

Темы лекции

- 1. Требования к приготовлению образцов для ПЭМ.*
- 2. Препарирование порошковых материалов.*
- 3. Ультромикротомирование.*
- 4. Химическая и электрохимическая полировка.*
- 5. Метод ионно-лучевого утонения.*

Весь процесс электронно-микроскопических исследований условно можно разбить на три этапа:

- подготовка образца,
- непосредственно сами работы на микроскопе
- интерпретация полученных результатов.

**Успех электронно-микроскопических исследований во многом зависит от качества приготовленных образцов.** Получение качественного образца, удовлетворяющего целям исследований на микроскопе, является сложной экспериментальной задачей. Стремление исследователей количественно описать сложные структур предъявляет методам приготовления образцов высокие требования и требует от специалиста тщательного анализа, чтобы исключить возникновение ложных эффектов (артефактов) в образце во время приготовления.

Приготовленный для исследования образец должен удовлетворять многим требованиям.

Прежде всего, **структура приготовленного для исследования образца должна соответствовать структуре исходного материала**, т.е. полученные результаты должны адекватно отражать структурное состояние объекта исследования. Учитывая, что образец для электронной микроскопии должен быть очень тонким, т.е. прозрачным для электронов, удовлетворить этому требованию для некоторых образцов непросто.

Не менее важным является **воспроизводимость метода приготовления**.

При выборе метода приготовления также надо учитывать, с каким разрешением будет исследована структура.

**Для исследований с высоким разрешением требуются ультратонкие образцы, толщиной порядка 10 нм.**

Для приготовления таких образцов используется дорогостоящее оборудование, и сам процесс приготовления занимает длительное время. Во многих исследованиях для расшифровки структуры не требуется предельная разрешающая способность микроскопа. В таких случаях предпочтительнее применение наиболее простых методик с хорошей воспроизводимостью.

**Приготовленный образец должен иметь достаточное количество прозрачных для электрона участков для исследования, чтобы можно было оценить, является ли данная структура типичной для исследуемого образца.** Поверхность образца должна быть чистой, свободной от продуктов взаимодействия образца с электролитом, как например, при химическом или электрохимическом травлении и окисных пленок.

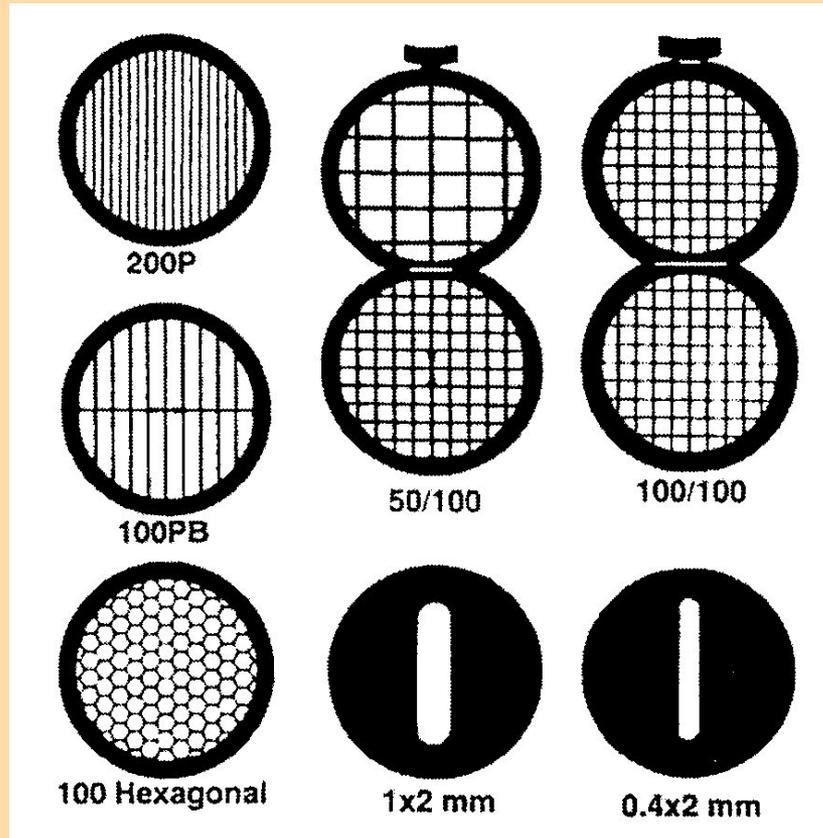
Многие электронно-микроскопические исследования выполняются на образцах, исходно представляющих собой тонкие пленки толщиной десятки нанометров.

Иногда метод приготовления таких образцов называют прямым методом, чаще – "готовые пленки".

Подобные пленки получают осаждением различных материалов на подложки. В качестве подложек используются различные материалы.

При использовании подложек растворимых в жидкостях, подложку растворяют и пленку переносят на предметную сетку. Очень удобным является использование монокристалла NaCl в качестве подложки, которая легко растворяется в воде.

Виды предметных сеток



**Методы препарирования порошковых материалов можно разбить на две группы: методы сухого и влажного препарирования.** Для приготовления образцов из порошковых материалов используют предметные сетки, покрытые тонким слоем аморфного углерода. Иногда используют другие поддерживающие пленки, прозрачные для электронов.

**При сухом препарировании порошок наносится на предметную сетку с углеродной пленкой в сухом виде.** Лишний порошок удаляется с предметной сетки при помощи встряхивания.

Сухой метод препарирования не всегда дает удовлетворительные результаты. На предметной сетке могут образовываться искусственные агломераты из частиц порошка. В основном данный метод используют для экспресс-анализа

**При "влажном" методе препарирования сначала из порошка готовят суспензию.** Жидкость для приготовления суспензии должна удовлетворять определенным требованиям: вещество частиц не должно растворяться в жидкости и, кроме того, жидкая фаза не должна способствовать агрегированию частиц, которое ухудшает распределение частиц на поверхности предметной сетки. В основном суспензию подвергают ультразвуковому диспергированию.

Далее, приготовленную суспензию переносят на предметную сетку либо пипеткой, либо петлей из проволоки. Лишнюю жидкость удаляют с помощью фильтровальной бумаги. **Использование ультразвукового диспергатора при переносе суспензии позволяет получать образцы с равномерным распределением частиц на предметной сетке.**

При приготовлении **образцов из массивных материалов** сначала механическим путем из него вырезают диск диаметром 3 мм. Для этого имеются разные методы: ультразвуковые, методы с использованием электроэрозионных способов и другие. Иногда из исходного материала вытачивают стержень диаметром 3 мм. Затем от него при помощи фрез отрезают диск нужной толщины.

Следующим этапом является предварительное уменьшение толщины диска механическим способом. Основным методом для этого является **шлифовка**. Остаточная толщина диска после шлифовки должна быть такой, чтобы при дальнейшем утонении была возможность получить фольгу без каких либо артефактов. В основном шлифовку проводят, используя плоско-параллельные шлифовочные станки.

В последнее время большое применение нашли устройства, которые вышлифовывают в середине образца лунку полусферической формы. Такой образец намного прочнее образца в виде плоского диска.

Другим методом получения тонких слоев материалов механическим способом является **ультрамикротомирование**.

При ультрамикротомировании получают тонкие срезы, прозрачные для электронов. При использовании алмазного ножа этим методом возможно приготовление крайне тонких срезов почти любого материала. Его применение является эффективным для изготовления образцов при изучении пор, трещин, пустот, которые имеют место в спеченных порошковых материалах, полимерах, силикатах и др. Однако надо помнить, что **резание всегда вносит искажение в структуру**.

**Окончательное утонение образцов** до толщины прозрачности для электронов **производят, используя либо химическую полировку, либо электрохимическую полировку, либо ионно-лучевое утонение**. Выбор метода определяется целями предстоящих исследований.

**При химической полировке убираются макроскопические выступы и происходит сглаживание поверхности.**

Однако, при химической полировке могут образовываться также ямки травления, ухудшая качество образца. Для двух и более фазных материалов есть опасность возникновения избирательности травления. Поэтому, требуется тщательно подбирать состав и концентрации кислот раствора.

В химическом растворе реакция сильнее происходит на краях образца. Для их защиты и локализации место травления, края покрывают устойчивым к кислоте лаком. Этот метод известен как **метод "окна"** и при его применении удастся получить качественные образцы из многих металлов и их сплавов.

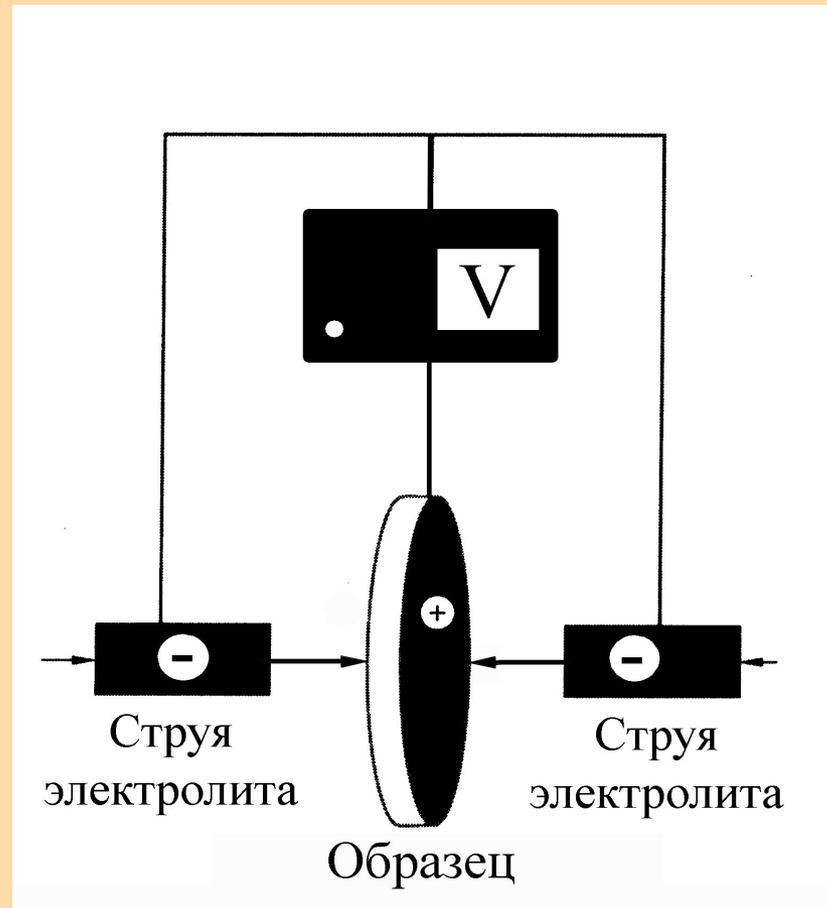
Более универсальным и распространенным является **метод электрохимической полировки**.

Если химическую полировку используют и для предварительного уменьшения толщины, то электрохимическую полировку применяют, в основном, для окончательного утонения. В этом случае, как и при химической полировке, удаляется приповерхностный слой, часто поврежденный при механическом утонении.

**Электрохимическую полировку можно применять только для проводящих материалов.**

Приложение напряжения при электрохимической полировке делает процесс более контролируемым. Процесс утонения останавливают при появлении небольшой дырки. При правильном подборе режима утонения в этом случае образец имеет широкие поля для исследования.

## Принципиальная схема электрохимической ячейки



Большинство современных лабораторий электронной микроскопии снабжены ионно-лучевыми утонителями.

**Метод ионно-лучевого утонения** является единственным способом утонения некоторых непроводящих материалов. Прежде всего, к ним относятся пористые керамики и минералы, материалы содержащие фазы с различными химическими свойствами.

В ионно-лучевых утонителях для удаления материала с поверхности образца используется ионный пучок. В ходе ионной бомбардировки происходит распыление поверхности образца за счет выбивания ионами поверхностных атомов.

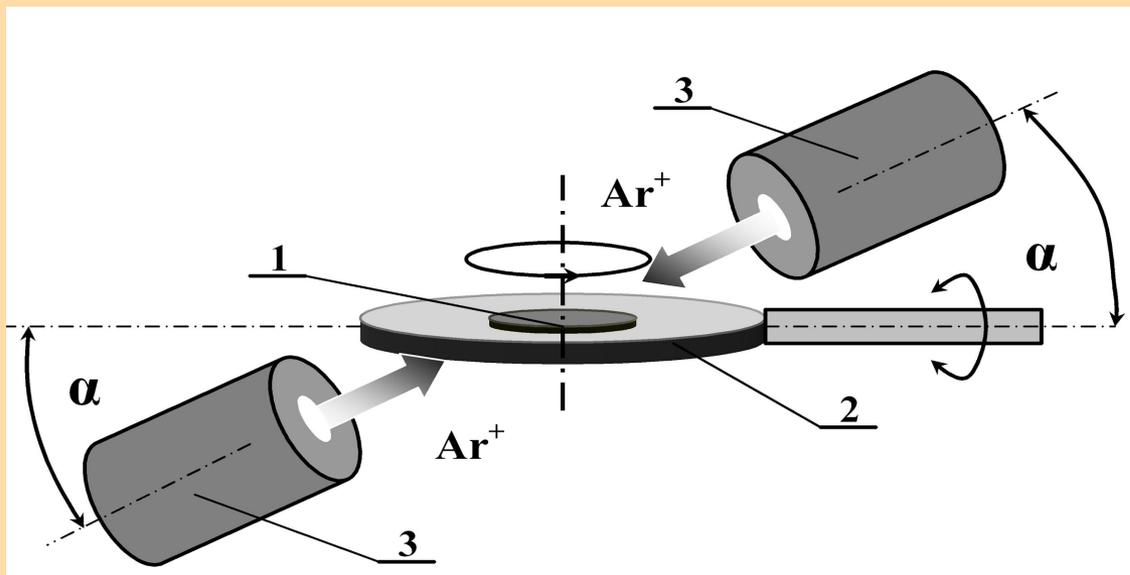
Ионно-лучевые утонители позволяют получить ультратонкие образцы для просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

**Обычно распыление выполняется с помощью ионов инертных газов** (аргон, криптон, ксенон).

Коэффициент распыления ионами возрастает до энергии ионов  $\sim 10$  кэВ, но с увеличением энергии так же растет глубина проникновения ионов в материал и возникает опасность повреждения образца. Для большинства материалов оптимальным является ускоряющее напряжение 6 кВ и ниже. Варьируя ускоряющим напряжением и углом падения ионного пучка на образец в процессе утонения, можно изготовить ультратонкий образец с минимальными повреждениями.

На конечных стадиях утонения важна не скорость утонения, а глубина повреждения. Поэтому на последних этапах образец обрабатывается под скользящим углом ( $3^\circ \div 5^\circ$ ) и величина ускоряющего напряжения составляет  $1 \div 1,5$  кВ.

Чтобы исключить возникновение поверхностного рельефа образец во время обработки вращается со скоростью несколько оборотов в минуту. Установки для ионно-лучевого утонения имеют две ионные пушки. Применение пары пушек увеличивает скорость утонения и препятствует конденсации распыленного материала с противоположной стороны образца. **Схема утонения образца в ионно-лучевом утонителе**



1 – образец; 2 – держатель образца; 3 – ионные пушки.