

Katedra Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łódzkiego

Ćwiczenie 6

Elektronowy mikroskop transmisyjny w badaniach struktury metali metodą elektronograficzną

Cel ćwiczenia: Celem ćwiczenia jest zbadanie struktury krystalograficznej wybranych metali, metodą elektronograficzną, w elektronowym mikroskopie transmisyjnym **BS 540** Tesla.

Plan prac badawczych

1. Wykonanie próbki wzorcowej o znanej stałej sieciowej (najczęściej jest to warstwa z Au).
2. Wykonanie preparatów z wybranych metali metodą naparowywania termicznego w napyłarce **NP 501** (tzw. metoda PVD).
3. Wykonanie preparatów metodą naparowywania termicznego z nieznanego metalu.
4. Nauka obsługi elektronowego mikroskopu transmisyjnego.
5. Pomiar przygotowanych próbek w reżymie dyfrakcyjnym pracy transmisyjnego mikroskopu elektronowego **BS 540** Tesla.
6. Obróbka fotograficzna i cyfrowa otrzymanych wyników.
7. Mikrofotometryczne pomiary otrzymanych obrazów dyfrakcyjnych (średnica pierścieni).

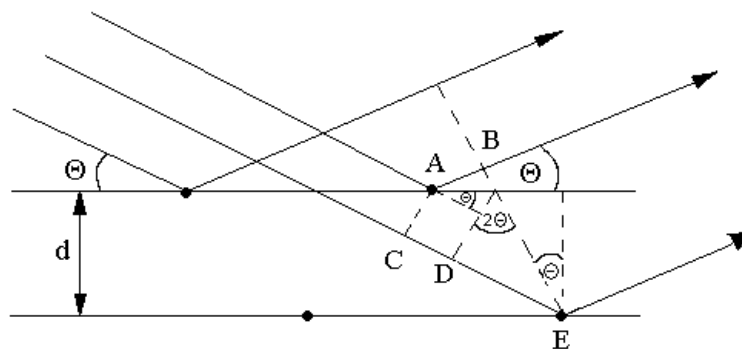
Wstęp teoretyczny

Podstawowym zjawiskiem umożliwiającym badanie struktury rzeczywistych kryształów jest dyfrakcja. Najpowszechniej stosuje się w tym celu promienie rentgenowskie (począwszy od doświadczenia Lauego z 1912 roku) i taką metodę badawczą nazywamy krystalografią rentgenowską. W pewnych przypadkach bardzo cenna jest neutronografia (gdzie rozpraszamy na kryształach neutrony – 1936 r., Mitchell i Powells) oraz elektronografia (1927 r., Davisson i Germer), gdzie rozpraszamy elektrony przyspieszone różnicą potencjałów, co pozwala badać

warstwy o małych grubościach, bowiem głębsze wnikanie elektronów jest ograniczone ze względu na ich silne oddziaływanie z substancją rozpraszającą. W badaniach elektronograficznych wykorzystuje się prawo Bragga ogłoszone w 1913 roku.

Prawo Bragga: kierunki rozchodzenia się fal elektronowych ugiętych na kryształach o strukturze regularnej odpowiadają kierunkom, dla których fale te, po odbiciu od sąsiednich płaszczyzn krystalograficznych wybranego rodzaju, interferują w zgodnych fazach.

Geometria układu pokazana jest na poniższym rysunku



prawo Bragga:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

gdzie: λ - długości fali elektronowej

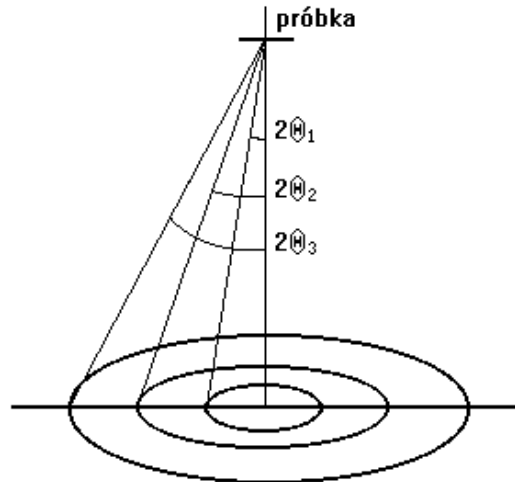
θ - kąt jaki tworzy promień padający z płaszczyzną atomową

d - odległość między równoległymi płaszczyznami atomowymi

Transmisyjny mikroskop elektronowy może pracować w dwóch modach pracy: normalnym (absorpcyjnym) i dyfrakcyjnym, obserwacje struktury próbek w ćwiczeniu są prowadzone w modzie dyfrakcyjnym. Do pracy w modzie dyfrakcyjnym można przejść od modu normalnego poprzez zmianę ogniskowej pojedynczej soczewki magnetycznej mikroskopu. W praktyce stosuje się zmianę ogniskowej jednego z projektorów w mikroskopie (pomocniczego projektora dyfrakcyjnego, którym jest soczewka pośrednia umieszczona między obiektywem, a projektorem głównym).

W wypadku dyfrakcji wiązki elektronowej na cienkich warstwach polikrystalicznych metali, a takie próbki badamy w ćwiczeniu, mamy do czynienia z bardzo dużą liczbą małych kryształitów o przypadkowej orientacji. Powstaje więc duża liczba odbić (dyfrakcji), tworzących w rezultacie zbiór stożków świetlnych odpowiadających odbiciom od

poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych d_{hkl} , których orientacja umożliwia spełnienie prawa Bragga. Na pokrytym luminoforem ekranie pojawi się w tym przypadku zbiór współśrodkowych okręgów o średnicach $D_1, D_2, D_3 \dots$



Relację pomiędzy odległościami międzypłaszczyznowymi d_{hkl} a odpowiadającymi im wartościami średnic D pierścieni dyfrakcyjnych opisuje wzór:

$$d_{hkl} = \frac{K}{D}$$

gdzie: K – stała kalibracyjna zależna od warunków pracy mikroskopu

Odległości między płaszczyznami krystalograficznymi w sieciach regularnych dane są przy pomocy odpowiednich wzorów:

-dla sieci kubicznych

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

gdzie: a – stała sieci, $h k l$ – indeksy Millera

Należy pamiętać że:

- dla sieci kubicznej powierzchniowo centrowanej refleksy występują jedynie od takich płaszczyzn (hkl) gdzie wszystkie indeksy są parzyste lub wszystkie są nieparzyste,
- dla sieci kubicznej przestrzennie centrowanej refleksy są od płaszczyzn (hkl) takich, że ich suma indeksów jest liczbą parzystą,

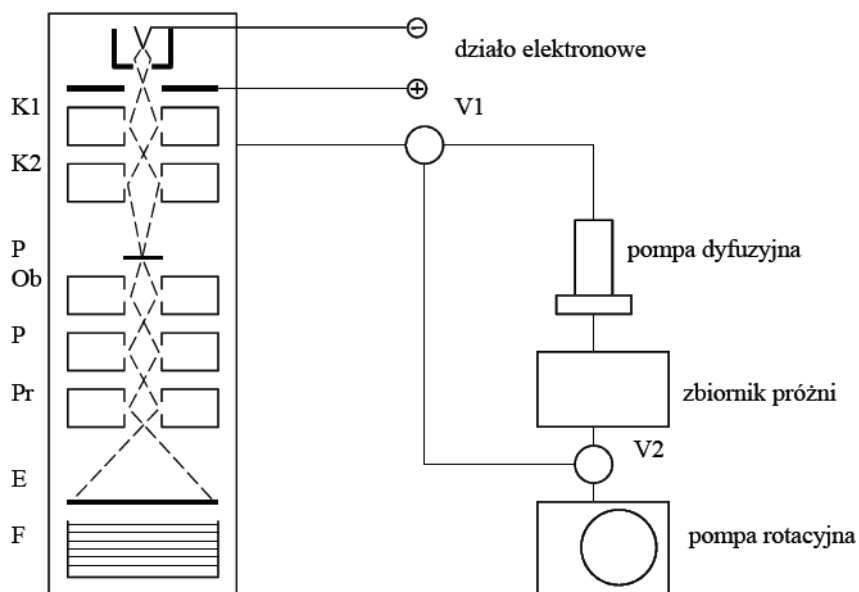
– dla sieci heksagonalnych:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

gdzie: a – stała sieci w płaszczyźnie prostopadłej do osi heksagonalnej c – stała sieci wzdłuż osi heksagonalnej.

Metodyka pomiarowa

Transmisyjny mikroskop elektronowy jest przyrządem, w którym powiększony obraz badanego preparatu uzyskuje się prześwietlając badaną próbkę, w postaci cienkiej warstwy, skolimowaną wiązką elektronową.



Schemat budowy transmisyjnego mikroskopu elektronowego: K1, K2 – soczewki kondensorowe, P – preparat, Ob – soczewka obiektywowa, P – soczewka pośrednia, Pr – soczewka projekcyjna, E – ekran pokryty luminoforem, F – kasetka z fotograficznymi kliszami, V – zawory próżniowe

Strumień elektronów przyspieszanych w polu elektrycznym o potencjale (w wykonywanym ćwiczeniu) równym 80 kV, jest formowany oraz skupiany w próżni w polach magnetycznych soczewek. Elektrony przenikając przez preparat oddziałują z jego

atomami ulegając częściowemu rozproszeniu oraz ugięciu, następnie po opuszczeniu dolnej powierzchni preparatu są skupiane przez obiektyw tworząc obraz dyfrakcyjny i dalej interferując ze sobą dają powiększony obraz preparatu. Obraz ten jest następnie powiększany przez magnetyczne soczewki pośrednie oraz projekcyjne i można go obserwować na ekranie pokrytym luminoforem w dolnej części kolumny mikroskopu. Może on być również zarejestrowany na kliszy fotograficznej. Użytkowany mikroskop umożliwia obserwację szczegółów strukturalnych przy powiększeniach do kilkuset tysięcy razy oraz zdolności rozdzielczej ok. 0,1 nm.

Przygotowanie próbek

Cienkie warstwy badanych metali są naporowywane termicznie w napyłarce próżniowej do grubości ok. 30 nm, na podłożu z monokryształu soli. Następnie oddziela się cienką warstwę interesującego nas materiału od powierzchni soli i umieszcza na specjalnej siatce mikroskopowej o średnicy oczek 500 μm , na której badany preparat zostaje u mieszczony wewnątrz kolumny mikroskopu.

Pomiary

Dla przeprowadzenia pomiarów elektronograficznych struktury badanych próbek konieczne jest uzyskanie najlepszego obrazu dyfrakcyjnego w płaszczyźnie płyty fotograficznej rejestrującej ten obraz. Aby był on na niej dobrej jakości, należy najpierw dobrać odpowiednie ustawienia soczewek tak, aby uzyskać czytelny obraz dyfrakcyjny na ekranie luminescencyjnym mikroskopu, a następnie odpowiednio długo naświetlać kliszę fotograficzną. Od tego zależy jakość otrzymanego zdjęcia

W pierwszej części ćwiczenia należy wyznaczyć stałą kalibracji K mikroskopu. W tym celu użyć próbki z materiału o znanej stałej sieciowej, w ćwiczeniu jest to złoto (Au), wiedząc, że stała sieciowa $a_{\text{Au}} = 0,407$ nm. Uzyskany elektronogram, jak i elektronogramy pozostałych próbek utrwalamy na kliszy fotograficznej i dołączamy z opisem do sprawozdania.

Z wzorów przedstawionych we wstępie teoretycznym wynika, że znajomość stałej kalibracji K i prawidłowe przypisanie poszczególnym pierścieniom dyfrakcyjnym odpowiadającej im sumy kwadratów indeksów Millera pozwala na obliczenie stałej sieci a badanej próbki polikrystalicznej.

Należy dokonać pomiarów średnic D poszczególnych pierścieni dyfrakcyjnych. Najtrudniejszym etapem wykonywanej analizy jest identyfikacja poszczególnych ugięć, tzn.

przyporządkowanie poszczególnym pierścieniom odpowiadające im indeksy Millera. Problem ten jednak upraszcza się bardzo w przypadku, gdy znamy symetrię badanej sieci, a z taką sytuacją mamy do czynienia w ćwiczeniu.

Przykładowo, dla sieci kubicznych wartości średnic D muszą spełniać równanie:

$$h^2+k^2+l^2 = a^2D^2/K^2 \text{ gdzie } a \text{ jest stałą sieci.}$$

Problem sprowadza się więc do wyznaczania metodą prób i błędów czynnika a^2/K^2 stałego dla wszystkich wartości zmierzonych średnic D , który dla każdej z tych wartości umożliwi dopasowanie odpowiadającego zbioru indeksów (hkl).

W przypadku niemożności dopasowania żadnej stałej wartości czynnika a^2/K^2 konieczne jest oczywiście sprawdzenie następnego typu symetrii sieci o odpowiednim wzorze na odległości międzypłaszczyznowe.

W wyniku pomiaru na próbce traktowanej jako wzorcowa i przy znanej jej stałej sieci (w ćwiczeniu jest to warstwa Au o stałej sieci $a = 0,407$ nm), możliwe jest doświadczalne określenie stałej kalibracji K dla danej geometrii ustawienia optyki mikroskopu elektronowego. Pomiar struktury nieznanymi próbek należy następnie wykonywać nie zmieniając tego ustawienia.

Reasumując, opracowanie wyników pomiarowych na potrzeby sprawozdania wymaga:

- pomiaru średnic prążków na dyfraktogramie;
- obliczenia stałych sieci dla poszczególnych pierwiastków, korzystając z odpowiednich wzorów umieszczonych we wstępie teoretycznym;
- porównania obliczonych stałych sieci z danymi tablicowymi.

Literatura

- [1] Ian M.Watt “The principles and practice of electron microscopy”, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [2] J.Kozubowski “Metody transmisyjnej mikroskopii elektronowej”, Wyd. Śląsk, Katowice 1975
- [3] P.Wilkens “Fizyka ciała stałego”, PWN, W-wa,1979.
- [4] L.Dobrzański,E.Hajduczek “Mikroskopia świetlna i elektronowa”,Wyd.N-T,W-wa,1987.

[5] „Mikroskopia elektronowa”, pod red. A.Barbackiego, Wyd. Politechniki Poznańskiej,
Poznań, 2005.