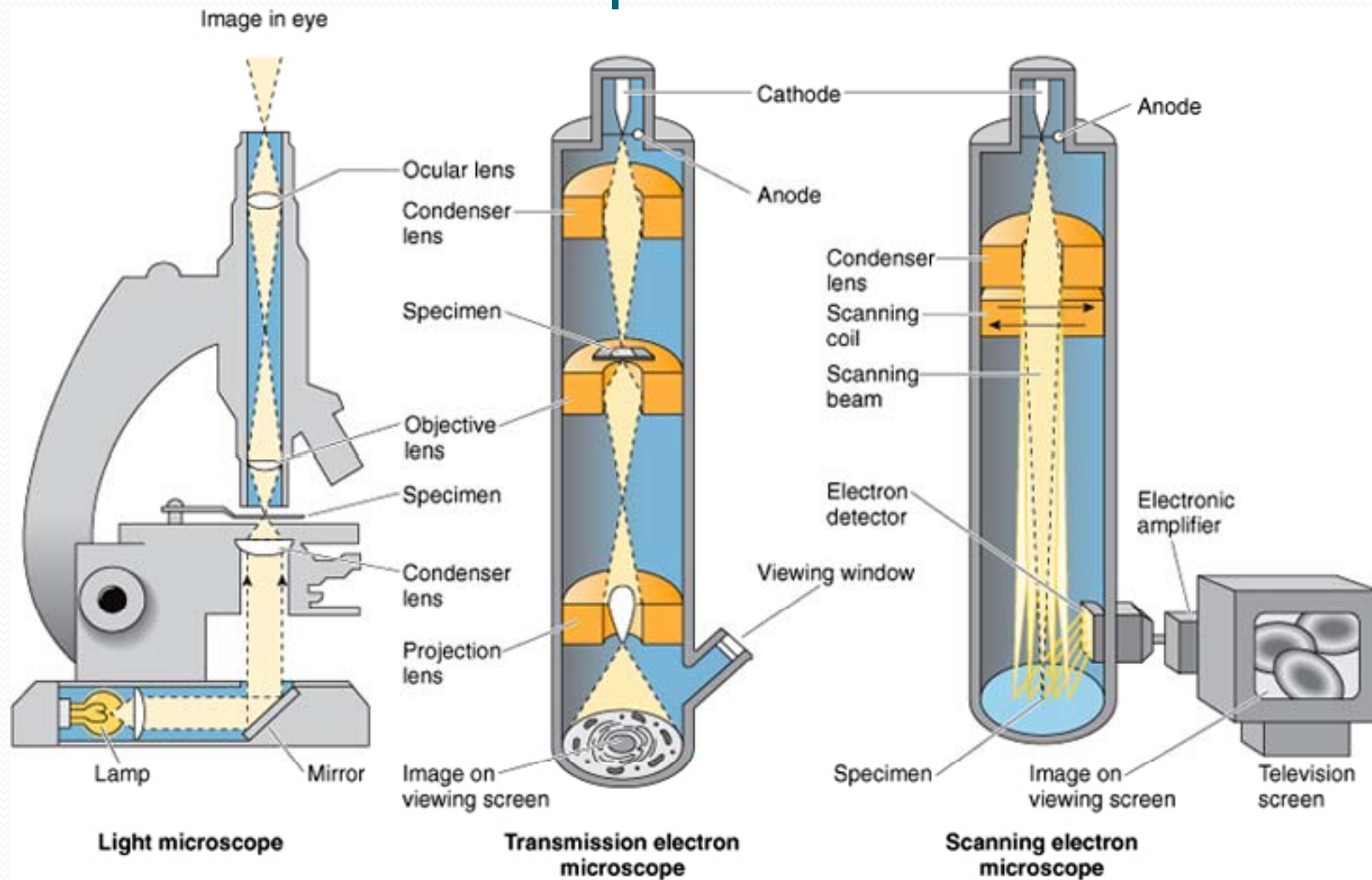
# Принципиальная схема ЭМ



# Внутреннее устройство ЭМ

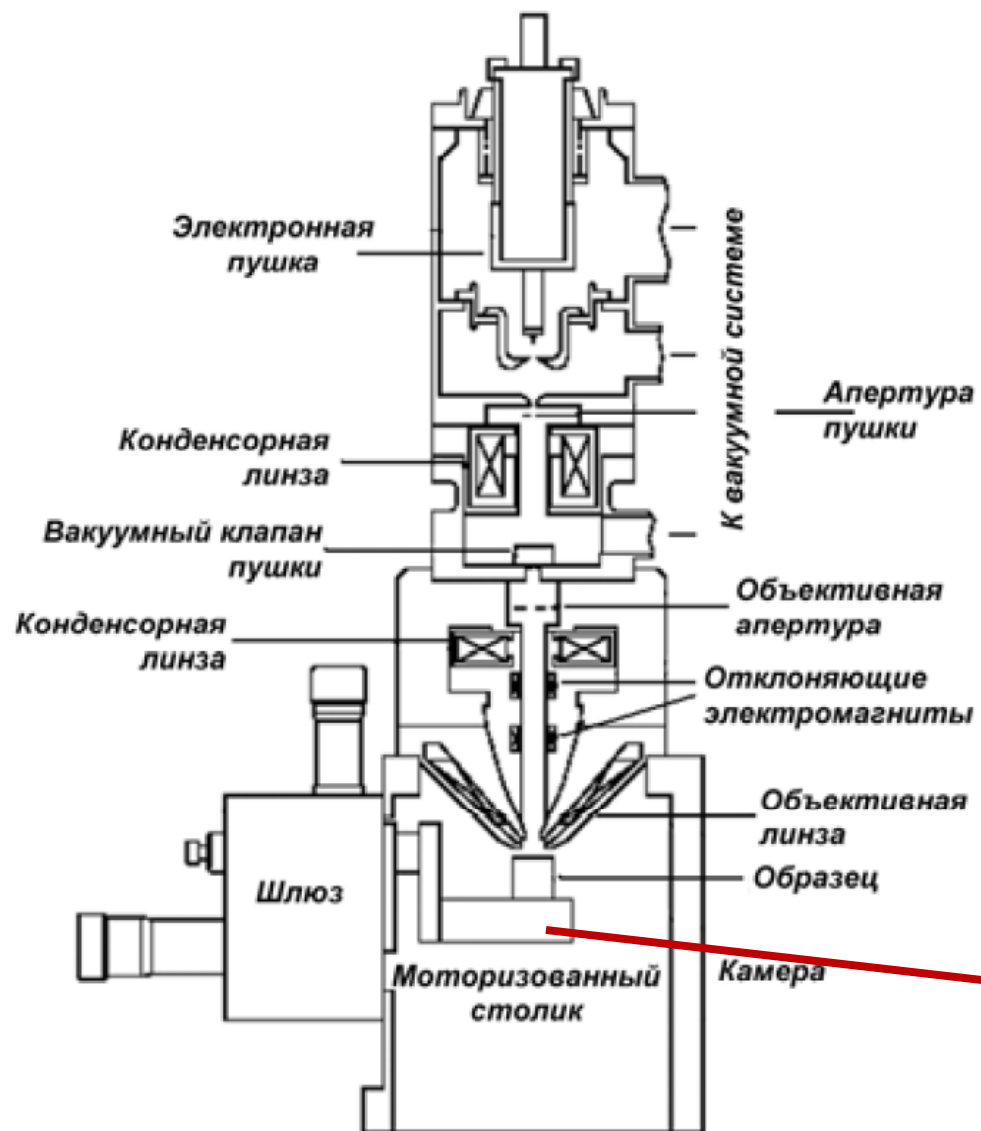


# Сравнение электронных и световых микроскопов



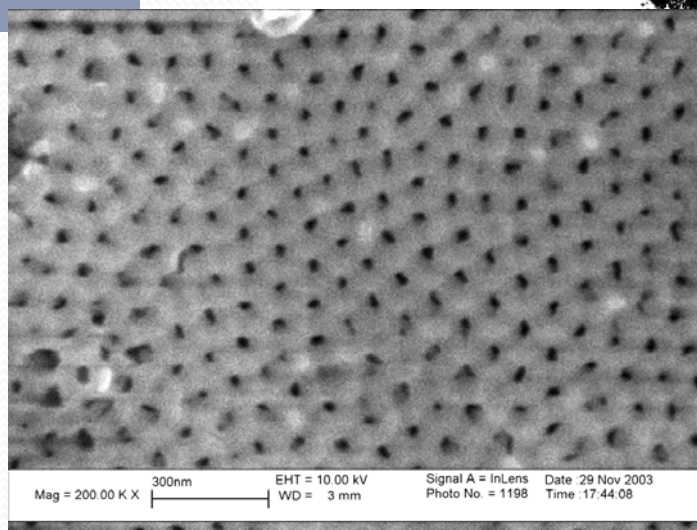
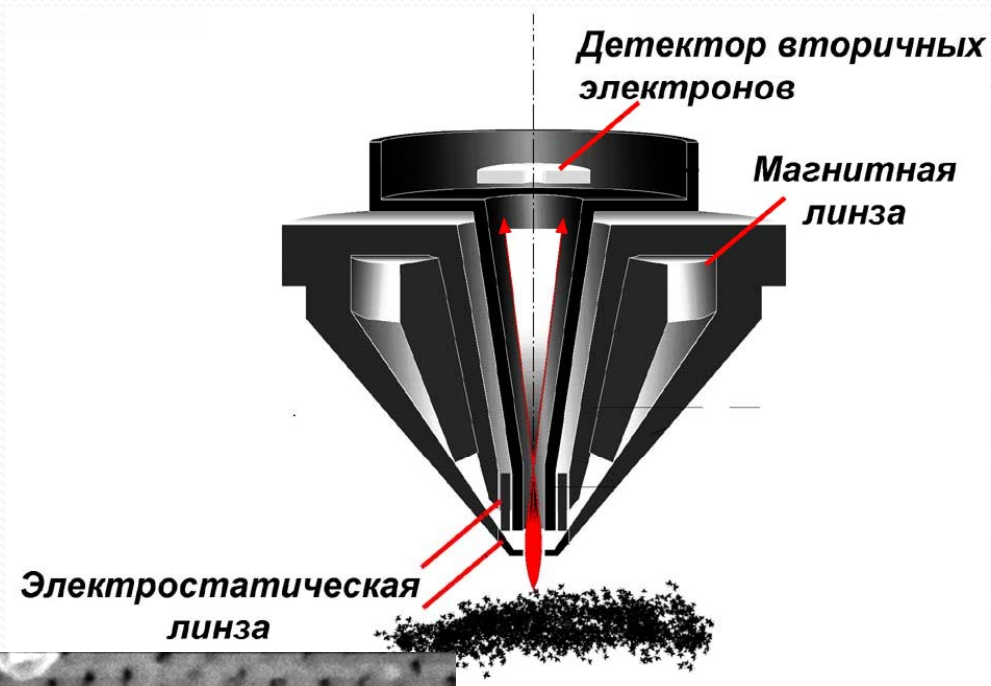
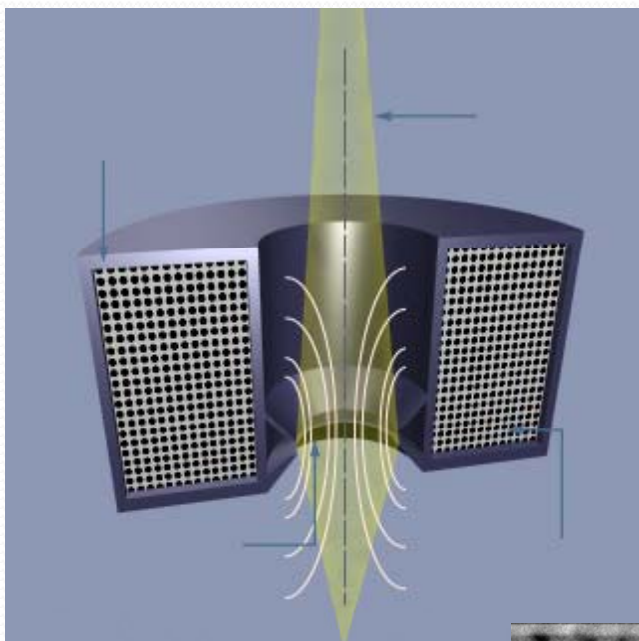


# Принципиальная схема Leo Supra





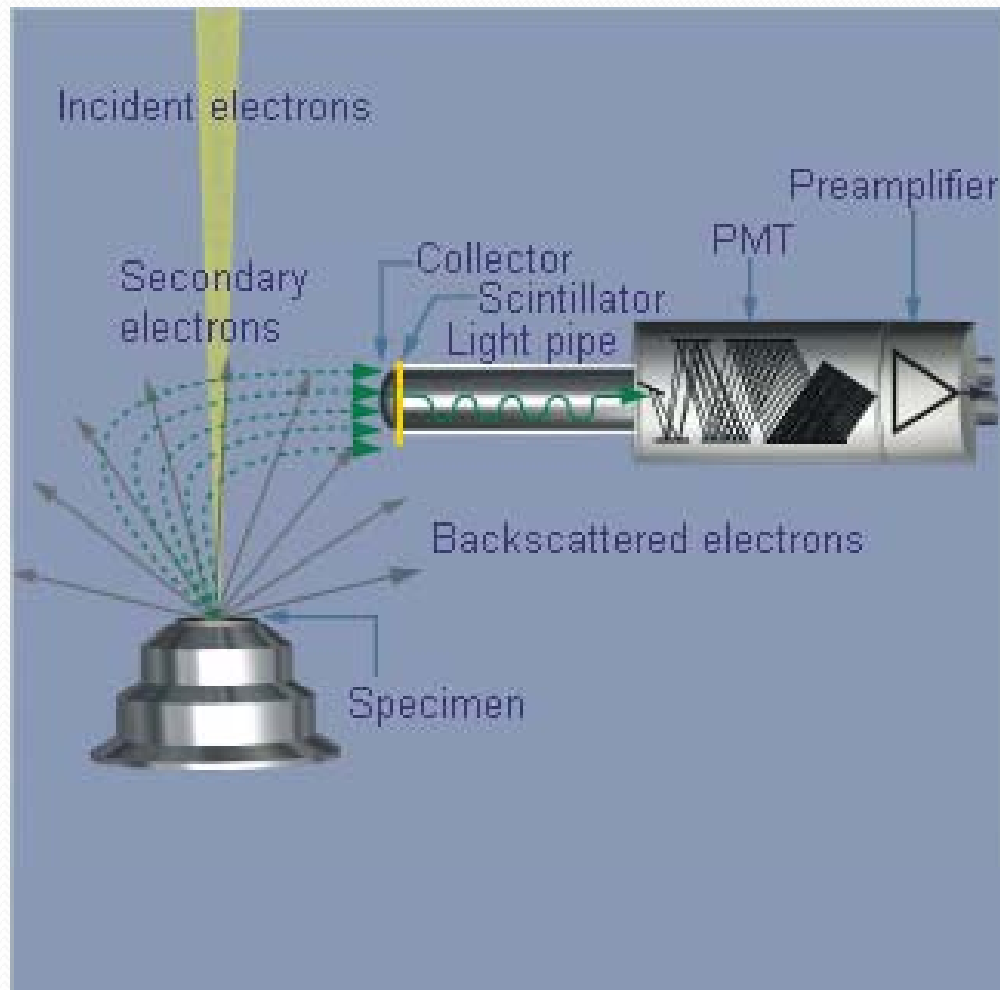
## Режимы работы ЭМ: InLens



Mag = 200.00 K X | 300nm | EHT = 10.00 kV | Signal A = InLens | Date: 29 Nov 2003  
WD = 3 mm | Photo No. = 1198 | Time: 17:44:08

## Режимы работы ЭМ: SE2

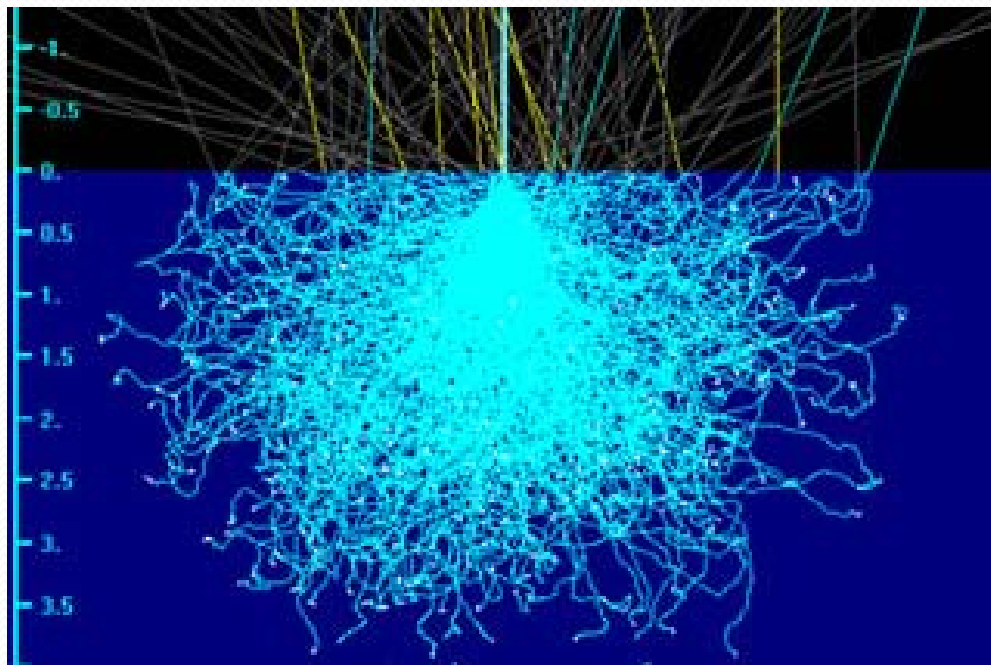
$$E < 50 \text{ эВ}$$



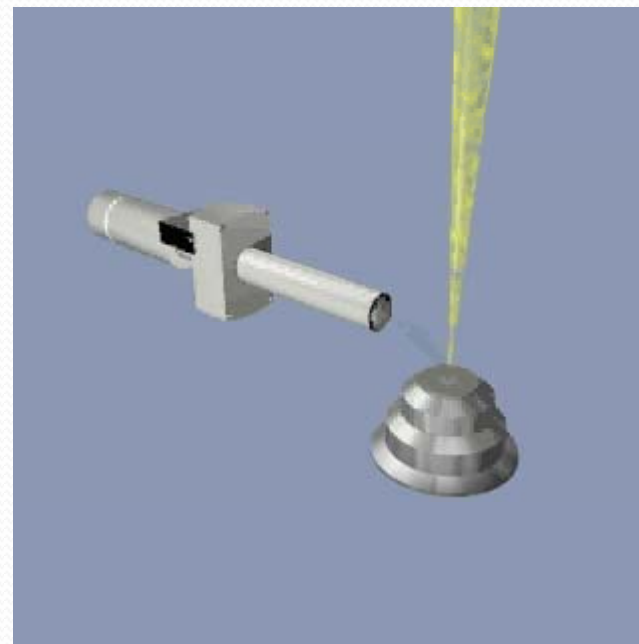
Интенсивность:

- 1  $I \sim \sec \theta$
- 2 химический состав
- 3 ориентация кристаллических частиц

# Взаимодействие электронов с веществом

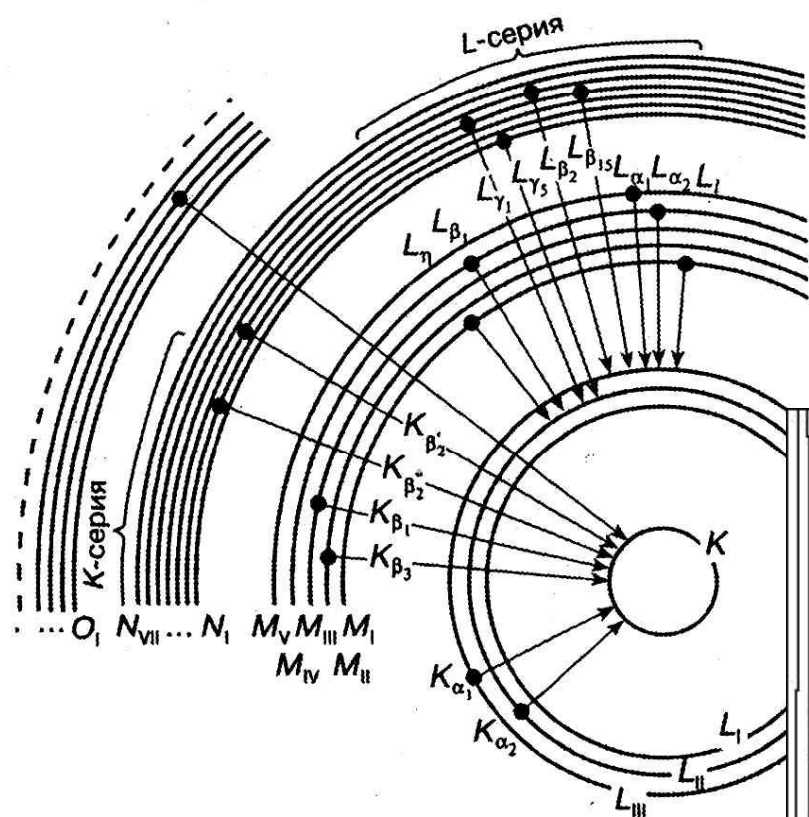


Монте-Карло моделирование  
распространения электронов  
в образце



Глубина выхода  
вторичных электронов

# Режимы работы ЭМ: рентгеноспектральный микроанализ

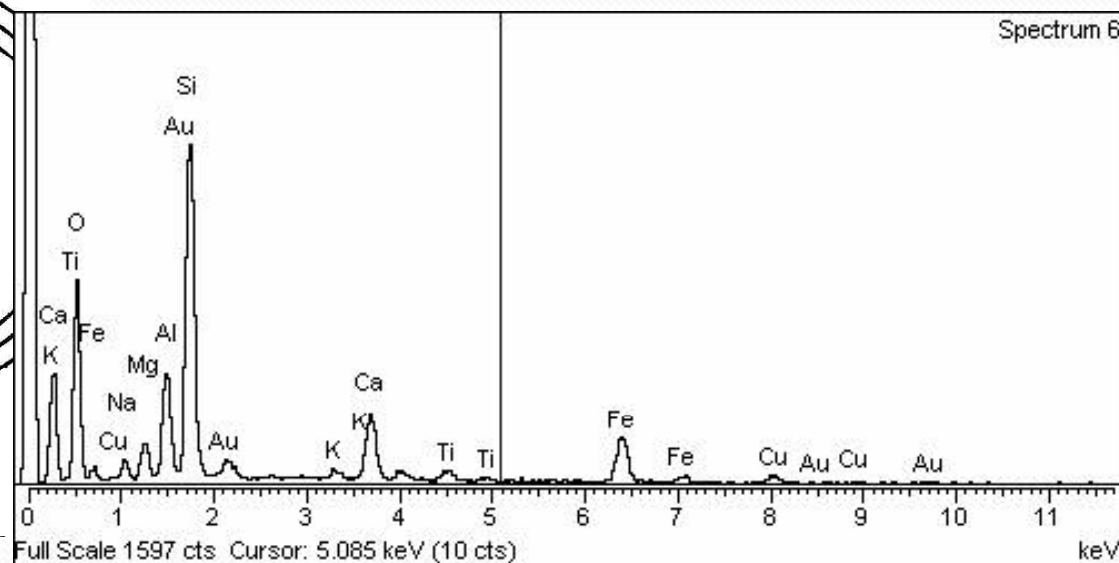


**Детекторы с энергетической дисперсией**

Полупроводниковый детектор - анализ величин импульсов тока при пробое p-n перехода из-за облучения

**Детекторы с волновой дисперсией**

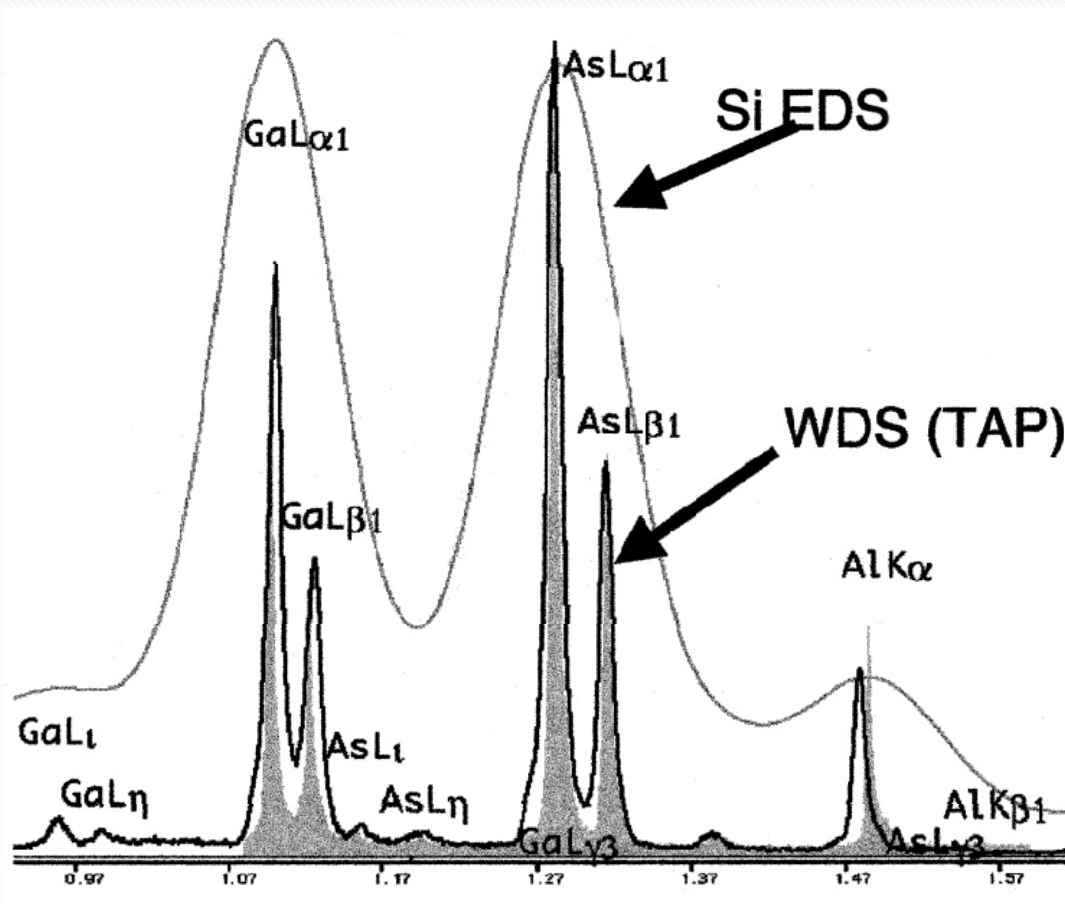
– отражение от монокристалла



# Сравнение EDS и WDS детекторов

Пределы обнаружения:

В	0,3 %
С-F	0,1 - 0,2 %
от Na	0,05 - 0,1%



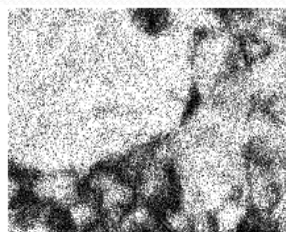
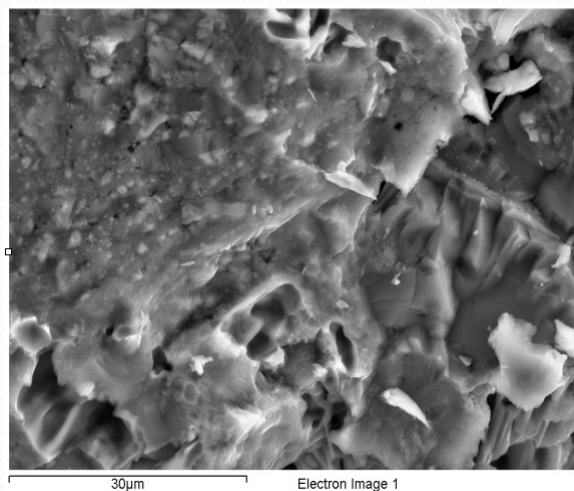
**Элементный микроанализ (характеристическое рентгеновское излучение). Сравнение EDX и WDX микроанализа AlGaAs.**

D.A.Wollman and D.E.Newbury, Surface and Microanalysis Science Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899-8371

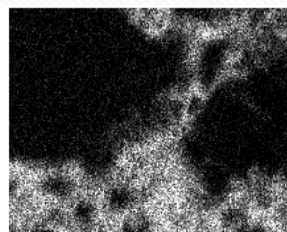


# Распределение элементов в образце

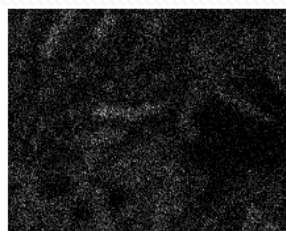
по площади



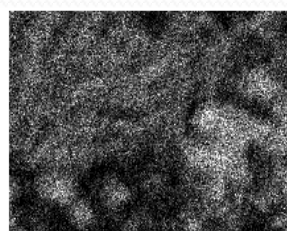
Si Ka1



P Ka1

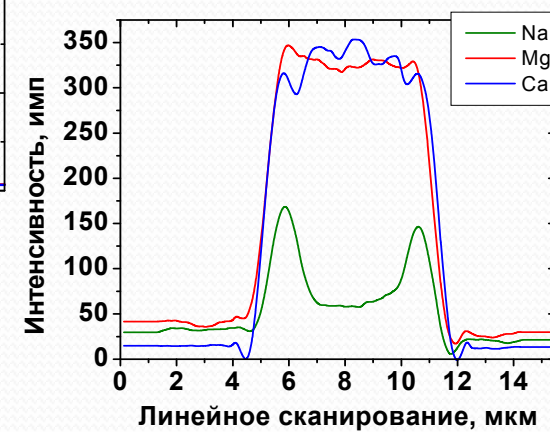
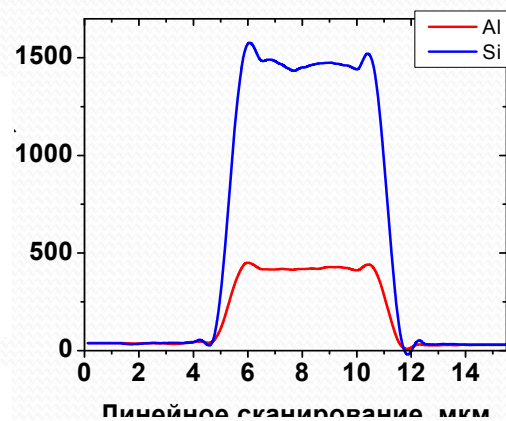
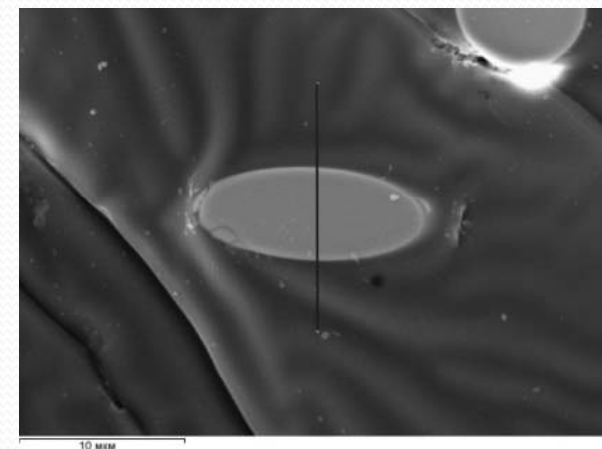


Fe Ka1



Al Ka1

по линии



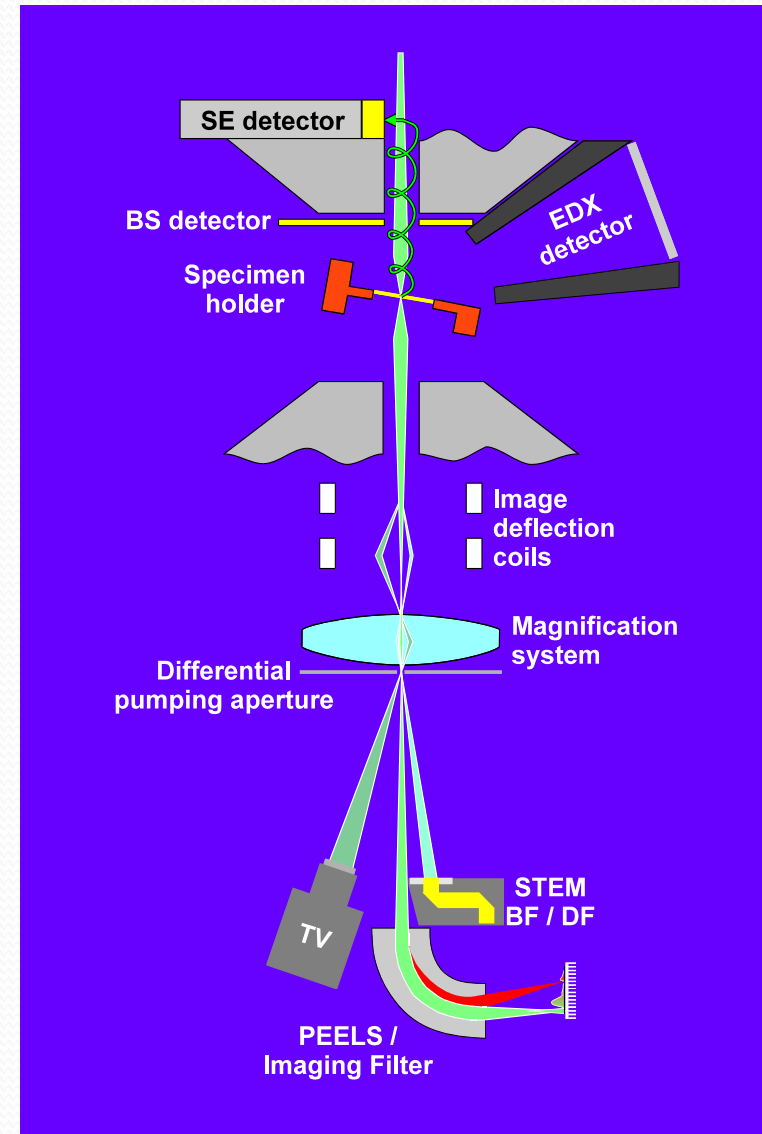
# Просвечивающая микроскопия

Получение изображений (в том числе с атомным разрешением)

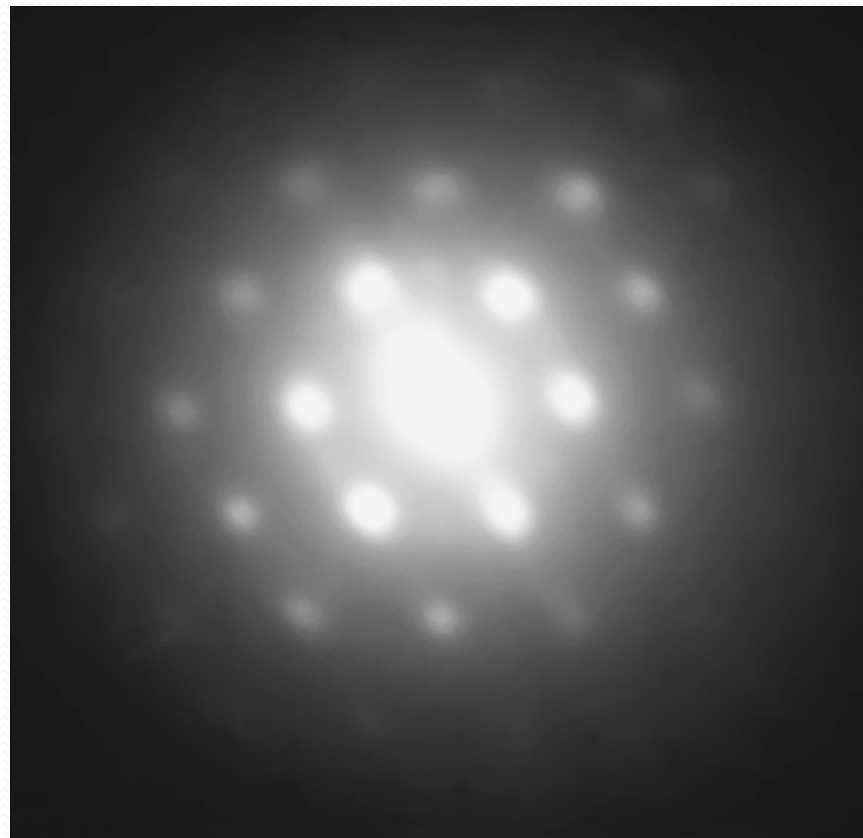
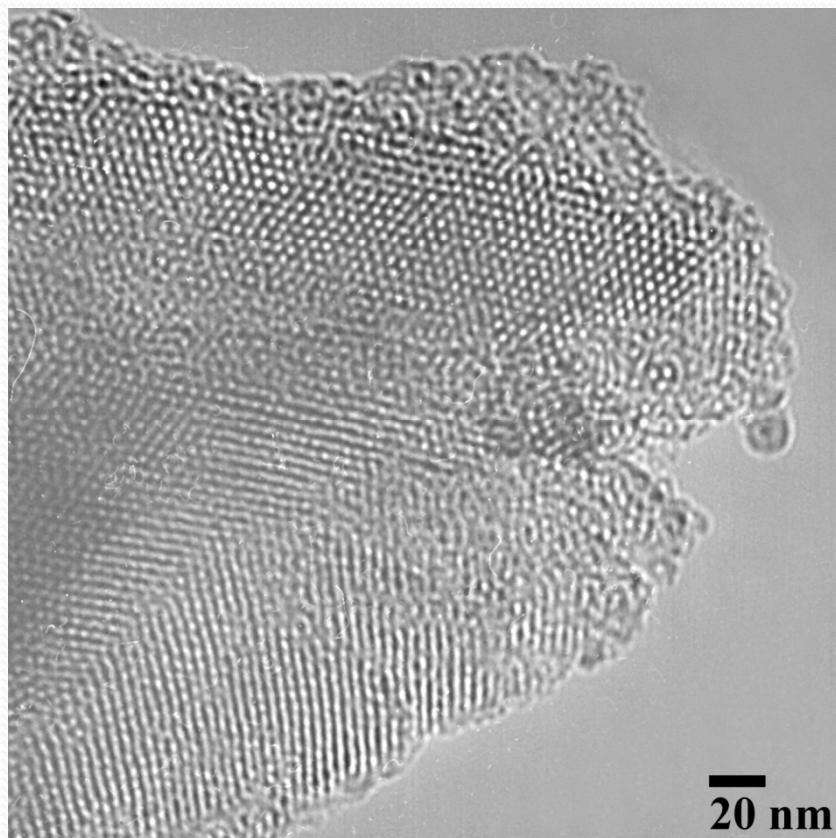
Анализ кристаллической структуры (дифракция электронов)

Элементный анализ (характеристическое рентгеновское излучение)

Элементный анализ (спектроскопия энергетических потерь электронов)



## Просвечивающая микроскопия



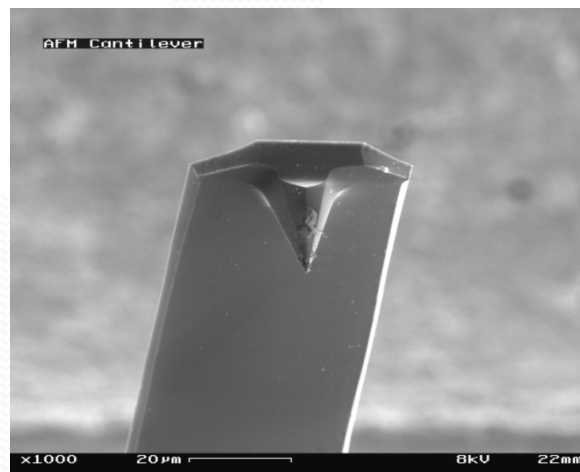
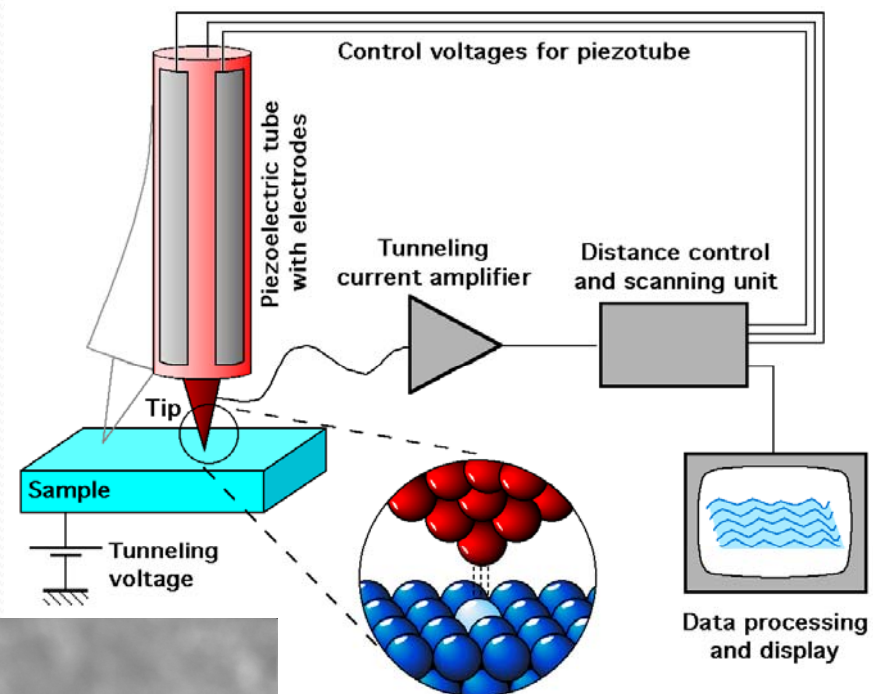
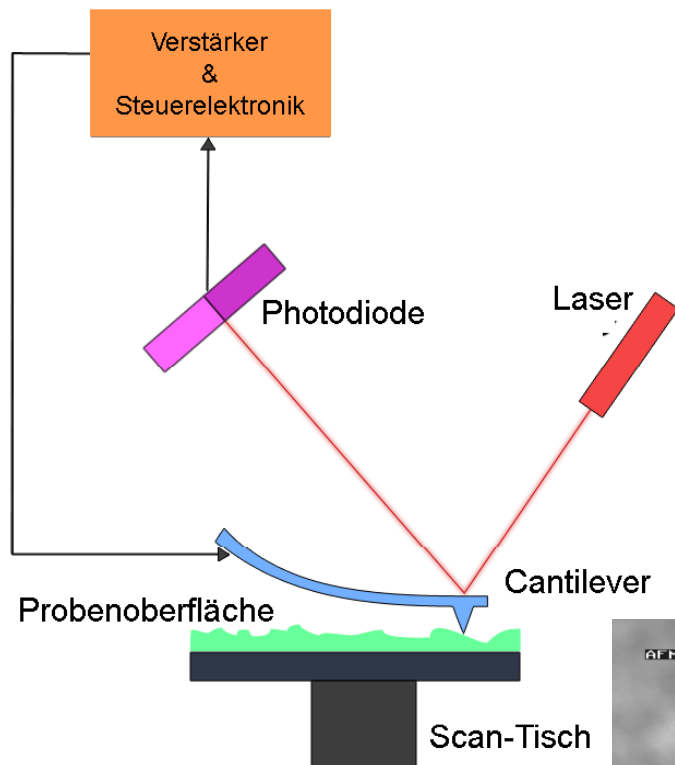
**Микрофотография мезопористого алюмосиликата с интерколлированным железом, электронная дифракция с упорядоченной пористой структуры, ускоряющее напряжение 200кВ. Микроскоп JEM 2000FX II, JEOL**

## Диэлектрические образцы

### Пути решения проблемы заряжения образцов

- а) напыление проводящего слоя (проводящий слой экранирует заряд поверхности, т.е. работает как заземляющий контакт)
- б) уменьшение ускоряющего напряжения и/или тока на образце (снижается плотность заряжения образцов)
- в) наблюдение изображений в режиме низкого вакуума (молекулы газы уносят с собой избыточный заряд с поверхности образца - VPSE)

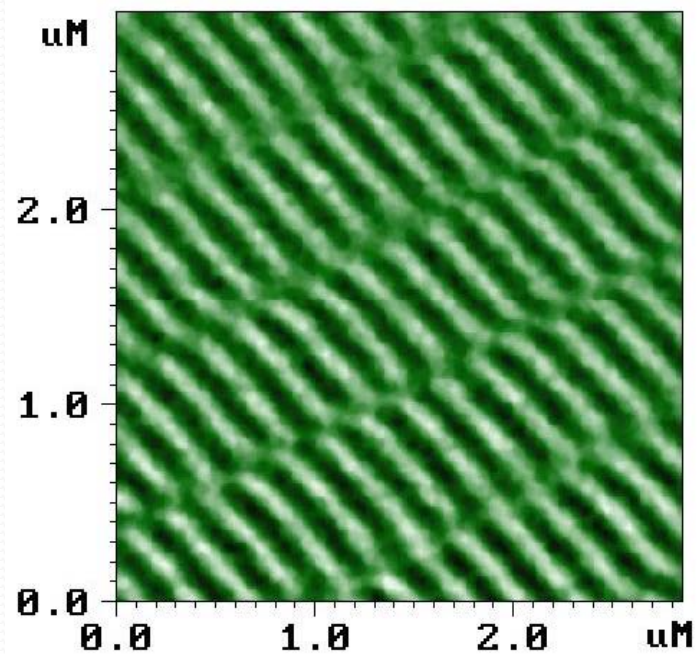
# Атомно-силовая и сканирующая туннельная микроскопия



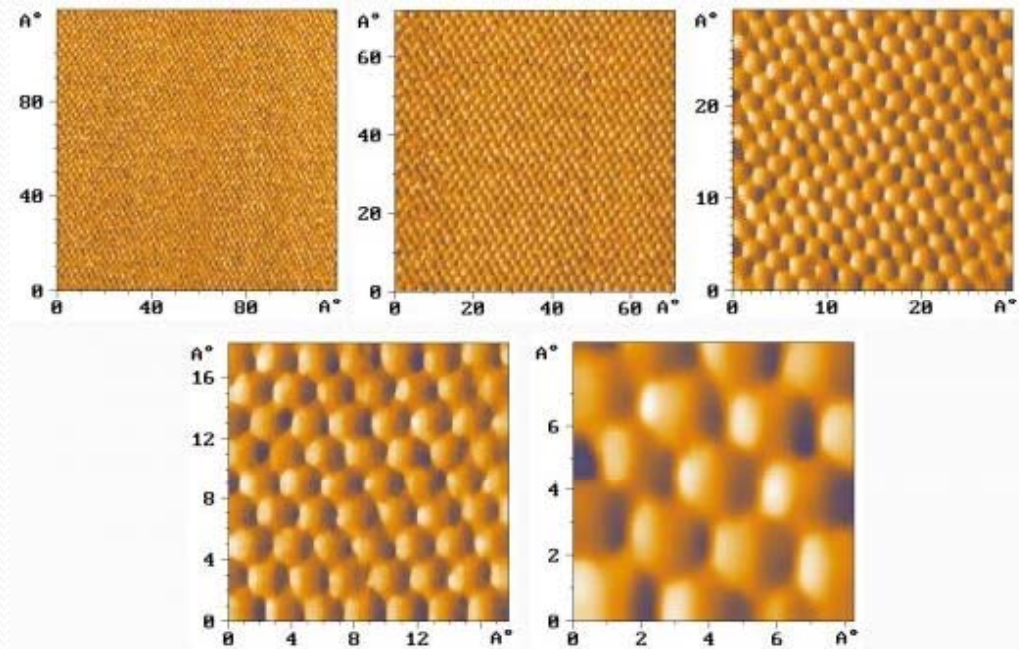
Бесконтактная мода



# Атомно-силовая и сканирующая туннельная микроскопия



Жесткий диск с высокой  
плотностью записи



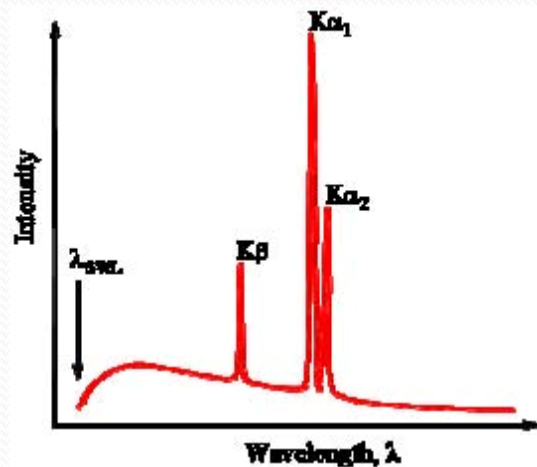
Поверхность ВОПГ с максимальным  
разрешением

Магнитные измерения

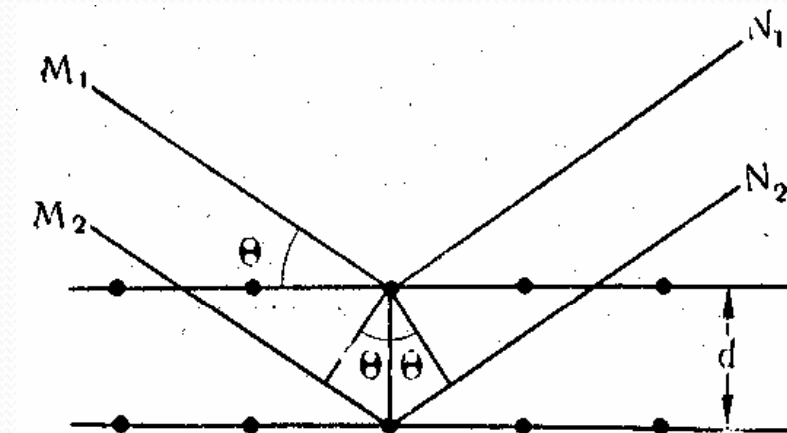
<http://www.ntmdt.ru/spm-principles>

# Рентгенофазовый анализ

Спектр рентгеновского излучения металла

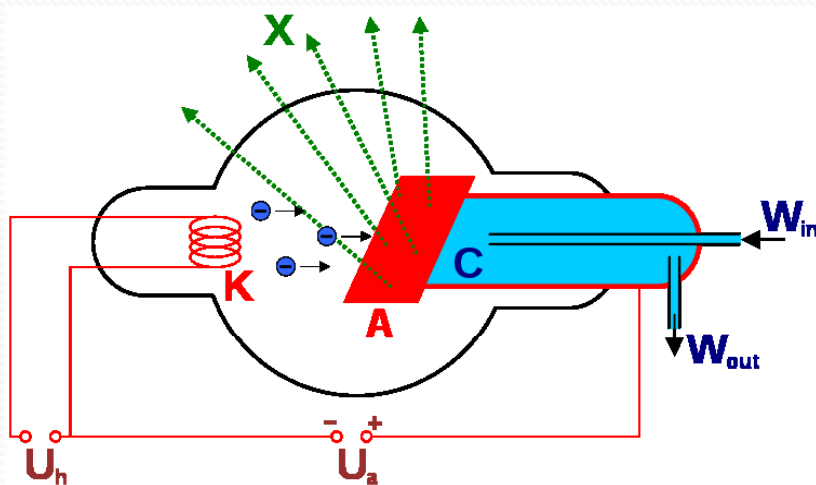


Рассеяние рентгеновских лучей на электронах

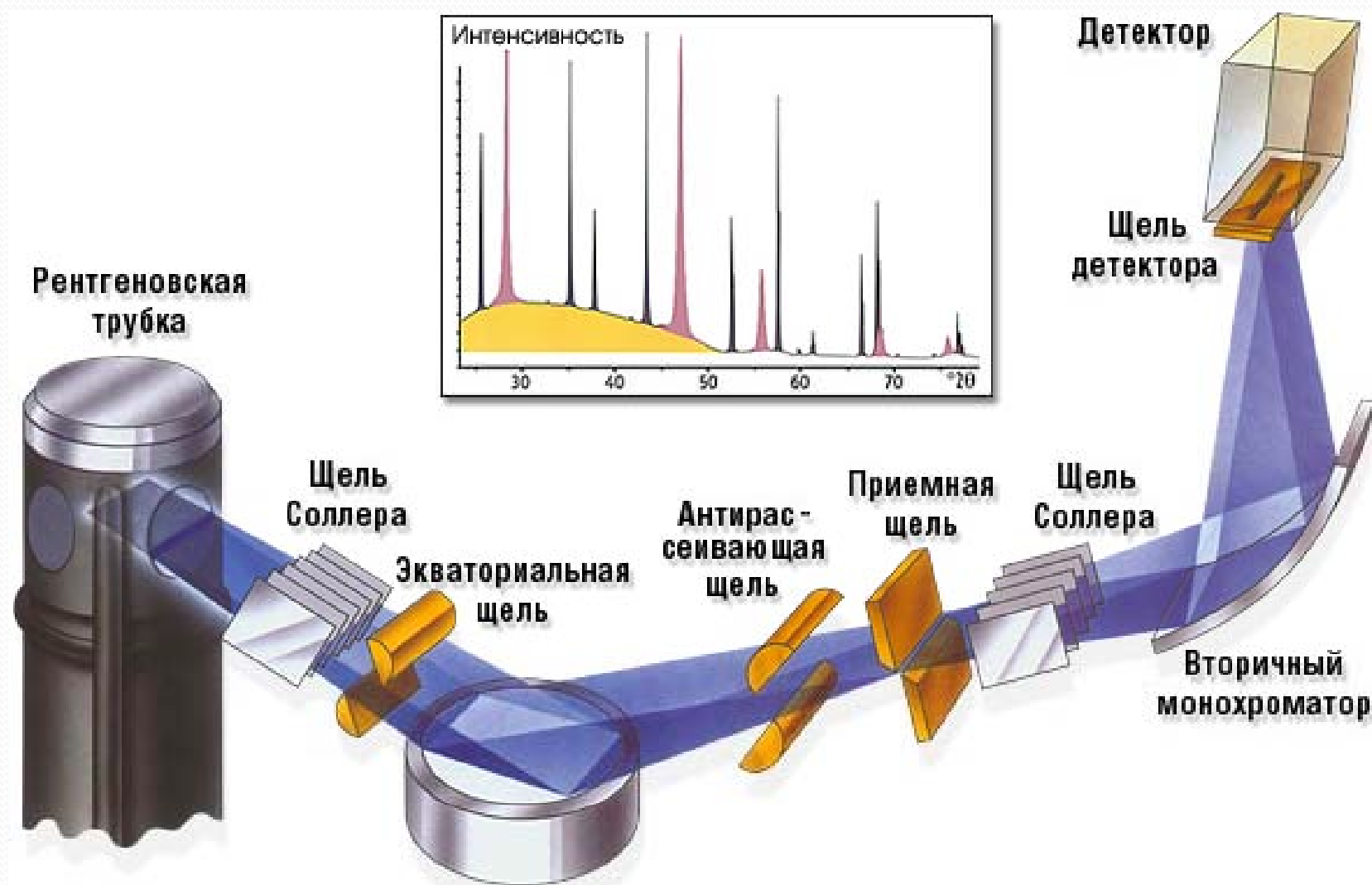


Уравнение Брега – Вульфа

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl}$$



# Дифрактометр: принципиальная схема



# Что такое рентгенограмма?

**Рентгенограмма** - набор межплоскостных расстояний ( $d$ , Å) и соответствующих интенсивностей ( $I$ )

D	2Theta	I(rel)	I(abs)	I(int)	FWHM	H	K	L
14.248472	6.1981	3.04	33	7.68	0.1781	0	1	0
9.814859	9.0027	6.16	66	14.78	0.1694	1	0	0
9.587812	9.2164	2.66	28	6.36	0.1688	1	1	0
7.140107	12.3866	4.38	47	9.89	0.1596	-1	1	0
5.121028	17.3024	24.07	258	50.16	0.1472	-1	-1	1
4.758203	18.6331	25.94	278	52.98	0.1443	0	1	1
3.736961	23.7913	68.18	729	130.34	0.1350	0	-3	1

# Качественный и количественный РФА

## Области применения

Идентификация известных соединений  
 Построение фазовых диаграмм  
 Поиск новых соединений  
 Контроль технологических процессов

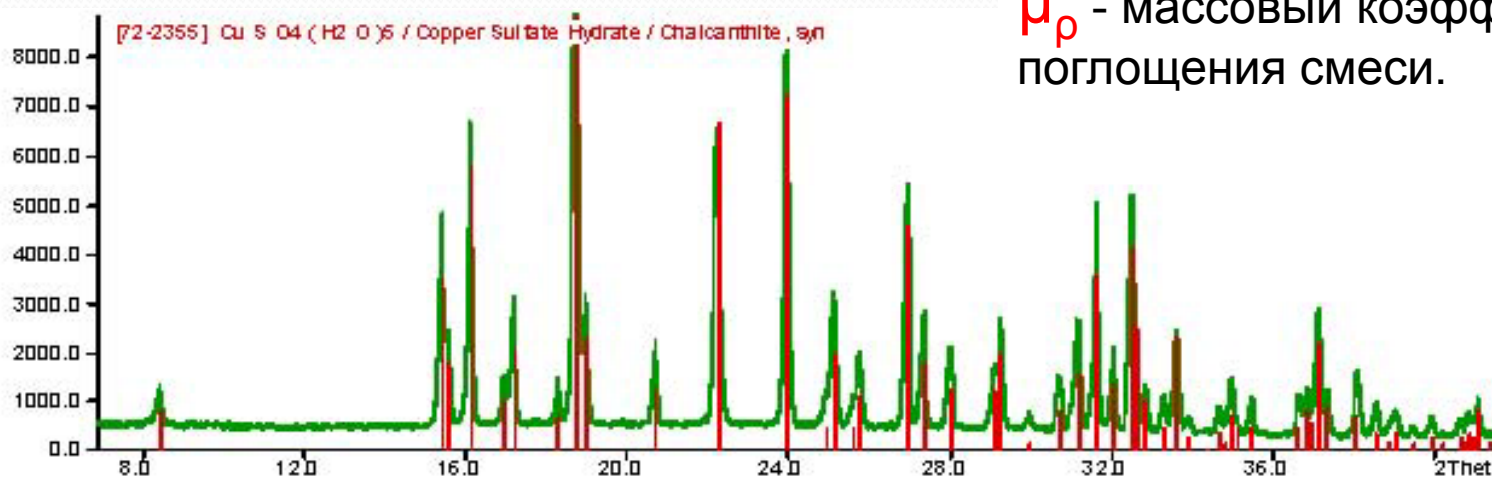
$$I_{i\alpha} = K_{i\alpha} X_{\alpha} / \mu_{\rho}$$

$I_{i\alpha}$  - интенсивность линии на рентгенограмме;

$K_{i\alpha}$  - константа, зависит от структуры, экспериментальных условий и т.д.

$X_{\alpha}$  - весовая доля вещества  $\alpha$ ;

$\mu_{\rho}$  - массовый коэффициент поглощения смеси.





# Область когерентного рассеяния

Анализ анизотропии ОКР(областей когерентного рассеяния) и микронапряжений в образующих частицах

формула Шерера

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cdot \cos \theta_{hkl}}$$

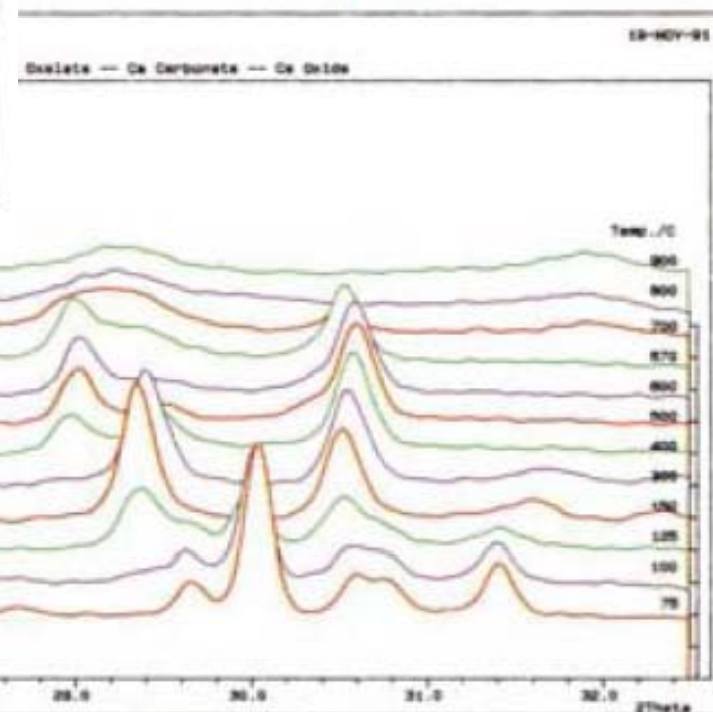
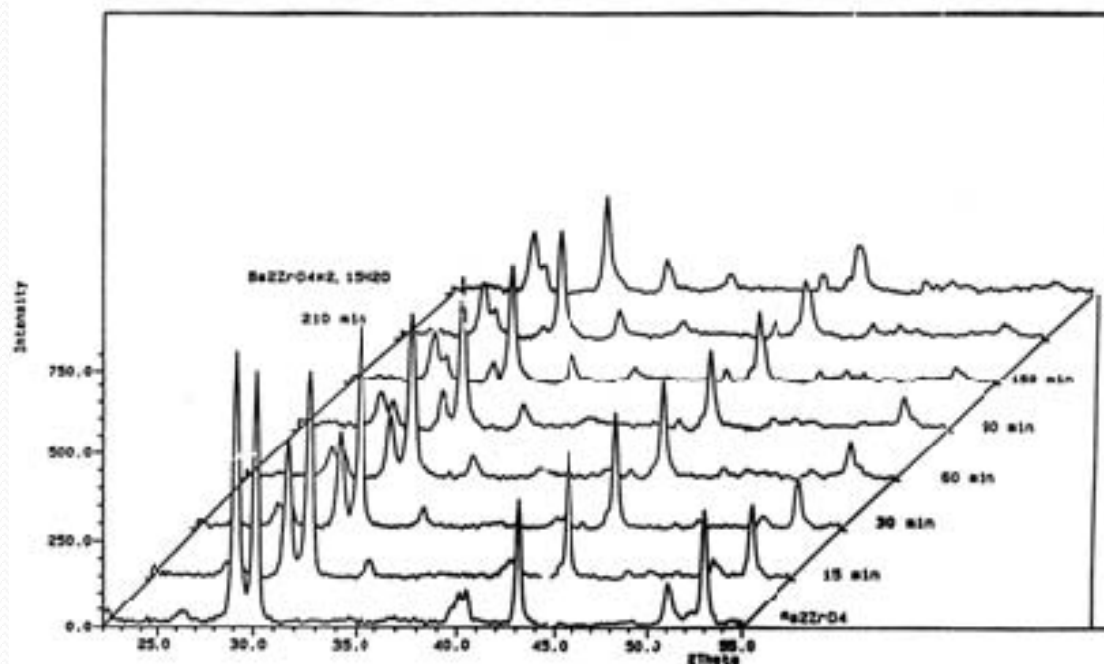
производная формулы  
Брегга - Вульфа

$$\beta = \frac{2\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta_{hkl}$$

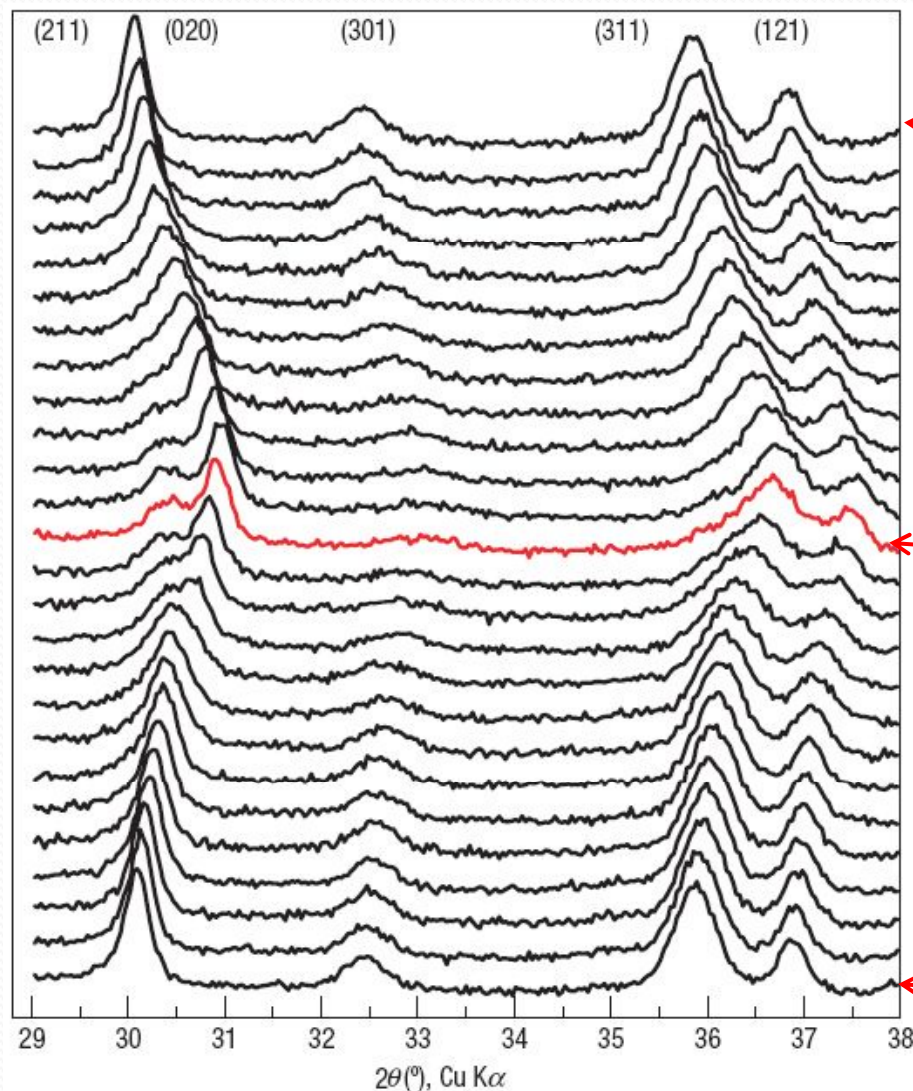
$\beta$  - собственная интегральная ширина линии по шкале  $2\theta$ , выраженная в радианах,  $L$  - размер ОКР в направлении нормали к плоскости ( $hkl$ )

# Применение метода РФА

Температурные  
превращения  
веществ



# Применение метода РФА



← Полностью деинтеркалированная фаза

Изменение фазового  
состава литий-  
ионной батареи

← Полностью интеркалированная фаза

Room-temperature single-phase  
Li insertion/extraction in nanoscale  
 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  (Nature, 27 July 2008)

← Начало интеркаляции лития

# Современные дифрактометры

