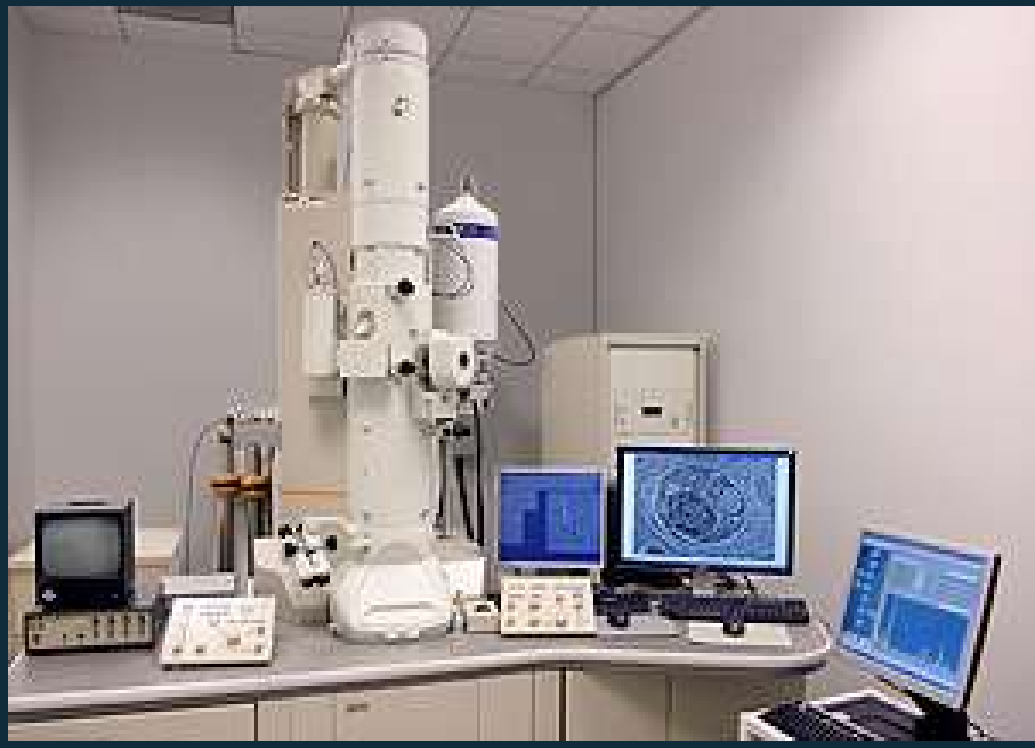
Дәріс 12. Электрондық микроскопия



Дәріскер: х.ғ.к., доцент

Кудьярова Ж.Б.

Дәрістің мақсаты: білім алушыларға электрондық микроскопия әдісін, оның түрлерін және материалды зерттеуде қолданудың артықшылықтарын, мүмкіндіктерін көрсету

Зерттеу сұрағына сай әдіс таңдау

Электрон шоғы үлгімен әрекеттескенде бірнеше сигнал пайда болады. Әр сигнал материалдың белгілі бір қасиетін сипаттайды.

Зерттеу сұрағы	Әдіс пен сигнал	Алынатын ақпарат
Беттің пішіні қандай?	SEM · екінші реттік электрондар (SE)	Бет бедері, бөлшек пішіні, агломерация
Құрам аймақ бойынша өзгере ме?	SEM–EDS · сипаттамалық рентген сәулесі	Элементтер, олардың таралуы, сандық бағалау
Ішкі құрылымы қандай?	TEM · өткен электрондар және дифракция	Қабаттар, ақаулар, тор аралықтары, фазалар
Жұқа үлгіде контраст неден пайда болады?	STEM · BF/HAADF және EELS	Масса–қалыңдық пен Z-контраст, жергілікті химиялық күй

Электрон толқыны және ажыратымдылық

Үдеткіш кернеу U электрон импульсін анықтайды. U өскенде де Бройль толқын ұзындығы λ қысқарады.

$$\lambda = h / \sqrt{[2 m_e e U \, (1 + eU/(2 m_e c^2))]}$$

h — Планк тұрақтысы, m_e — электрон массасы, e — элементар заряд, c — жарық жылдамдығы.

20 kV

λ ≈ 0,00859 nm

100 kV

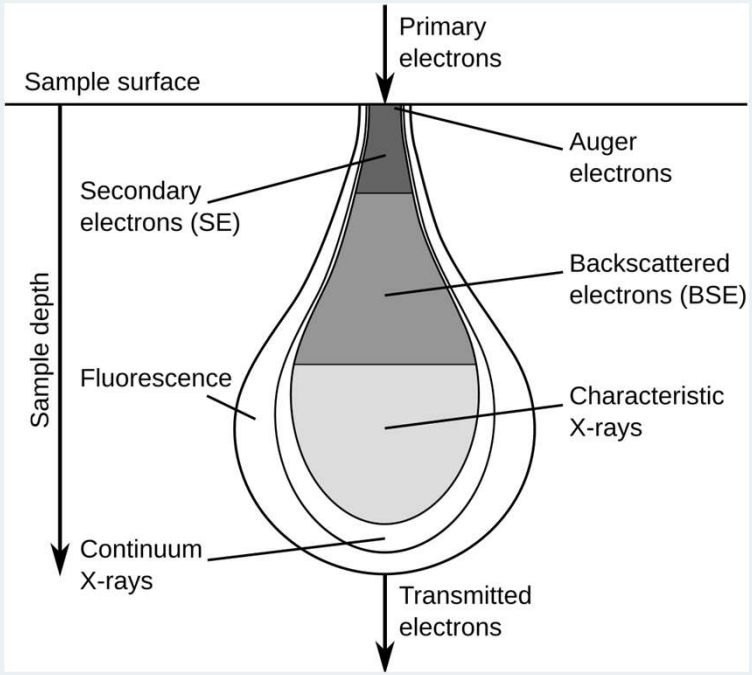
λ ≈ 0,00370 nm

200 kV

λ ≈ 0,00251 nm

Электрон шоғы мен үлгінің әрекеттесуі

Шоғырланған электрон шоғы үлгіде серпімді және серпімсіз шашырайды. Сигналдардың шығу аймақтары әртүрлі.



Әрекеттесу көлемінің сызбасы ·

SE · екінші реттік электрондар

Төмен энергиялы SE негізінен беттің таяз қабатынан шығады. Бет бедеріне сезімтал.

BSE · кері шашыраған электрондар

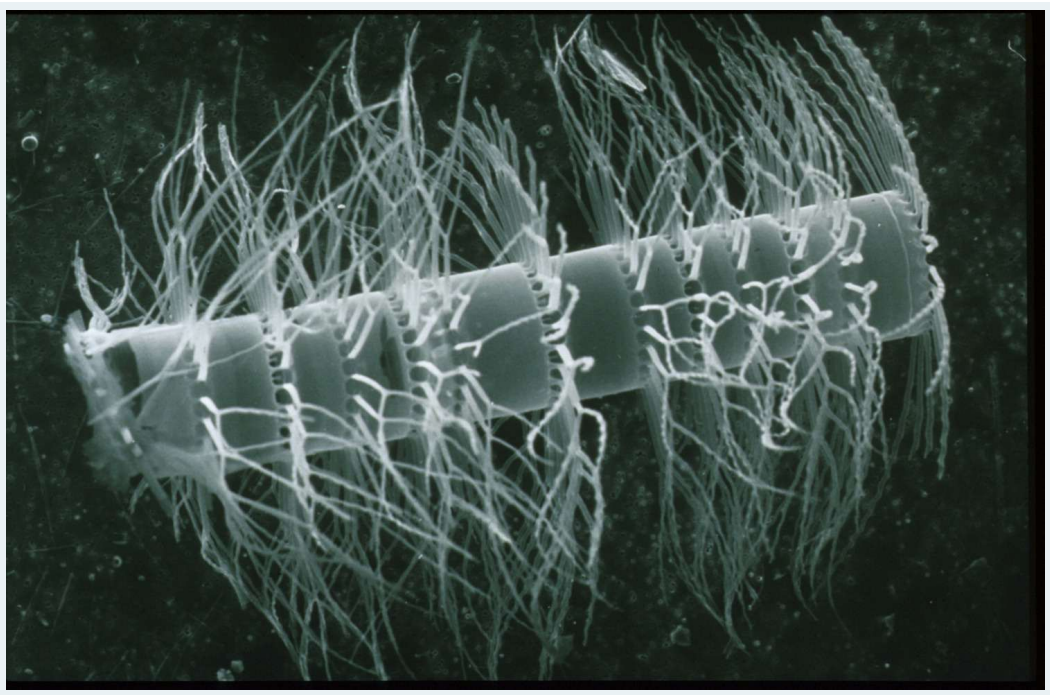
Үлгіден кері шыққан бастапқы электрондар. Сигналдың шығымы құрам мен геометрияға тәуелді.

EDS · сипаттамалық рентген кванттары

Атомның ішкі қабатындағы бос орын толғанда сипаттамалық рентген сәулесі туады.

SEM кескіні қалай түзіледі?

Линзалар электрон шоғын фокустайды. Сканерлеуші катушкалар шоқты үлгінің бетімен жол-жол жылжытады.



Диатом қабықшасының SEM микрофотосы

Пиксельдің жарықтығы

Әр позицияда детектор тіркеген сигнал қарқындылығы кескіннің сәйкес пикселіне беріледі.

Кескіннен не оқылады?

Диатом қабықшасының саңылаулары мен бетінің бедері айқын көрінеді.

Саңылау диаметрін сандық бағалау үшін калибрленген масштаб қажет.

SE және BSE контрастын ажырату

Бір өрісті екі детектормен түсіру бедер мен құрамның кескінге қосқан үлесін салыстыруға мүмкіндік береді.

Белгі	SE кескіні	BSE кескіні
Негізгі сезімталдық	Бет бедері, қырлар және еңістер	Жазық бетте орташа атомдық нөмір Z
Жарық аймақ	Детекторға қарай еңіс бет немесе қыр	Z жоғары фаза жиі жарығырақ көрінеді
Қосымша ықпал	Зарядталу, детектор геометриясы, SE2	Көлеңкелену, бет бедері, кристалл бағдарлануы
Тексеру тәсілі	Параметрді өзгертіп қайта түсіру	Жазық қимада EDS спектрімен салыстыру

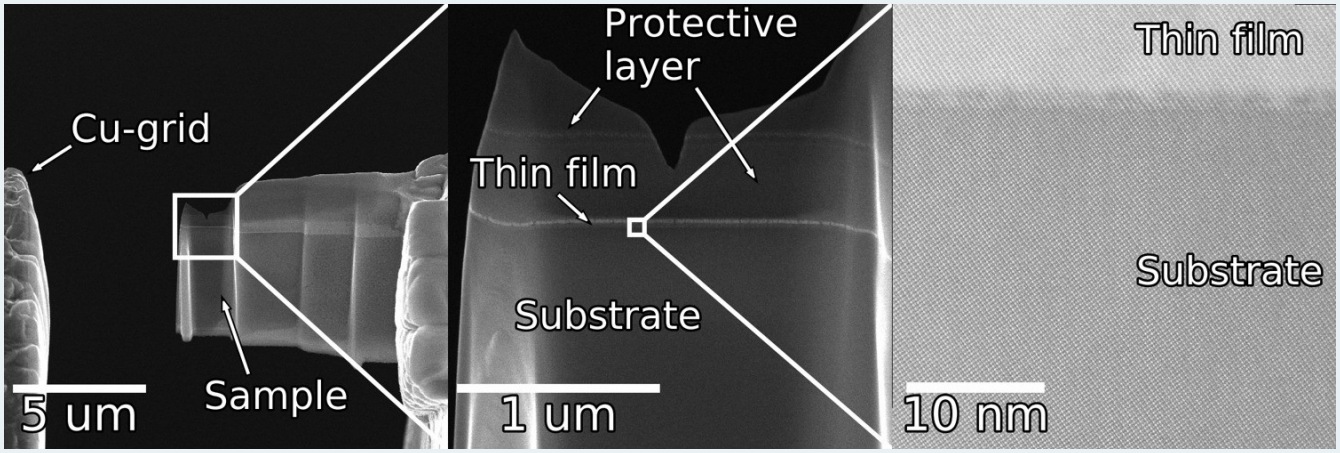
SEM параметрлері және кескін сапасы

Түсіру режимін күтілетін сигнал мен үлгінің шоққа төзімділігіне қарай таңдайды.

Параметр	Нені өзгертеді?	Таңдау негізі
Үдеткіш кернеу U	Әрекеттесу көлемі, иондану мүмкіндігі	Бетке сезімталдық немесе қажетті EDS сызығы
Шоқ тогы I	Санау жылдамдығы, шоқ диаметрі	Сигнал/шу қатынасы мен деталь арасындағы теңгерім
Жұмыс аралығы WD	Фокус, өріс тереңдігі, детектор геометриясы	Объектив пен детекторға лайық геометрия
Пиксель экспозициясы	Тіркелген санаулар және электрон дозасы	Дрейф, зарядталу және шоқ зақымы

Үлгіні дайындау және артефактілер

Дайындау тәсілі зерттелетін нысанды сақтауы және талданатын элементтерге кедергі келтірмеуі керек.



FIB ламелласы. Сол және ортада SE кескіндері, оңда STEM кескіні ·

SEM ұнтағы

Бөлшекті өткізгіш тұғырға бекітеді. Жабынның элементтік сигналын EDS кезінде ескереді.

TEM және STEM үлгісі

Ұнтақты торға орналастырады немесе нақты учаскеден FIB арқылы жұқа ламелла алады.

Микрофотодан өлшемді қалай аламыз?

Ұлғайту коэффициенті экран мен баспа өлшеміне тәуелді. Сандық өлшеуде масштаб сызығын немесе пиксель калибрін қолданамыз.

Калибрлеу

100 nm масштаб сызығы кескінде 200 пиксельге тең.

Өлшеу

Бөлшектің таңдалған бағыттағы Фере өлшемі 73 пиксель.

$$k = 100\ \text{nm} / 200\ \text{px} = 0{,}50\ \text{nm/px}$$

$$d = 73\ \text{px} \times 0{,}50\ \text{nm/px} = 36{,}5\ \text{nm}$$

TEM кескіні және дифракция

Жұқа үлгіден өткен және шашыраған электрондар объектив линзасымен жиналады.



Кескін жазықтығы

Объектив үлгінің үлкейтілген кескінін түзеді. Өткен немесе дифракцияланған шоқтарды таңдап контраст алады.

Артқы фокал жазықтық

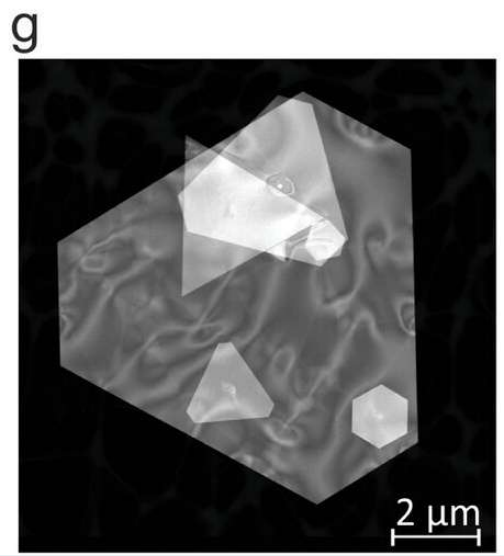
Дифракциялық рефлекстер жазылады. SAED апертурасы үлгінің таңдалған аумағын шектейді.

Үлгі қалыңдығы

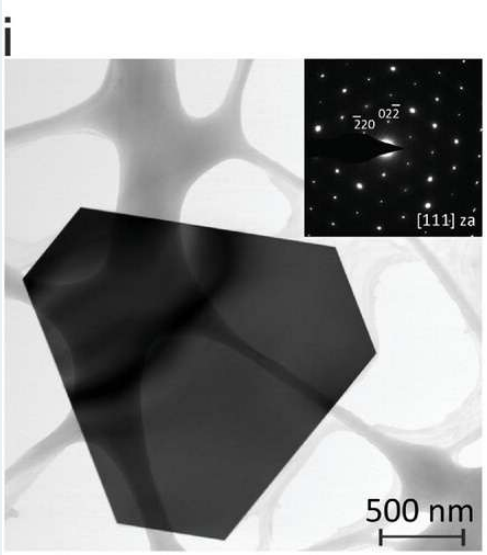
Қалың аймақта көп мәрте шашырау күшейеді. Кескін контрасты мен дифракцияны түсіндіру күрделенеді.

STEM режимдері және Z-контраст

Жұқа үлгіні фокусталған шоқпен сканерлейді. Детектор жинайтын шашырау бұрышы кескіннің контрастын анықтайды.



HAADF–STEM · 2 µm



BF–STEM және дифракция · 500 nm

HAADF · жоғары бұрыш

Z жоғары атомдар мен қалың аймақтар әдетте жарығырақ көрінеді.

BF · төмен бұрыш

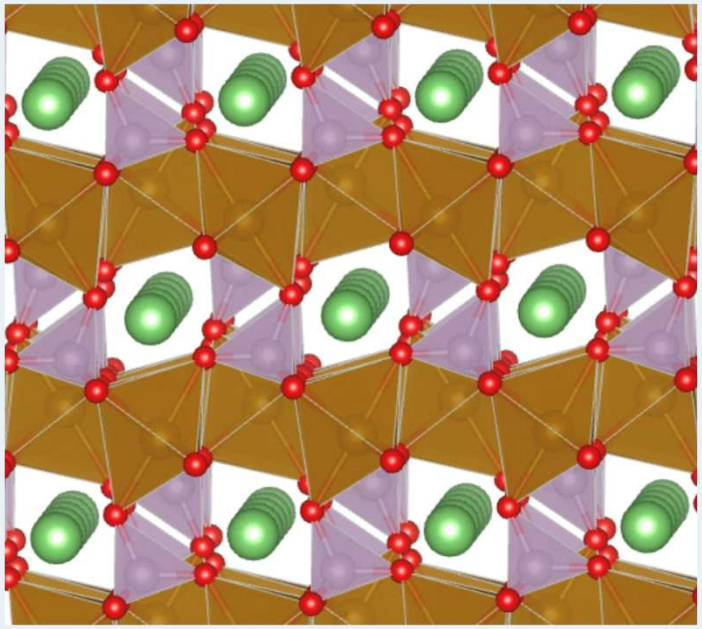
Өткен шоқ жиналады. Масса–қалыңдық пен дифракция контрастқа үлес қосады.

EELS спектрі

Электронның энергия жоғалтуын өлшеп, элемент пен химиялық ортаны зерттейді.

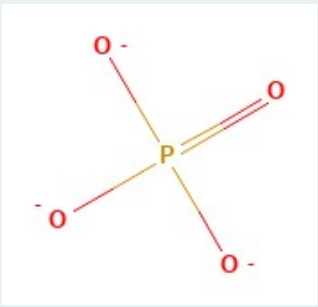
$LiFePO_4$ құрылымындағы байланыстар

Оливин типті торда PO_4 тетраэдрлері және FeO_6 октаэдрлері орналасады. Координациялық полиэдрлер атомдардың кеңістіктік орнын көрсетеді.



$LiFePO_4$ кристалл моделі · Aherthabey, CC BY-SA 4.0

Жасыл — Li, қызыл — O. Күлгін — PO_4, қоңыр — FeO_6.



PO_4^{3-}

P–O байланыстары бар фосфат ионының құрылымдық формуласы.

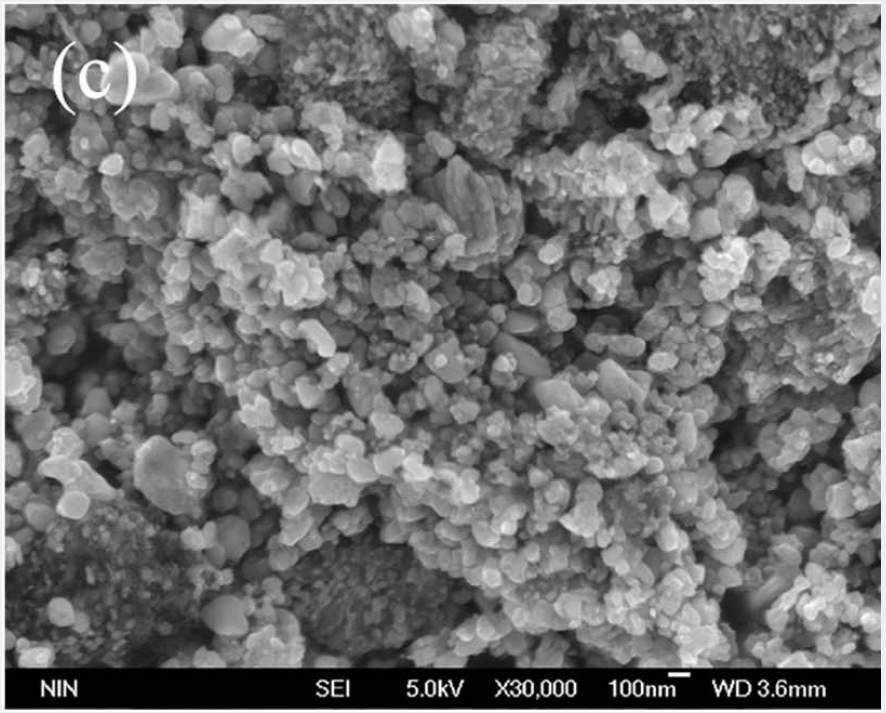
Құрылымдық формула · PubChem CID 1061

Байланыс туралы тәжірибелік дерек

EELS-тегі O–K жиегінің жақын құрылымы оттегінің жергілікті электрондық ортасына сезімтал.

Морфология · SEM микрофотосын оқу

Зерттеу нысаны — көміртекпен қапталған, бормен модификацияланған $LiFePO_4/CB_{0.3}$ катод ұнтағы.



Микрофотода көрінетіні

Ұсақ түйірлер топтасқан. Масштаб сызығы бөлшектерді нанометр ауқымында бағалауға мүмкіндік береді.

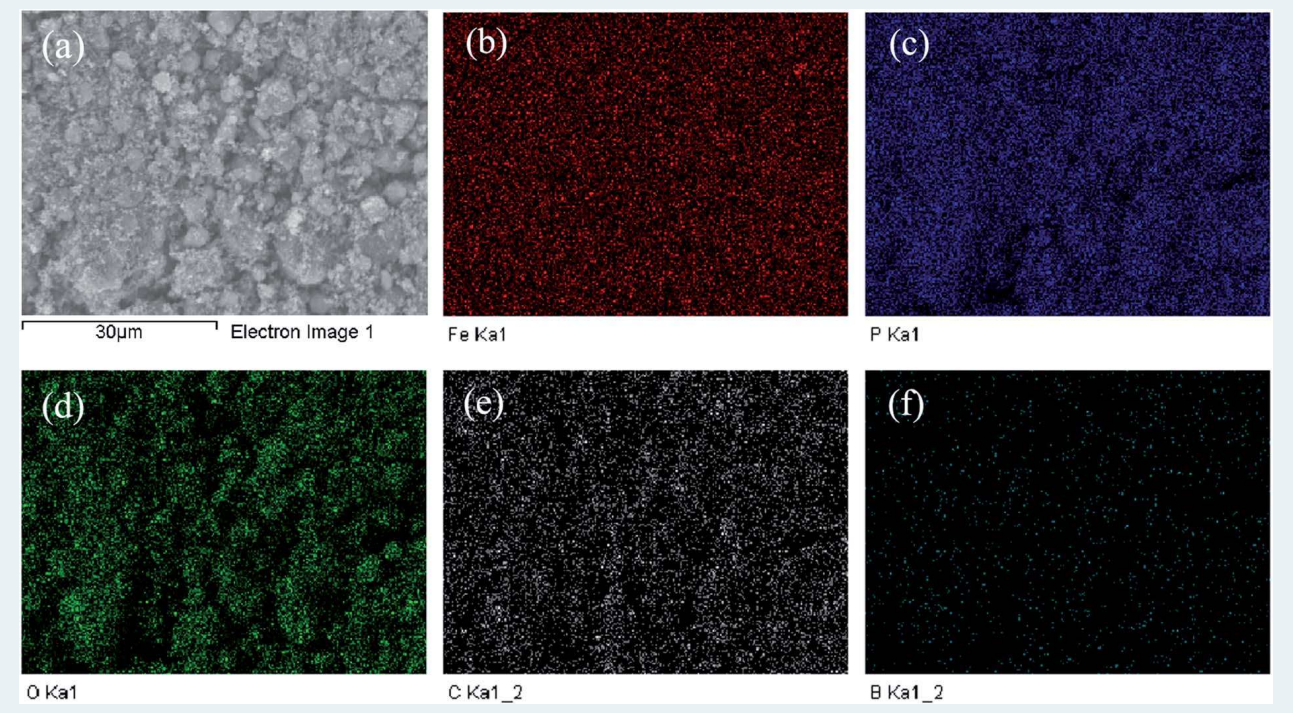
Сандық талдау қалай жасалады?

Кездейсоқ таңдалған бірнеше өрісте түйірлерді өлшеп, агломераттарды бөлек белгілейді.

Келесі қадам · элементтерді осы материалдың EDS карталарымен салыстыру.

Элементтердің таралуы · EDS карталары

Бір өрістегі SEM кескініне Fe, P, O, C және B сигналдарының карталары сәйкестендірілген.



Бір өрістің SEM кескіні мен EDS карталары

Картадан оқылатын дерек

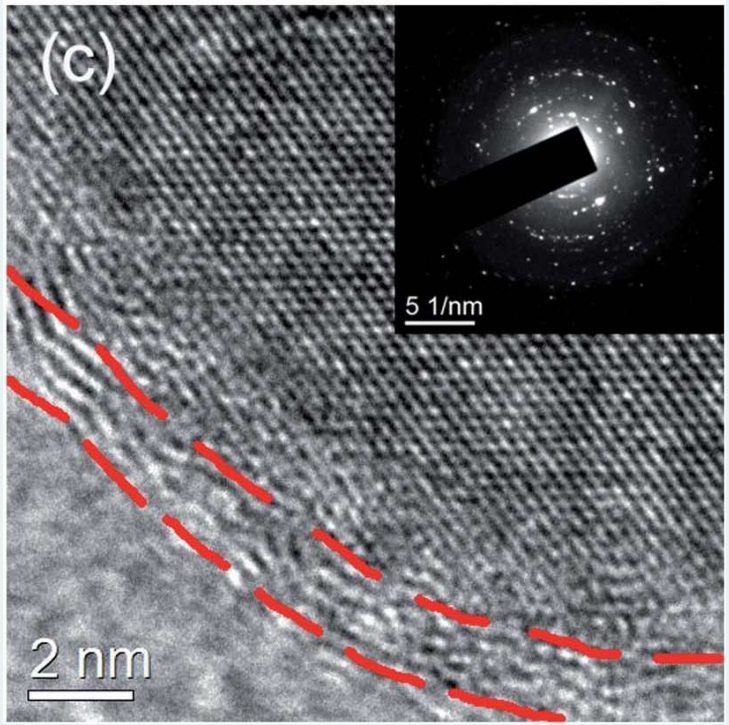
Fe, P және O сигналдары бір өрісте таралған. C және B үшін санаулар мен фонды жеке тексереді.

Картаны түсіндіру шегі

Әр панельдің түс шкаласы бөлек. Көрінген жарықтықты элементтердің массалық үлесімен тікелей салыстыруға болмайды.

Кристалл мен жабын · HRTEM және SAED

$LiFePO_4/CB_{0.3}$ бөлшегінің шетінде тор жолақтары және жіңішке сыртқы қабат көрінеді.



Кристалдық өзек

Тор жолақтары периодты құрылымды көрсетеді. Кірістірмедегі SAED кескіні таңдалған аумақтағы кристалдылықты қолдайды.

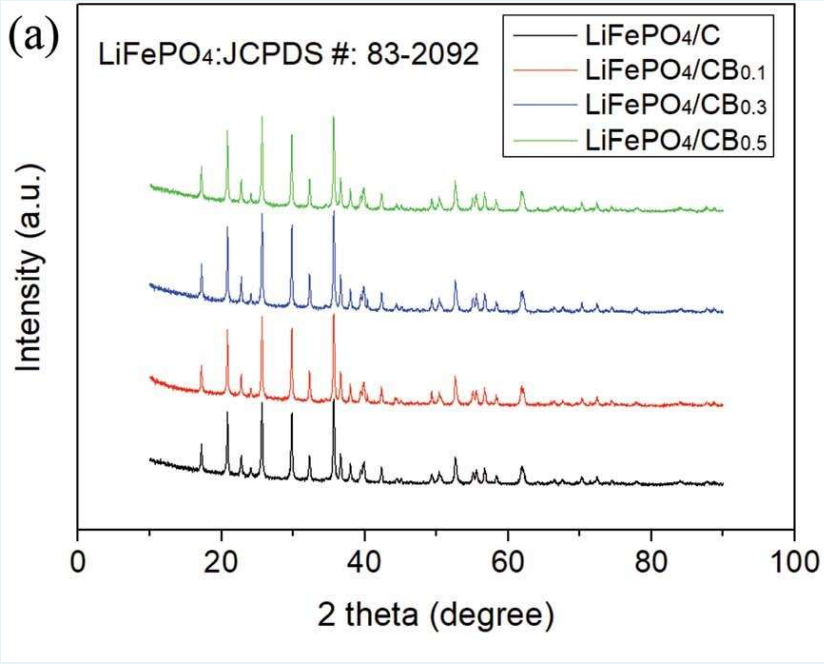
Аморфты көміртекті қабат

Қызыл үзік сызықтар қабаттың шекарасын белгілейді. Авторлар үлгілер сериясы үшін шамамен 2–4 nm қалыңдық хабарлаған.

Қалыңдық бірнеше бөлшекте және бірнеше позицияда өлшенсе, таралуын бағалауға болады.

Фазаны растау · XRD және микроскопия

Рентгендік дифракция ұнтақ көлеміндегі фазаларды тексереді. HRTEM мен SAED жергілікті құрылымға сезімтал.



Оливин фазасының дифрактограммалары ·

XRD нәтижесі

Авторлар негізгі шыңдарды оливин типті $LiFePO_4$ фазасымен сәйкестендірген.

Дәлелдердің толықтырылуы

XRD фазаны, HRTEM бөлшек жиегіндегі қабатты, EDS элементтердің кеңістіктік таралуын сипаттайды.

Аз мөлшердегі немесе аморфты компоненттер үшін XRD сезімталдығы шектеулі.

Бір үлгі бойынша қорытынды талдау

$LiFePO_4/CB_{0.3}$ үлгісін сипаттау үшін жергілікті кескіндер, элемент карталары және көлемдік дифракция бірге қаралады.

Дерек	Қолдайтын қорытынды	Түсіндіру шегі
SEM · 2c	Ұсақ түйірлер мен агломераттар көрінеді.	Өлшем таралуы үшін бірнеше өріс қажет.
EDS · 3a–f	Fe, P, O сигналдары бір өрісте таралған.	Карта Li мөлшері мен байланыс күйін анықтамайды.
HRTEM + SAED · 4c	Кристалдық аймақ және жұқа сыртқы қабат бар.	Кескін бөлшектің жергілікті бөлігін сипаттайды.
XRD · 1a	Дифракциялық шыңдар оливин фазасына сай.	Аз мөлшердегі фазалар анықталмай қалуы мүмкін.