

**Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение  
высшего профессионального образования  
«Амурский государственный университет»**

Кафедра ФИЗИКИ

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДИСЦИПЛИНЫ  
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ  
ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

Основной образовательной программы по направлению подготовки  
010900.68 – Прикладные математика и физика

Благовещенск 2012



## РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

### 1. ЦЕЛИ ПРЕПОДАВАНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ.

Дисциплина «Теоретические и экспериментальные методы физики твердого тела» занимает важное место в системе прикладного физического образования. Целью преподавания дисциплины является изучение: фундаментальных основ теоретических и экспериментальных методов физики твердого тела.

По завершению курса обучаемые должны приобрести устойчивые навыки и умения, позволяющие освоить основные методы экспериментального исследования; изучить основные современные теоретические методы физики конденсированного состояния.

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

**Знать:** физические основы экспериментальных и теоретических методов физики твердого тела.

**Уметь:** применять полученные знания при планировании экспериментальных исследований

**Владеть навыками:** основными методами работы с экспериментальными установками.

### 2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ООП ВПО

Дисциплина «Теоретические и экспериментальные методы физики твердого тела» входит в вариативную часть профессионального цикла обязательных дисциплин М2.В.ОД.4.

### 3. КОМПЕТЕНЦИИ ОБУЧАЮЩЕГОСЯ, ФОРМИРУЕМЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ «Компьютерные технологии в фундаментальных исследованиях»: ОК-1, ОК-2, ОК-3, ПК-1, ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-5

1. *Компетенция системного аналитического мышления:* способность использовать на практике углубленные фундаментальные знания, полученные в области естественных и гуманитарных наук, и обладать научным мировоззрением (ОК-1);

2. *Компетенция креативности:* способность ставить, формализовать и решать задачи, уметь системно анализировать научные проблемы, генерировать новые идеи и создавать новое знание (ОК-2);

3. *Компетенция самообразования и профессиональной мобильности:* способность самостоятельно приобретать и использовать в практической деятельности знания и умения, в том числе в новых областях (ОК-3);

4. *Компетенция профессиональной аналитической деятельности:* способность применять в своей профессиональной деятельности углубленные знания, полученные в соответствии с профильной направленностью (ПК-1);

5. *Компетенция профессиональной научной деятельности:* способность ставить задачи теоретических и (или) экспериментальных научных исследований и решать их с помощью соответствующего физико-математического аппарата, современной аппаратуры и информационных технологий (ПК-2);

6. *Компетенция профессионального развития:* способность самостоятельно осваивать новые дисциплины и методы исследований (ПК-3);

7. *Компетенция профессионального владения информационно-коммуникационными технологиями:* способность применять современные методы анализа, представления и передачи информации, использовать пакеты прикладных программ по профилю подготовки (ПК-4);

8. *Компетенция профессионального использования технических средств:* способность профессионально работать с исследовательским и испытательным оборудованием, приборами и установками в избранной предметной области в соответствии с целями программы специализированной подготовки магистра (ПК-5);

9. *Компетенция профессионального представления результатов деятельности:* способность профессионально представлять планы и результаты собственной деятельности на русском и английском языках с использованием современных средств (ПК-6);

10. *Компетенция определения перспектив научного поиска:* способность определять вместе с коллективом исполнителей направления собственной научной, технической или инновационной деятельности, выбирать подходы к конкретным исследовательским и инновационным задачам (ПК-7);

11. *Компетенция математического и физического моделирования явлений и процессов:* способность самостоятельно и (ИЛИ) в составе исследовательской группы разрабатывать, исследовать и применять математические и физические модели для качественного и количественного описания явлений и процессов и (или) разработки новых технических средств (ПК-9);

12. *Компетенция проектной, инновационной и организационно-управленческой деятельности:* способность (ПК-10): способность применять на практике умения и навыки в организации исследовательских и проектных работ, способность самостоятельно организовывать и проводить научные исследования и внедрять их результаты в качестве члена или руководителя малого коллектива, готовность к участию в инновационной деятельности.

#### 4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Общая трудоемкость дисциплины составляет 7 зачетных единицы, 252 часа.

п/п	Раздел дисциплины	Виды учебной работы				Формы текущего контроля и промежуточной аттестации
		лекции и семинары (час.)	практические занятия (час.)	лабораторные работы (час.)	РС (час.)	
	Введение в предмет «Теоретические и экспериментальные методы физики твердого тела»					
	Метод электронной спектроскопии. Идентификация элементов по электронным спектрам. Устройство энергоанализатора.					Тестовый контроль
	Растровая электронная микроскопия. Физические основы. Способы					Тестовый

	формирования изображения. Возможности. Применение.					контроль
	Возможности рентгеноспектрального рентгеноспектральн анализатора.					Тестов ый контроль
	Спектроскопия. Теоретические основы. Структура и спектры атомов. Структура и спектры молекул.					Тестов ый контроль
	Спектроскопические методы. Спектральные приборы.					Тестов ый контроль
	ИК-спектроскопия. Интерпретация ИК- спектров. Количественный анализ. Атомно-абсорбционная спектроскопия.					Тестов ый контроль
	Методы исследования диэлектрических характеристик твердого тела.					Контро льная работа
	Зондовая микроскопия и ее физические принципы					Тестов ый контроль
0	Сканирующая туннельная микроскопия. Физические основы. Методы формирования изображения поверхности.					Тестов ый контроль
1	Работа атомно-силового микроскопа. Получение изображений поверхности					Тестов ый контроль
2	Выращивание кристаллов из растворов. Эпитаксиальное наращивание слоев методом сублимации в вакууме.					Тестов ый контроль
3	Определение динамического модуля сдвига и величины внутреннего трения в металлах.					Коллок виум
4	Определение механических свойств металлов.					Тестов ый контроль
5	Определение электросопротивления металлов и сплавов.					Тестов ый контроль
6	Исследование поляризации твердых					Тестов ый контроль

	диэлектриков. Диэлектрические потери в металлах с тепловыми видами поляризации.					
7	Исследование температурной зависимости электропроводности и термоэлектродвижущей силы в полупроводниках. Эффект Холла.					Контрольная работа
	Экзамен				6	
8	Определение параметров неосновных носителей заряда в полупроводниках.					Тестовый контроль
9	Исследование собственного оптического поглощения в полупроводниках. Определение оптических постоянных тонких слабопоглощающих слоев.					Тестовый контроль
0	Определение коэффициента примесного оптического поглощения полупроводников фотоэлектрическим методом. Температурная зависимость электропроводности аморфных полупроводников.					Тестовый контроль
1	Электронный парамагнитный резонанс в твердых телах.					Тестовый контроль
2	Оптические эффекты в тонких магнитных пленках.					Тестовый контроль
3	Исследование параметров высокотемпературных сверхпроводников.					Тестовый контроль
4	Симметрия и точечные группы.				2	Тестовый контроль
5	Теория групп и таблицы				0	Коллоквиум

	характеров.					
6	Теория молекулярных орбиталей и связанные с ней аспекты симметрии.				0	Контрольная работа
7	Экзамен				6	
	Итого	6	6		80	

## 5. СОДЕРЖАНИЕ РАЗДЕЛОВ И ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ

**Введение в предмет** «Теоретические и экспериментальные методы физики твердого тела». Связь физики конденсированного состояния вещества с предметом.

**Тема 1.** Метод электронной оже-спектроскопии. Идентификация элементов по оже-спектрам. Устройство энергоанализатора. Вторичная электронная эмиссия. Количественная характеристика. Оже-эффект. Энергия оже-электрона. Оже-переходы. Идентификация элементов по оже-спектрам. Чувствительность метода электронной оже-спектроскопии. Устройство энергоанализатора. Основные характеристики. Типы энергоанализаторов.

**Тема 2.** Растровая электронная микроскопия. Физические основы. Способы формирования изображения. Возможности. Применение. Возможности аналитической электронной микроскопии. Физические основы РЭМ. Способы формирования изображения в РЭМ. Подготовка образцов для исследования в РЭМ. Применение РЭМ.

**Тема 3.** Возможности рентгеноспектрального анализатора. Принципы действия рентгеноспектрального анализатора. Рентгеновский спектр. Возможности.

**Тема 4.** Спектроскопия. Теоретические основы. Структура и спектры атомов. Структура и спектры молекул. Задачи и виды спектроскопии. Теоретические основы. Структура и спектры атомов. Структура и спектры молекул. Уширение спектральной линии.

**Тема 5.** Спектроскопические методы. Спектральные приборы. Колебательная, вращательная спектроскопия. Электронная спектроскопия. Спектроскопы. Спектрометры.

**Тема 6.** ИК-спектроскопия. Интерпретация ИК-спектров. Количественный анализ. Атомно-абсорбционная спектроскопия. ИК-спектроскопия поглощения, пропускания, отражения. Длина связи, угол связи, сила связи. Валентные, деформационные колебания. Определение концентрации неизвестного вещества по ИК-спектрам поглощения. Атомно-абсорбционная спектроскопия.

**Тема 7.** Методы исследования диэлектрических характеристик твердого тела. Методы измерения сопротивления. Методы измерения электрической емкости конденсаторов. Методы магнитной индукции.

**Тема 8.** Зондовая микроскопия и ее принципы. Развитие сканирующей зондовой микроскопии. Физические основы метода.

**Тема 9.** Сканирующая туннельная микроскопия. Физические основы. Методы формирования изображения поверхности. Туннелирование электронов. Средняя работа выхода. Вероятность туннелирования электронов. Константа затухания. Плотность туннельного тока для случая контакта двух металлов в СТМ. Зависимость туннельного тока от расстояния. Методы формирования изображения поверхности в СТМ.

**Тема 10.** Работа атомно-силового микроскопа. Получение изображений поверхности. Работа атомно-силового микроскопа на примере сил Ван-дер-Ваальса. Потенциал Леннарда-Джонса. Получение изображений рельефа поверхности в атомно-силовом микроскопе.

**Тема 11.** Выращивание кристаллов из растворов. Эпитаксиальное наращивание слоев методом сублимации в вакууме. Методы получения полупроводниковых соединений. Выращивание монокристаллов из растворов. Выращивание монокристаллов из паровой фазы. Метод конденсации паров компонентов. Метод диссоциации или восстановления газообразных соединений. Метод реакций переноса. Эпитаксиальное наращивание слоев методом сублимации в вакууме.

**Тема 12.** Определение динамического модуля сдвига и величины внутреннего трения в металлах. Механические свойства, слабо зависящие от температуры. Кривые напряжение - деформация. Упрочнение и разупрочнение. Предел текучести и разрушение.

**Тема 13.** Определение механических свойств металлов. Деформация и разрушение. Механические свойства металлов. Механические свойства зависящие от температуры. Ползучесть.

**Тема 14.** Определение электросопротивления металлов и сплавов. Электросопротивление твердых растворов. Электросопротивление металлов. Неоднородные твердые растворы. Влияние ближнего порядка на электрическое сопротивление.

**Тема 15.** Исследование поляризации твердых диэлектриков. Диэлектрические потери в материалах с тепловыми видами поляризации. Поляризация диэлектриков и ее виды (электронная, ионная, ионно-релаксационная, упруго-дипольная, структурная, поляризация ядерного смещения, спонтанная). Понятие о диэлектрических потерях, количественная оценка. Схемы замещения диэлектриков. Активная и реактивная составляющие тока на переменном напряжении. Тангенс угла диэлектрических потерь. Удельные диэлектрические потери. Методы анализа экспериментальных данных по диэлектрическим потерям в материалах с тепловыми видами поляризации.

**Тема 16.** Исследование температурной зависимости электропроводности и термоэлектродвижущей силы в полупроводниках. Эффект Холла. Электропроводность полупроводников. Зависимость электропроводности полупроводников от температуры и концентрации примесей. Явление Зеебека в невырожденных полупроводниках. Дифференциальная термоэдс. Термозонд. Рассеяние носителей заряда на колебаниях решетки и примесях. Температурная зависимость термоэдс в полупроводниках. Эффект Холла. Элементарная теория эффекта Холла. Коэффициент Холла для полупроводника со смешанной электропроводностью. Определение знака, концентрации и подвижности носителей заряда.

**Тема 17.** Определение параметров неосновных носителей заряда в полупроводниках. Неосновные носители заряда в полупроводниках. Сложная структура энергетических зон полупроводников в  $k$ -пространстве. Тяжелые и легкие носители заряда в подзонах. Зависимость проводимости, подвижности и концентрации неосновных носителей заряда в полупроводниках от температуры и концентрации центров захвата.

**Тема 18.** Определение коэффициента примесного оптического поглощения полупроводников фотоэлектрическим методом. Температурная зависимость электропроводности аморфных полупроводников.

**Тема 19.** Электронный парамагнитный резонанс в твердых телах. Явление электронного парамагнитного резонанса. ЭПР-спектры, основные параметры ЭПР-спектров. Аппаратура ЭПР. Взаимодействия, приводящие к мультиплетности спектра ЭПР. Информация, извлекаемая из ЭПР. Применение ЭПР.

**Тема 20.** Оптические эффекты в тонких магнитных пленках. Низкоразмерные магнитные системы. Основные определения. Особенности технологии получения малоразмерных объектов. Контроль размерных параметров. Особенности фундаментальных свойств магнетиков в тонкопленочном состоянии. Роль поверхности и размерного фактора в формировании магнитной анизотропии. Магнитоэлектрические явления в многослойных пленках. Магнитооптический эффект Керра.



**Тема 21.** Исследование параметров высокотемпературных сверхпроводников. Высокотемпературная сверхпроводимость. Получение высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Кристаллическая структура ВТСП. Электронная структура и анизотропия свойств ВТСП. Сверхпроводящие свойства. Критические параметры. Симметрия параметра порядка. Фазовые диаграммы ВТСП и возможные механизмы спаривания. Исследования электрофизических и теплофизических характеристик ВТСП.

**Тема 22.** Симметрия и точечные группы. Определение симметрии. Элементы симметрии. Точечные группы. Пространственная симметрия. Некоторые определения понятий симметрии.

**Тема 23.** Теория групп и таблицы характеров. Правила для элементов, образующую группу. Таблица умножения для группы. Краткое изложение свойств векторов и матриц. Представления; геометрические преобразования. Неприводимые представления. Таблицы характеров. Некоммутирующие представления. Упрощенные процедуры получения и разложения полных представлений; формула разложения. Прямые произведения.

**Тема 24.** Теория молекулярных орбиталей и связанные с ней аспекты симметрии. Введение. Операторы. Матричная запись расчетов молекулярных орбиталей. Теория возмущений. Симметрия в квантовой механике. Волновые функции в качестве основы для неприводимых представлений. Проекция молекулярных орбиталей. Расчеты молекулярных орбиталей. Метод Хюккеля. Свойства выделенные из волновых функций. Расширенный метод Хюккеля. ССП – СПДП (метод частичного преобразования дифференциальным перекрыванием). Некоторые прогнозы теории МО относительно альтернативных углеводородов.

## 6. САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ (180 часов)

№ п/п	№ раздела (темы) дисциплины	Форма(вид) самостоятельной работы	Трудоемкость в часах
1	Метод электронной оже-спектроскопии. Идентификация элементов по оже-спектрам. Устройство энергоанализатора	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	2
2	Растровая электронная микроскопия. Физические основы. Способы формирования изображения. Возможности. Применение.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	4
3	Возможности рентгеноспектрального анализатора.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	2
4	Спектроскопия. Теоретические основы. Структура и спектры атомов. Структура и спектры молекул.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	2

5	Спектроскопические методы. Спектральные приборы.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	4
6	ИК-спектроскопия. Интерпретация ИК-спектров. Количественный анализ. Атомно-абсорбционная спектроскопия.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию. Подготовка к коллоквиуму.	2
7	Методы исследования диэлектрических характеристик твердого тела.	Изучение теоретического материала. Подготовка к контрольной работе.	2
8	Зондовая микроскопия и ее физические принципы	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	2
9	Сканирующая туннельная микроскопия. Физические основы. Методы формирования изображения поверхности.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	2
10	Работа атомно-силового микроскопа. Получение изображений поверхности	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	2
11	Выращивание кристаллов из растворов. Эпитаксиальное наращивание слоев методом сублимации в вакууме.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	2
12	Определение динамического модуля сдвига и величины внутреннего трения в металлах.	Подготовка к коллоквиуму	2
13	Определение механических свойств металлов.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	2
14	Определение электросопротивления металлов и сплавов.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	2
15	Исследование поляризации твердых	Изучение теоретического	2

5	диэлектриков. Диэлектрические потери в металлах с тепловыми видами поляризации.	материала. Подготовка к тестированию.	
6	1 Исследование температурной зависимости электропроводности и термоэлектродвижущей силы в полупроводниках. Эффект Холла.	Подготовка к контрольной работе	2
7	1 Экзамен	Подготовка к экзамену	36
8	1 Определение параметров неосновных носителей заряда в полупроводниках	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	6
9	1 Исследование собственного оптического поглощения в полупроводниках. Определение оптических постоянных тонких слабопоглощающих слоев.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	6
0	2 Определение коэффициента примесного оптического поглощения полупроводников фотоэлектрическим методом. Температурная зависимость электропроводности аморфных полупроводников.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	6
1	2 Электронный парамагнитный резонанс в твердых телах.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	6
2	2 Оптические эффекты в тонких магнитных пленках.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	4
3	2 Исследование параметров высокотемпературных сверхпроводников.	Изучение теоретического материала. Подготовка к тестированию.	2
4	2 Симметрия и точечные группы.	Изучение теоретического материала. Подготовка к	12

			тестированию.	
2	Теория групп и	Подготовка	к	10
5	таблицы характеров.	коллоквиуму		
2	Теория	Подготовка	к	20
6	молекулярных орбиталей и	контрольной работе		
	связанные с ней аспекты			
	симметрии.			
2	Экзамен	Подготовка	к	36
7		экзамену		
	Итого			180

## 7. МАТРИЦА КОМПЕТЕНЦИЙ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ.

Тема, разделы дисциплины	КОМПЕТЕНЦИИ												
	К-1	ОК-2	К-3	К-1	К-2	К-3	К-4	К-5	К-6	К-7	К-9	К-10	
Методы электронной спектроскопии. Идентификация элементов по электронным спектрам. Устройство энергетического анализатора			+	+	+	+	+	+	+	+	+		12
Растровая электронная микроскопия. Физические основы. Способы формирования изображения. Возможности. Применение.		+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	1
Возможности рентгенофлуоресцентного спектроанализа									+	+	-		9







4. Метод электронной оже-спектроскопии. Чувствительность метода.
5. Устройство энергоанализатора. Основные характеристики. Типы энергоанализаторов.
6. Возможности аналитической электронной микроскопии.
7. Физические основы РЭМ.
8. Способы формирования изображения в РЭМ.
9. Подготовка образцов для исследований.
10. Применение растровой электронной микроскопии.
11. Возможности рентгеноспектрального микроанализатора.
12. Спектроскопия. Задачи. Виды.
13. Теоретические основы спектроскопии.
14. Структура и спектры молекул.
15. Спектры и структура атомов.
16. Уширение спектральной линии.
17. Спектральные приборы.
18. Спектроскопические методы.
19. ИК-спектроскопия. Основные характеристики ИК-спектра поглощения.
20. Атомная абсорбционная спектроскопия.
21. Интерпретация ИК-спектров. Количественный анализ.
22. Методы измерения сопротивления.
23. Методы измерения электрической емкости конденсаторов.
24. Методы измерения магнитной индукции.
25. Развитие сканирующей зондовой микроскопии и ее принципы.
26. Сканирующая туннельная микроскопия: туннелирование электронов, средняя работа выхода, вероятность туннелирования электронов, константа затухания.
27. Плотность туннельного тока для случая контакта двух металлов в СТМ. Зависимость туннельного тока от расстояния.
28. Методы формирования изображения поверхности в СТМ.
29. Работа атомно-силового микроскопа на примере сил Ван-дер-Ваальса. Потенциал Леннарда-Джонса.
30. Получение изображений рельефа поверхности в атомно-силовом микроскопе.
31. Выращивание кристаллов из растворов.
32. Эпитаксиальное наращивание слоев методом сублимации в вакууме. Методы получения полупроводниковых соединений.
33. Выращивание монокристаллов из растворов. Выращивание монокристаллов из паровой фазы. Метод конденсации паров компонентов.
34. Метод диссоциации или восстановления газообразных соединений. Метод реакций переноса.
35. Определение динамического модуля сдвига и величины внутреннего трения в металлах.
36. Определение механических свойств металлов. Деформация и разрушение. Механические свойства металлов.
37. Определение электросопротивления металлов и сплавов. Электросопротивление твердых растворов. Электросопротивление металлов.
38. Исследование поляризации твердых диэлектриков. Диэлектрические потери в материалах с тепловыми видами поляризации.
39. Поляризация диэлектриков и ее виды (электронная, ионная, ионно-релаксационная, упруго-дипольная, структурная, поляризация ядерного смещения, спонтанная).
40. Исследование температурной зависимости электропроводности и термоэлектродвижущей силы в полупроводниках. Эффект Холла. Электропроводность полупроводников.



41. Методы анализа экспериментальных данных по диэлектрическим потерям в материалах с тепловыми видами поляризации.
42. Зависимость электропроводности полупроводников от температуры и концентрации примесей. Явление Зеебека в невырожденных полупроводниках. Дифференциальная термоэдс. Термозонд.
43. Элементарная теория эффекта Холла. Коэффициент Холла для полупроводника со смешанной электропроводностью. Определение знака, концентрации и подвижности носителей заряда.
44. параметров неосновных носителей заряда в полупроводниках. Неосновные носители заряда в полупроводниках. Сложная структура энергетических зон полупроводников в k-пространстве.
45. Определение коэффициента примесного оптического поглощения полупроводников фотоэлектрическим методом. Температурная зависимость электропроводности аморфных полупроводников.
46. Электронный парамагнитный резонанс в твердых телах. Явление электронного парамагнитного резонанса. ЭПР-спектры, основные параметры ЭПР-спектров. Аппаратура ЭПР.
47. Оптические эффекты в тонких магнитных пленках. Низкоразмерные магнитные системы. Основные определения. Особенности технологии получения малоразмерных объектов.
48. Особенности фундаментальных свойств магнетиков в тонкоплёночном состоянии. Роль поверхности и размерного фактора в формировании магнитной анизотропии. Магнитоэлектрические явления в многослойных плёнках. Магнитооптический эффект Керра.
49. Исследование параметров высокотемпературных сверхпроводников. Высокотемпературная сверхпроводимость. Получение высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП).
50. Симметрия и точечные группы. Определение симметрии. Элементы симметрии. Точечные группы. Пространственная симметрия. Некоторые определения понятий симметрии.
51. Теория групп и таблицы характеров. Правила для элементов, образующую группу. Таблица умножения для группы.
52. Краткое изложение свойств векторов и матриц. Представления; геометрические преобразования. Неприводимые представления. Таблицы характеров.
53. Теория молекулярных орбиталей и связанные с ней аспекты симметрии.
54. Операторы. Матричная запись расчетов молекулярных орбиталей. Теория возмущений.
55. Симметрия в квантовой механике. Волновые функции в качестве основы для неприводимых представлений.
56. Проекция молекулярных орбиталей. Расчеты молекулярных орбиталей. Метод Хюккеля. Свойства выделенные из волновых функций. Расширенный метод Хюккеля.
57. СПП – СПДП (метод частичного преобразования дифференциальным перекрыванием). Некоторые прогнозы теории МО относительно альтернативных углеводородов.

## **10. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

### **10.1. Перечень обязательной (основной) литературы**

1. М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия, М., Либроком, 2009 , 528 с.

2. М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. Атомная спектроскопия, М., [Либроком](#), 2009, 416 с.

## 10.2. Перечень дополнительной литературы

1. А. Пуле, Ж-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов, М., 1973
2. В.И. Малышев. Введение в экспериментальную спектроскопию, М., 1979
3. Г.Н. Жижин, Б.Н. Маврин, В.Ф. Шабанов. Оптические колебательные спектры кристаллов, М., 1984
4. М.М. Суцинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, М., 1969
5. Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. п/р А. Барнса, М., 1981
6. Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская "Основы кристаллофизики", М., 1979
7. Дж. Блейкмор Физика твердого тела, М., 1988
8. П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. Физика твердого тела, М., 2000
9. М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов. Динамика и термодинамика кристаллической решетки, М., 2002
10. Применение спектров комбинационного рассеяния света. п/р А.Андерсона, М., 1977.

### в) периодические издания

- Журнал «Успехи физических наук»
- Журнал «Известия Вузов. Физика»
- Журнал «Известия РАН. Серия физическая»

### г) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

Наименование ресурса	Краткая характеристика
<a href="http://ru.wikipedia.org">http://ru.wikipedia.org</a>	Интернет-энциклопедия образовательных изданий, в которой собраны электронные учебники, справочники, а также статьи различной тематики. Удобный поиск по ключевым словам, отдельным темам, отраслям знания.
Электронная библиотечная система «Университетская библиотека-online» <a href="http://www.biblioclub.ru">http://www.biblioclub.ru</a>	ЭБС по тематике охватывает всю область естественнонаучных знаний и предназначена для использования в учебном процессе в высшей школе преподавателями и студентами.
Электронный ресурс библиотеки АмГУ: <a href="http://www.amursu.ru/">http://www.amursu.ru/</a>	Содержит электронный каталог, электронную библиотеку, ссылки на разнообразные образовательные ресурсы в российском интернете.

## 11. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

### Оборудование

- Интерактивная доска, мультимедийное оборудование в аудитории.
- Видеопроектор Epson.
- Цветной телевизор ABEST, 2003 г.
- Ноутбук Пентиум 100, 2003 г.

### Конспект лекций.

**Спектроскопия** (от лат. spectrum-образ, представление и греч. skopeo-смотрю) — разделы [физики](#) и [аналитической химии](#), посвящённые изучению [спектров](#) взаимодействия

излучения (в том числе, [электромагнитного излучения](#), [акустических волн](#) и др.) с [веществом](#). В физике [спектроскопические методы](#) используются для изучения всевозможных свойств этих взаимодействий. В аналитической химии — для обнаружения и определения веществ при помощи измерения их характеристических спектров, то есть методами [спектрометрии](#). К существенным преимуществам спектроскопии можно отнести возможность диагностики *in situ*, т.е. непосредственно в "среде обитания" объекта, бесконтактно, дистанционно, без какой-либо специальной подготовки объекта. Поэтому она получила широкое развитие, например, в [астрономии](#).

Свет — это электромагнитное излучение с длиной волны от  $10^{-3}$  до  $10^{-8}$  м. Этот диапазон длин волн включает инфракрасную (ИК), видимую и ультрафиолетовую (УФ) области. Инфракрасный интервал спектра подразделяется на дальнюю, среднюю и ближнюю области. При комнатной температуре любое материальное тело излучает в дальней инфракрасной области, при температуре белого каления излучение сдвигается в ближнюю инфракрасную, а затем и в видимую часть спектра. Видимый спектр простирается от 750 нм (красная граница) до 400 нм (фиолетовая граница). Свет этих длин волн воспринимается человеческим глазом, и именно на эту область приходится большое число спектральных линий атомов. Диапазон от 400 до 200 нм соответствует ультрафиолетовой области, далее следует вакуумный ультрафиолет.

## Задачи спектроскопии

**Прямая задача спектроскопии** — предсказание вида спектра вещества исходя из знаний о его строении, составе и прочем.

**Обратная задача спектроскопии** — определение характеристик вещества (не являющихся непосредственно наблюдаемыми величинами) по свойствам его спектров (которые наблюдаются непосредственно и напрямую зависят как от определяемых характеристик, так и от внешних факторов).

## Виды спектроскопии

Области применения спектроскопии разделяют по объектам исследования: [атомная спектроскопия](#), [молекулярная спектроскопия](#), [масс-спектроскопия](#), [ядерная спектроскопия](#) и другие.

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) — раздел спектроскопии, изучающий спектры поглощения (и отражения) электромагнитных волн. Это длинноволновая область спектра, границы которой условны. Она начинается сразу же за красным концом видимого спектра (780 нм) и далеко вклинивается в микроволновую область, граница которой находится около мм. Инфракрасные (ИК) спектры возникают в результате колебательного (отчасти вращательного) движения молекул, а именно — в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния молекул. ИК радиацию поглощают многие газы, за исключением таких как O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и одноатомных газов. Поглощение происходит на длине волны, характерной для каждого определенного газа. Например, для CO таковой является длина волны 4,7 мкм, на которой происходит максимальное поглощение светового потока.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Каждый атом и молекула имеют уникальное строение, которому соответствует свой уникальный спектр.

Структура спектра атома, молекулы или образованной ими макросистемы определяется их энергетическими уровнями. Согласно законам квантовой механики, каждый энергетический уровень соответствует определенному квантовому состоянию. Электроны и ядра в таком состоянии совершают характерные периодические движения, для которых энергия, орбитальный момент количества движения и другие физические величины строго определены и квантованы, т. е. принимают лишь разрешенные дискретные значения, соответствующие целым и полужелым значениям квантовых чисел. Если известны силы, связывающие электроны и ядра в единую систему, то по законам квантовой механики можно рассчитать ее уровни энергии и квантовые числа, а также предсказать интенсивности и частоты спектральных линий. С другой стороны, анализируя спектр конкретной системы, можно определить энергии и квантовые числа состояний, а также сделать выводы относительно действующих в ней сил. Таким образом, спектроскопия является основным источником сведений о квантово-механических величинах и о строении атомов и молекул.

В атоме наиболее сильное взаимодействие между ядром и электронами обусловлено электростатическими, или кулоновскими силами. Каждый электрон притягивается к ядру и отталкивается всеми остальными электронами. Это взаимодействие определяет структуру энергетических уровней электронов. Внешние (валентные) электроны, переходя с уровня на уровень, испускают или поглощают излучение в ближней инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях. Энергии переходов между уровнями внутренних оболочек соответствуют вакуумной ультрафиолетовой и рентгеновской областям спектра. Более слабым является воздействие электрического поля на магнитные моменты электронов. Это приводит к расщеплению электронных уровней энергии и, соответственно, каждой спектральной линии на компоненты (тонкая структура). Кроме того, ядро, обладающее ядерным моментом, может взаимодействовать с электрическим полем орбитальных электронов, вызывая дополнительное сверхтонкое расщепление уровней энергии.

При сближении двух или более атомов между их электронами и ядрами начинают действовать силы взаимного притяжения и отталкивания. Итоговый баланс сил может привести к уменьшению полной энергии системы атомов — в этом случае образуется стабильная молекула. Строение молекулы в основном определяется валентными электронами атомов, а молекулярные связи подчиняются законам квантовой механики. В молекуле наиболее часто встречаются ионные и ковалентные. Атомы в молекуле испытывают непрерывные колебания, а сама молекула вращается как целое, поэтому у нее возникают новые энергетические уровни, отсутствующие в изолированных атомах. Энергии вращения меньше колебательных энергий, а колебательные — меньше электронных. Таким образом, в молекуле каждый электронный уровень энергии расщепляется на ряд близко расположенных колебательных уровней, а каждый колебательный уровень, в свою очередь, на тесно расположенные вращательные подуровни. В результате в молекулярных спектрах колебательные переходы имеют вращательную структуру, а электронные — колебательную и вращательную. Переходы между вращательными уровнями одного и того же колебательного состояния попадают в дальнюю инфракрасную и микроволновую области, а переходы между колебательными уровнями одного и того же электронного состояния соответствуют по частотам инфракрасной области. Благодаря расщеплению колебательных уровней на вращательные подуровни каждый переход распадается на множество колебательно-вращательных переходов, образуя полосы. Аналогично электронные спектры молекул представляют

собой ряд электронных переходов, расщепленных тесно расположенными подуровнями колебательных и вращательных переходов.

Поскольку каждый атом является квантовой системой (т.е. подчиняется законам квантовой механики), его свойства, в том числе частоты и интенсивности спектральных линий, могут быть рассчитаны, если для данной конкретной системы задан ее гамильтониан. Гамильтониан  $H$  — это полная энергия атома (кинетическая плюс потенциальная), представленная в операторной форме. (Квантово-механический оператор — математическое выражение, с помощью которого вычисляются физические величины.) Кинетическая энергия частицы с массой  $m$  и моментом  $p$  равна  $p^2/2m$ . Потенциальная энергия системы равна сумме энергий всех взаимодействий, связывающих систему в единое целое. Если гамильтониан задан, то энергию  $E$  каждого квантового состояния можно найти, решив уравнение Шрёдингера.

## СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА АТОМОВ

**Атом водорода.** С точки зрения квантовой механики атом водорода и любой водородоподобный ион (например,  $\text{He}^{++}$  и др.) представляют собой простейшую систему, состоящую из одного электрона с массой  $m$  и зарядом  $e$ , который движется в кулоновском поле ядра, имеющего массу  $M$  и заряд  $+Ze$  ( $Z$  — порядковый номер элемента). Таким образом, уравнение Шрёдингера принимает вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi = E \psi.$$

Решение этого уравнения определяет энергии стационарных состояний ( $E < 0$ ) водородоподобного атома:

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2n^2 \hbar^2}, \quad \text{где } n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_n = -RZ^2/n^2.$$

где  $R$  — постоянная Ридберга; в рентгеновской спектроскопии ридберг часто используется в качестве единицы энергии. Квантовые состояния атома определяются квантовыми числами  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ . Главное квантовое число  $n$  принимает целые значения 1, 2, 3, ... Азимутальное квантовое число  $l$  определяет величину момента количества движения электрона относительно ядра (орбитальный момент); при данном  $n$  оно может принимать значения  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ . Квадрат орбитального момента равен  $l(l + 1) \hbar^2$ . Квантовое число  $m_l$  определяет величину проекции орбитального момента на заданное направление, оно может принимать значения  $m_l = 0, 1, 2, \dots, l$ . Сама проекция орбитального момента равна  $m_l \hbar$ . Значения  $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  принято обозначать буквами  $s, p, d, f, g, \dots$ . Следовательно, уровень  $2p$  водорода имеет квантовые числа  $n = 2$  и  $l = 1$ .

Вообще говоря, спектральные переходы могут происходить отнюдь не между всеми парами уровней энергии. Электрические дипольные переходы, сопровождающиеся наиболее сильными спектральными проявлениями, имеют место лишь при выполнении определенных условий (правил отбора). Переходы, которые удовлетворяют правилам отбора, называются разрешенными, вероятность остальных переходов значительно меньше, они трудны для наблюдения и считаются запрещенными.

В атоме водорода переходы между состояниями возможны в том случае, если число  $l$  изменяется на единицу, а число  $m_l$  остается постоянным или изменяется на единицу. Частоты спектральных линий атома водорода ( $Z = 1$ ) определяются формулой

$$\nu = (E_n - E_m) / h = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

Спектроскопические исследования атомарного водорода — прекрасный пример теории и эксперимента, внесших огромный вклад в фундаментальную науку.

**Тонкая структура атома водорода.** Рассмотренная выше релятивистская квантовомеханическая теория уровней в основном подтверждалась анализом атомных спектров, однако не объясняла расщепление и тонкую структуру энергетических уровней атома водорода. Объяснить тонкую структуру уровней атомарного водорода позволил учет двух специфических релятивистских эффектов: спин-орбитального взаимодействия и зависимости массы электрона от скорости. Концепция спина электрона, первоначально возникшая из анализа экспериментальных данных, получила теоретическое обоснование в разработанной П. Дираком релятивистской теории, из которой следовало, что электрон обладает собственным моментом количества движения, или спином,  $\vec{s}$  ( $|\vec{s}| = 1/2\hbar$ ) и соответствующим магнитным моментом  $\vec{\mu}$ . Спиновое квантовое число  $s$  равно  $1/2$ , а проекция спина на фиксированную ось принимает значения  $m_s = \pm 1/2$ . Электрон, двигаясь по орбите в радиальном электрическом поле ядра, создает магнитное поле. Взаимодействие собственного магнитного момента электрона с этим полем называется спин-орбитальным взаимодействием.

Дополнительный вклад в тонкую структуру дает релятивистская поправка к кинетической энергии, возникающая благодаря высокой орбитальной скорости электрона. Этот эффект был впервые обнаружен Н. Бором и А. Зоммерфельдом, которые показали, что релятивистское изменение массы электрона должно вызывать прецессию его орбиты.

Учет спин-орбитального взаимодействия и релятивистской поправки к массе электрона дает следующее выражение для энергии тонкого расщепления уровней:

$$\Delta E_{fs} = \Delta E_{ls} + \Delta E_R = \frac{\alpha^2 Z^4 R}{n^3} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2} \right)$$

Полный угловой момент электрона  $\vec{J}$  равен  $\vec{l} + \vec{s}$ .

**Спектры щелочных металлов.** В атомах щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs и Fr на внешней орбите находится один валентный электрон, ответственный за образование спектра. Все остальные электроны расположены на внутренних замкнутых оболочках. В отличие от водородного атома, у атомов щелочных металлов поле, в котором движется внешний электрон, не является полем точечного заряда: внутренние электроны экранируют ядро. Степень экранирования зависит от характера орбитального движения внешнего электрона и его расстояния от ядра. Экранирование наиболее эффективно при больших значениях  $l$  и наименее эффективно для  $s$ -состояний, где электрон находится ближе всего к ядру. При больших  $n$  и  $l$  система энергетических уровней подобна водородной.

Тонкая структура уровней у атомов щелочных металлов также подобна водородной. Каждое электронное состояние расщепляется на две близкие компоненты. Разрешенные

переходы в обоих случаях определяются одинаковыми правилами отбора. Поэтому спектры атомов щелочных металлов подобны спектру атомарного водорода. Однако у щелочных металлов расщепление спектральных линий при малых  $n$  больше, чем у водорода, и быстро растет с увеличением  $Z$ .

Многоэлектронные атомы. Для атомов, содержащих более одного валентного электрона, уравнение Шрёдингера может быть решено лишь приближенно. В приближении центрального поля предполагается, что каждый электрон движется в центрально-симметричном поле, создаваемом ядром и другими электронами. В этом случае состояние электрона полностью определяется квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$  ( $m_s$  - проекция спина на фиксированную ось). Электроны в многоэлектронном атоме образуют оболочки, энергии которых растут по мере увеличения квантового числа  $n$ . Оболочки с  $n = 1, 2, 3 \dots$  обозначаются буквами  $K, L, M \dots$  и т.д. Согласно принципу Паули, в каждом квантовом состоянии не может находиться более одного электрона, т.е. никакие два электрона не могут иметь одинаковый набор квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$ . Это приводит к тому, что оболочки в многоэлектронном атоме заполняются в строго определенном порядке и каждой оболочке соответствует строго определенное число электронов. Электрон с квантовыми числами  $n$  и  $l$  обозначается сочетанием  $ns$ , если  $l = 0$ , сочетанием  $np$ , если  $l = 1$ , и т.д. Электроны последовательно заполняют оболочки с наименьшей возможной энергией. В первую очередь двумя  $1s$  электронами заполняется  $K$ -оболочка, имеющая минимальную энергию; ее конфигурация обозначается  $1s^2$ . Следующей заполняется  $L$ -оболочка: сначала двумя  $2s$  электронами, затем шестью  $2p$  электронами (конфигурация замкнутой оболочки  $2s^2 2p^6$ ). По мере роста порядкового номера элемента заполняются все более далекие от ядра оболочки. Заполненные оболочки имеют сферически симметричное распределение заряда, нулевой орбитальный момент и прочно связанные электроны. Внешние, или валентные, электроны связаны гораздо слабее; они определяют физические, химические и спектральные свойства атома. Структура периодической системы элементов хорошо объясняется порядком заполнения оболочек атомов, находящихся в основных состояниях. В приближении центрального поля принимается, что все квантовые состояния, принадлежащие данной конфигурации, имеют одинаковую энергию. В действительности эти состояния расщепляются двумя основными возмущениями: спин-орбитальным и остаточным кулоновским взаимодействиями. Эти взаимодействия по-разному связывают спиновые и орбитальные моменты отдельных электронов внешней оболочки. В том случае, когда преобладает остаточное кулоновское взаимодействие, имеет место  $LS$  тип связи, а если преобладает спин-орбитальное взаимодействие, то осуществляется  $jj$  тип связи.

В случае  $LS$ -связи орбитальные моменты внешних электронов образуют полный орбитальный момент  $\vec{L}$ , а спиновые моменты — полный спиновый момент  $\vec{S}$ . Сложение  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  дает полный момент  $\vec{J}$  атома. В случае  $jj$ -связи орбитальный  $\vec{l}_i$  и спиновый  $\vec{s}_i$  моменты электрона с номером  $i$ , складываясь, образуют полный момент электрона  $\vec{j}_i$ , а при сложении всех векторов  $\vec{j}_i$  получается полный угловой момент атома  $\vec{J}$ . Общее число квантовых состояний для обоих типов связи, естественно, одно и то же.

В многоэлектронных атомах правила отбора для разрешенных переходов зависят от типа связи. Помимо этого, существует правило отбора по четности: в разрешенных электрических дипольных переходах четность квантового состояния должна изменяться. (Четность — это квантовое число, означающее четность (+1) или нечетность (-1) волновой функции при отражении от начала координат.) Правило отбора по четности является основным требованием для электрического дипольного перехода в атоме или молекуле.

Сверхтонкая структура. Такие характеристики атомных ядер, как масса, объем, магнитный и квадрупольный моменты, влияют на структуру электронных уровней энергии, вызывая их расщепление на очень тесно расположенные подуровни, называемые сверхтонкой структурой.

Взаимодействия, вызывающие сверхтонкое расщепление электронных уровней, которые зависят от электронно-ядерной ориентации, могут быть магнитными или электрическими. В атомах преобладают магнитные взаимодействия. В этом случае сверхтонкая структура возникает в результате взаимодействия ядерного магнитного момента с магнитным полем, которое создается в области ядра спинами и орбитальным движением электронов. Энергия взаимодействия зависит от полного углового момента системы  $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ , где  $\vec{I}$  - ядерный спин, а  $I$  — соответствующее ему квантовое число. Сверхтонкое магнитное расщепление уровней энергии определяется формулой

$$\Delta E_{\mu} = (A/2)[F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)],$$

где  $A$  — постоянная сверхтонкой структуры, пропорциональная магнитному моменту ядра. В спектре обычно наблюдаются частоты от сотен мегагерц до гигагерц. Они максимальны для  $s$ -электронов, орбиты которых наиболее близки к ядру.

Распределение заряда в ядре, степень асимметрии которого характеризуется квадрупольным моментом ядра, также влияет на расщепление энергетических уровней. Взаимодействие квадрупольного момента с электрическим полем в области ядра очень мало, а частоты вызванного им расщепления составляют несколько десятков мегагерц.

Сверхтонкая структура спектров может быть обусловлена так называемым изотопическим смещением. Если элемент содержит несколько изотопов, то в его спектре наблюдаются слабо разделенные или перекрывающиеся линии. В этом случае спектр представляет собой совокупность слегка смещенных друг относительно друга наборов спектральных линий, принадлежащих разным изотопам. Интенсивность линий каждого изотопа пропорциональна его концентрации.

## СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

Молекулярные спектры гораздо сложнее и разнообразнее атомных. Это обусловлено тем, что в молекулах имеются дополнительные степени свободы и наряду с движением электронов вокруг ядер атомов, образующих молекулу, происходят колебания самих ядер относительно равновесного положения, а также вращение молекулы как целого. Ядра в молекуле образуют линейную, плоскую или трехмерную конфигурацию. Плоская и трехмерная молекулы, состоящие из  $N$  атомов, обладают  $3N-6$  колебательными и тремя вращательными степенями свободы, а линейная —  $3N-5$  колебательными и двумя вращательными степенями свободы. Таким образом, молекула кроме электронной энергии имеет колебательную и вращательную внутренние энергии, а также новые системы уровней.

Вращательные спектры. *Двухатомную молекулу можно упрощенно рассматривать как жесткий ротатор с моментом инерции  $I$ .* Решение уравнения Шрёдингера для жесткого ротатора дает следующие разрешенные уровни энергии:



$$E_J = \hbar^2 J(J+1) / 2I, \quad J = 0, 1, 2, \dots,$$

где  $J$  — квантовое число, характеризующее вращательный момент количества движения молекулы. Следовательно, чисто вращательный спектр состоит из ряда эквидистантных линий с частотами

$$\nu = (E_{J+1} - E_J) / \hbar = 2B(J+1), \quad \text{где } B = \hbar / 4\pi I.$$

Вращательные спектры многоатомных молекул имеют сходную структуру.

*Электронные спектры. У молекул имеется большое число возбужденных электронных уровней, переходы между которыми сопровождаются изменением колебательной и вращательной энергии. В результате этого структура электронных спектров молекул существенно усложняется, поскольку: 1) электронные переходы часто перекрываются; 2) не соблюдается правило отбора для колебательных переходов; 3) сохраняется правило отбора для разрешенных вращательных переходов. Электронный спектр представляет собой серию колебательных полос, каждая из которых содержит десятки или сотни вращательных линий. Как правило, в молекулярных спектрах наблюдаются несколько электронных переходов в близкой инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях. Например, в спектре молекулы иода ( $J_2$ ) имеется около 30 электронных переходов.*

С появлением лазеров исследование электронных спектров молекул, особенно многоатомных, вышло на новый уровень. Перестраиваемое в широких пределах интенсивное лазерное излучение используется в спектроскопии высокого разрешения для точного определения молекулярных констант и потенциальных поверхностей. Лазеры с видимым, инфракрасным и микроволновым излучением применяются в экспериментах по двойному резонансу для исследования новых переходов. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния. *Молекулярные спектры поглощения обусловлены электрическими дипольными переходами. Электрический диполь — это совокупность двух точечных электрических зарядов, равных по величине, противоположных по знаку и находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Произведение положительного заряда на расстояние между зарядами называется электрическим дипольным моментом. Чем больше дипольный момент, тем сильнее система может поглощать и излучать электромагнитную энергию. У полярных молекул, таких, как HBr, имеющих большой дипольный момент и сильно поглощающих на соответствующих частотах, наблюдаются колебательно-вращательные спектры. С другой стороны, неполярные молекулы, такие, как  $H_2$ ,  $O_2$  и  $N_2$ , не имеют постоянного дипольного момента, и, следовательно, не могут при вращении излучать или поглощать электромагнитную энергию, поэтому у них отсутствуют вращательные спектры. К тому же колебания таких молекул столь симметричны, что не приводят к появлению дипольного момента. Этим обусловлено отсутствие у них инфракрасного колебательного спектра.*

*Важным спектроскопическим методом исследования структуры молекул является изучение рассеяния света. Рассеяние света — это процесс, в котором под действием падающего света в атоме или молекуле возбуждаются колебания дипольного момента, сопровождающиеся излучением полученной энергии. Переизлучение происходит в основном на частоте падающего света (упругое рассеяние), но может наблюдаться слабое неупругое рассеяние на смещенных (комбинационных) частотах. Упругое рассеяние называется рэлеевским, а неупругое — рамановским или комбинационным. Линии, соответствующие комбинационному рассеянию, смещены относительно линии падающего света на частоту молекулярных колебаний рассеивающего образца.*

*Поскольку молекула может еще и вращаться, на частоту смещения налагаются вращательные частоты.*

*Молекулы с гомеоплярной связью, не имеющие инфракрасного спектра, следует изучать методом комбинационного рассеяния. В случае многоатомных молекул с несколькими частотами колебаний часть спектральной информации можно получить из инфракрасных спектров поглощения, а часть — из спектров комбинационного рассеяния (в зависимости от симметрии колебаний). Полученные сведения дополняют друг друга, поскольку благодаря разным правилам отбора содержат информацию о разных молекулярных колебаниях.*

*Инфракрасная и рамановская спектроскопия многоатомных молекул является мощным аналитическим методом, подобным спектрохимическому анализу атомов. Каждой молекулярной связи соответствует характерная колебательная закономерность в спектре, по которой можно идентифицировать молекулу или определить ее структуру.*

*Эффекты Зеемана и Штарка. Внешние электрическое и магнитное поля успешно применяются для изучения природы и свойств энергетических уровней.*

*В 1896 П.Зееман обнаружил, что в спектре образца, помещенного во внешнее магнитное поле, каждая спектральная линия расщепляется на ряд компонент. Аналогичный эффект, но во внешнем электрическом поле, наблюдал И.Штарк в 1913. Для изучения атомов удобнее применять магнитное поле, а для исследования молекул больше подходит электрическое поле.*

## **УШИРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ**

В соответствии с законами квантовой механики спектральные линии всегда имеют конечную ширину, характерную для данного атомного или молекулярного перехода. Важной характеристикой квантового состояния является его радиационное время жизни, т. е. время, в течение которого система остается в этом состоянии, не переходя на более низкие уровни.

Радиационное время жизни зависит от дипольного момента перехода и частоты излучения. Самые большие моменты перехода соответствуют электрическим дипольным переходам. В атомах и молекулах для сильных электронных переходов в видимой области спектра, чему соответствует ширина линии от 10 до 20 МГц. Для возбужденных колебательных состояний, излучающих в инфракрасном диапазоне, моменты переходов слабее, а длина волны больше, поэтому их радиационные времена жизни измеряются миллисекундами.

Радиационное время жизни определяет минимальную ширину спектральной линии. Однако в подавляющем большинстве случаев спектральные линии могут быть намного шире. Причины этого - хаотическое тепловое движение (в газе), столкновения между излучающими частицами, сильные возмущения частоты ионов, обусловленные их случайным расположением в кристаллической решетке. Существует ряд методов минимализации ширины линий, позволяющих измерять центральные частоты с максимально возможной точностью.

## **СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ**

Простейшим оптическим прибором, предназначенным для разложения света на спектральные составляющие и визуального наблюдения спектра, является спектроскоп. Современные спектроскопы, снабженные устройствами для измерения длин волн, называются спектрометрами. Квантометры, полихроматоры, квантоваки и др. также относятся к семейству спектрографов. В спектрографах спектр регистрируется одновременно в широком диапазоне длин волн; для записи спектров используются фотопластинки и многоканальные детекторы (фотодиодные линейки, фотодиодные матрицы). В спектрофотометрах осуществляется фотометрирование, т. е. сравнение измеряемого потока излучения с эталонным, и производится электронная запись спектров. Эмиссионный спектрометр обычно состоит из источника излучения (излучаемый образец), щелевой диафрагмы, коллимирующей линзы или коллимирующего зеркала, диспергирующего элемента, фокусирующей системы (линзы или зеркала) и детектора. Щель вырезает узкий пучок света от источника, коллимирующая линза расширяет его и преобразует его в параллельный. Диспергирующий элемент разлагает свет на спектральные составляющие. Фокусирующая линза создает изображение щели в фокальной плоскости, где помещается детектор. При изучении поглощения применяется источник со сплошным спектром, а ячейка с поглощающим образцом помещается в определенных точках на пути светового потока.

Источники. Источниками непрерывного ИК-излучения служат нагретые до высоких температур стержни из карбида кремния (глобары), обладающие интенсивным излучением. Для получения непрерывного спектра в видимой, ближней ИК- и ближней УФ-областях лучшими общепринятыми источниками считаются твердые тела каления. В вакуумной УФ-области используются водородные и гелиевые разрядные лампы. Электрические дуги, искры и разрядные трубки — традиционные источники линейчатых спектров нейтральных и ионизованных атомов.

Превосходными источниками являются лазеры, генерирующие интенсивное монохроматическое коллиминированное когерентное излучение во всем оптическом диапазоне. Среди них особого внимания заслуживают источники с широким диапазоном перестройки частоты. Так, например, диодные ИК-лазеры можно перестраивать в интервале от 3 до 30 мкм, лазеры на красителях — в пределах видимой и ближней ИК областей. Преобразование частоты расширяет область перестройки последних от средней ИК- до дальней УФ-области. Имеется большое число лазерных источников, перестраиваемых в более узких диапазонах, и многочисленное семейство лазеров с фиксированной частотой, позволяющих перекрыть всю область спектра от дальней ИК- до УФ-области. Лазерные источники вакуумного УФ-излучения с преобразованием частоты генерируют излучение с длиной волны всего лишь в несколько нанометров. Разработаны также лазеры с фиксированной частотой, работающие в рентгеновском диапазоне.

Методы спектрального разложения. Спектральное разложение света осуществляется тремя методами: дисперсией за счет преломления в призмах, дифракцией на периодических решетках и с использованием интерференции. Призмы для ИК-области изготавливаются из различных неорганических кристаллов, для видимого и УФ-излучения — из стекла и кварца соответственно. В большинстве современных приборов вместо призм применяются дифракционные решетки с большим числом тесно

расположенных штрихов. Спектрометры с дифракционными решетками позволяют производить измерения во всем оптическом диапазоне. Разложение света на спектральные составляющие в них более равномерное, чем в призмных спектрометрах. Штрихи решетки часто наносятся непосредственно на фокусирующие зеркала, что позволяет обойтись без линз. В настоящее время все шире применяются голографические дифракционные решетки, обеспечивающие более высокое разрешение, чем решетки обычного типа. В интерференционных спектрометрах луч света разделяется на два луча, которые следуют разными путями, а затем, снова соединяясь, дают интерференционную картину. Интерферометры обеспечивают самое высокое разрешение и применяются для исследования тонкой и сверхтонкой структуры спектров, а также для измерения относительных длин волн. Интерферометр Фабри — Перо используется как эталон для измерения длин волн в спектрометрах.

В последнее время вместо традиционных призмных и дифракционных приборов в ИК-области применяются фурье-спектрометры. Фурье-спектрометр представляет собой двухлучевой интерферометр с переменной длиной одного плеча. В результате интерференции двух лучей возникает модулированный сигнал, фурье-образ которого дает спектр. Фурье-спектрометры отличаются от обычных большей светосилой и более высоким разрешением. К тому же они позволяют использовать современные компьютерные методы сбора и обработки данных.

Детекторы. Методы регистрации спектров отличаются большим разнообразием. Очень высокой чувствительностью обладает глаз человека. Однако, будучи высокой для зеленого света, чувствительность человеческого глаза быстро падает до нуля на границах инфракрасной и ультрафиолетовой областей. (Заметим, кстати, что комбинационное рассеяние, обычно очень слабое, было обнаружено невооруженным глазом.) Вплоть до 1950-х годов для регистрации спектров широко применялись различные фотопластинки. Их чувствительность позволяла производить измерения во всем диапазоне длин волн от ближней ИК- (1,3 мкм) до вакуумной УФ-области (100 нм и менее). Позже на смену фотопластинкам пришли электронные детекторы и фотодиодные матрицы.

В ИК-области традиционными радиометрическими детекторами были и остаются болометры, радиометры и термоэлементы. Затем появились различные типы малоинерционных и чувствительных фотоэлементов и фотосопротивлений. В видимой и УФ-областях спектра чрезвычайно чувствительны фотоумножители. Они малоинерционны, имеют малый темновой ток и низкий уровень шумов. Применяются также малоинерционные чувствительные многоканальные детекторы. К ним относятся фотодиодные матрицы с микроканальными пластинами и приборы с зарядовой связью. Как и фотопластины, многоканальные детекторы регистрируют сразу весь спектр одновременно; данные с них легко вводятся в компьютер.

Сбор данных и обработка информации. В настоящее время в спектроскопии применяются компьютерные сбор и обработка данных. Сканирование спектра по длинам волн обычно осуществляется шаговым электродвигателем, который при каждом импульсе от компьютера поворачивает дифракционную решетку на определенный угол. В каждой позиции принятый с детектора сигнал преобразуется в цифровой код и вводится в память компьютера. При необходимости полученная информация может быть выведена на экран дисплея. Для оперативного сравнения данных справочную спектрохимическую информацию, а также эталонные инфракрасные и рамановские спектры обычно хранят на дискетах.

## **СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

**Флуоресцентная спектроскопия.** Флуоресцентная спектроскопия — весьма чувствительный метод анализа химического состава образца, позволяющий обнаруживать следовые количества веществ и даже их отдельные молекулы. В качестве источников возбуждающего излучения особенно эффективны лазеры.

**Абсорбционная спектроскопия.** Абсорбционная спектроскопия незаменима при исследованиях в тех областях спектра, где флуоресценция слаба или отсутствует вовсе. Спектр поглощения регистрируется прямым измерением прошедшего через образец света или одним из многочисленных косвенных методов. Для наблюдения слабых и запрещенных переходов применяются длинные или многопроходные кюветы. Использование перестраиваемых лазеров в качестве источников излучения позволяет обойтись без щелевых диафрагм и дифракционных решеток.

**Методы регистрации.** Существует ряд чувствительных методов, позволяющих регистрировать изменения, происходящие в исследуемых образцах под действием света. К ним, в частности, относятся индуцированная лазером флуоресценция, лазерная фотоионизация и фотодиссоциация. Оптико-акустический преобразователь измеряет поглощение модулированного света по интенсивности возникающей звуковой волны. Фотогальванические элементы контролируют ток в газовом разряде при исследовании заселенностей высоколежащих уровней, селективно возбуждаемых перестраиваемым лазером.

**Спектроскопия насыщения.** Облучение образца интенсивным монохроматическим лазерным излучением вызывает повышенное заселение верхнего уровня перехода и, как следствие, уменьшение поглощения (насыщение перехода). В парах низкого давления селективное насыщение наступает в тех молекулах, скорость которых такова, что благодаря доплеровскому сдвигу достигается резонанс с лазерным излучением. Селективное насыщение практически устраняет доплеровское уширение линий и позволяет наблюдать очень узкие резонансные пики.

**Спектроскопия комбинационного рассеяния.** Спектроскопия комбинационного рассеяния — это двухфотонная спектроскопия, основанная на неупругом рассеянии, при котором молекула переходит в нижнее возбужденное состояние, обмениваясь двумя фотонами с полем излучения. В этом процессе поглощается фотон накачки, а испускается рамановский фотон. При этом разность частот двух фотонов равна частоте перехода. В случае равновесной заселенности (заселенность начального состояния больше, чем конечного) частота комбинационного перехода меньше, чем у фотона накачки; она называется стоксовой частотой. В противном случае (заселенность комбинационных уровней инвертирована) испускается "антистоксова" излучение с большей частотой. Поскольку в случае двухфотонного перехода четность начального и конечного состояний должна быть одинакова, комбинационное рассеяние дает информацию, дополнительную по отношению к спектрам ИК-поглощения, которое требует изменения четности.

**КАКР.** В методе когерентного антистоксова комбинационного рассеяния (КАКР) используется испускание когерентного света. Метод КАКР отличается высокой чувствительностью.

## **ПРИКЛАДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

Спектральный анализ давно применяется в химии и материаловедении для определения следовых количеств элементов. Методы спектрального анализа стандартизованы, информация о характерных линиях большинства

элементов и многих молекул хранится в компьютерных базах данных, что в значительной мере ускоряет анализ и идентификацию химических веществ. Чрезвычайно эффективным методом контроля за состоянием воздушной среды является лазерная спектроскопия. Она позволяет измерять размер и концентрацию находящихся в воздухе частиц, определять их форму, а также получать данные о температуре и давлении паров воды в верхних слоях атмосферы. Такие исследования проводятся методом лидара (лазерной локации ИК-диапазона).

Спектроскопия открыла широкие возможности для получения информации фундаментального характера во многих областях науки. Так, в астрономии собранные с помощью телескопов спектральные данные об атомах, ионах, радикалах и молекулах, находящихся в звездном веществе и межзвездном пространстве, способствовали углублению наших знаний о таких сложных космологических процессах, как образование звезд и эволюция Вселенной на ранней стадии развития.

До сих пор для определения структуры биологических объектов широко применяется спектроскопический метод измерения оптической активности веществ. По-прежнему при изучении биологических молекул измеряются их спектры поглощения и флуоресценция. Флуоресцирующие при лазерном возбуждении красители используются для определения водородного показателя и ионных сил в клетках, а также для исследования специфических участков в белках. С помощью резонансного комбинационного рассеяния зондируется структура клеток и определяется конформация молекул белков и ДНК. Важную роль сыграла спектроскопия при изучении фотосинтеза и биохимии зрения. Все большее применение находит лазерная спектроскопия и в медицине. Диодные лазеры используются в оксиметре — приборе, определяющем насыщенность крови кислородом по поглощению излучения двух разных частот ближней ИК-области спектра. Изучается возможность использования лазерно-индуцируемой флуоресценции и комбинационного рассеяния для диагностики рака, болезней артерий и ряда других заболеваний.

### **Литература:**

---

1. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. **Техника и практика спектроскопии**. М., 1972
2. Летохов В.С., Чеботарев В.П. **Принципы нелинейной лазерной спектроскопии**. М., 1975
3. Ельяшевич М.А. **Спектроскопия. Физический энциклопедический словарь**. М., 1995

### **ИК -спектроскопия**

**Инфракрасная спектроскопия**, ИК-спектроскопия, раздел спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в инфракрасной области спектра. И. с. занимается главным образом изучением молекулярных спектров, так как в ИК-области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул. В И. с. наиболее широкое распространение получило исследование ИК-спектров поглощения, которые возникают в результате поглощения ИК-излучения при прохождении его через вещество. Это поглощение носит селективный характер и происходит на тех частотах, которые совпадают с некоторыми собственными частотами колебаний атомов в молекулах вещества и с частотами вращения молекул как целого, а в случае кристаллического вещества — с частотами колебаний кристаллической решётки. В результате интенсивность ИК-излучения на этих частотах резко падает —

образуются полосы поглощения (см. *рис.*). Количественная связь между интенсивностью  $I$  прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения  $I_0$  и величинами, характеризующими поглощающее вещество, даётся Бугера — Ламберта — Бера законом. Основные характеристики спектра ИК-поглощения: число полос поглощения в спектре, их положение, определяемое частотой (или длиной волны), ширина и форма полос, величина поглощения — определяются природой (структурой и химическим составом) поглощающего вещества, а также зависят от агрегатного состояния вещества, температуры, давления и др. Изучение колебательно-вращательных и чисто вращательных спектров методами И. с. позволяет определять структуру молекул, их химический состав, моменты инерции молекул, величины сил, действующих между атомами в молекуле, и др. Вследствие однозначности связи между строением молекулы и её молекулярным спектром И. с. широко используется для качественного и количественного анализа смесей различных веществ (например, моторного топлива). Изменения параметров ИК-спектров (смещение полос поглощения, изменение их ширины, формы, величины поглощения), происходящие при переходе из одного агрегатного состояния в другое, растворении, изменении температуры и давления, позволяют судить о величине и характере межмолекулярных взаимодействий.

И. с. находит применение в исследовании строения полупроводниковых материалов, полимеров, биологических объектов и непосредственно живых клеток. Быстродействующие спектрометры позволяют получать спектры поглощения за доли секунды и используются при изучении быстропротекающих химических реакций. С помощью специальных зеркальных микроприставок можно получать спектры поглощения очень малых объектов, что представляет интерес для биологии и минералогии. И. с. играет большую роль в создании и изучении молекулярных оптических квантовых генераторов, излучение которых лежит в инфракрасной области спектра. Методами И. с. наиболее широко исследуются ближняя и средняя области ИК-спектра, для чего изготавливается большое число разнообразных (главным образом двухлучевых) спектрометров. Далёкая ИК-область освоена несколько меньше, но исследование ИК-спектров в этой области также представляет большой интерес, так как в ней, кроме чисто вращательных спектров молекул, расположены спектры частот колебаний кристаллических решёток полупроводников, межмолекулярных колебаний и др.

Колебательные переходы и соответствующие им колебательные спектры молекул можно получить как при непосредственном поглощении веществом инфракрасного излучения (диапазон волн 2 - 50 мкм), так и при поглощении видимого и ультрафиолетового излучения. В последних случаях лишь часть поглощенной энергии расходуется на возбуждение молекул, большая часть реэмиттируется веществом. В соответствии с этим колебательная спектроскопия разделяется на инфракрасную (ИК) и спектроскопию комбинационного рассеяния (КР).

Вследствие простоты получения спектров и технического совершенства приборов наибольшее распространение получил метод ИК спектроскопии. Однако часто необходимым оказывается совместное применение обоих методов.

Как и всякое движение на молекулярном уровне, колебания молекул необходимо рассматривать методом квантовой механики. Однако многие частные вопросы, в частности вопрос о частоте колебаний молекулы, можно решить, рассматривая молекулу как механическую систему, например, как системы шаров, символизирующих атомы, и связывающих их пружин, символизирующих связи между атомами. Тогда колебания вдоль линии связи, соединяющей два атома, можно описать законом Гука, который позволяет вычислить частоту колебаний системы:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1)$$

где  $\nu$  - частота колебаний (более точно - волновое число, имеющее размерность см<sup>-1</sup>);

$c$  - скорость света;  
 $k$  - силовая постоянная связи;

$m$  - приведенная масса системы, вычисляемая через массы атомов по формуле

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Силовая постоянная  $k$  увеличивается с возрастанием прочности связи между атомами.

С помощью этого уравнения можно ориентировочно подсчитать частоту колебаний световой волны, поглощаемой какой-либо связью, оценить направление изменения этой частоты с изменением массы атомов, образующих связь, с увеличением или уменьшением прочности связи оценить влияние таких факторов, как межмолекулярное взаимодействие, водородная связь и т.д.

Энергия в колебательных движениях молекул квантована. Ее величина для так называемого гармонического осциллятора может быть найдена из выражения:

$$E = h\nu(V + \frac{1}{2}) \quad (1)$$

где  $V$  - колебательное квантовое число, принимающее значения натуральных чисел: 0, 1, 2, ...

$\nu$  - частота основного колебания, определяемая уравнением (1).

Выражению (2) отвечает система равноотстоящих уровней энергии (рис. 1).

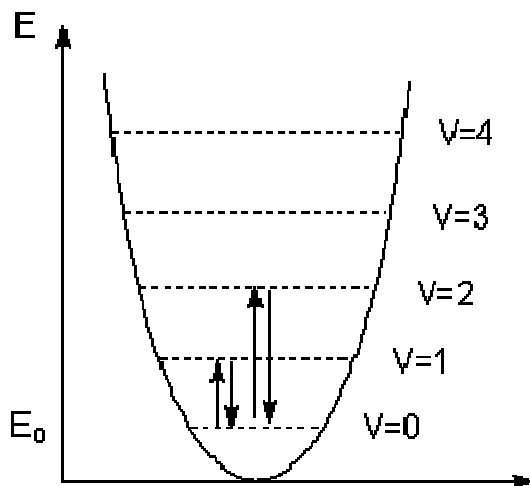


Рисунок 1.

При  $V = 0$   $E = \frac{1}{2} \cdot h\nu$ , что указывает на безизлучательные колебательные движения молекул, находящейся даже на нулевом колебательном уровне. При поглощении кванта излучения молекула переходит на более высокий колебательный уровень. Большинство регистрируемых спектрометром полос поглощения обусловлено переходом  $V_0 \rightarrow V_1$ .



Молекула, подчиняющаяся модели гармонического осциллятора, меняет колебательное квантовое число только на единицу, т.к.  $\Delta V = \pm 1$ . Реальные молекулы являются в большей или в меньшей степени ангармоническими осцилляторами, частота колебаний которых зависит и от амплитуды. В реальных молекулах возможны переходы на уровни  $V_2, V_3$ , например, переход  $V_0 \rightarrow V_2$ , называемый первым обертоном. Однако интенсивность даже первого обертона на порядок ниже интенсивности основного перехода. Не всякое колебание молекул, приводит к появлению полосы поглощения в спектре ИК. Если при этом изменяется распределение электрического заряда и молекула представляет собой колеблющийся диполь, то такое колебание активно в ИК спектре. Интенсивность поглощения в ИК спектре прямо пропорциональна квадрату первой производной дипольного момента по межъядерному расстоянию. Такие полярные молекулы, как HCl, имеют наиболее интенсивные полосы в ИК спектре. В спектрах КР проявляются те колебания, при которых происходит изменение поляризуемости молекулы. Интенсивность линий КР пропорциональна квадрату производной поляризуемости молекулы по межъядерному расстоянию. Колебания таких неполярных гомоядерных молекул как  $H_2, N_2, O_2$  активны только в спектрах КР. В молекулах, имеющих центр симметрии (например, в квадратно-плоскостном ионе  $[PtCl_4]^{2-}$ ), любое колебание активно либо только в ИК, либо только в КР спектрах. В таких случаях ИК и КР спектры удачно дополняют друг друга. В молекуле, имеющей N атомов, возможны  $3N - 6$  основных колебаний ( $3N - 5$  для линейных молекул). Сложная молекула представляет собой набор взаимодействующих осцилляторов. Чем больше атомов в молекуле, тем сложнее перераспределение энергии по связям, вовлеченных в колебание.

Точная интерпретация спектров сложных молекул требует трудоемкого анализа колебаний и сложных расчетов. Поэтому спектры ИК часто интерпретируются на основе привлечения некоторых эмпирических закономерностей. При такой интерпретации спектров молекул важнейшим понятием оказывается понятие характеристичности колебаний. При сравнении большого числа спектров различных молекул обнаружено, что колебательные полосы определенных групп атомов имеют приблизительно одинаковые частоты и мало зависят от характера окружающих их групп. Такие полосы поглощения называются характеристическими. Энергия характеристического колебания сосредоточена в основном на одной определенной связи, так что ковалентную связь некоторых атомов А-В в молекуле можно рассматривать как некоторую независимую молекулу и ее частоту рассчитать по уравнению (1), не учитывая того, что и другие атомы входят в молекулу, а энергия колебаний обусловлена другими, кроме А и В, атомами. Характеристическими являются колебания с участием атомов водорода и дейтерия, а также с участием группировок, содержащих двойные и тройные связи - OH, NH, SH, CH, C=C, C=O, C=N, C=C=O, N=O, S=O, P=O и др. Наборы частот характеристических колебаний сведены в корреляционные таблицы. Колебания подразделяются на валентные, при которых преимущественно изменяются длины связей, и деформационные, при которых наибольшее изменение характерно для величин валентных углов. Валентные колебания подразделяется на симметричные и асимметричные, а деформационные на крутильные, ножничные, маятниковые и др.

Важнейшими характеристиками полосы поглощения являются следующие (рис.2):

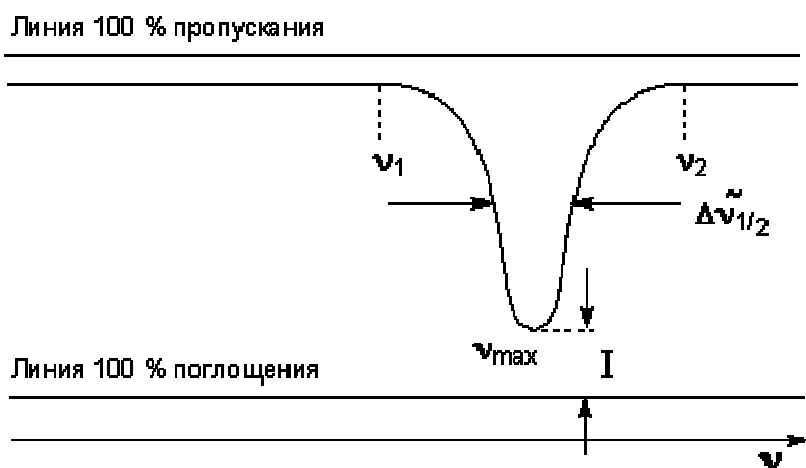


Рисунок 2.

- 1) частота колебания (более точно - волновое число) в максимуме поглощения  $\nu_{\max}$ ;
- 2) пиковая интенсивность в максимуме поглощения и связанные с ней величины - оптическая плотность  $D$  и кажущийся коэффициент экстинкции  $\epsilon$ ;

$$D = \lg(I_0/I)$$

$$D = \epsilon \cdot C \cdot l$$

- 3) ширина полос поглощения (иногда называют полушириной) ширина полосы, выраженная в  $\text{см}^{-1}$  на середине ее высоты, когда последняя выражена в единицах относительной плотности, т.е. когда  $D = 0,5 \cdot D_{\max}$
- 4) интегральная интенсивность, вычисляемая по формуле (3)

$$A = \frac{2.303}{C \cdot l} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \lg \epsilon \cdot d\nu \quad (3)$$

Здесь  $C$  - концентрация,  $l$  - длина поглощающего слоя.

Для полос поглощения, описываемых уравнением Лоренца, интегральная интенсивность может быть рассчитана по уравнению (4):

$$A = \frac{\pi}{C \cdot l} \cdot (\Delta \tilde{\nu}_{1/2}) \ln \frac{I_0}{I} \quad (4)$$

В более сложных случаях необходимо проводить графическое интегрирование.

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) - один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением. За последние 10 лет сканирующая зондовая микроскопия превратилась из экзотической методики, доступной лишь ограниченному числу исследовательских групп, в широко распространенный и успешно применяемый инструмент для исследования свойств поверхности. В настоящее время практически ни одно исследование в области физики поверхности и тонкопленочных технологий не обходится без применения методов СЗМ. Развитие сканирующей зондовой микроскопии послужило также основой для развития новых методов в нанотехнологии – технологии создания структур с нанометровыми масштабами.

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) – первый из семейства зондовых микроскопов - был изобретен в 1981 году швейцарскими учеными Гердом Биннигом и Генрихом Рорером [14,15]. В своих работах они показали, что это достаточно простой и весьма эффективный способ исследования поверхности с пространственным разрешением вплоть до атомарного. Настоящее признание данная методика получила после визуализации атомарной структуры поверхности ряда материалов и, в частности, реконструированной поверхности кремния. В 1986 году за создание туннельного микроскопа Г. Биннигу и Г. Рореру была присуждена Нобелевская премия по физике.

Вслед за туннельным микроскопом в течение короткого времени были созданы атомно-силовой микроскоп (АСМ), магнитно-силовой микроскоп (МСМ), электросиловой микроскоп (ЭСМ), ближнепольный оптический микроскоп (БОМ) и многие другие приборы, имеющие сходные принципы работы и называемые сканирующими зондовыми микроскопами. В настоящее время зондовая микроскопия - это бурно развивающаяся область техники и прикладных научных исследований.

### **1.1. Принципы работы сканирующих зондовых микроскопов**

В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом подготовленных зондов в виде игл. Рабочая часть таких зондов (острие) имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах по порядку величин составляет 0,1 – 10 нм. В основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью. Так, работа туннельного микроскопа основана на явлении протекания туннельного тока между металлической иглой и проводящим образцом; различные типы силового взаимодействия лежат в основе работы атомно-силового, магнитно-силового и электросилового микроскопов. Рассмотрим общие черты, присущие различным зондовым микроскопам. Пусть взаимодействие зонда с поверхностью характеризуется некоторым параметром  $P$ . Если существует достаточно резкая и

взаимно однозначная зависимость параметра  $P$  от расстояния зонд – образец  $P = P(z)$  то данный параметр может быть использован для организации системы обратной связи (ОС), контролирующей расстояние между зондом и образцом. На рис. 1 схематично показан общий принцип организации обратной связи сканирующего зондового микроскопа.

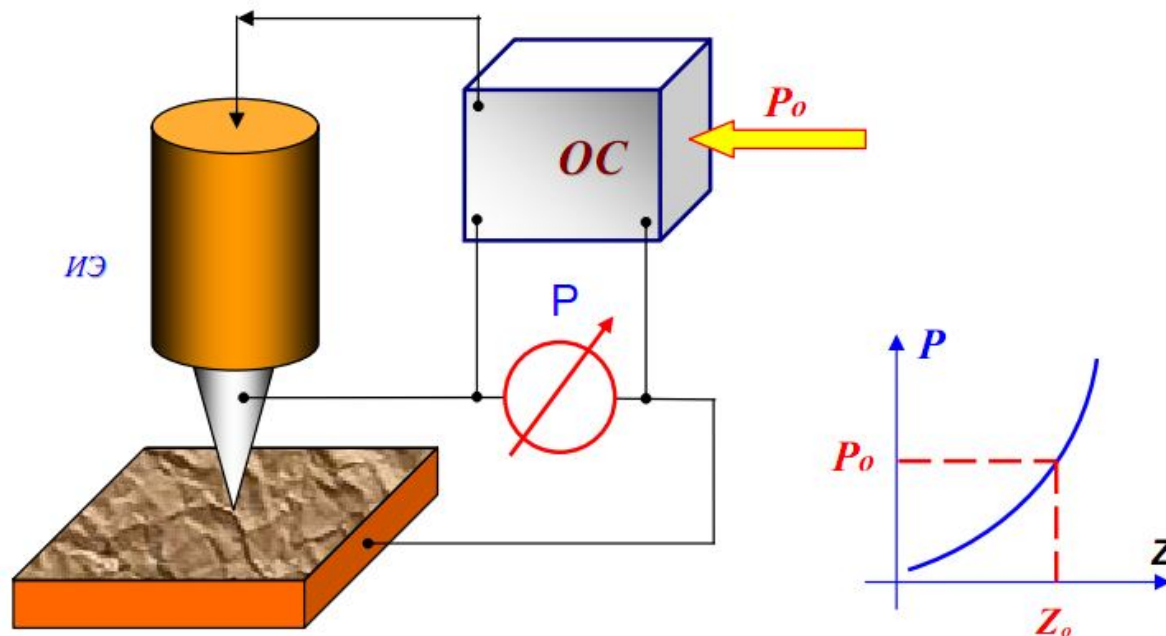


Рис. 1. Схема организации системы обратной связи зондового микроскопа

Система обратной связи поддерживает значение параметра  $P$  постоянным, равным величине  $P_0$ , задаваемой оператором. Если расстояние зонд – поверхность изменяется (например, увеличивается), то происходит изменение (увеличение) параметра  $P$ . В системе ОС формируется разностный сигнал, пропорциональный величине  $\Delta P = P - P_0$ , который усиливается до нужной величины и подается на исполнительный элемент ИЭ. Исполнительный элемент обрабатывает данный разностный сигнал, приближая зонд к поверхности или отодвигая его до тех пор, пока разностный сигнал не станет равным нулю. Таким образом можно поддерживать расстояние зонд-образец с высокой точностью. В существующих зондовых микроскопах точность удержания расстояния зонд-поверхность достигает величины  $\sim 0.01 \text{ \AA}$ . При перемещении зонда вдоль поверхности образца происходит изменение параметра взаимодействия  $P$ , обусловленное рельефом поверхности. Система ОС обрабатывает эти изменения, так что при перемещении зонда в плоскости X,Y сигнал на исполнительном элементе оказывается пропорциональным рельефу поверхности. Для получения СЗМ изображения осуществляют специальным образом организованный процесс сканирования образца. При сканировании зонд вначале движется над образцом вдоль определенной линии (строчная развертка), при этом величина сигнала на исполнительном элементе, пропорциональная рельефу поверхности, записывается в память компьютера. Затем зонд возвращается в исходную

связи обрабатывается компьютером, и затем СЗМ изображение рельефа поверхности  $Z = f(x, y)$  строится с помощью средств компьютерной графики. Наряду с исследованием рельефа поверхности, зондовые микроскопы позволяют изучать различные свойства поверхности: механические, электрические, магнитные, оптические и многие другие.

## 1.2. Сканирующие элементы (сканеры) зондовых микроскопов

Для работы зондовых микроскопов необходимо контролировать рабочее расстояние зонд-образец и осуществлять перемещения зонда в плоскости образца с высокой точностью (на уровне долей ангстрема). Эта задача решается с помощью специальных манипуляторов - сканирующих элементов (сканеров). Сканирующие элементы зондовых микроскопов изготавливаются из пьезоэлектриков – материалов, обладающих пьезоэлектрическими свойствами. Пьезоэлектрики изменяют свои размеры во внешнем электрическом поле. Уравнение обратного пьезоэффекта для кристаллов записывается в виде:

$$u_{ij} = d_{ijk} E_k,$$

где  $u_{ij}$  - тензор деформаций,  $E_k$  - компоненты электрического поля,  $d_{ijk}$  - компоненты тензора пьезоэлектрических коэффициентов. Вид тензора пьезоэлектрических коэффициентов определяется типом симметрии кристаллов.

В различных технических приложениях широкое распространение получили преобразователи из пьезокерамических материалов. Пьезокерамика представляет собой поляризованный поликристаллический материал, получаемый методами спекания порошков из кристаллических сегнетоэлектриков. Поляризация керамики производится следующим образом. Керамику нагревают выше температуры Кюри (для большинства пьезокерамик эта температура менее 300°C), а затем медленно охлаждают в сильном (порядка 3 кВ/см) электрическом поле. После остывания пьезокерамика имеет наведенную поляризацию и приобретает способность изменять свои размеры (увеличивать или уменьшать в зависимости от взаимного направления вектора поляризации и вектора внешнего электрического поля). Основные характеристики используемых в технике керамических материалов можно найти в книге [16]. Пьезокерамики представляют собой пьезоэлектрические текстуры. Вид тензора пьезоэлектрических констант для пьезокерамик существенно упрощается - отличными от нуля являются только три коэффициента  $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{15}$ , характеризующие продольные, поперечные (по отношению к вектору поляризации) и сдвиговые деформации. Рассмотрим плоскую пластину из пьезокерамики (рис. 2) во внешнем поле. Пусть вектор поляризации  $\vec{P}$  и вектор электрического поля  $\vec{E}$  направлены вдоль оси X. Тогда, обозначая  $d_{\parallel} = d_{33}$  и  $d_{\perp} = d_{31}$ , получаем, что деформации пьезокерамики в направлении, параллельном полю, равна  $u_{xx} = d_{\parallel} E_x$ , а в перпендикулярном полю направлении  $u_{rr} = d_{\perp} E_x$ .

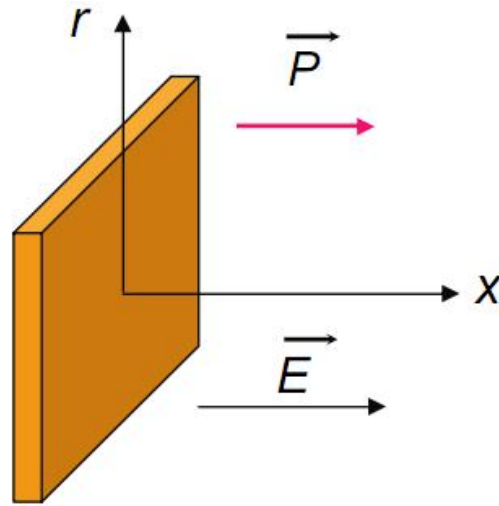


Рис. 2. Пластина из пьезокерамики во внешнем электрическом поле

В сканирующей зондовой микроскопии широкое распространение получили трубчатые пьезоэлементы (рис. 3). Они позволяют получать достаточно большие перемещения объектов при относительно небольших управляющих напряжениях. Трубчатые пьезоэлементы представляют собой полые тонкостенные цилиндры, изготовленные из пьезокерамических материалов. Обычно электроды в виде тонких слоев металла наносятся на внешнюю и внутреннюю поверхности трубки, а торцы трубки остаются непокрытыми.



Рис. 3. Трубчатый пьезоэлемент

Под действием разности потенциалов между внутренним и внешним электродами трубка изменяет свои продольные размеры. В этом случае продольная деформация под действием радиального электрического поля может быть записана в виде:

$$u_{xx} = \frac{\Delta x}{l_0} = d_{\perp} E_r, \text{ где } l_0 - \text{длина трубки в недеформированном состоянии.}$$

Абсолютное удлинение пьезотрубки равно

$$\Delta x = d_{\perp} \frac{l_0}{h} V,$$

где  $h$  – толщина стенки пьезотрубки,  $V$  - разность потенциалов между внутренним и внешним электродами. Таким образом, при одном и том же напряжении  $V$  удлинение трубки будет тем больше, чем больше ее длина и чем меньше толщина ее стенки.

Соединение трех трубок в один узел (рис. 4) позволяет организовать прецизионные перемещения зонда микроскопа в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Такой сканирующий элемент называется триподом.

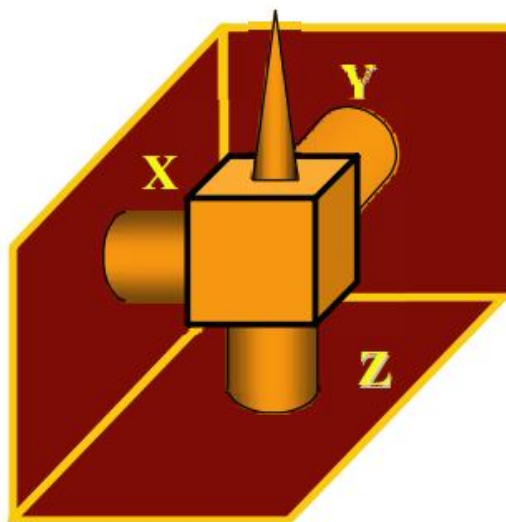


Рис. 4. Сканирующий элемент в виде трипода, собранный на трубчатых пьезоэлементах

Недостатками такого сканера являются сложность изготовления и сильная асимметрия конструкции. На сегодняшний день в сканирующей зондовой микроскопии наиболее широко используются сканеры, изготовленные на основе одного трубчатого элемента. Общий вид трубчатого сканера и схема расположения электродов представлены на рис. 5. Материал трубки имеет радиальное направление вектора поляризации.

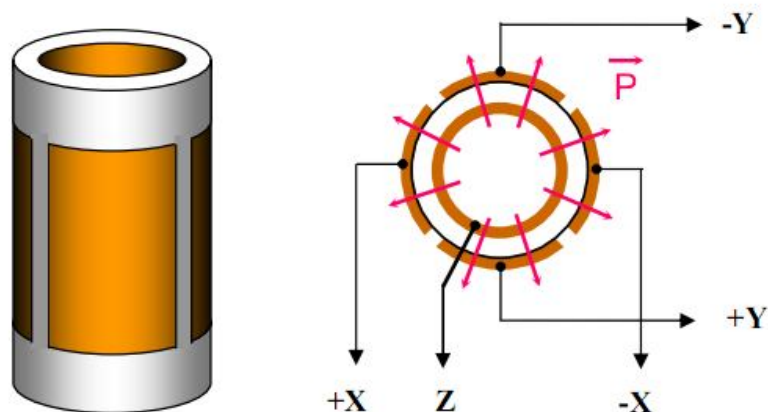


Рис. 5. Трубчатый пьезосканер

Внутренний электрод обычно сплошной. Внешний электрод сканера разделен по образующим цилиндра на четыре секции. При подаче противофазных напряжений на противоположные секции внешнего электрода (относительно внутреннего) происходит сокращение участка трубки в том месте, где направление поля совпадает с направлением поляризации, и удлинение там, где они направлены в противоположные стороны. Это приводит к изгибу трубки в соответствующем направлении. Таким образом осуществляется сканирование в плоскости X,Y. Изменение потенциала внутреннего электрода относительно всех внешних секций приводит к удлинению или сокращению трубки по оси Z. Таким образом, можно реализовать трехкоординатный сканер на базе одной пьезотрубки. Реальные сканирующие элементы имеют часто более сложную конструкцию, однако принципы их работы остаются теми же самыми.

Широкое распространение получили также сканеры на основе биморфных пьезоэлементов. Биморф представляет собой две пластины пьезоэлектрика, склеенные между собой таким образом, что вектора поляризации в каждой из них направлены в противоположные стороны (рис. 6). Если подать напряжение на электроды биморфа, как показано на рис. 6, то одна из пластин будет расширяться, а другая сжиматься, что приведет к изгибу всего элемента. В реальных конструкциях биморфных элементов создается разность потенциалов между внутренним общим и внешними электродами так, чтобы в одном элементе поле совпадало с направлением вектора поляризации, а в другом было направлено противоположно.

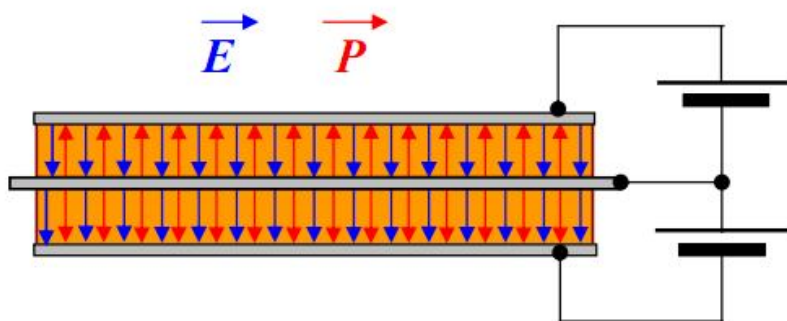


Рис. 6. Устройство биморфного пьезоэлемента

Изгиб биморфа под действием электрических полей положен в основу работы биморфных пьезосканеров. Объединяя три биморфных элемента в одной конструкции, можно реализовать трипод на биморфных элементах (рис. 7).



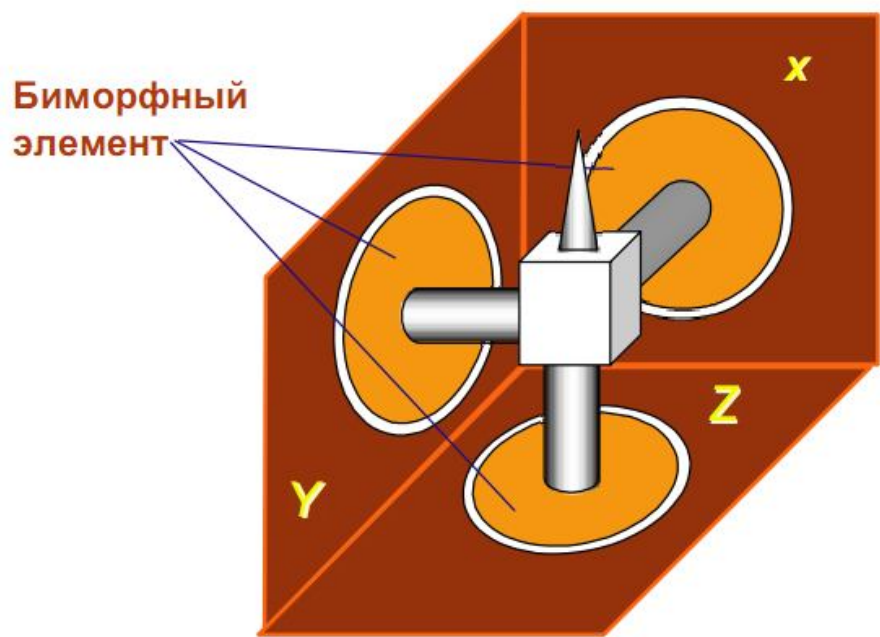


Рис. 7. Трёхкоординатный сканер на трех биморфных элементах

Если внешние электроды биморфного элемента разделить на четыре сектора, то можно организовать движение зонда по оси Z и в плоскости X,Y на одном биморфном элементе (рис. 8).

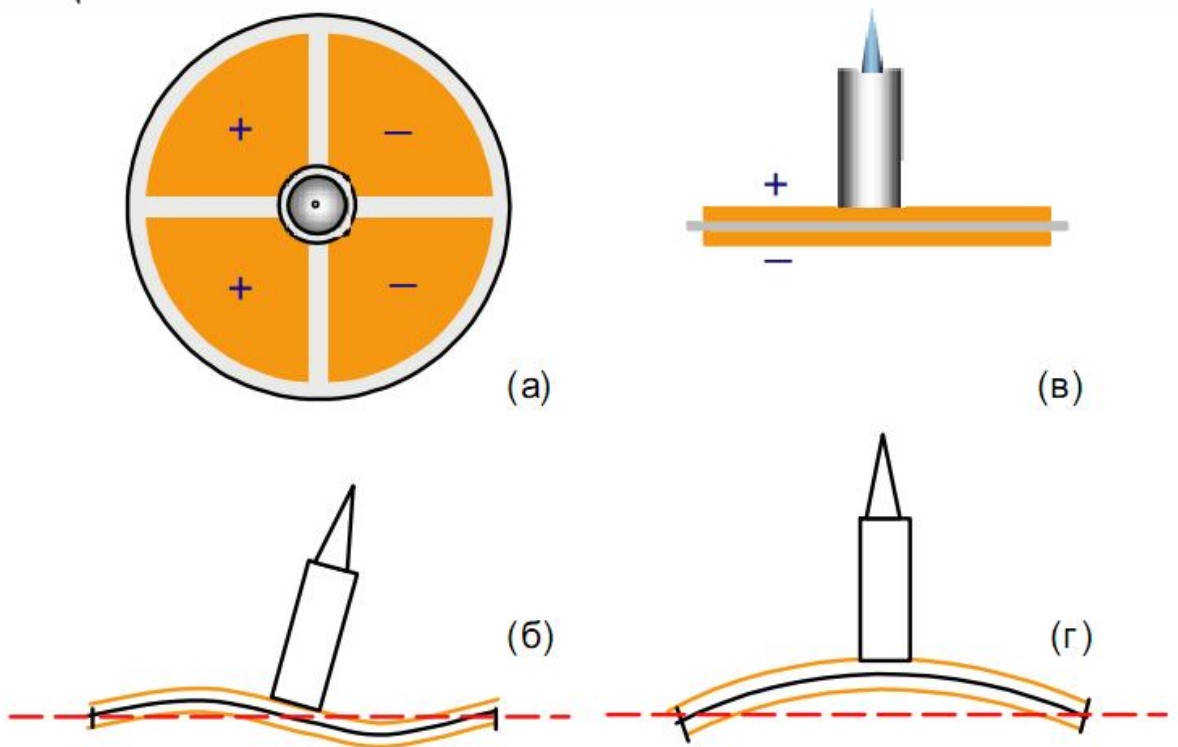


Рис. 8. Схематическое изображение работы биморфного пьезосканера

## 2.1. Сканирующая туннельная микроскопия

Исторически первым в семействе зондовых микроскопов появился сканирующий туннельный микроскоп. Принцип работы СТМ основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле.

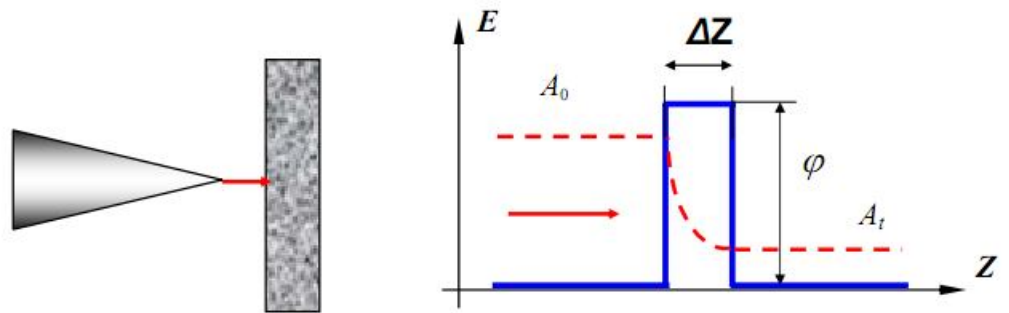


Рис. 40. Схема туннелирования электронов через потенциальный барьер в туннельном микроскопе

В СТМ зонд подводится к поверхности образца на расстояния в несколько ангстрем. При этом образуется туннельно-прозрачный потенциальный барьер,

В СТМ зонд подводится к поверхности образца на расстояния в несколько ангстрем. При этом образуется туннельно-прозрачный потенциальный барьер, величина которого определяется, в основном, значениями работы выхода электронов из материала зонда  $\varphi_p$  и образца  $\varphi_s$ . При качественном рассмотрении барьер можно считать прямоугольным с эффективной высотой, равной средней работе выхода материалов:

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_p + \varphi_s)$$

Как известно из квантовой механики [19,20], вероятность туннелирования электрона (коэффициент прохождения) через одномерный барьер прямоугольной формы равна

$$W = \frac{|A_t|^2}{|A_0|^2} \cong e^{-k\Delta Z},$$

где  $A_0$  - амплитуда волновой функции электрона, движущегося к барьеру;  $A_t$  - амплитуда волновой функции электрона, прошедшего сквозь барьер;  $k$  - константа

затухания волновой функции в области, соответствующей потенциальному барьеру;  $\Delta Z$  - ширина барьера. Для туннельного контакта двух металлов константу затухания можно представить в виде

$$k = \frac{4\pi\sqrt{2m\varphi^*}}{h},$$

где  $m$  - масса электрона,  $\varphi^*$  - средняя работа выхода электрона,  $h$  - постоянная Планка. При приложении к туннельному контакту разности потенциалов  $V$  между зондом и образцом появляется туннельный ток.

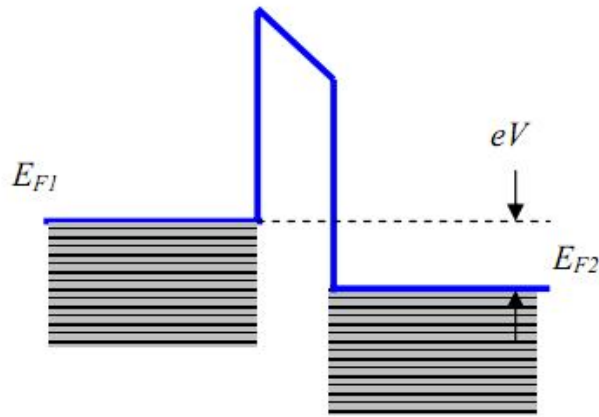


Рис. 41. Энергетическая диаграмма туннельного контакта двух металлов.

В процессе туннелирования участвуют, в основном, электроны с энергией в окрестности уровня Ферми  $E_F$ . В случае контакта двух металлов выражение для плотности туннельного тока (в одномерном приближении) было получено в работах [21,22]:

$$j_t = j_0 (\varphi^* \exp(-A\sqrt{\varphi^*} \Delta Z) - (\varphi^* + eV) \exp(-A\sqrt{\varphi^* + eV} \Delta Z)) \quad (1)$$

где параметры  $j_0$  и  $A$  задаются следующими выражениями:

$$j_0 = \frac{e}{2\pi h (\Delta Z)^2}, \quad A = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m}$$

При условии малости напряжения смещения ( $eV < \varphi$ ), выражение плотности тока можно представить в более простом виде. Линеаризуя вторую экспоненту в выражении (1) по параметру  $eV$ , получаем

$$j_t = j_0 \exp(-A\sqrt{\varphi^*} \Delta Z) \cdot \left( \varphi^* - (\varphi^* + eV) \cdot \left( 1 - \frac{AeV\Delta Z}{2\sqrt{\varphi^*}} \right) \right)$$

Наконец, пренебрегая членом  $eV$  по сравнению с  $\varphi^*$ , выражение для плотности тока можно записать следующим образом:

$$j_t = j_0 \frac{A\sqrt{\varphi^*} eV\Delta Z}{2} \exp(-A\sqrt{\varphi^*} \Delta Z) = \frac{e^2 \sqrt{2m\varphi^*}}{h^2} \cdot \frac{V}{\Delta Z} \exp\left(-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\varphi^*} \Delta Z\right)$$

Поскольку экспоненциальная зависимость очень сильная, то для оценок и качественных рассуждений часто пользуются упрощенной формулой

$$j_t = j_0(V) e^{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\varphi^*} \Delta Z}, \quad (2)$$

в которой величина  $j_0(V)$  считается не зависящей от изменения расстояния зонд-образец. Для типичных значений работы выхода ( $\varphi \sim 4$  эВ) значение константы затухания  $k = 2 \text{ \AA}^{-1}$ , так что при изменении  $\Delta Z$  на  $\sim 1 \text{ \AA}$  величина тока меняется на порядок. Реальный туннельный контакт в СТМ не является одномерным и имеет более сложную геометрию, однако основные черты туннелирования, а именно экспоненциальная зависимость тока от расстояния зонд-образец, сохраняются также и в более сложных моделях, что подтверждается экспериментально.

Для больших напряжений смещения ( $eV > \varphi^*$ ) из выражения (1) получается хорошо известная формула Фаулера-Нордгейма для полевой эмиссии электронов в вакуум:

$$J = \frac{e^3 V^2}{8\pi h \varphi^* (\Delta Z)^2} \exp\left[-\frac{8\pi \sqrt{2m} (\varphi^*)^{\frac{3}{2}} \Delta Z}{3ehV}\right].$$

Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния (2) позволяет осуществлять регулирование расстояния между зондом и образцом в туннельном микроскопе с высокой точностью. СТМ представляет собой электромеханическую систему с отрицательной обратной связью. Система обратной связи поддерживает величину туннельного тока между зондом и образцом на заданном уровне ( $I_0$ ), выбираемом оператором. Контроль величины туннельного тока, а следовательно, и расстояния зонд-поверхность осуществляется посредством перемещения зонда вдоль оси Z с помощью пьезоэлектрического элемента (рис. 42).

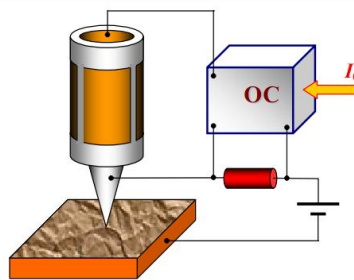


Рис. 42 Упрощенная схема организации обратной связи по туннельному току

Изображение рельефа поверхности в СТМ формируется двумя методами. методом постоянного туннельного тока (рис. 43 (а)) зонд перемещается над поверхностью, осуществляя растровое сканирование; при этом изменение напряжения  $Z$ -электроды пьезоэлемента в цепи обратной связи (с большой точностью повторяющее рельеф поверхности образца) записывается в память компьютера в виде функции  $Z = f(x, y)$ , а затем воспроизводится средствами компьютерной графики.

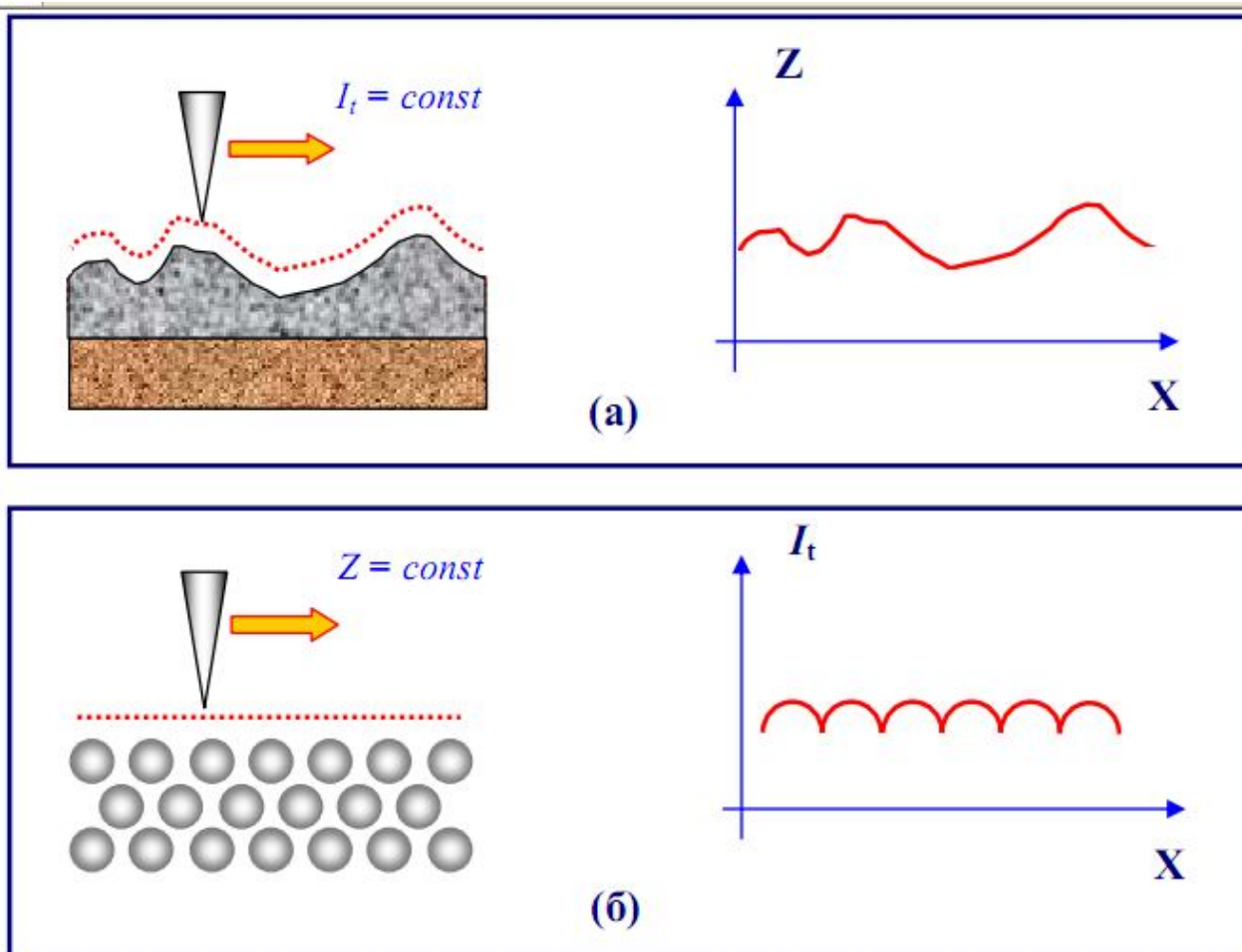


Рис. 43. Формирование СТМ изображений поверхности по методу постоянного туннельного тока (а) и постоянного среднего расстояния (б)

При исследовании атомарно гладких поверхностей часто более эффективно оказывается получение СТМ изображения поверхности по методу постоянной высоты  $Z = const$ . В этом случае зонд перемещается над поверхностью на расстоянии нескольких ангстрем, при этом изменения туннельного тока регистрируются в качестве СТМ изображения поверхности (рис. 43 (б)). Сканирование производится либо по отключенной ОС, либо со скоростями, превышающими скорость реакции ОС, так что ОС обрабатывает только плавные изменения рельефа поверхности. В данном способе реализуются очень высокие скорости сканирования и высокая частота получения СТМ изображений, что позволяет вести наблюдение за изменениями, происходящими на поверхности, практически в реальном времени.

Высокое пространственное разрешение СТМ определяется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния до поверхности. Разрешение в направлении по нормали к поверхности достигает долей ангстрема. Латеральное разрешение зависит от качества зонда и определяется, в основном, макроскопическим радиусом кривизны кончика острья, а его атомарной структурой. При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшой кластер атомов, который локализует его на размерах, много меньших, чем характерный радиус кривизны острья. Действительно, туннельный ток протекает между поверхностными атомами образца и атомами зонда. Атом, выступающий над поверхностью зонда, находится ближе к поверхности на расстояние, равное величине периода кристаллической решетки. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то ток в этом случае течет, в основном, между поверхностью образца и выступающим атомом на кончике зонда.

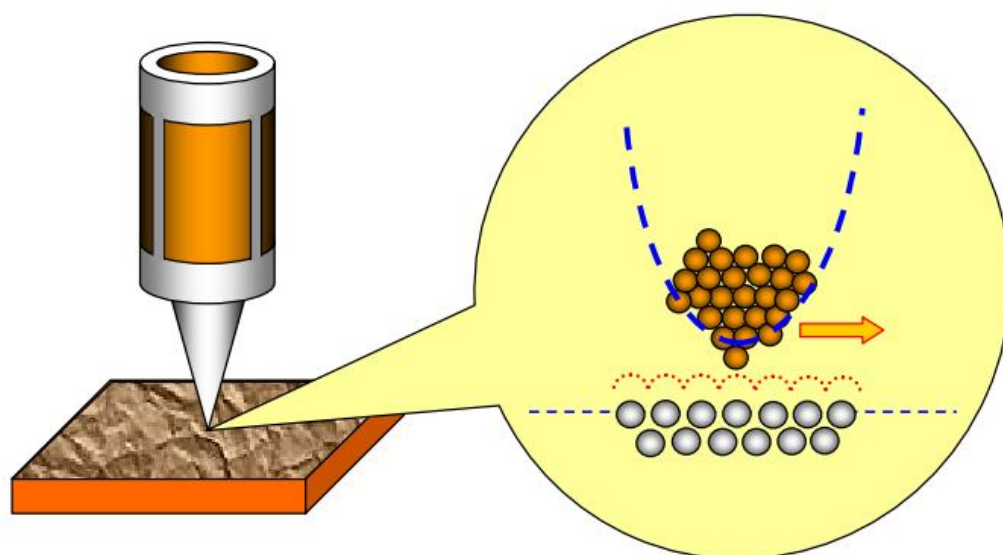


Рис. 44. Реализация атомарного разрешения в сканирующем туннельном микроскопе

С помощью таких зондов удается получать пространственное разрешение вплоть до атомарного, что продемонстрировано многими исследовательскими группами на образцах из различных материалов.

## 2.2. Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) был изобретён в 1986 году Гердом Биннигом, Кэлвином Куэйттом и Кристофером Гербером [31]. В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце (рис. 60). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.



Рис. 60. Схематическое изображение зондового датчика АСМ

Качественно работу АСМ можно пояснить на примере сил Ван-дер-Ваальса [3]. Наиболее часто энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга, аппроксимируют степенной функцией - потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}.$$



Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнодействующее притяжение, обусловленное, в основном, диполь - дипольным взаимодействием атомов. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Параметр  $r_0$  – равновесное расстояние между атомами,  $U_0$  - значение энергии в минимуме.

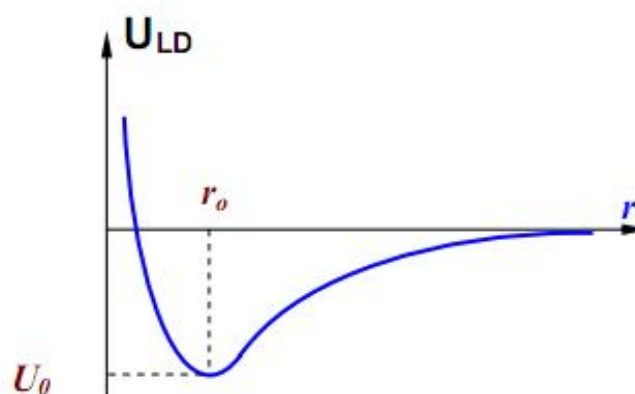


Рис. 61. Качественный вид потенциала Леннарда – Джонса

Потенциал Леннарда-Джонса позволяет оценить силу взаимодействия зонда с образцом [33]. Общую энергию системы можно получить, суммируя элементарные взаимодействия для каждого из атомов зонда и образца.

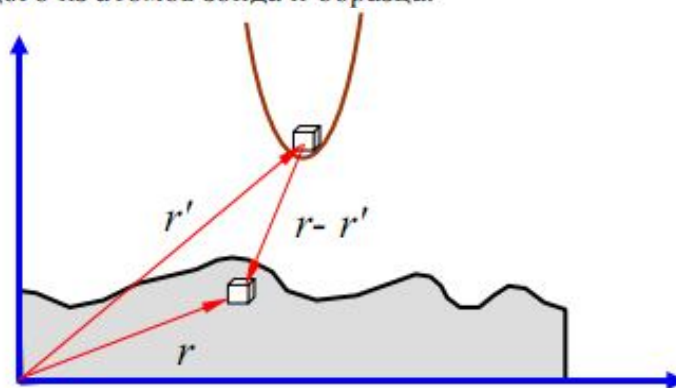


Рис. 62. К расчету энергии взаимодействия зонда и образца

Тогда для энергии взаимодействия получаем:

$$W_{PS} = \iint_{V_P V_S} U_{LD}(r - r') n_P(r') n_S(r) dV dV'$$

где  $n_s(r)$  и  $n_p(r')$  - плотности атомов в материале образца и зонда. Соответственно сила, действующая на зонд со стороны поверхности, может быть вычислена следующим образом:

$$\vec{F}_{PS} = -grad(W_{PS}).$$

В общем случае данная сила имеет как нормальную к поверхности, так и латеральную (лежащую в плоскости поверхности образца) составляющие. Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет более сложный характер, однако основные черты данного взаимодействия сохраняются - зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых.

Получение АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. В атомно-силовой микроскопии для этой цели широко используются оптические методы (рис. 63).

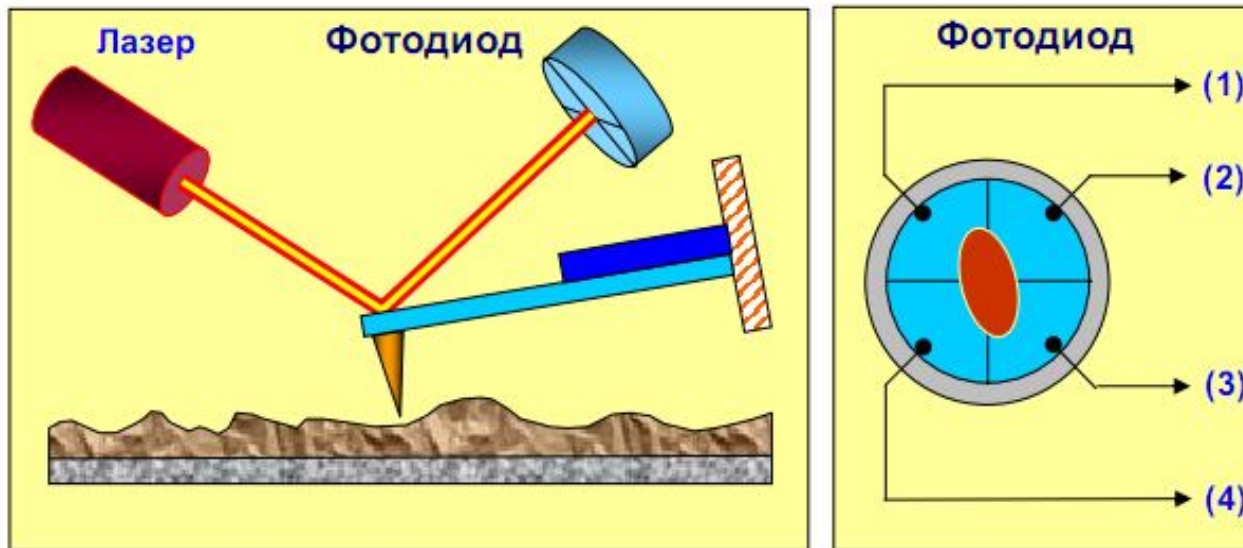


Рис. 63. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ

Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно-чувствительных фотоприемников применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды.

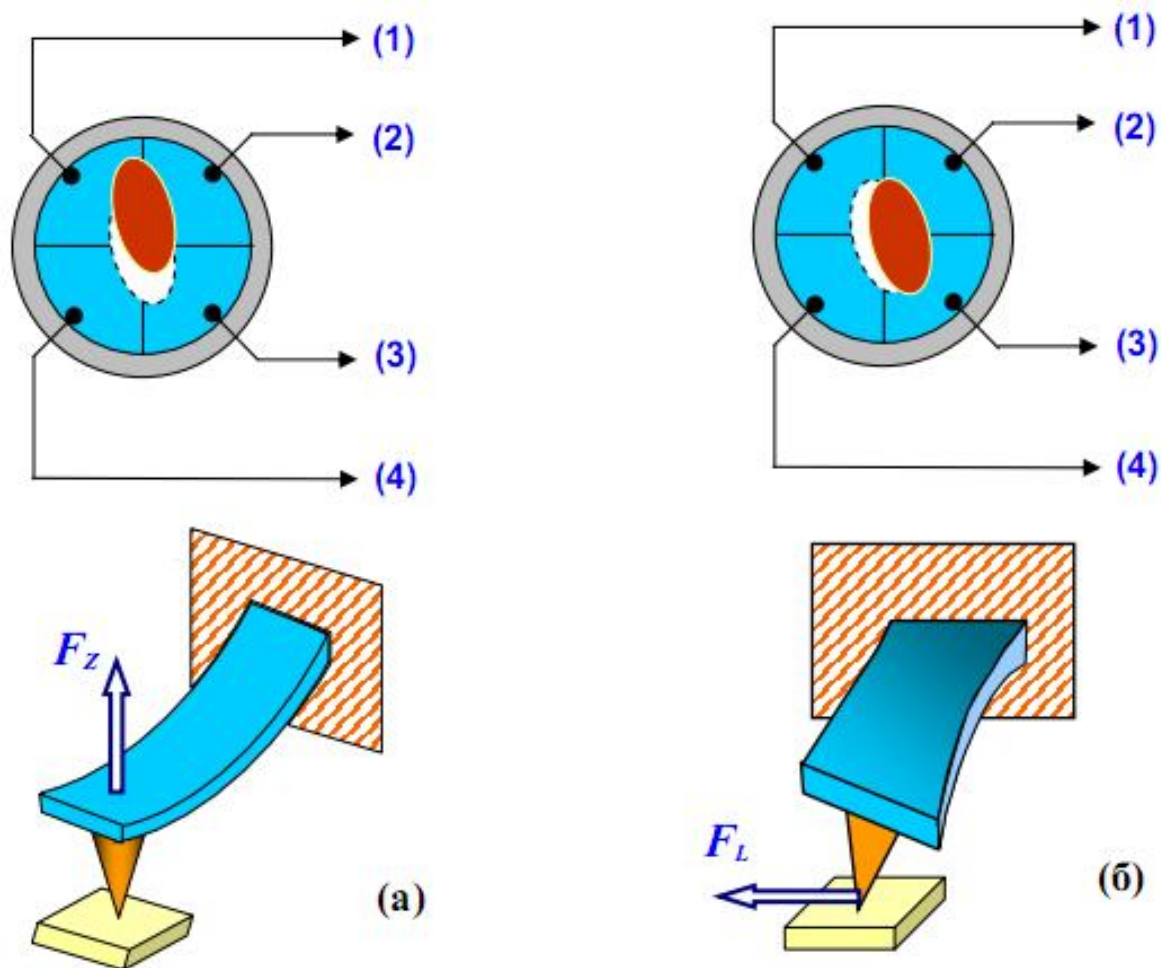


Рис. 64. Соответствие между типом изгибных деформаций консоли зондового датчика и изменением положения пятна засветки на фотодиоде

Основные регистрируемые оптической системой параметры - это деформация изгиба консоли под действием Z-компонент сил притяжения или отталкивания ( $F_z$ ), деформации кручения консоли под действием латеральных компонент сил ( $F_L$ ) взаимодействия зонда с поверхностью. Если обозначить исходные значения фототока секциях фотодиода через  $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$ , а через  $I_1, I_2, I_3, I_4$  - значения токов после изменения положения консоли, то разностные токи с различных секций фотодиода  $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$  будут однозначно характеризовать величину и направление изгиба консоли зондового датчика АСМ. Действительно, разность токов вида

$$\Delta I_z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4)$$

пропорциональна изгибу консоли под действием силы, действующей по нормали к поверхности образца (рис. 64 (а)).

А комбинация разностных токов вида

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3)$$

характеризует изгиб консоли под действием латеральных сил (рис. 64 (б)).

Величина  $\Delta I_z$  используется в качестве входного параметра в петле обратной связи атомно-силового микроскопа (рис. 65). Система обратной связи (ОС) обеспечивает  $\Delta I_z = const$  с помощью пьезоэлектрического исполнительного элемента, который поддерживает изгиб консоли  $\Delta Z$  равным величине  $\Delta Z$ , задаваемой оператором.

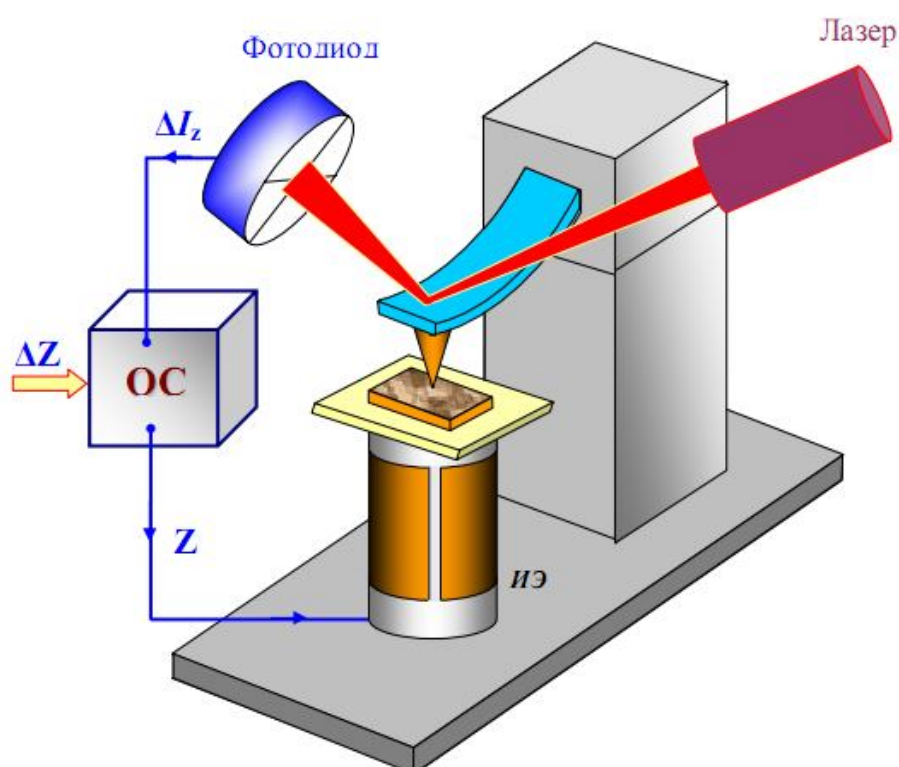


рис. 65. Упрощенная схема организации обратной связи в атомно-силовом микроскопе

При сканировании образца в режиме  $\Delta Z = const$  зонд перемещается в плоскости  $X$  и  $Y$  по поверхности, при этом напряжение на  $Z$ -электроре сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности  $Z = f(x, y)$ . Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. В настоящее время реализованы конструкции АСМ, позволяющие получать атомарное разрешение при исследовании поверхности образцов.

**Зондовые датчики атомно-силовых микроскопов**

Зондирование поверхности в атомно-силовом микроскопе производится помощью специальных зондовых датчиков, представляющих собой упругую консоль кантилевер (cantilever) с острым зондом на конце (рис. 66). Датчики изготавливаются методами фотолитографии и травления из кремниевых пластин. Упругие консоли формируются, в основном, из тонких слоев легированного кремния, SiO<sub>2</sub> или Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

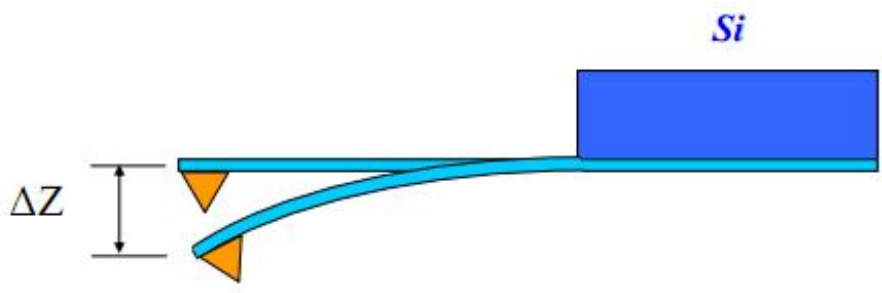


Рис. 66. Схематичное изображение зондового датчика АСМ

Один конец кантилевера жестко закреплен на кремниевом основании держателя. На другом конце консоли располагается собственно зонд в виде острой иглы. Радиус закругления современных АСМ зондов составляет 1 ÷ 50 нм в зависимости от типа зондов и технологии их изготовления. Угол при вершине зонда - 10 ÷ 20 °. Силу взаимодействия зонда с поверхностью *F* можно оценить следующим образом:

$$F = k \cdot \Delta Z ,$$

где *k* – жесткость кантилевера;  $\Delta Z$  – величина, характеризующая его изгиб. Коэффициенты жесткости кантилеверов *k* варьируются в диапазоне 10<sup>-3</sup> ÷ 10 Н/м в зависимости от используемых при их изготовлении материалов и геометрических размеров. При работе зондовых АСМ датчиков в колебательных режимах важны резонансные свойства кантилеверов.

Собственные частоты изгибных колебаний консоли прямоугольного сечения определяются следующей формулой (см., например, [34]):

$$\omega_{ni} = \frac{\lambda_i}{l^2} \sqrt{\frac{EJ}{\rho S}} , \tag{3}$$

где *l* – длина консоли; *E* – модуль Юнга; *J* – момент инерции сечения консоли;  $\rho$  – плотность материала; *S* – площадь поперечного сечения;  $\lambda_i$  – численный коэффициент (в диапазоне 1÷100), зависящий от моды изгибных колебаний.

# ВВЕДЕНИЕ В РАСТРОВУЮ ЭЛЕКТРОННУЮ МИКРОСКОПИЮ И РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

## КРАТКАЯ СПРАВКА

### Виды электронных микроскопов:

- ✓ Просвечивающий электронный микроскоп
- ✓ Растровый электронный микроскоп
- ✓ Отражательный электронный микроскоп
- ✓ Растровый просвечивающий электронный микроскоп
- ✓ Фотоэмиссионный электронный микроскоп

Первые три основных вида при использовании дополняют друг друга.

### История создания электронного микроскопа

Успехам в области теоретической и экспериментальной физики обязаны открытием электрона с его свойствами. Это привело к созданию основ электронной оптики (ЭОП). Прямым намёком на такую возможность явилась гипотеза волновой природы электрона, выдвинутая в 1924 году [Луи де Бройлем](#) и экспериментально подтвержденная в 1927 году К. Дэвиссоном и Л. Джермером в США и Дж. Томсоном в Англии.

Главным приложением ЭОП являлось изобретение и создание Электронного микроскопа (ЭМК) в 1930-х годах, построенного по аналогии, по законам волновой оптики, но с применением электрических и магнитных полей для фокусировки электронных лучей.

В 1931 году Р. Руденберг получил патент на просвечивающий электронный микроскоп, а в 1932 году М. Кнолль и [Э. Руска](#) построили первый [просвечивающий микроскоп](#), применив магнитные линзы для фокусировки электронов. (Э. Руска за данный вклад стал лауреатом Нобелевской премии по физике за 1986 год).

**Растровый электронный микроскоп (РЭМ)** был изобретен в 1952 Чарльзом Отли. И лишь после ряда технических усовершенствований он был внедрен в производство в середине 1960-х годов.

Прибор с объемным изображением и электронным выходным сигналом нашел **большое применение в науке и технике.**

### Сферы применения электронных микроскопов:

- ✓ Полупроводники и хранение данных
- ✓ Редактирование схем
- ✓ Метрология 3D
- ✓ Дефектный анализ
- ✓ Анализ неисправностей
- ✓ Биология и биологические науки
- ✓ Криобиология
- ✓ Локализация белков
- ✓ Электронная томография
- ✓ Клеточная томография
- ✓ Крио-электронная микроскопия
- ✓ Токсикология

- ✓ Биологическое производство и мониторинг загрузки вирусов
- ✓ Анализ частиц
- ✓ Фармацевтический контроль качества
- ✓ 3D изображения тканей
- ✓ Вирусология
- ✓ Стеклование
- ✓ Научные исследования
- ✓ Квалификация материалов
- ✓ Подготовка материалов и образцов
- ✓ Создание нанопрототипов
- ✓ Нанометрология
- ✓ Тестирование и снятие характеристик устройств
- ✓ Промышленность
- ✓ Создание изображений высокого разрешения
- ✓ Снятие микрохарактеристик 2D и 3D
- ✓ Макрообразцы для нанометрической метрологии
- ✓ Обнаружение и снятие параметров частиц
- ✓ Конструирование прямого пучка
- ✓ Эксперименты с динамическими материалами
- ✓ Подготовка образцов
- ✓ Судебная экспертиза
- ✓ Добыча и анализ полезных ископаемых
- ✓ Химия/Нефтехимия

#### Основные мировые производители электронных микроскопов

- ✓ Philips Electron Optics (США)
- ✓ [Hitachi](#) (Япония)
- ✓ JEOL (Япония – Japan Electro Optics Laboratory)
- ✓ Carl Zeiss (Германия)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) широко используется в научно-исследовательских лабораториях. По своим техническим возможностям он сочетает в себе качества как светового (СМ), так и просвечивающего электронного (ПЭМ) микроскопов, но является более многофункциональным.

#### **Возможности РЭМ-ии для исследования структуры материалов :**

- ✓ Морфология поверхности
- ✓ Морфология структурных элементов – зерен, включений, частиц порошка
- ✓ Наблюдение магнитных и электрических доменов

В основе РЭМ лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и детектирование (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений. Сигналами для получения изображения в РЭМ служат **вторичные, отраженные и поглощённые электроны**. Другие эффекты, в частности **рентгеновское излучение**, используется для получения

дополнительной информации о химическом составе материала исследуемого образца (РСМА – рентгеноспектральный микроанализ). Все это определяет методические особенности использования РЭМ и создает целый ряд новых дополнительных аналитических возможностей в области электронной микроскопии.

Высокая информативность, простота изготовления объектов для исследования, высокая степень автоматизации количественного анализа изображения и обработки результатов измерений и др. делают РЭМ наиболее универсальным прибором для исследования структуры материалов и топографии поверхности.

По степени распространения и использования РЭМ превзошел просвечивающие электронные микроскопы и близок к СМ. Он применяется в различных областях научной и практической деятельности, например, в металлведении, медицине, химии и др.

Проведение исследований на электронных микроскопах, в том числе и на РЭМ, является довольно дорогостоящей операцией. Ее выполняет специально подготовленный оператор и от разработчика требуется четко сформулированное техническое задание на проведение исследования. Поэтому на начальных этапах необходимо ознакомиться с устройством и принципом работы микроскопа и микроанализатора, техническими возможностями и программным обеспечением аппаратуры, областями ее использования. Необходимо знать о специальных требованиях, предъявляемых к объектам для исследования, определять круг задач, которые наиболее целесообразно решать с использованием РЭМ, обоснованно и квалифицированно составлять техническое задание на проведение соответствующих исследований, расшифровывать и анализировать полученную информацию.

## **2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

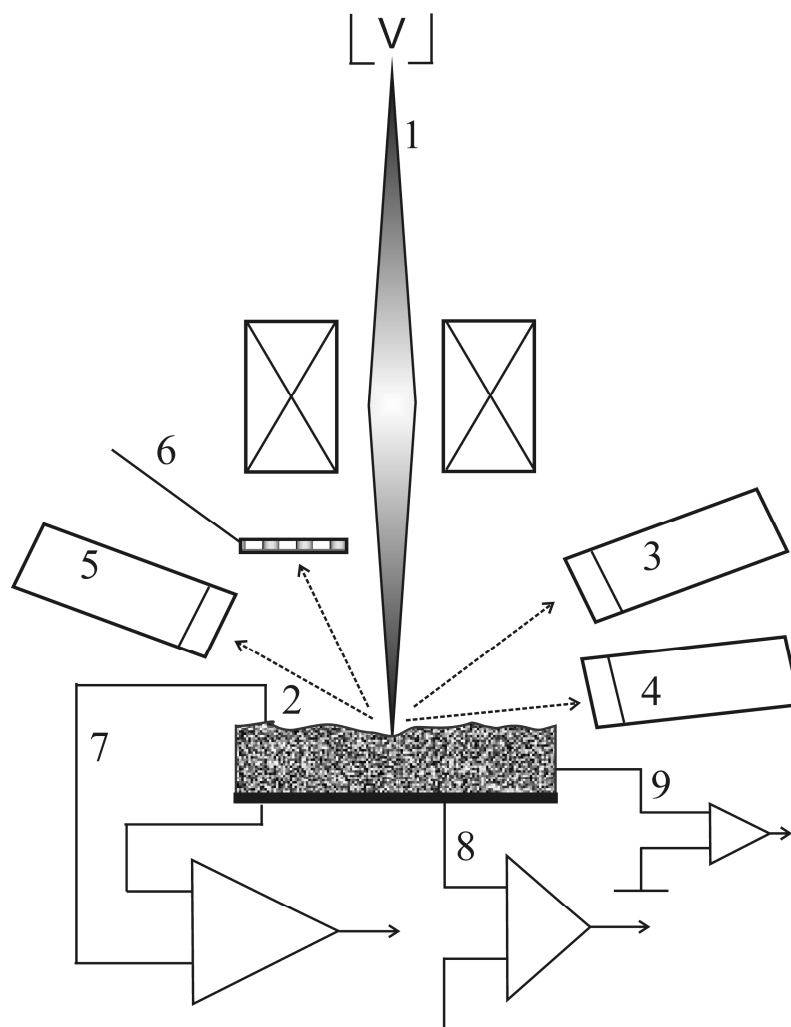
Падение электронов на поверхность твердого тела сопровождается множеством явлений, которые при определенных условиях можно экспериментально наблюдать. К таким явлениям относят: **электромагнитное излучение** (переходное излучение, катодолюминесценция, рентгеновское излучение); **упругое, квазиупругое и неупругое отражение электронов**; **дифракция электронов** при отображении упорядоченных атомных структур; **испускание вторичных электронов** (оже-электронов); **зарядка диэлектриков**; **повышение электропроводности диэлектриков и полупроводников**; **изменение поверхностных свойств**; **изменение химического состава и структуры объема твердого тела** и др. Исследование всего многообразия явлений в их взаимосвязи представляет сложную и трудновыполнимую задачу. Для изучения какого-либо явления стараются свести к минимуму нежелательные явления, мешающие исследованию данного. Элементарные процессы, происходящие при бомбардировке твердых тел электронами, более трудны для изучения,



например, по сравнению с веществом в газовой форме, поскольку в твердом теле существенную роль играют связи между частицами решетки. Отсутствие прямых методов исследования ряда процессов, происходящих в твердых телах, приводит к необходимости использования специфических явлений для получения информации как о кристаллической, так и об энергетической структуре поверхности и приповерхностных слоев твердого тела.

При воздействии электронного пучка на твердое тело в нем появляются неравновесные электроны: первичные электроны, бомбардирующие твердое тело, и внутренние вторичные электроны решетки, перешедшие на новые энергетические состояния. **Происходящие при этом процессы связаны с отражением части первичных электронов, с эмиссией в вакуум части вторичных электронов и с перераспределением энергии оставшихся в веществе неравновесных носителей.** Эти процессы сопровождаются также возникновением фотонов различной энергии, эмиссией электронов Оже и возбуждением различных типов собственных колебаний и колебаний атомов кристаллической решетки. Формирование изображения в РЭМ основано на разнообразных эффектах, возникающих при взаимодействии электронного зонда с образцом: вторичная электронная эмиссия, генерация электронно-дырочных пар, образование объемного и поверхностного зарядов, катодолюминесценция, генерация пьезо- и термоакустических волн и т. п.. Поэтому изучение проблемы формирования контраста изображения в РЭМ – это возможность не только наблюдения морфологии поверхности, доменной структуры, но и зондирование свойств образца, и построение карты распределения соответствующих эффектов по его поверхности.

Принцип действия основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов - зондом. Как показано на рис. 1., в результате взаимодействия электронов 1 с образцом (веществом) 2 генерируются различные сигналы. Основными из них являются поток электронов: отраженных, вторичных, Оже-электронов, поглощенных, прошедших через образец, а также излучений: катодолюминесцентного и рентгеновского.



**Рис. 1** – Схематическое представление основных способов получения сигнала для формирования изображения в РЭМ

1 – электронный зонд, 2 – образец, 3 – детектирование вторичных электронов (детектор «сцинтиллятор-ФЭУ»), 4 – детектирование рентгеновского излучения, 5 – детектирование отраженных электронов (полупроводниковый детектор), 6 – регистрация катодolumинесценции, 7 – сигнал наведенного потенциала, 8 – детектор прошедших электронов, 9 – сигнал поглощенных электронов.

В качестве отклика чаще всего используются токи вторичных и отраженных электронов (режимы вторичных и отраженных электронов), поглощенных в образце электронов (режим поглощенного тока), сигнал катодolumинесценции, а также ток, формируемый в образце за счет генерации электронно-дырочных пар электронным зондом (режим наведенного тока). Сигнал поглощенного тока представляет собой разность между током зонда и вторичноэмиссионным током. С точки зрения информативности он эквивалентен сигналу вторичных электронов при условии полного сбора всех вторичных электронов, однако имеет противоположную полярность. Формирование изображения в режиме наведенного тока (или наведенного потенциала) связано с появлением в

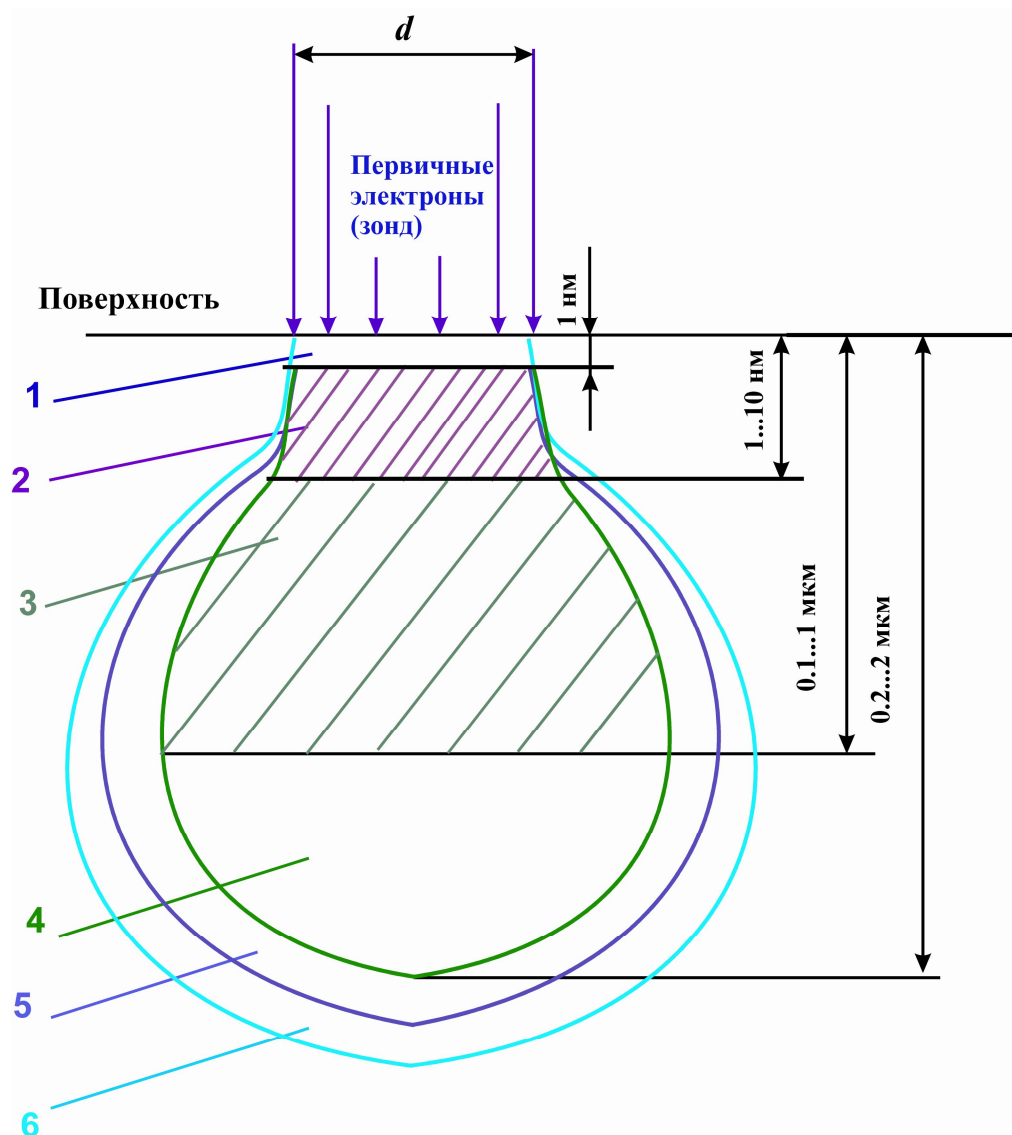
образце тока за счет разделения электронно-дырочных пар на барьерных слоях.

Важнейшей характеристикой любого микроскопа является его **разрешающая способность**. Она определяется: 1 – площадью сечения или диаметром зонда, 2 – контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой, 3 – областью генерации сигнала в образце.

**Диаметр зонда** в основном зависит от конструктивных особенностей и качества узлов микроскопа и прежде всего электронной оптики. В современных РЭМ достигнуто высокое совершенство компонентов конструкции, что позволило уменьшить диаметр зонда **до 5...10 нм**.

Влияние **контраста** на разрешающую способность проявляется в следующем. Формирование контраста в РЭМ определяется разностью детектируемых сигналов от соседних участков образца, чем она больше, тем выше контраст изображения. Контраст зависит от нескольких факторов: топографии поверхности, химического состава объекта, поверхностных локальных магнитных и электрических полей, кристаллографической ориентации элементов структуры. Важнейшими из них являются топографический, зависящий от неровностей поверхности образца, а также композиционный, зависящий от химического состава. Уровень контраста определяется также и эффективностью преобразования падающего на детектор излучения, которое создает сигнал на его выходе. Если получаемый в итоге контраст недостаточен, то его можно повысить, увеличив ток зонда. Однако большой поток электронов в силу особенностей электронной оптики не может быть хорошо сфокусирован, то есть диаметр зонда возрастет и, соответственно, снизится разрешающая способность.

Другой фактор, ограничивающий разрешение, зависит от размеров области **генерации сигнала в образце**. Схема генерации различных излучений при воздействии электронного пучка на образец представлена на рис.2. При проникновении первичных электронов в образец они рассеиваются во всех направлениях, поэтому внутри образца происходит расширение пучка электронов. Участок образца, в котором первичные электроны тормозятся до энергии  $E=0$ , имеет грушевидную форму. Боковое расширение электронного пучка в образце в этом случае имеет величину от 1 до 2 мкм, даже когда зонд имеет диаметр 10 нм. Расхождение электронов приводит к тому, что площадь выхода на поверхность образца электронов будет больше фокуса электронного пучка. В связи с этим процессы рассеивания электронов внутри образца оказывают большое влияние на разрешающую способность изображений, получаемых в отраженных, вторичных и поглощенных электронах.



**Рис. 2.** Области сигналов и пространственное разрешение при облучении поверхности объекта потоком электронов (зонд). Области генерации: 1 – Оже-электронов, 2 – вторичных электронов, 3 – отраженных электронов, 4 – характеристического рентгеновского излучения, 5 – тормозного рентгеновского излучения, 6 – флуоресценции.

*Отраженные электроны.* Они образуются при рассеивании первичных электронов на большие (до  $90^\circ$ ) углы в результате однократного упругого рассеивания или в результате многократного рассеивания на малые углы. В конечном итоге первичные электроны, испытав ряд взаимодействий с атомами образца и теряя при этом энергию, изменяют траекторию своего движения и покидают поверхность образца. Размеры области генерации отраженных электронов (рис.2) значительны и зависят от длины пробега электронов в материале образца. Протяженность области возрастает с увеличением ускоряющего первичные электроны напряжения и уменьшения среднего атомного номера  $Z$  элементов, входящих в состав образца.

Протяженность области может изменяться от 0,1 до 1 мкм. Электроны, потерявшие в процессе отражения часть энергии, покидают образец на относительно больших расстояниях от места падения электронного зонда. Соответственно сечение, с которого получают сигнал (рис. 2), будет существенно больше сечения зонда. Поэтому разрешение РЭМ в режиме регистрации отраженных электронов небольшое и изменяется от десятков нанометров при работе с невысокими ускоряющими напряжениями и тяжелыми материалами до сотен нанометров при работе с большими ускоряющими напряжениями и легкими материалами. Важной особенностью эмиссии отраженных электронов является ее зависимость от атомного номера элементов. Если атомный номер атомов материала в точке падения первичного пучка электронов мал (легкие атомы), то образуется меньшее количество отраженных электронов с малым запасом энергии. В областях образца, содержащих высокую концентрацию атомов с большим атомным номером (тяжелые атомы), большее число электронов отражается от этих атомов и на меньшей глубине в образце, поэтому потери энергии при их движении к поверхности меньше. Эти закономерности используются при получении изображений в отраженных электронах.

*Вторичные электроны.* Первичные электроны, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов объекта, передавая им часть своей энергии. Происходит ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец и быть выявлены в виде вторичных электронов. Они характеризуются очень малой энергией до 50 эВ и поэтому выходят из участков образца очень близких к поверхности (рис. 2). Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет 1...10 нм. В пределах этого слоя рассеивание электронов пренебрежимо мало, и поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность определяется прежде всего диаметром первичного зонда. Вторичные электроны обеспечивают максимальную в сравнении с другими сигналами разрешающую способность порядка 5...10 нм. Поэтому они являются в РЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта, и именно для этого случая приводятся паспортные характеристики прибора. Количество образующихся вторичных электронов слабо зависит от атомного номера элемента. Основным параметром, определяющим выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность объекта. Таким образом, вариации наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности. С целью увеличения эмиссии вторичных электронов часто образец устанавливается под углом к оси зонда. При этом будет ухудшаться резкость изображения – его размытее по краям. Для ее исправления в РЭМ предусмотрена система компенсации угла наклона. Метод наклона образца применяют при исследовании плоских объектов (металлографических

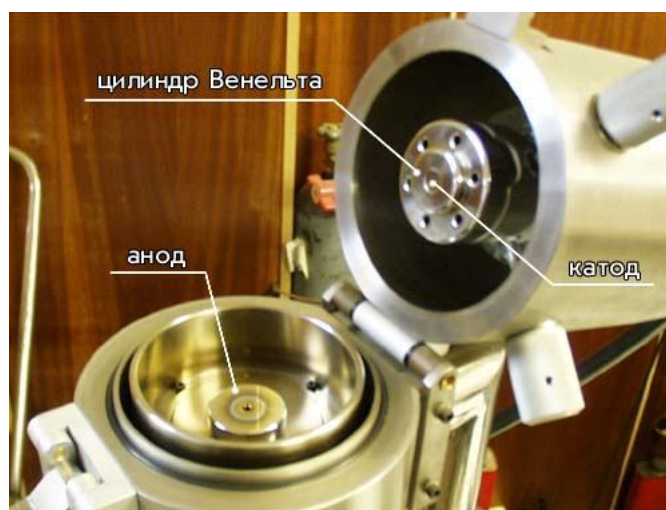
шлифов и др.). Для образцов с сильно развитым рельефом полностью провести коррекцию угла наклона не удастся.

*Поглощенные электроны.* При воздействии зонда часть генерируемых электронов остается в объеме образца (рис.2). Так, при энергиях первичного пучка 10...20 кэВ примерно 50% от общего числа образующихся вторичных и отраженных электронов достигают поверхности образца и покидают ее. Оставшиеся электроны образуют ток поглощенных электронов (рис.1). Его величина равна разности между током зонда и токами отраженных и вторичных электронов. Эта разность является сигналом для получения изображения, на которое оказывают влияние как топографический, так и композиционный эффекты.

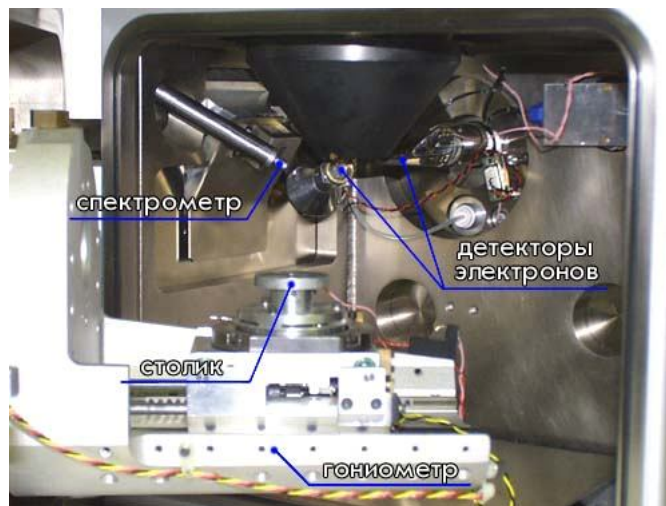
Поглощенные электроны генерируются в большом объеме (рис.2). Разрешающая способность при получении изображений в этом случае имеет такой же порядок, как и для отраженных электронов. Данный метод получения изображений используется редко из-за малой разрешающей способности.

### **3. Устройство и работа растрового электронного микроскопа**

Некоторые узлы микроскопа и их функции:



1. Электронная пушка



2. Камера микроскопа и расположенные в ней функциональные элементы.



3. Пульт управления микроскопа и изображение на экранах его мониторов структуры материала в отраженных (а) и вторичных (б) электронах.



4. Монитор рентгеноспектрального микроанализатора с изображением характеристического рентгеновского спектра.

#### **Схема растрового электронного микроскопа, назначение его узлов и их функционирование**

В оптических и просвечивающих электронных микроскопах формирование изображения во всех точках происходит одновременно. В противоположность этому, работа растрового электронного микроскопа (как и других растровых устройств) основана на сканировании поверхности исследуемого образца остросфокусированным электронным зондом, с последовательной передачей и воспроизведением на экране видеоконтрольного устройства (ВКУ) отдельных элементов изображения. Тонкий электронный зонд, сформированный электроннооптической системой, строка за строкой перемещается по поверхности образца. Такой же растр при помощи синхронной развертки формируется на экране ВКУ.

Падая на поверхность образца электроны первичного пучка вызывают в образце ряд эффектов, важнейшим из которых для РЭМ является вторичная электронная эмиссия. Детектор регистрирует отклик, обусловленный локальным взаимодействием электронного зонда с поверхностью образца, и преобразует его в электрический сигнал (видеосигнал), который после обработки (аналоговой или цифровой) модулирует яркость экрана ВКУ и формирует изображение исследуемой поверхности. Увеличение изображения равно отношению размеров растров на образце и ВКУ.

Основными узлами в конструкции РЭМ являются вакуумная система, которая обеспечивает наличие вакуума в колонне микроскопа, система формирования электронного пучка и видеосистема, в которой формируется



видеосигнал и изображение исследуемого образца. В схеме РЭМ функционально выделяются следующие основные блоки:

1 электронно-оптическая система, включающая электронную пушку и линзовую систему, позволяющая формировать электронный зонд возможно меньшего диаметра;

2 система сканирования (развертки) электронного зонда, формирующая прямоугольный растр;

3 система регистрации сигнала, возникающего при взаимодействии зонда с образцом;

4 ВКУ, воспроизводящее изображение на экране.

В отличие от электронно-оптического метода формирования изображения, в котором происходит одновременное формирование всех элементов изображения, в растровом методе изображение формируется последовательно, элемент за элементом, при развертке электронного луча по образцу и экрану ВКУ.

И если при параллельном методе источником информации является опять же поток электронов после взаимодействия с образцом (либо света в оптических микроскопах), то в растровых методах возможно использование разнообразных откликов, возникающий при локальном взаимодействии зонда с образцом. Основные способы получения сигнала, используемого для формирования РЭМ-изображения исследуемых образцов, представлены на рисунке 1.

Схема растрового электронного микроскопа приведена на рис. 3 Он состоит из следующих основных узлов: электронной пушки 1...3, эмитирующей электроны; электроннооптической системы 4...10, формирующей электронный зонд и обеспечивающей его сканирование на поверхности образца 12; системы, формирующей изображение 11...17. РЭМ имеет вакуумную камеру, которая служит для создания необходимого разряжения ( $\sim 10^{-3}$  Па) в рабочем объеме электронной пушки и электронно-оптической системы. Составными частями микроскопа являются механические узлы (шлюзы, гониометрический стол и т.д.), обеспечивающие установку и перемещение образца.

Электронная пушка состоит из катода 1, цилиндра Венельта 2 и анода 3. Обычно в качестве катода используется вольфрамовая V-образная проволока, согнутая под углом, как это показано на рисунке. При нагреве катода прямым пропусканием тока происходит термоэмиссия электронов. Электроны ускоряются напряжением, приложенным между катодом и анодом, которое можно изменять от 1 до 50 кВ. Цилиндр Венельта имеет высокий отрицательный потенциал и служит для регулировки потока электронов. Пучок электронов от пушки проходит через три электромагнитные линзы 5, 6, 9. Фокусировка потока электронов осуществляется магнитным полем, имеющим осевую симметрию. Оно создается электромагнитной линзой, которая представляет собой соленоид. Магнитное поле возникает при пропускании электрического тока через обмотку соленоида, концентрируется с помощью так называемого полюсного

наконечника и воздействует на проходящий через него поток электронов. Фокусное расстояние линзы можно плавно регулировать путем изменения силы тока в обмотке соленоида. В системе имеются две диафрагмы 4, 10, ограничивающие расходимость пучка электронов.

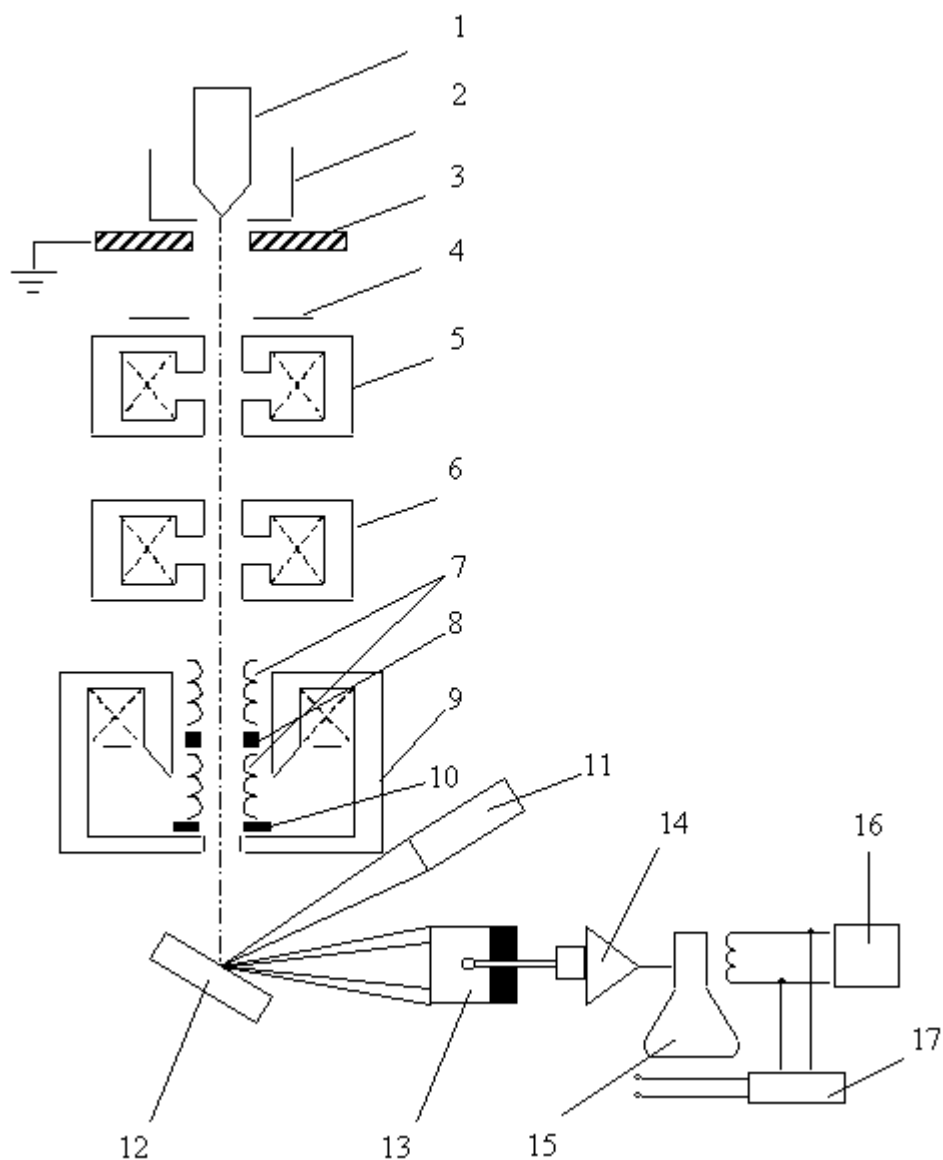
Несовершенства электронной оптики, как указывалось ранее, оказывают влияние на разрешающую способность микроскопа. К несовершенствам оптики относятся хроматическая, сферическая аберрации и астигматизм.

Хроматическая аберрация возникает из-за различной скорости (т.е. длины волны) электронов и изменении ее по времени, что приводит к непостоянству фокусных расстояний линз. Хроматическую аберрацию уменьшают путем стабилизации ускоряющего электроны напряжения и электрического тока в линзах.

Сферическая аберрация возникает вследствие того, что электроны проходят на различных угловых расстояниях от оптической оси линзы и поэтому по разному фокусируются. Сферическую аберрацию уменьшают наложением строгих ограничений на геометрию полюсных наконечников линз, увеличением ускоряющего напряжения и уменьшением диафрагмы. В этом случае поток формируется электронами, в меньшей степени отклоненными от оптической оси линзы.

Возникновение астигматизма связано с нарушением магнитной или геометрической симметрии линзы. Устранение асимметрии достигается обеспечением высокой геометрической точности изготовления полюсного наконечника линзы и введением специальной системы, называемой стигматором 8, который корректирует магнитное поле линзы, восстанавливая его симметрию.

Стигматор расположен в объективной линзе 9. Внутри нее также находятся две пары электромагнитных отклоняющих катушек 7, каждая из которых служит для отклонения зонда соответственно в x и y направлениях в плоскости перпендикулярной оси потока электронов. Катушки соединены с генератором 16, обеспечивающим синхронность передвижения электронного зонда по образцу и электронного луча по экрану электронно-лучевой трубки 15.

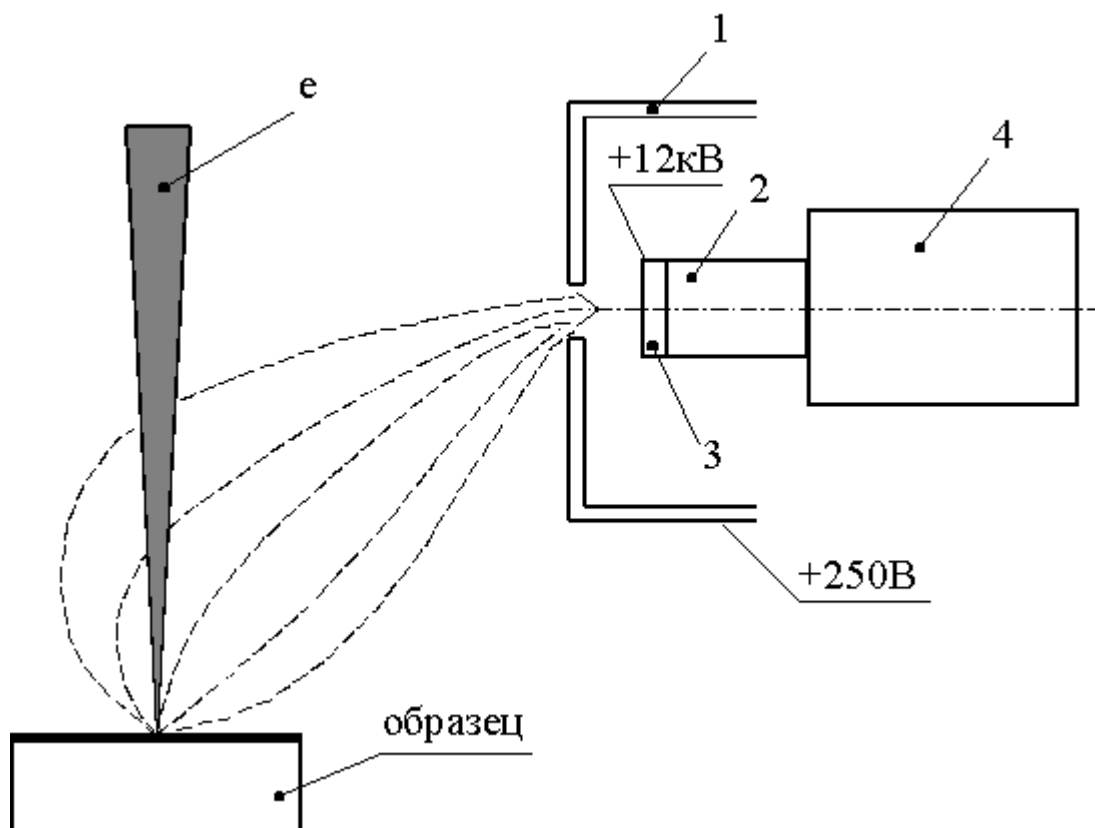


**Рис. 3.** Принципиальная схема растрового электронного микроскопа.

Образец 12 крепится на предметном столике, который может перемещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях, допускает наклон образца до  $90^\circ$  к электронно-оптической оси и вращение вокруг оси от  $0$  до  $360^\circ$ . Электронный пучок, сфокусированный на поверхности образца, вызывает появление отраженных, вторичных и поглощенных электронов, которые используются для получения изображения поверхности образца. Эти сигналы улавливаются специальными детекторами. На схеме РЭМ (рис.3) представлен только один из возможного набора тип детектора, используемый для регистрации вторичных электронов 13. В детекторе поток электронов преобразуется в электрический сигнал (ток). После прохождения тока через усилитель 14 модулируется яркость экрана.

В качестве детектора вторичных электронов используется детектор Эверхарта-Торнли. Схема детектора представлена на рис. 4. Коллектор 1 имеет положительный потенциал, приблизительно  $+250$  В, благодаря чему траектории вторичных электронов искривляются и они попадают в

коллектор. На первичные и отраженные электроны, имеющие высокие значения энергии, этот потенциал существенного влияния не оказывает.



**Рис. 4.** Схема детектора эмитированных электронов Эверхарта-Торнли. 1 – коллектор, 2 – световод, 3 – сцинтиллятор, 4 – фотоумножитель.

Внутри коллектора электроны ускоряются. Для этого на сцинтиллятор 3 подается высокое напряжение порядка 12 кВ. Его влияние на электронный зонд экранируется корпусом коллектора. Вследствие ускорения вторичные электроны получают достаточную энергию, чтобы вызвать световое излучение материала сцинтиллятора, которое по световоду 2 попадает на фотоумножитель 4, где преобразуется в электрический сигнал. Мощность этого сигнала и, следовательно, яркость соответствующей точки на экране при использовании вторичных электронов определяется **топографическим контрастом**. Характерная особенность топографического контраста в РЭМ – повышенная яркость изображения острых вершин и выступов рельефа поверхности образца, вызывается увеличением выхода электронов с этих участков.

Большая разрешающая способность РЭМ при работе в режиме **регистрации вторичных электронов** служит причиной того, что именно он используется при изучении топографии поверхности (поверхность излома, протравленного шлифа и др.). При формировании изображения в режиме детектирования вторичных электронов возможно появление композиционного контраста. Однако он относительно невелик.

Для **регистрации отраженных электронов** могут использоваться различные типы детекторов, в том числе и детектор Эверхарта-Торнли, но с

некоторым изменением. Это вызвано тем, что отраженные электроны имеют высокую энергию, движутся прямолинейно, не отклоняясь электрическим полем в отличие от вторичных электронов. Поэтому нет необходимости использовать в детекторе высокие напряжения и, следовательно, коллектор. Эффективность сбора отраженных электронов зависит от угла наклона детектора к поверхности генерации электронов и расстояния между ними.

Получение изображения в отраженных электронах вызвано тем, что эмиссия этих электронов зависит от порядкового номера химического элемента. Поэтому, например, на плоской поверхности образца участок материала с более высоким средним порядковым номером атомов отражает большее количество электронов. Он выглядит на экране более светлым относительно других участков образца. Полученный контраст называют **композиционным**.

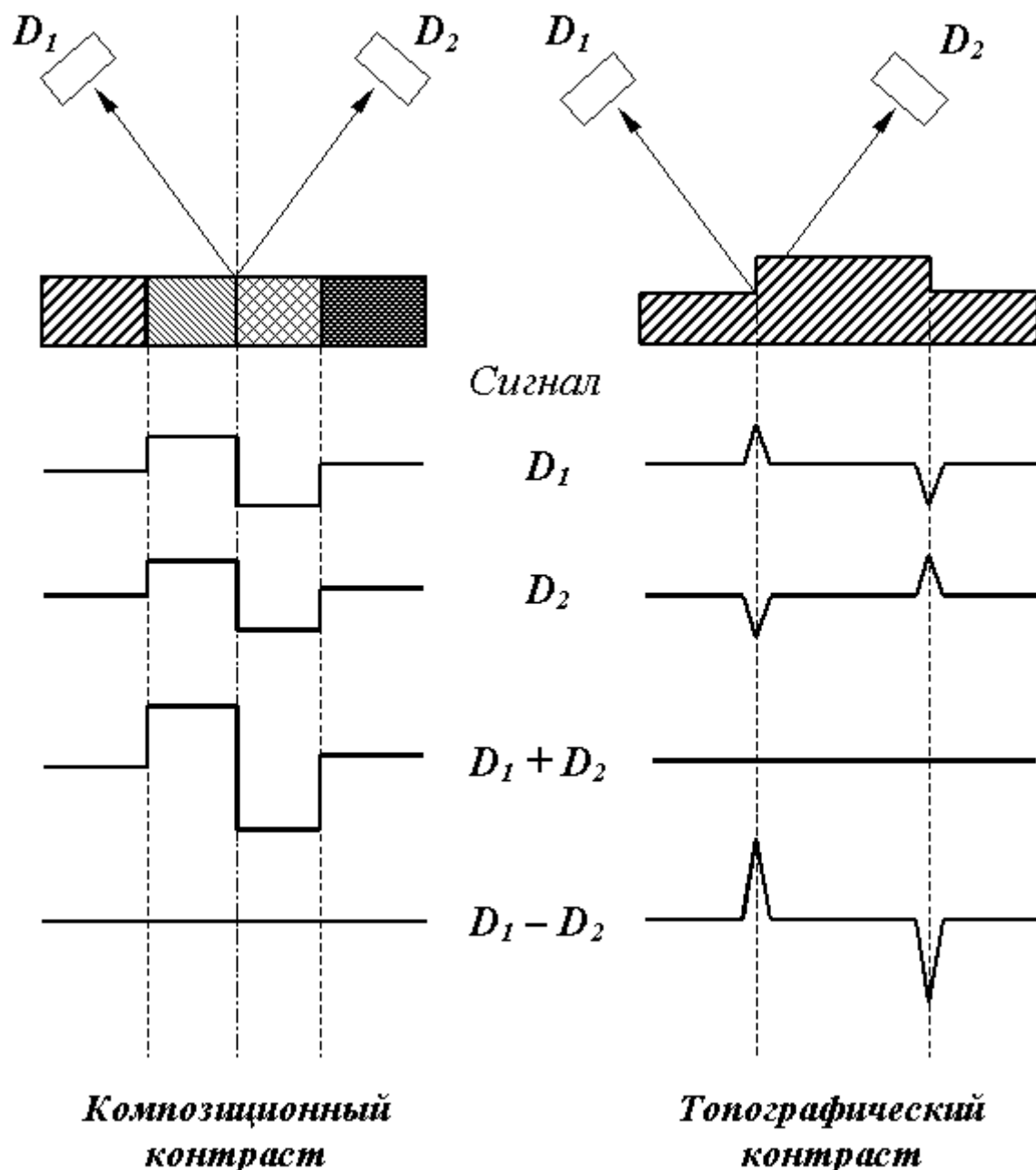
Изображение в отраженных электронах позволяет определить количество фаз в материале, наблюдать микроструктуру материала без предварительного травления шлифа и др. Выявление структуры материала становится возможным, поскольку химический состав зерен в многокомпонентных системах отличается от химического состава их границ.

В том случае, когда поверхность образца имеет ярко выраженные неровности, то дополнительно к композиционному возникает топографический контраст. Для разделения композиционного и топографического контрастов применяют два детектора отраженных электронов Эверхарта-Торнли.

На рис. 5 приведен пример разделения контрастов. В случае сложения сигналов детекторов Д1 и Д2 усиливается композиционный и устраняется топографический контраст. При вычитании сигналов аннулируется композиционный и усиливается топографический контраст.

При получении изображения **в поглощенных электронах** сигналом служит ток поглощенных электронов, который равен току первичных электронов за вычетом тока отраженных и вторичных электронов. В итоге он зависит от количества эмитированных отраженных и вторичных электронов. Соответственно в сигнале присутствуют как композиционная, так и топографическая составляющая, причем они не разделяются.

При сканировании зонда по поверхности образца, имеющего химическую неоднородность и сильно выраженный рельеф, интенсивность сигнала будет меняться. Для улавливания сигнала не требуется специальный детектор. Его роль выполняет образец, в котором образуются поглощенные электроны. Поток поглощенных электронов только усиливается, а затем передается в блок изображения. Метод широко использовался в ранних конструкциях сканирующих микроскопов.



**Рис. 5.** Использование парного детектора ( $D_1$ ,  $D_2$ ) для разделения композиционного (I) и топографического контрастов (II).

Сигналы, преобразованные детектором в электрический ток, после усиления служат для модулирования яркости точек на экране. Формирование изображения поверхности объекта на экране будет происходить следующим образом. С помощью отклоняющих катушек 7 (рис. 3) осуществляется сканирование тонко сфокусированного зонда по поверхности образца. Оно проходит по линии. Совокупность параллельных линий (растр) дает представление о площади объекта. Генератор развертки 16, соединенный с отклоняющими катушками и монитором, обеспечивает синхронность передвижения электронного зонда по образцу и электронного луча по экрану. Благодаря этому, каждая точка на образце соответствует определенной точке

на экране. В свою очередь, яркость точки на экране определяется интенсивностью сигнала, поступающего от соответствующей точки образца .

Совокупность сигналов различной интенсивности создает контраст яркости (изображение) на экране трубки. Увеличение РЭМ определяется соотношением амплитуд развертки луча по экрану ( $L$ ) и зонда по поверхности образца ( $l$ ) и равно  $L/l$ . Так как максимальная длина развертки  $L$  на экране фиксирована, то повышение увеличения микроскопа достигается путем уменьшения  $l$ . Изменение амплитуды колебания зонда задается с помощью блока управления увеличением  $17$ , путем изменения тока в отклоняющих катушках. Обычно рабочий диапазон изменения увеличений, обеспечивающий высокую четкость изображения поверхности, составляет  $10 \dots 50000$ . Увеличение, превышающее максимальное полезное увеличение микроскопа, обычно используется только для его фокусирования.

#### **4. Подготовка объектов для исследований и особые требования к ним**

На РЭМ могут исследоваться как **шлифы**, так и **поверхности объектов без предварительной подготовки**. Изготовление шлифов к исследованию в РЭМ в общем осуществляется так же как и для светомикроскопического исследования. Однако есть и некоторые особенности. Большая глубина резкости изображения в РЭМ позволяет получать дополнительную информацию, проводя глубокое травление шлифов. В то же время при получении изображений в отраженных электронах шлифы травлению не подвергаются. Размеры образцов для РЭМ определяются габаритами камеры микроскопа. Образцы должны быть электропроводящими. Для обеспечения их хорошего электрического контакта с предметным столиком и для фиксации образцов при наклоне стола используют специальные токопроводящие клеи. При исследовании непроводящих ток материалов-диэлектриков на их поверхность наносится напылением тонкая пленка электропроводников – золото, графит и т.д. При работе с органическими материалами нужно учитывать, что при длительном контакте зонда с образцом возможно его термическое разрушение.

Перед испытанием образцы должны быть тщательно очищены, чтобы не образовывались газообразные продукты, затрудняющие получение требуемого вакуума при откачке микроскопа и загрязняющие его колонну. Рекомендуется проводить очистку образцов в различных растворителях с использованием ультразвука. При проведении топографических исследований нельзя допускать окисления поверхностей излома.

#### **5. Технические возможности растрового электронного микроскопа**

Электронный микроскоп позволяет:

1. Непосредственно исследовать большие площади поверхностей на массивных образцах и даже деталях в широком диапазоне увеличений от  $10$  до  $50000$  и выше с достаточно высоким разрешением. При этом не требуется

как для ПЭМ выполнение сложных и длительных операций по изготовлению специальных объектов – реплик, прозрачных для электронного луча. Исключается возможность погрешностей вследствие деформации реплик при снятии их с объекта и под действием электронного луча.

2. На РЭМ можно исследовать общий характер структуры всей поверхности объекта при малых увеличениях и детально изучить любой интересующий исследователя участок при больших увеличениях. При этом отпадает необходимость в разработке специальных прицельных методов. Переход от малых увеличений к большим на РЭМ осуществляется быстро и просто. Возможность быстрого изменения увеличения в процессе работы микроскопа от 10 до 50000 позволяет легко устанавливать полезное увеличение. Оно определяется как

$$M_{\text{пол}} = 200 \text{ мкм}/d,$$

где  $d$  – диаметр соответствующего элемента изображения в мкм. Нужно также иметь в виду, что изображение будет точно сфокусировано, когда область зондирования пучком на образце меньше, чем размер элемента изображения.

3. РЭМ имеет большую глубину фокуса, что позволяет наблюдать объемное изображение структуры с возможностью ее количественной оценки. Создаются условия прямого изучения структуры поверхностей с сильно развитым рельефом, например, изломов.

4. РЭМ обычно снабжен микроанализаторами химического состава, что позволяет получать более полную информацию о поверхности изделия.

## **6. Области применения растрового электронного микроскопа**

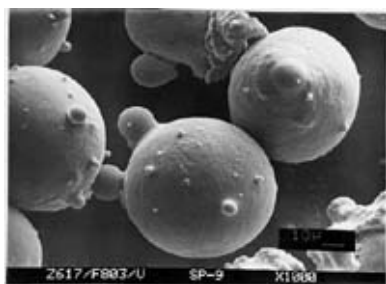
РЭМ обеспечивает широкие возможности для изучения структуры материалов:

1. Высокая разрешающая способность РЭМ делает целесообразным его использование для **металлографического исследования дисперсных элементов структуры**: частиц второй фазы, ямок травления, пор, а также начальных очагов разрушения металла при коррозии, эрозии, износе и других видах внешнего воздействия. Современные РЭМ снабжены программным обеспечением, позволяющим проводить автоматизированную обработку изображений, включающую оценку дисперсности среднего размера, протяженности границ, формы и других параметров структуры материалов. Варьирование увеличений в широком диапазоне и большая глубина резкости, достигаемая в микроскопе, значительно упрощают исследование поверхностей тонких объектов – торцевой поверхности тонкого листа, микронной проволоки и др.

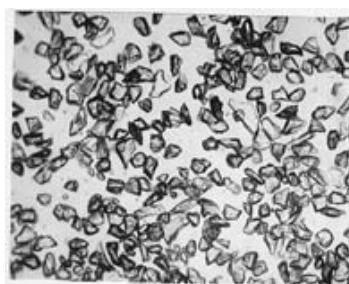
2. На РЭМ успешно изучают **порошки**, в которых важно оценить морфологию частиц, их дисперсию и другие параметры, требующие получения объемной информации. Большая глубина фокуса РЭМ позволяет отчетливо и одновременно наблюдать частицы порошка, сильно отличающиеся по размерам, например, с радиусом частиц 0,05 мкм и 1 мм. Обилие полутонов на изображениях, получаемых в РЭМ, создает



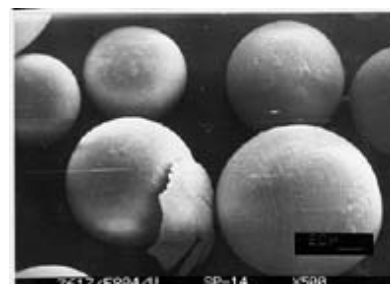
впечатление объемности и часто позволяет правильно представить себе пространственную конфигурацию элементов структуры исследуемого объекта. Для более сложных случаев можно использовать метод стереопар, обеспечивающий объемное изображение. В качестве примера приведены фотографии порошков, отличающимися химическим составом и технологией получения (рис. 6).



Сплав Ni-Co-Cr-Al-Y – распыление в инертной среде, x1000



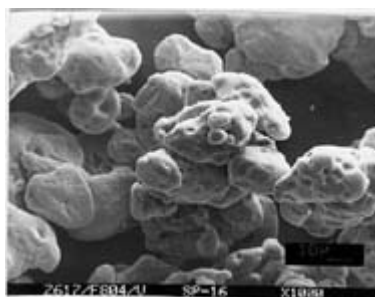
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – механическое измельчение, x150



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – сжигание раствора, x500



WC планкированный никелем, x200



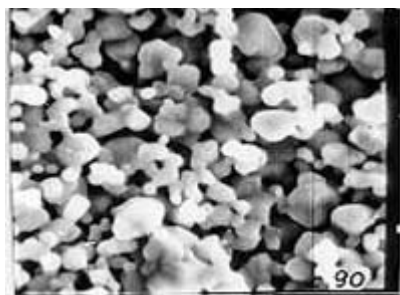
Cr-Ni гидридный метод, x1000



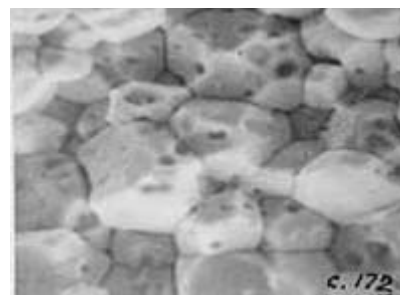
Дендрит Zn, полученный электрохимическим осаждением

**Рис. 6** Фотографии порошков

3. В отличие от других видов микроскопов РЭМ позволяет наблюдать **высокопористую структуру порошковых материалов** на различных технологических стадиях получения (рис. 7)



Начальная стадия спекания,  
x5000



Конечная стадия спекания,  
x5000

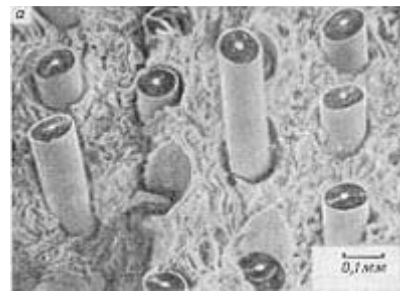
**Рис. 7.** Порошковые заготовки Mn-Zn феррита на различных стадиях спекания

4. Эффект композиционного контраста позволяет на РЭМ наблюдать и ранжировать по среднему атомному номеру имеющиеся в образце фазы. Метод не требует предварительного травления шлифа, что позволяет одновременно осуществлять локальный **микрорентгеноспектральный анализ химического состава образца**. В настоящее время практически все РЭМ имеют приставки-микроанализаторы. Используя композиционный контраст выявляют фазы, границы зерен и, исследуя их с помощью микроанализатора, устанавливают характер распределения элементов по сечению зерна, химический состав различных включений. Компьютерная система РЭМ с использованием банка данных позволяет по химическому составу идентифицировать фазы.

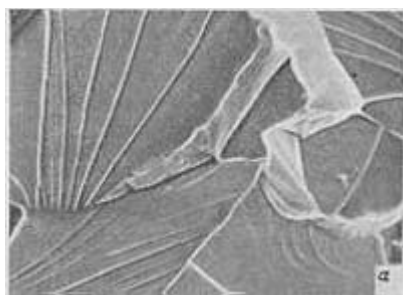
5. Для проведения фрактографических исследований наиболее целесообразно в сравнении с другими микроскопами использовать РЭМ. Фрактографические исследования дают информацию о строении излома. Она используется для изучения механизма разрушения материалов и выявления причин поломки деталей и конструкций при эксплуатации, а также для определения порога хладноломкости материалов, связанного с переходом от вязкого к хрупкому разрушению и др. РЭМ имеет автоматический анализатор изображений. ЭВМ в системе РЭМ позволяет количественно анализировать изображение изломов методами математической статистики, корреляционного анализа и др. В качестве примера приведены различные изломы (рис. 8).



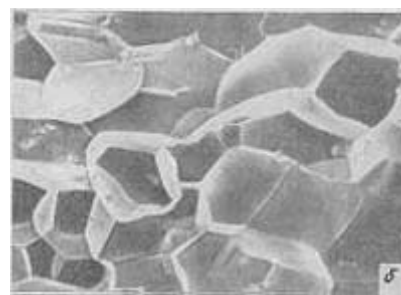
Вязкий усталостный излом



Излом композитного материала



Хрупкий внутризеренный излом, x500



Хрупкий межзеренный излом, x100

**Рис. 8.** Изображение различных типов изломов металла.

6. На РЭМ возможно получение картин **каналирования электронов**, дающих уникальную информацию о структуре материалов. Лежащий в основе этого метода эффект каналирования проявляется в следующем. Если первичные электроны при облучении объекта движутся между рядами атомов (по "каналам"), то вероятность их взаимодействия с атомами мала и они проникают на большую глубину. В этом случае выход вторичных электронов снижается и на экране возникает темная линия. Изменяя наклон зонда к поверхности образца на различные углы получают картину каналирования электронов, представляющую собой сетку темных линий, пересекающих светлое поле в различных направлениях. Сравнивая полученную картину с атласом карт, рассчитанных на ЭВМ, определяют кристаллографическую ориентацию зерен и параметры кристаллической решетки. По картинам каналирования выявляют также дислокации, блочную структуру и степень ее разориентации. Поскольку каждое зерно имеет определенную картину каналирования, возникает зеренный контраст, который используется для выявления различных дисперсных фаз.

7. В РЭМ предусматривается установка различных приставок для получения дополнительной информации о материалах. Функционирование некоторых из них основано на использовании эффектов, представленных на рис. 2. Характеристическое **рентгеновское излучение** служит для оценки химического состава материала, в том числе его локальных областей. **Катодолюминисценция** позволяет определять включения и фазовый состав неметаллических и полупроводниковых материалов. Анализ потока прошедших через образец электронов дает представление о структуре фольг, подобно ПЭМ. РЭМ позволяет регистрировать магнитные поля и выявлять доменную структуру. Большие камеры для образцов в РЭМ дают возможность монтировать в них приспособления для проведения различных испытаний. Большая глубина фокуса РЭМ позволяет исследовать кинетику процессов в образце под действием механических нагрузок, магнитного и электрического полей, химических реактивов, нагрева и охлаждения. В настоящее время для РЭМ может быть использовано до 60 приставок различного функционального назначения.

## 7. Физические основы рентгеноспектрального микроанализа

**Под рентгеноспектральным микроанализом понимают определение элементного состава микрообъемов по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению.** Рентгеноспектральный микроанализ основан на тех же принципах, что и «обычный» эмиссионный рентгеноспектральный анализ. Для анализа характеристического спектра в рентгеноспектральном микроанализаторе (РСМА) также используют два типа спектрометров (безкристальный либо с кристаллом-анализатором). Отличие РСМА в том, что возбуждение первичного излучения осуществляется в сравнительно малых объемах образца очень узким электронным зондом, подобным используемому в РЭМ. Поэтому базой для рентгеновского микроанализа служит электронно-оптическая система растрового электронного микроскопа.

При взаимодействии электронного зонда с образцом (рис. 1 и 2) одним из возможных возбуждаемых сигналов является рентгеновское излучение, которое можно разделить на **тормозное и характеристическое**.

**Тормозное рентгеновское излучение** возникает вследствие торможения первичных электронов в электрическом (кулоновском) поле атомов анализируемого материала. Кинетическая энергия первичных электронов в этом случае частично или полностью преобразуется в энергию рентгеновского излучения. Соответственно излучение имеет непрерывный спектр с энергией от нуля до энергии падающего электрона и поэтому его еще называют непрерывным рентгеновским излучением. При рентгеноспектральном микроанализе тормозное излучение нежелательно, так как вносит основной вклад в увеличение уровня фона и не может быть исключено. Это вызывает необходимость оптимизации условий возбуждения излучения для получения наиболее высокого соотношения сигнал/фон и, следовательно, увеличения чувствительности прибора.

При проникновении первичных электронов в образец они тормозятся не только электрическим полем атомов, но и непосредственным столкновением с электронами атомов материала. В результате этого первичные электроны могут выбивать электроны с внутренних К-, L- или M-оболочек, оставляя атом образца в энергетически возбужденном состоянии. Образующиеся вакансии заполняются переходами электронов с более высоких энергетических уровней. Атом переходит в основное состояние, избыточная энергия выделяется в виде кванта рентгеновского излучения.

Поскольку энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, возникает характеристическое рентгеновское излучение. Так как каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение дает дискретный линейчатый спектр. В качестве примера фрагмент подобного спектра приведен на рис. 9. Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов на одноименную оболочку, составляют одну спектральную серию (К-, L-, M- серии)

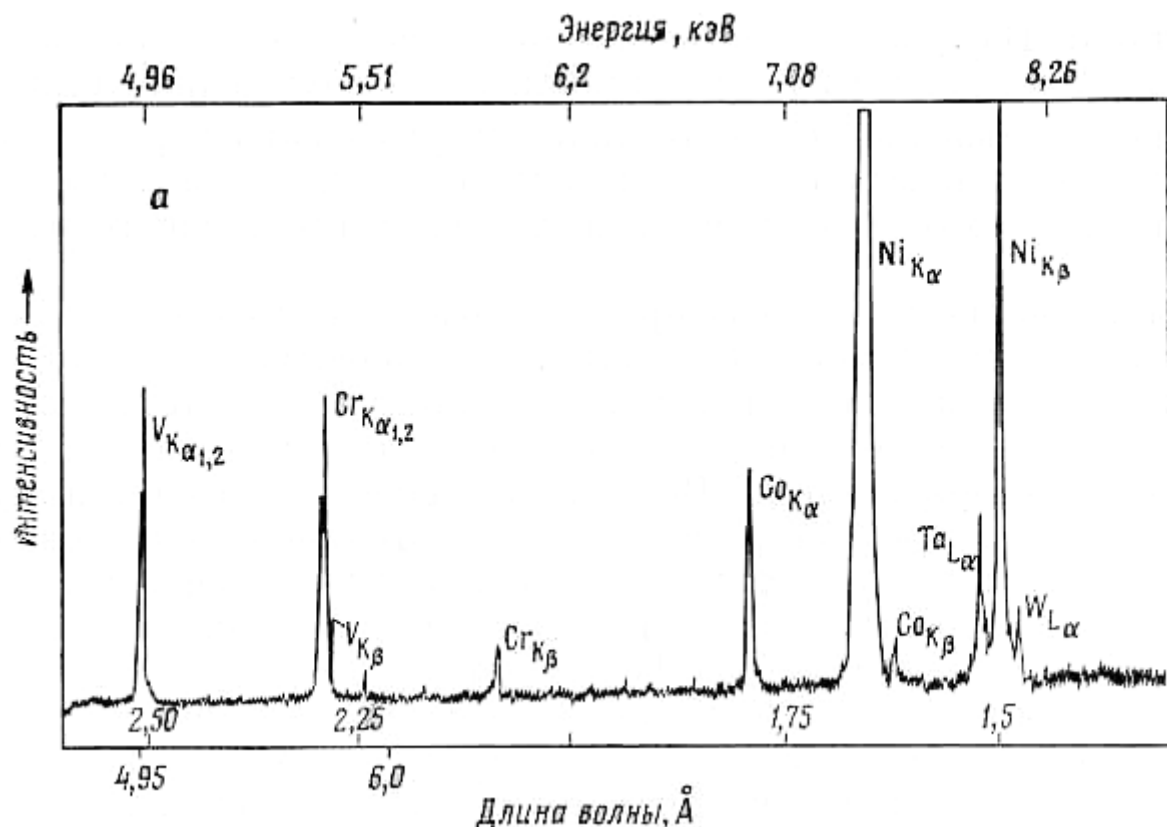


Рис. 9. Фрагмент спектра при рентгеноспектральном микроанализе.

По закону Мозли, для рентгеновских линий внутри одной серии существует прямая зависимость энергии излучения и атомного номера химического элемента:

$$E = p (Z - q)^2,$$

где  $E$  – энергия,  $Z$  – атомный номер эмитирующего атома ( $q$  – константы).

Если можно определить энергии или длины волн эмитированного спектра, то можно сделать выводы об элементах, содержащихся в образце. Это основа рентгеноспектрального анализа. Если по характеристическому спектру можно определить интенсивность линий участвующих элементов (как правило,  $\alpha$ -линий) и измерить их интенсивность, то на этой основе можно выполнить количественный анализ элементов.

Количественный рентгеноспектральный анализ обычно проводится методом трех поправок (ZAF), предложенный Кастеном. В основе метода лежит измерение в одинаковых условиях интенсивности рентгеновского излучения  $i$ -того элемента образца ( $J_i$ ) и эталона известного состава, содержащего данный элемент ( $J_{(i)}$ ) за вычетом величины интенсивности тормозного рентгеновского излучения – фона. Весовая концентрация  $C_i$  элемента  $i$  определяется как:

$$C_i = (ZAF)_i J_i / J_{(i)} C_{(i)},$$

где  $C_{(i)}$  – весовая доля элемента в эталоне;

$Z_i$  – поправка на разницу в среднем атомном номере между образцом и эталоном, обусловлена отражением и торможением электронов;

$A_i$  – поправка на поглощение рентгеновского излучения в образце, определяется энергией зонда, углом выхода рентгеновского излучения и массовым коэффициентом поглощения для интересующего элемента в образце;

$F_i$  – поправка на флюоресценцию за счет вторичного возбуждения рентгеновского излучения элемента  $i$  излучением других элементов и тормозным излучением.

Для определения величин поправок используются различные методы расчета, которые отличаются различной степенью точности, границами применимости и продолжительностью операций. Современная аппаратура обычно имеет несколько вариантов программы расчета поправок.

## **8. Устройство и работа рентгеноспектрального микроанализатора**

При проведении спектрального микроанализа в систему РЭМ (рис. 3) вводится рентгеновский спектрометр 11. Спектрометры могут быть различного типа. Если спектрометр определяет интенсивность излучения  $J$  как функцию длины волны  $\lambda$ , то он относится к типу спектрометров волновой дисперсии, а когда представляет  $J$  как функцию энергии  $E$ , то является энергетическим дисперсионным спектрометром.

В спектрометрах волновой дисперсии (СВД) возбужденное в образце рентгеновское излучение попадает на кристалл-анализатор и «отражается» от него под разными углами  $\theta$  в зависимости от длины волны  $\lambda$  в соответствии с законом Вульфа-Брэгга. Отраженное излучение регистрируется пропорциональным счетчиком. С помощью спектрометра можно определить элементы с порядковыми номерами от  $Z = 4$  (Be) до  $Z = 92$  (U). Это требует регистрации излучений с большим интервалом длин волн и, соответственно, применения легко заменяемого набора кристаллов.

Основой энергетического дисперсионного спектрометра (ЭДС) служит полупроводниковый детектор. Сигнал с детектора подается в многоканальный анализатор, который позволяет регистрировать и просматривать на экране монитора спектр, включающий пики от всех элементов, входящих в образец.

Большим преимуществом энергетических дисперсионных спектрометров является то, что энергия всех падающих квантов может быть обработана одновременно. В результате этого для снятия рентгеновского спектра требуется всего лишь несколько минут, в то время как при работе со спектрометрами волновой дисперсии необходимо затратить на ту же операцию один или несколько часов. Недостатком ЭДС является примерно на порядок меньшее энергетическое разрешение по сравнению с СВД и возможность идентифицировать элементы начиная только с порядкового номера  $Z = 11$  (Na).

## **9. Подготовка объектов для исследований и особые требования к ним**

В общем случае подготовка для анализа металлических образцов не вызывает особых трудностей. Они подготавливаются как обычные металлографические шлифы с использованием шлифования и последующей полировки. Однако поверхность образцов должна быть совершенно плоской и не иметь рисок и рельефа. Наличие этих дефектов приводит к снижению точности определения концентрации элементов. По этой причине полировка должна выполняться исключительно механически с использованием алмазных паст. При подготовке шлифов нельзя использовать абразивные материалы, содержащие элементы, входящие в состав исследуемых материалов. Абразивные частицы могут внедряться в поверхность образца. Например, нельзя использовать традиционные абразивы – оксиды хрома, алюминия или карбид кремния, если в состав материала входят Cr, Al или Si.

Необходимо иметь в виду, что при заливке шлифов в сплав Вуда или другие мягкие композиции возможно их "намазывание" на поверхность образца.

Следует избегать электрополировки и химического травления, так как они могут привести к образованию рельефа и вызвать опасность обогащения или обеднения компонентов поверхности вследствие селективного травления. Для того, чтобы отыскать требуемое место образца в рентгеноспектральном микроанализаторе, можно после полировки слабо протравить образец и отметить требуемые места отпечатками микротвердости. Затем образец нужно снова переполлировать до такой степени, когда травление исчезнет, а маркировка останется.

В том случае, когда при заливке шлифов использовалась пластмасса, она должна быть удалена с поверхности образца, так как под воздействием электронного луча она испаряется и загрязняет аппаратуру.

При анализе неэлектропроводящих объектов на поверхность шлифа напыляют электропроводящие материалы: углерод, алюминий, золото. Иногда для этих целей используют серебро. Чаще всего применяют углерод, так как он не образует оксидных пленок и дешев.

В любом случае исследуемый образец должен быть идеально чистым. Это требование относится как к растровой электронной микроскопии, так и к рентгеноспектральному микроанализу. Прежде всего, нужно устранить контакт шлифованного участка образца с пальцами. Если выявится необходимость в дополнительной очистке поверхности образца, то для этого используют специальные промывочные средства, в том числе очистка с применением ультразвука.

## **10. Технические возможности рентгеноспектрального микроанализатора**

Рентгеноспектральным микроанализом не удастся определить в составе сплава легкие элементы с порядковым номером меньше 4. Возникают такие трудности и с выявлением элементов, когда на линии К-серии одного элемента накладываются линии L- или M-серии другого элемента.

Например, на линию  $K_L$  азота практически накладывается линия  $L_j$  титана. В этом случае прибор регистрирует суммарную интенсивность излучения, что приведёт к ошибке в определении концентрации азота в сплаве.

Важной характеристикой рентгеноспектрального микроанализа является его локальность, т.е. объем вещества, в котором возбуждается характеристическое рентгеновское излучение. Он определяется в первую очередь диаметром электронного зонда на образце и зависит от ускоряющего напряжения и химического состава материала. Диаметр зонда обычно составляет 0,1 до 0,5 мкм. Для получения надежных результатов количественного анализа рекомендуется, чтобы исследуемый объект (фаза включения) имел размеры не менее 5 мкм.

Чувствительность метода (предел обнаружения) оценивается как доля элемента в массовых процентах, которая еще может быть выявлена в данной матрице. Она зависит от отношения интенсивности сигнала к уровню фона, т.е. от выбранной для анализа серии рентгеновских линий, продолжительности измерений, величины ускоряющего напряжения и, в существенной мере, от химического состава матрицы. Наилучший вариант анализа, когда определяется содержание элемента с большим порядковым номером  $Z$  в матрице с малым  $Z$ . В целом можно считать, что для элементов с  $Z > 10$  достигается предел обнаружения на уровне 0,01% (по массе) и ниже. Для элементов с меньшим значением  $Z$  он составляет только 0,1% (по массе).

Точность количественного анализа определяется инструментальными ошибками, а также точностью внесения поправок.

Ошибка, вносимая корректировочным расчетом поправок, представляет собой систематическую ошибку, которая остается постоянной. Инструментальные ошибки, возникающие непосредственно в процессе измерений, будут определять степень воспроизводимости анализа. В частности, на ошибки влияют следующие факторы: точность установки угла  $\theta$  спектрометра, соответствующего максимуму интенсивности рентгеновского излучения; стабильность работы электроники; статистика импульсов; качество подготовки шлифа; процессы диффузии и испарения при электронной бомбардировке образца; наложение линий спектра; правильность установки уровня фона.

В зависимости от задач исследования можно осуществлять анализ материала в точке, сканированием вдоль выбранной линии или по площади участка микрошлифа. Анализ распределения элементов может быть выполнен в качественном, полуколичественном и количественном виде.

Количественный анализ осуществляется в точке. Для его проведения подбираются определенные условия, обеспечивающие высокую чувствительность и точность анализа.

При качественном анализе определяется тип элементов, входящих в состав исследуемого участка образца. Если образец имеет несколько фаз (участков), химический состав которых неизвестен, то выполняется качественный анализ каждой фазы.



Качественный анализ обычно используется для определения характера распределения элементов по площади шлифа. Это реализуется путем получения рентгеновского растрового изображения, аналогично формированию изображений во вторичных электронах РЭМ. В тот момент, когда сигнал, свидетельствующий о наличии того или иного элемента, поступает на кинескоп прибора, на экране появляется светлая точка. Плотность точек является ориентировочной мерой концентрации исследуемого элемента. По этим данным можно приближенно судить о составе различных участков шлифа, в частности, о распределении элементов по границам зерен, составе вторых фаз и т.д. Следует иметь в виду, что малые количества элементов этим методом обнаружить нельзя, так как при сканировании продолжительность регистрации в каждой точке невелика, что приводит к ошибке счета. После качественного анализа часто проводят количественный анализ в отдельно выбранных точках. По полученным данным программное обеспечение позволяет определять тип фазы, исходя из ее химического состава.

Полуколичественный анализ реализуется, если требуется определить распределение элементов вдоль линий (линейный анализ). Он осуществляется сканированием поверхности образца электронным лучом в заданном направлении с одновременным получением на экране диаграммы изменения интенсивности рентгеновского излучения и, следовательно, концентрации анализируемого элемента. При использовании соответствующих эталонов можно задать масштаб концентрации, позволяющий полуколичественно оценить изменение концентрации. В современных микронзондах линейный анализ выполняется почти исключительно методом шагового сканирования, т.е. путем последовательного проведения анализа в отдельных точках. Таким образом осуществляется количественное определение концентрации элементов с заданной точностью.

## **11. Области применения рентгеноспектрального микроанализатора**

РСМА используется для исследования распределения компонентов и примесей в сталях и сплавах. Отличительной особенностью рентгеноспектрального микроанализа в сравнении с другими методами химического анализа, например, такими как спектральный эмиссионный анализ, лазерный спектральный анализ, является его высокая локальность. В этой связи применение РСМА оказалось весьма эффективным, а иногда и единственным способом при решении следующих задач:

качественного и количественного анализа химического состава для идентификации различных фаз и включений;

анализа распределения элементов с целью изучения дендритной ликвации, микросегрегаций и т.п.;

определения толщины различных покрытий на изделиях, а также исследования диффузионных процессов, например, при химико-термической обработке, спекании порошковых материалов и т.д.

В общем случае РСМА может быть использован для анализа металлов, стекол, керамики, различных композиционных материалов, а также широкого класса органических и биологических образцов.