

Э.В. Кулманен

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КА-
ЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет
имени К.И. Сатпаева

Э.В. Кулманен

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Рекомендовано Республиканским учебно-методическим
объединением в качестве учебного пособия

Алматы 2005

УДК 548.4

ББК

К Я

К Кулманен Э.В. Современные методы исследования металлов и сплавов: Учеб. пособие. – Алматы: КазНТУ, 2005. 99 с.

Рассмотрены методы исследования, применяемые в лабораторной практике при изучении структуры и состава анализируемых материалов. Изложены теоретические основы каждого из методов, а также особенности методики проведения исследований описанными методами. Значительное место при изложении материала уделено рассмотрению возможностей их практического применения при решении конкретных металлургических задач.

Учебное пособие предназначено для студентов, специализирующихся в области материаловедения, металлургии и термической обработки металлов, и может быть использовано студентами других специальностей.

Ил. 55. Библиогр. – 16 назв.

Рецензент *У.К. Дуйсемалиев*, д-р техн. наук, проф.

**Печатается по плану издания Министерства образования и науки
Республики Казахстан на 2005 г.**

© КазНТУ, 2005

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития техники предъявляет высокие требования к технологическим и физическим свойствам применяемых материалов. Это ставит перед исследователями задачу разработки новых материалов, обладающих требуемым комплексом свойств. Для достижения этого необходимо хорошо понимать взаимосвязь между свойствами материалов и их структурой и объективно оценивать поведение материалов в различных условиях эксплуатации. Выполнение этой задачи основывается на экспериментальных исследованиях. Для современного этапа развития металловедения характерен комплексный подход к используемым методам исследования с тем, чтобы в зависимости от стоящей задачи в каждом конкретном случае выбрать необходимый и достаточный набор методов. Наряду с хорошо известными и ставшими классическими методами анализа (металлографией, рентгенографией, просвечивающей электронной микроскопией, анализом механических и физических свойств) развиваются и применяются новые физические методы исследования, позволившие существенно обогатить наше представление о строении и свойствах металлов и сплавов. К таким методам можно отнести нейтронографию, электронографию, микрорентгеноспектральный анализ, растровую электронную микроскопию, методы изучения ориентационных эффектов, сопровождающих прохождение микрочастиц через вещество, методы локального анализа состава вещества, такие как Оже-электронная спектроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, а также новые методы резонансного исследования превращений в металлах и сплавах (методы ядерного магнитного резонанса, электронного спинового резонанса и метод мессбауэровской спектроскопии, основанный на явлении ядерного γ -резонанса).

Понимание основных принципов, возможностей и границ применения соответствующих методов исследования позволяет быстро и обоснованно выбрать наиболее оптимальный перечень методов, необходимых для решения конкретных проблем физики металлов и металловедения.

1. НЕЙТРОНОГРАФИЯ

1.1. Основы метода нейтронографии

Применение дифракционных методов позволяет исследовать структуру кристаллических веществ и широко используется в металловедении. При этом кроме рентгеновских лучей в структурном анализе можно использовать и дифракцию микрочастиц, в основном, электронов и нейтронов, обладающих при движении волновыми свойствами. Электронография и нейтронография имеют много общего с рентгенографией, однако, между указанными методами существуют и важные различия, которые связаны с особенностями взаимодействия этих излучений с веществом и определяют области применения каждого метода.

Теоретические основы метода нейтронографии были заложены еще в первые годы после открытия нейтрона в 1936 г., но практическое применение он нашел лишь после того, как были построены ядерные реакторы, позволяющие получать мощные пучки нейтронов.

Для возможности использования нейтронов (либо других микрочастиц, обладающих волновыми свойствами) при изучении структуры металлов и сплавов необходимо, чтобы соответствующая им длина волны была сравнима с межплоскостными расстояниями кристаллической решетки. Как известно, длины волн, соответствующие движущимся микрочастицам, определяются соотношением де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где h – постоянная Планка;

m и v – масса и скорость микрочастицы.

Длины волн, соответствующие скоростям нейтронов, находящихся в тепловом равновесии при температурах 0°C и 100°C , равны 1,55

и $1,33 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$). Такие нейтроны тормозятся в реакторе за счет многочисленных соударений с атомами замедлителя и стремятся прийти в тепловое равновесие при температуре реактора. Замедлителями служат графит или тяжелая вода. Поток тепловых нейтронов имеет непрерывный спектр скоростей и, следовательно, непрерывный спектр длин волн (рис. 1). Поэтому для получения пучка нейтронов с одной длиной волны применяют монохроматоры. В качестве монохроматоров используют монокристаллы *Be*, *Pb*, *CaF₂*, *NaCl*, *LiF₂*, *Ge*. Наибольшей светосилой обладают бериллиевые монохроматоры.

Необходимо отметить существенную разницу между монохроматизацией пучка рентгеновских лучей и нейтронов. В случае рентгеновских лучей, отраженный пучок содержит лишь одну линию или близкий дублет рентгеновского спектра (например, $K_{\alpha 1,2}$). Монохроматор только отделяет эту линию от рентгеновского спектра.

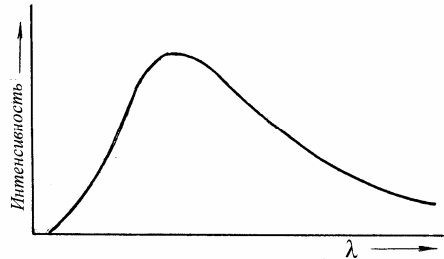


Рис. 1. Спектр тепловых нейтронов

В случае пучка нейтронов нет никакого линейчатого спектра, и монохроматор просто вырезает полосу длин волн, как показано на рис. 2. Ширина этой полосы $\Delta\lambda$ определяется в значительной степени расходимостью выходящего из коллиматора пучка в горизонтальной плоскости. Спектральная ширина пучка для нейтронов $\Delta\lambda$ намного больше, чем для рентгеновских лучей, и достигает $0,05 \text{ \AA}$. Это не позволяет нейтронографически точно определять период решетки ($\Delta a \approx 0,1 \text{ \AA}$).

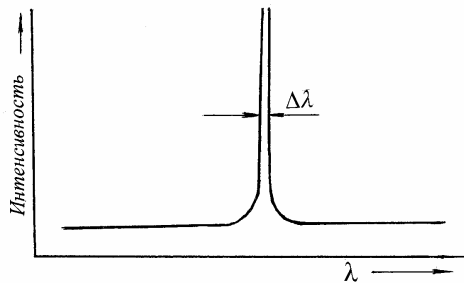


Рис. 2. Спектр нейтронов, выделенный монохроматором

Интенсивность пучка нейтронов, выраженная в числе частиц, падающих на образец, на несколько порядков ниже интенсивности рентгеновских лучей и особенно электронов. Поэтому нейтронографические измерения длительны. Регистрация нейтронов, как правило, осуществляется счетчиками, хотя в последнее время получил применение и фотографический метод. Для регистрации рассеянных образцом нейтронов применяют счетчики, наполненные фтористым бором BF_3 , содержащим значительное количество изотопа ^{10}B . Атом изотопа ^{10}B способен присоединить медленные нейтроны, испытывая после этого α – распад: $^{10}B + n \rightarrow ^7Li + \alpha$. α – частицы вызывают ионизацию, приводящую к электрическому разряду. Счетчики имеют длину до 50–60 см, диаметр около 5 см. Дифракционная картина, получаемая при использовании нейтронов, приведена на рис. 3 в сравнении с картиной дифракции рентгеновских лучей. Съемка нейтронограммы в угловом интервале от 0° до 45° даже при наиболее благоприятных условиях занимает не менее 12 часов.

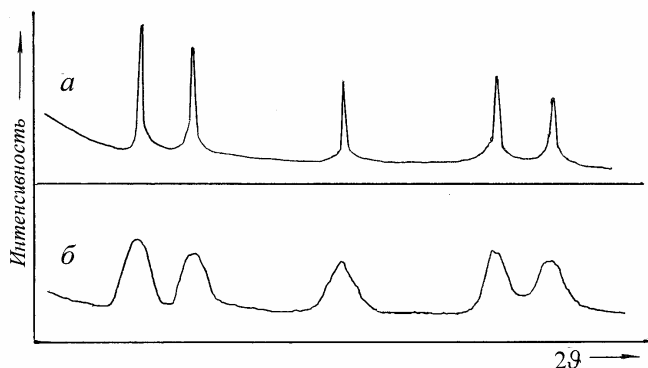


Рис. 3. Рентгенограмма (а) и нейтронограмма (б) кристаллического образца

Для проведения нейтронографических исследований используется нейтронограф (рис. 4), который устроен по принципу рентгеновского дифрактометра и отличается лишь размерами и весом. Защита от нейтронов обеспечивается слоями парафина с бором и свинцом.

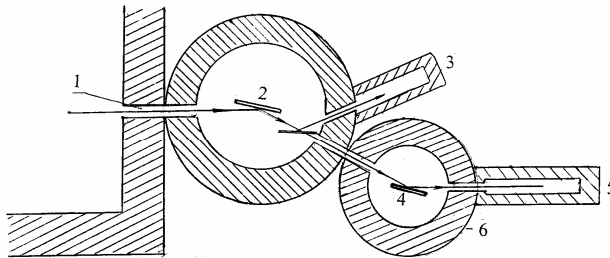


Рис. 4. Схема нейтронного дифрактометра:
1 – коллиматор; 2 – монохроматор; 3 – монитор;
4 – образец; 5 – счетчик; 6 – защита

Для компенсации меньшей по сравнению с рентгеновскими трубками интенсивности нейтронного излучения следует брать большие по сечению пучки и большие по размерам образцы. Толщина исследуемых образцов должна составлять, по крайней мере, несколько $\square$ миллиметров, учитывая большую глубину проникновения нейтронов. Вследствие того, что реактор работает нестабильно, интенсивность пучка нейтронов меняется. Поэтому необходимо измерять интенсивность в долях первичного пучка. Для этого на пути первичного пучка устанавливается монитор – счетчик для измерения интенсивности первичного пучка.

1.2. Взаимодействие нейтронов с веществом

Взаимодействие нейтронов с веществом имеет ряд особенностей. Если в случае рентгеновских лучей рассеяние происходит главным образом на электронах, то рассеяние нейтронов обусловлено, в основном, их взаимодействием с ядрами рассеивающего вещества. Исключение составляют магнитные вещества, у которых заметную роль играет также рассеяние на электронах. Элементы, атомы которых обладают собственным магнитным моментом, имеют недостоенную электронную оболочку. При этом вследствие наличия у нейтрона собственного магнитного момента имеет место дипольное взаимодействие, которое сравнимо, а в некоторых случаях может даже превосходить, взаимодействие с ядром. Это позволяет нейтронографически получить сведения о расположении магнитных моментов атомов в кристаллах.

Для характеристики интенсивности рассеяния нейтронов веществом так же, как и для рентгеновских лучей, вводится функция атомного рассея-

ния (атомная амплитуда). Нейтроны рассеиваются веществом слабее, чем рентгеновские лучи. В отличие от рентгеновских лучей амплитуда рассеяния нейтронов не зависит от угла рассеяния (рис. 5), что позволяет получать на нейтронограмме последние линии. Отсутствие зависимости от угла ϑ обусловлено малой величиной той области, которая участвует в отражении.

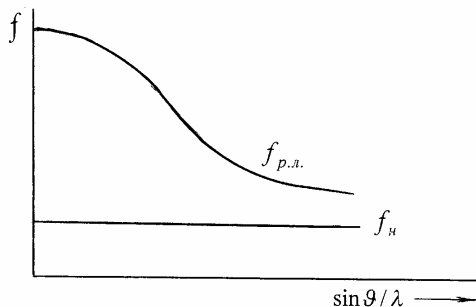


Рис. 5. Зависимости функций атомного рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей от $\sin \vartheta / \lambda$

В отличие от функции атомного рассеяния рентгеновских лучей, возрастающей с порядковым номером рассеивающего вещества, для нейтронов не наблюдается какой-либо определенной зависимости функции f_n от положения элемента в периодической таблице. Даже разные изотопы одного и того же элемента рассеивают нейтроны по-разному. Некоторые легкие вещества рассеивают нейтроны также эффективно, как и тяжелые, а иногда обнаруживается значительное различие в рассеянии соседних элементов. При рассеянии нейтронов фаза иногда меняется на π , а в некоторых случаях остается постоянной, тогда как для рентгеновских лучей она всегда изменяется на $\pi/2$. Вследствие этого функции f_n могут отличаться не только по величине, но и по знаку. Так для двух изотопов водорода и дейтерия f_n имеют противоположные знаки.

Нейтроны гораздо слабее, чем рентгеновские лучи, поглощаются веществом. Для тяжелых элементов поглощение нейтронов в 10^4 раз меньше, чем рентгеновских лучей. Однако для некоторых веществ, например, *B* и *Cd* поглощение нейтронов велико.

Нейтронографический анализ проводят как на монокристаллах, так и на поликристаллах.

1.3. Области применения нейтронографии

Необходимо подчеркнуть, что дифракция нейтронов ни в коей мере не может заменить дифракцию рентгеновских лучей. В большинстве случаев вследствие существующих ограничений разрешающей способности и интенсивности дифракционных максимумов на нейтронограммах метод нейтронографии уступает методу рентгеноструктурного анализа. Однако в определенных случаях дифракция нейтронов позволяет получить данные, которые не могут быть получены при помощи рентгеновских лучей. В этих случаях применение нейтронографии оказалось очень полезным. Наиболее важные преимущества дифракции нейтронов перед рентгеновской дифракцией вытекают из различия характеристик амплитуд рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей.

Основными направлениями практического применения дифракции нейтронов являются:

- 1) исследование структуры твердых тел с целью определения положения легких атомов, в частности, атомов водорода;
- 2) изучение сплавов, содержащих атомы элементов с близкими атомными номерами, для которых амплитуды рассеяния рентгеновских лучей отличаются очень мало;
- 3) исследование магнитных материалов, при котором используется факт наличия дополнительного рассеяния нейтронов атомами, обладающими магнитными моментами.

1.3.1. Определение положения атомов легких элементов

Первые исследования строения вещества, в которых применялись методы дифракции нейтронов, заключались в определении положения атомов легких элементов. То обстоятельство, что при дифракции рентгеновских лучей амплитуда рассеяния пропорциональна атомному номеру элемента, на котором происходит рассеяние, сильно ограничивает количество сведений, получаемых при исследовании рентгеновскими лучами веществ, содержащих водород или окислы и карбиды тяжелых элементов. Чтобы выделить малые амплитуды волн, рассеянных легкими элементами, на фоне больших амплитуд рассеяния тяжелыми составляющими, нужна очень высокая точность измерения, практически обычно недостижимая.

При дифракции нейтронов малый атомный вес элемента, как правило, несущественен. Например, кислород, амплитуда рассеяния для которого равна $0,58 \cdot 10^{-12}$ см, легко обнаруживается в присутствии *W*,

Au и *Pb*, для которых амплитуды рассеяния равны $0,47 \cdot 10^{-12}$, $0,78 \cdot 10^{-12}$ и $0,96 \cdot 10^{-12}$ см. Это обстоятельство особенно важно при решении многих проблем органической химии и кристаллохимии.

При изучении структур, содержащих атомы легких элементов, элементарная ячейка и положение всех элементов, кроме легких, могут быть определены методом рентгеноструктурного анализа, который позволяет определить пространственную группу, описывающую симметрию структуры по положению атомов более тяжелых элементов. Если при дифракции нейтронов не появляются дополнительных отражений, то элементарная ячейка, найденная рентгенографически, является правильной.

Методом нейтронографии к настоящему времени изучены структуры сотен соединений, содержащих водород, азот, кислород и углерод (гидридов, аммониевых солей, кристаллов льда, карбидов). Выявлено положение атомов бериллия и алюминия в соединениях вольфрама и тория (*WBe*₁₃, *WAl*₁₃, *AlTh*₂).

Особый интерес представляет используемый для этой цели метод нулевой матрицы. Он заключается в следующем: нейтронографически изучается смесь, состоящая из изотопов одного элемента либо разных элементов, рассеивающих нейтроны с амплитудой, сдвинутой по фазе на π , то есть имеющих отличающиеся по знаку амплитуды рассеяния нейтронов. При этом они должны обладать полной или в широком интервале концентраций растворимостью по типу замещения и неупорядоченное расположение атомов по узлам решетки. В этом случае средняя амплитуда рассеяния нейтронов для неупорядоченного сплава равна

$$f_n = c_A f_{nA} + c_B f_{nB} ,$$

где c_A и c_B – атомные доли компонентов *A* и *B*;

f_{nA} и f_{nB} – амплитуды рассеяния нейтронов для компонентов *A* и *B*.

Количество составляющих матрицу элементов выбирают таким образом, чтобы результирующий структурный фактор равнялся нулю (последнее возможно благодаря разному знаку f_{nA} и f_{nB}). Для такого образца на рентгенограмме присутствуют обычные линии твердого раствора, а на нейтронограмме они отсутствуют. Если из такого сплава с нулевой матрицей приготовить гидрат или дейтерид, то на рентгенограмме появятся линии от кристаллической решетки матрицы, а на нейтронограмме – линии, обусловленные отражением только от решетки атомов водорода или дейтерия.

1.3.2. Исследование структур соединений, содержащих атомы элементов с близкими атомными номерами

Нейтронографический метод позволяет следить за изменением структуры однофазного сплава, состоящего из двух элементов, расположенных рядом в периодической таблице, что невозможно путем рентгенографии, так как функция атомного рассеяния для рентгеновских лучей монотонно возрастает с увеличением атомного номера. При этом можно проследить за взаимным распределением атомов по узлам решетки. Наиболее важным является изучение процессов упорядочения.

Известно, что при установлении дальнего порядка в распределении атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки на дифрактограмме по сравнению с неупорядоченной структурой, появляются дополнительные, так называемые сверхструктурные отражения. Их интенсивность зависит от степени упорядочения и возрастает пропорционально квадрату разности амплитуд рассеяния участвующих в дифракции атомов $(f_A - f_B)^2$. Для близких по периодической системе элементов функции рассеяния рентгеновских лучей различаются лишь незначительно, поэтому рентгеновские сверхструктурные линии слишком слабы. Так как атомные амплитуды рассеяния нейтронов не зависят от порядкового номера и для соседних атомов могут значительно отличаться, то сверхструктурные линии на нейтронограммах таких сплавов отчетливо видны. Методом дифракции нейтронов проведено количественное исследование процессов упорядочения в сплавах систем $Fe - Co$, $Fe - Cr$, $V - Ti$, $Cu - Zn$, $Ni - Mn$.

Использование нейтронов для определения координат атомов элементов с очень близкими атомными номерами оказалось также эффективным при исследовании положения соседних по периодической системе атомов Mg и Al в магнево-алюминиевом окисле $MgAl_2O_4$ со структурой шпинели. Большое число работ проведено нейтронографически по изучению упорядочения в ферритах типа шпинели, катионы которых принадлежат элементам, мало отличающимся по атомным номерам, например, $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $MnCr_2O_4$.

1.3.3. Исследование магнитных материалов

Наиболее значительным вкладом нейтронографии в изучении твердого состояния являются результаты исследования магнитных материалов. Анализ магнитных структур кристаллических веществ

нейтронографическим методом развился в области науки, называемую магнитной нейтронографией.

Нейтроны, благодаря наличию собственного магнитного момента, рассеиваются различно в зависимости от магнитного момента ядра исследуемого вещества. Поэтому нейтронографически оказывается возможным исследовать ферромагнитные, антиферромагнитные и парамагнитные вещества и изучать при этом превращения, связанные с изменением магнитных свойств.

По интенсивности магнитного рассеяния можно судить о величине и взаимной ориентировке (параллельной или антипараллельной) магнитных моментов атомов. Если магнитные моменты соседних атомов одного элемента антипараллельны (антиферромагнитное вещество), то они рассеивают нейтроны по-разному, то есть ведут себя как разные химические элементы. Нейтронография – единственный прямой метод, доказывающий упорядочение взаимной ориентировки спинов в антиферромагнетиках, то есть наличие магнитных сверхструктур в ряде химических соединений (например, в сегнетоэлектрике $BiFeO_3$, в закиси марганца MnO).

Наряду с антиферромагнетиками нейтронографическими исследованиями установлен еще один новый тип магнитных структур – ферримагнетики, в которых намагниченность одной подрешетки превышает намагниченность второй подрешетки. Такие вещества называются ферритами и являются соединениями переходных металлов с серой, теллуром и селеном, например, CoS_2 , $CrTe$, $CoCr_2S_4$, $CuCr_2Se_4$. Такие вещества обладают большой самопроизвольной намагниченностью и используются в радиотехнике для изготовления сердечников катушек индуктивности.

Для парамагнитных веществ, в которых магнитные моменты атомов распределены хаотически, магнитное рассеяние нейтронов некогерентно (диффузное) и зависит от угла рассеяния (его интенсивность убывает с увеличением угла θ). Из интенсивности магнитного рассеяния нейтронов парамагнетиками можно определить атомный магнитный момент и радиальное распределение электронов в оболочке атомов.

1.3.4. Нейтронографический анализ текстур

Исследование текстур имеет очень большое значение в металлведении. Имеющиеся в веществе текстуры содержат информацию о механизме, который привел к их образованию. Например, изучение текстур деформации может служить для проверки моделей пластиче-

ской деформации. Кроме того, множество технически важных свойств материалов (например, модуль упругости, анизотропия листа для глубокой вытяжки, потери на перемагничивание листов трансформаторной стали) в значительной степени зависят от текстуры. Поэтому изучение текстуры является важной основой целенаправленной разработки материалов с заданными свойствами

Для исследования текстуры измеряют интенсивность брэгговского отражения в зависимости от ориентации образца по отношению к плоскости дифракции, образованной падающим и рассеянным лучами.

Преимущество нейтронов по сравнению с рентгеновскими лучами при исследованиях текстуры проявляется, прежде всего, в меньшем ослаблении нейтронного излучения в образце. Нейтронография позволяет исследовать текстуры в крупных образцах. В отличие от рентгеновского метода при этом получают данные не только для поверхностного слоя, но и для всего объема образца. Размер исследуемого объема образца позволяет при исследовании с помощью нейтронов с достаточной надежностью изучать неоднородную по объему текстуру, а также текстуру в крупнозернистых структурах.

1.4. Контрольные вопросы

1. Объясните волновую природу микрочастиц.
2. Укажите особенности взаимодействия нейтронов с веществом.
3. Для чего предназначен нейтронограф? Опишите его устройство.
4. Чем объясняется возможность нейтронографического исследования магнитных материалов?
5. Как осуществляется монохроматизация пучка нейтронов?
6. От чего зависит длина волны нейтронов?
7. Какие счетчики используются для регистрации нейтронного пучка?
8. Чем обусловлена меньшая точность нейтронографического определения периода решетки по сравнению с рентгенографическим методом?
9. Чем объясняется возможность нейтронографического изучения положения атомов легких элементов в структурах, содержащих наряду с легкими атомы тяжелых элементов?
10. Поясните термин «тепловые» нейтроны.

11. Чем обусловлена длительность нейтронографических измерений?
12. В чем заключается применяемый в нейтронографии метод «нулевой матрицы»?
13. Для решения каких задач используется метод нейтронографии?

2. ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ

2.1. Аппаратура и методика электронографических исследований

Электронография, также как нейтронография и рентгенография, относится к дифракционным методам исследования структуры кристаллических веществ. В основе метода электронографии лежит явление дифракции электронов, открытое в 1927 г. Длина волны движущихся микрочастиц, проявляющих в соответствии с принципом де Бройля волновые свойства, дается соотношением

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где h – постоянная Планка;

m – масса микрочастицы;

v – скорость движения микрочастицы.

Для ускорения электронов обычно используют электрические поля. Кинетическая энергия электронов, ускоренных электрическим полем с разностью потенциалов U , равна

$$E = eU = \frac{mv^2}{2},$$

где e – заряд электрона.

При этом длина волны, связанная с движением электронов, без учета релятивистской поправки определяется уравнением

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \frac{12,26}{\sqrt{U}} \text{ (Å)},$$

где разность потенциалов U измеряется в вольтах, а длина волны λ в ангстремах. Таким образом, выбирая ускоряющее напряжение, можно получить поток электронов с определенной постоянной длиной волны. При ускоряющих напряжениях от 30 до 100 кВ длины волн электронов

находятся в пределах $0,04 \div 0,07 \text{ Å}$, что обеспечивает наблюдение дифракционной картины при прохождении пучка электронов через пространственную решетку кристалла.

Дифракция электронов изучается при помощи специального прибора – электронографа. Электронограммы получают на фотопластинках, либо наблюдаются непосредственно на флуоресцирующем экране благодаря большой интенсивности отражения. Принципиальная схема электронографа представлена на рисунке 6.

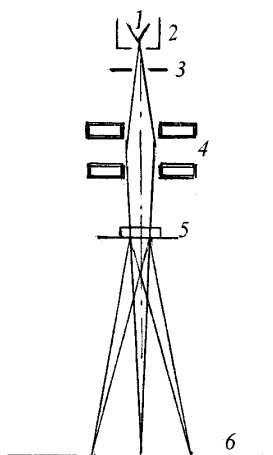


Рис. 6. Принципиальная схема электронографа:

1 – катод; 2 – цилиндр Венельта; 3 – анод;
4 – конденсорные линзы; 5 – объект; 6 – экран

Принцип работы электронографа следующий: электроны, поступающие с катода, ускоряются электрическим полем по направлению к заземленному аноду, имеющему отверстие. Пройдя через отверстие в аноде, пучок электронов попадает в поле электромагнитных линз. Фокусировка электронов осуществляется, как правило, двумя конденсорными линзами. Фокус второй электромагнитной линзы лежит в плоскости фотографической пластинки. Электроны, прошедшие через образец, дают дифракционную картину на фотопластинке. В камере объекта электронографа могут быть устройства для контролируемого нагрева или охлаждения образца. Столик объекта электронографа обеспечивает перемещение образца в плоскости, перпендикулярной оси прибора, и вращение объекта вокруг оси прибора.

Для электронографических исследований помимо электронографа может быть использован любой электронный микроскоп, электроннооптическая схема которого позволяет наблюдать картину дифракции с очень малого участка образца.

При электронографических исследованиях применяют два типа съемки: на просвет и на отражение. При исследовании на просвет пучок электронов должен пройти через тончайшую пленку исследуемого вещества (до $500 \div 1000 \text{ \AA}$). Большинство веществ можно получить в виде таких пленок только на специальной подложке, в качестве которой обычно используют целлулоидную пленку толщиной порядка 10^{-7} см . Для нанесения на подложку исследуемого вещества применяют кристаллизацию из раствора, осаждение из пара. Металлические пленки могут быть получены конденсацией из паров в вакууме на какую-либо подложку, которая затем растворяется, например, на сколы кристаллов *NaCl*, *KCl*.

При съемке на отражение образцами могут служить металлографические шлифы. Четкость интерференционных линий на электронограмме, полученной на отражение, заметно меньше чем, при съемке на просвет, так как снимки имеют сильную общую вуаль. Следует отметить, что при съемке на отражение условия для дифракции электронов в большинстве случаев бывают неблагоприятными. Это связано с тем, что истинное отражение электронного пучка происходит лишь при идеально гладкой поверхности, которая образуется, например, при раскалывании монокристаллов по плоскостям спайности. Для большинства же реальных объектов электроны не отражаются от поверхности, а рассеиваются на многочисленных выступах и неровностях. Чтобы получить четкую дифракционную картину на отражение, поверхность должна быть обработана таким образом, чтобы размеры вы-

ступов в направлении пучка не превышали $1000 \text{ \AA}$, так как в противном случае будет происходить лишь неупругое рассеяние электронов с образованием сильного фона. Во многих случаях дифракцию методом отражения не удастся получить из-за наличия на поверхности образца тонкого слоя окисла, находящегося в аморфном состоянии. Удаляется этот слой травлением. С этой целью применяют электролитическую полировку поверхности. Недопустимо загрязнение поверхности образца жиром.

При анализе многофазных образцов обычно подбирают такой режим электрополировки, при котором исследуемая фаза растворяется меньше и после травления образует выступы на поверхности шлифа. При скользящем вдоль поверхности образца пучке электронов дифракционная картина создается в основном этими выступами.

2.2. Особенности взаимодействия электронов с веществом

Известно, что характер рассеяния любого излучения определяется особенностями его взаимодействия с веществом. В отличие от рентгеновских лучей, которые взаимодействуют в основном лишь с электронной оболочкой атома, рассеяние электронов происходит как на электронах, так и на ядрах атомов рассеивающего вещества. Поскольку в рассеянии участвует практически весь объем атома, и периферические слои атома рассеивают намного слабее, чем внутренние, функция атомного рассеяния электронов по величине значительно превышает амплитуду рассеяния рентгеновских лучей. При этом функция атомного рассеяния электронов $f_{эл}$ убывает с углом дифракции ϑ гораздо быстрее, чем соответствующая функция для рентгеновских лучей (рис. 7). Вследствие этого на электронограммах не удастся получить интерференционные максимумы с высокими индексами $f_{эл}$ зависит от порядкового номера исследуемого вещества и, в среднем, пропорциональна $Z^{1/2}$, то есть зависимость выражена слабее, чем в случае рентгеновских лучей. Интенсивности рассеяния электронов, рентгеновских лучей и нейтронов относятся следующим образом: $J_{эл} : J_{р.л.} : J_{н} = 10^6 : 1 : 10^{-2}$. Поэтому, чтобы получить одинаковую интенсивность рассеяния, пропорциональную количеству рассеивающих атомов, необходимо использовать в электронографии образцы толщиной 10^{-7} мм, в рентгенографии 0,1 мм, в нейтронографии 10 мм.

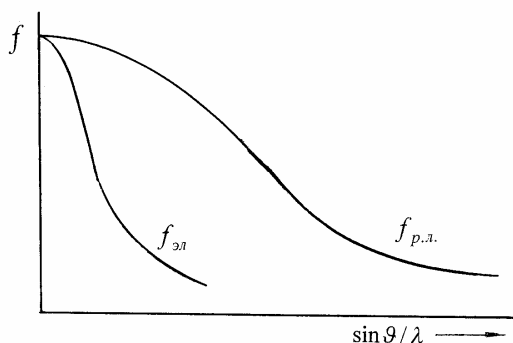


Рисунок 7 – Зависимость функций атомного рассеяния для электронов и рентгеновских лучей от $\sin \vartheta / \lambda$

Из указанных различий следуют практические выводы относительно области применения электронографии, то есть задач, которые лучше всего решаются этим методом. Первый вывод заключается в том, что с помощью электронографии наиболее целесообразно исследовать структуру тонких пленок, различного рода поверхностных слоев и покрытий, процессы окисления, происходящие в таких слоях, строение окисных пленок и т. д. Второй вывод заключается в возможности определения электронографическим методом положения и координат легких атомов (*Li, Be, B, C, N*) при наличии в структуре тяжелых атомов (*Ta, W, Bi, Pb*).

2.3 Анализ электронограмм поликристаллов

Электронографические исследования можно проводить как на монокристаллах, так и на поликристаллах. Электронограммы поликристаллов представляют собой совокупности концентрических колец (при съемке на просвет) или полуколец (при съемке на отражение), образующихся при пересечении конусов дифрагированных лучей с плоской пленкой (пластинкой), установленной перпендикулярно падающему пучку электронов (рис. 8).

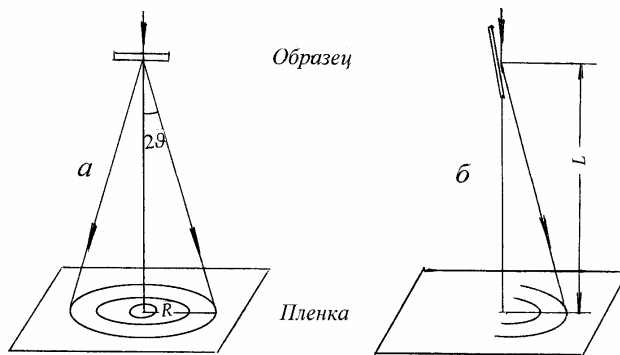


Рис. 8. Схема съемки электронограмм поликристаллов:
а – съемка на просвет; б – съемка на отражение

Как уже отмечалось, при ускоряющем напряжении от 30 до 100 кВ длины волн электронов лежат в пределах $0,04 - 0,07 \text{ \AA}$, то есть более, чем на порядок меньше длин волн рентгеновских лучей, используемых в структурном анализе ($0,7 - 2,5 \text{ \AA}$). Малая длина волны электронов приводит к упрощению геометрической теории электронограмм и значительно облегчает их расшифровку. В частности, это позволяет использовать в электронографии более простой вид условия дифракции при определении межплоскостных расстояний. Вследствие малости длин волн, углы дифракции ϑ для электронов тоже очень малы, что означает выполнение соотношения $\sin \vartheta \approx \vartheta \approx \tan \vartheta$. Тогда $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \vartheta = 2d \cdot \vartheta = 2d \cdot \tan \vartheta$.

Из геометрии съемки следует, что

$$\tan 2\vartheta = R/L = 2\vartheta,$$

где R – радиус интерференционного кольца на электронограмме;

L – расстояние от образца до фотоплетки.

Окончательно уравнение Вульфа–Брэггов может быть записано в

$$\text{виде } d_{\text{HKL}} = \frac{d_{\text{hkl}}}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta} = \frac{\lambda}{2} = \frac{\lambda \cdot L}{R} = \frac{2\lambda \cdot L}{D},$$

где D – диаметр кольца на электронограмме.

На практике пользоваться указанной формулой для расчетов неудобно из-за недостаточной точности величин λ и L . Поэтому обычно определяют так называемую постоянную электронографа $C = \lambda \cdot L$. С этой целью снимают электронограмму от поликристаллического образца стандартного (эталонного) вещества с известными межплоскостными расстояниями d_{HKL} при заданных U и L . По экспериментально измеренным D и известным значениям d_{HKL} эталона рассчитывают постоянную $C = d_{\text{HKL}} \cdot D/2$. Рассчитанное значение C используют для анализа электронограмм исследуемых веществ, снятых при тех же условиях.

Точность определения межплоскостных расстояний по электронограммам невелика, несмотря на очень четкие интерференционные линии и большие значения L , что объясняется малостью углов дифракции ϑ .

Расчет электронограмм поликристаллических образцов заключается в определении межплоскостных расстояний по формуле

$d_{HKL} = 2C/D$. Анализ межплоскостных расстояний, рассчитанных по электронограммам однофазного вещества, позволяет провести индиферирование и определить периоды кристаллических решеток. Указанные задачи решаются с использованием соотношений, применяемых при индиферировании рентгенограмм поликристаллов. В случае многофазных образцов электронограммы поликристаллов позволяют проводить качественный фазовый анализ, основанный на сравнении измеренных межплоскостных расстояний с табличными значениями. Для сравнения, как и в рентгенографии, используются данные картотеки *ASTM-JCPDS*. При этом необходимо учитывать возможные расхождения в интенсивности, обусловленные существенными различиями функций атомного рассеяния для электронов и рентгеновских лучей.

2.4 . Анализ электронограмм монокристаллов

В случае монокристаллов электронограммы являются точечными. Простое объяснение картины дифракции электронов может быть дано при рассмотрении обратной решетки и строения сферы Эвальда (рис. 9).

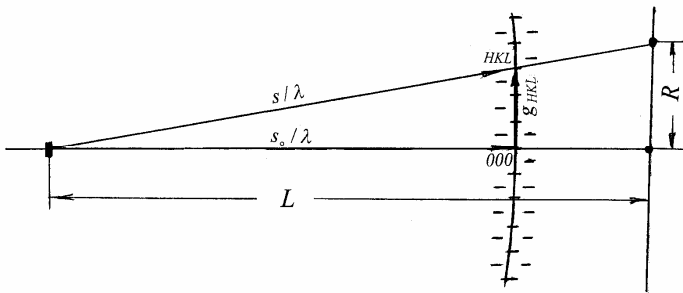


Рис. 9. Построение Эвальда для случая дифракции электронов в монокристалле

Для реального кристалла узлы обратной решетки не являются точечными, а, как правило, размыты из-за мозаичности кристалла, разворота блоков мозаики и из-за малости размера кристалла в направлении падающего луча. Вследствие малой длины волны электрона ради-

ус сферы Эвальда, равный $\frac{1}{\lambda}$, велик и намного превышает величину вектора обратной решетки ($g_{HKL} \ll R_{\text{сф.Эв.}}$). Кроме того, сама сфера Эвальда может иметь конечную толщину из-за расходимости и некоторой некогерентности электронного пучка. Все перечисленное, а также малые углы дифракции в электронографии, позволяют рассматривать сферу отражения вблизи начального узла обратной решетки 000 как плоскость. Таким образом, точечную электронограмму можно рассматривать как практически неискаженную проекцию плоскости обратной решетки на плоскость фотопластинки (рис. 10).

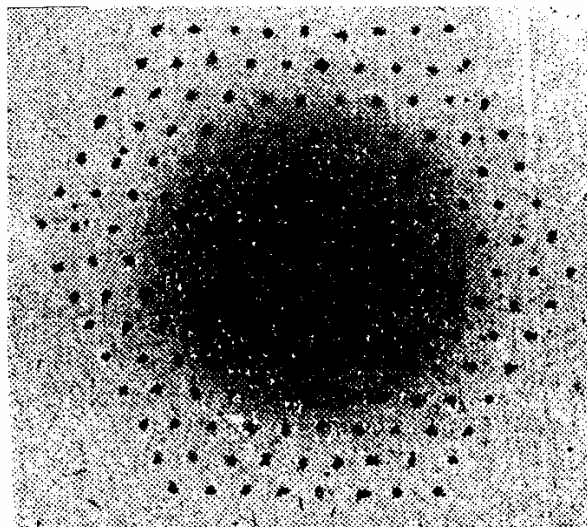


Рисунок 10 – Электронограмма монокристалла

Симметрия электронограммы монокристалла повторяет симметрию кристалла вдоль оси, параллельной направлению первичного электронного пучка. Рассмотренная электронограмма получается в результате отражения от плоскостей, соответствующих одной (нулевой) плоскости обратной решетки. Узлы этой плоскости обратной решетки соответствуют плоскостям прямой решетки, принадлежащим

одной зоне, ось которой перпендикулярна плоскости обратной решетки (рис. 11).

Анализ электронограмм монокристаллов позволяет выявить кристаллическую структуру объекта, определить кристаллографическую ориентировку образца, то есть индексы оси зоны, параллельной направлению падающего пучка, и найти индексы дифракционных максимумов электронограммы.

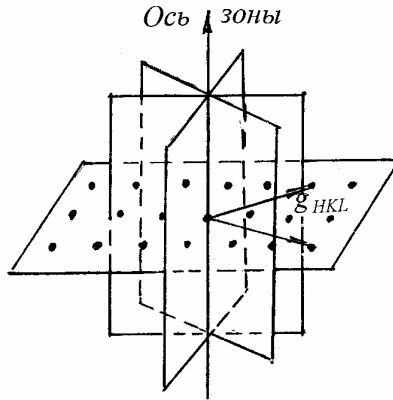


Рисунок 11 – Зона плоскостей

Индицирование точечной электронограммы монокристалла в случае известной кристаллической структуры выполняется после определения индексов двух отражений $H_1K_1L_1$ и $H_2K_2L_2$ с непараллельными векторами дифракции. Определение индексов указанных отражений заключается в измерении величины R для каждого пятна, вычислении межплоскостных расстояний d_{HKL} по уравнению $d_{HKL} = C/R$, и сопоставлении их с межплоскостными расстояниями d_{HKL} , приведенными в таблицах картотеки *ASTM-JSPDS*. При этом необходимо также проконтролировать углы между кристаллографическими плоскостями, создающими анализируемые дифракционные максимумы на электронограмме. Для этого проводят сравнение измеренных углов между соответствующими векторами обратной решетки $\vec{g}_{H_1K_1L_1}$ и $\vec{g}_{H_2K_2L_2}$ на электронограмме с рассчитанными углами между этими векторами. Известные узлы обратной решетки

$H_1K_1L_1$ и $H_2K_2L_2$, взятые в качестве координатных осей, позволяют проиндцировать все остальные максимумы дифракционной картины.

Индексы оси зоны могут быть найдены из условия зональности $hu+kv+lw=0$ или как индексы направления $[uvw]$, соответствующего линии пересечения двух плоскостей зоны $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$:

$$u : v : w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}.$$

По точечной электронограмме можно, кроме того, провести уточнение ориентировки оси зоны путем анализа интенсивности рефлексов. Как уже отмечалось, считая сечение сферы Эвальда плоским, получаем дифракционные максимумы, принадлежащие одной зоне. Однако, при использовании очень узких монохроматических пучков и в случае совершенных кристаллов, для которых узлы обратной решетки становятся точечными, такое приближение недостаточно, так как сечение сферы Эвальда уже нельзя считать плоским. В этом случае следует учитывать возможность появления рефлексов от других зон (от других плоскостей обратной решетки). Рис. 12 *а* схематически поясняет возникновение дополнительных максимумов в случае симметричного расположения кристалла, когда пучок электронов перпендикулярен плоскости обратной решетки. Дополнительные максимумы, возникающие от других зон, называются нелауэвскими рефlekсами. Вероятность появления лишних рефлексов, связанных с другими зонами, больше, если ориентировка кристалла несимметрична (рис.12 *б*).

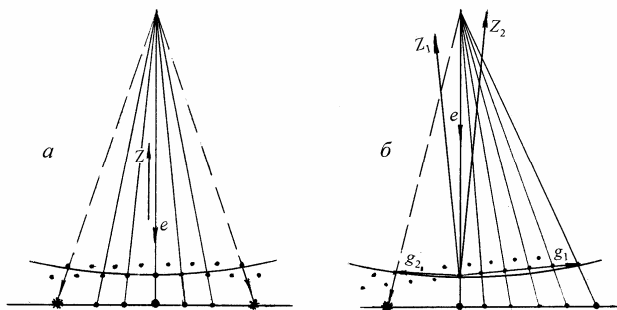


Рис. 12. Схема образования дополнительных рефлексов на электронограмме монокристалла:
а – симметричное расположение; *б* – несимметричная ориентация

В данном случае сфера отражения не является касательной к плоскости обратной решетки и вероятность пересечения с другой зоной больше. Электронограмма в этом случае имеет вид, представленный на рис. 13. При этом сфера отражения (сфера Эвальда) пересекается с основной зоной (плоскостью обратной решетки) по кругу. Рефлексы, соответствующие узлам обратной решетки, лежащим вдоль линии пересечения (то есть вдоль окружности), будут иметь наибольшую яркость.

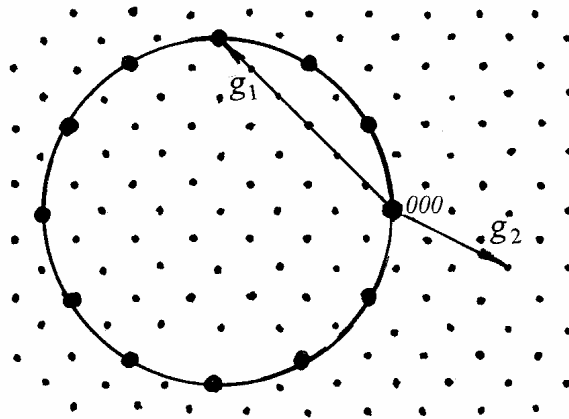


Рис. 13. Вид электронограммы монокристалла при несимметричной съемке

На этой окружности расположен и след прямого пучка (узел 000). Положение центра такой окружности позволяет определить угол α между направлением падающего пучка (осью прибора) и осью зоны. Таким образом, задача сводится к определению положения центра окружности на электронограмме. Для этого достаточно знать положение трех точек на окружности. Кроме точки 000 выбирают два сильных рефлекса. Центр окружности находят как линию пересечения перпендикуляров, восстановленных к середине радиус-векторов $\vec{g}_1$ и $\vec{g}_2$. Тогда угол α определяется по соотношению $\operatorname{tg} \alpha = \delta / L$ (рис. 14).

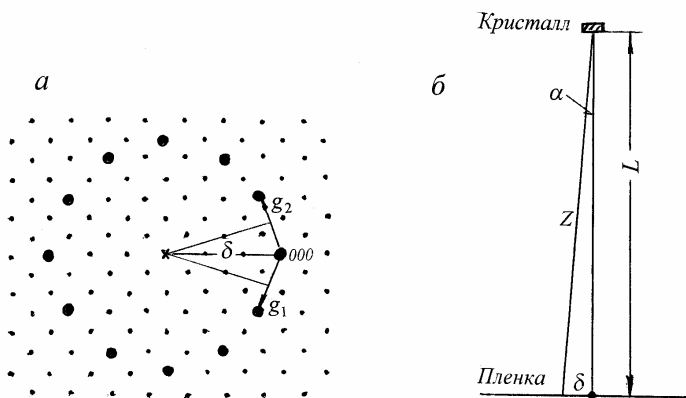


Рис. 14. Схема уточнения ориентировки оси зоны:
 а – электронограмма; б – схема съемки

2.5. Применение электронографических исследований

Одной из важнейших областей электронографических исследований металлов и сплавов является структурная электронография, включающая расшифровку кристаллической структуры и определение периодов кристаллической решетки. Благодаря меньшей зависимости функции атомного рассеяния электронов от порядкового номера элемента метод электронографии может применяться для расшифровки структур, содержащих легкие элементы. Методом электронографии исследованы структуры ряда нитридных фаз в таких сплавах, как *Fe-N*, *Ni-N*, *W-N*, *Mo-N*, а также структуры карбидов хрома и железа. В структуре парафина удалось электронографически определить положение атомов водорода. Вообще же для нахождения координат очень легких атомов, таких как водород, более надежным является применение метода нейтронографии. Так как электронографические исследования проводятся в условиях высокого вакуума, этот метод очень удобен для изучения структуры ряда веществ (окислов, кристаллогидратов), неустойчивых в обычных условиях, но устойчивых в вакууме.

Благодаря малой проникающей способности электронов, составляющей всего лишь от десятков до сотен ангстрем, метод электронографии удобен для изучения структуры и состояния тонких поверхностных слоев при исследовании процессов окисления, коррозии. В ча-

стности, электронографически исследованы закономерности роста окисных пленок на поверхности многих металлов и сплавов, что дает ценные сведения, практически используемые при разработке коррозионностойких сплавов. Установлено влияние давления,ковки, шлифовки на структуру поверхностных слоев. Изучено структурное соответствие между исходным кристаллом и тонкими пленками, возникающими на поверхности в результате определенных физических и физико-химических процессов.

Роль и значение электронографии как метода исследования тонких пленок значительно возросли в последнее время в связи с бурным развитием микроэлектроники и вычислительной техники. В этих областях большая роль отводится тонким пленкам, используемым в тонкопленочных микроэлектронных схемах, запоминающих устройствах на основе магнитных пленок, различных приборах на основе тонких пленок сверхпроводников. В настоящее время можно говорить о металлведении, физике, химии, кристаллографии тонких пленок как о самостоятельных дисциплинах. При решении многих задач в этой области метод электронографии незаменим.

Вследствие малой длины волны электронов линии на электронограмме достаточно отчетливы даже при размерах кристалликов всего лишь несколько десятков ангстрем, тогда как на рентгенограммах они в данном случае настолько размыты, что их невозможно промерить, а иногда и обнаружить. Поэтому применение электронографии оказалось успешным для изучения структуры высокодисперсных фаз. Например структура карбида низкоотпущенной стали (ϵ -карбида), который имеет гексагональную компактную решетку, была определена электронографически. При малом содержании карбида в сплаве его изучение проводят методом избирательного травления, оставляя включения карбида в виде выступов и снимая на отражение. В структуре стали, подвергнутой цементации, помимо цементита электронографически обнаружен карбид Fe_4C с кубической решеткой.

Некоторые вещества в природе встречаются только в мелкодисперсном виде. Это сажи, различные абразивы, минералы. Рентгенографический метод в этом случае бессилен, тогда как электронографически их структура может быть исследована.

Применение электронографии возможно также при изучении структуры аморфных тел и жидкостей. Показано, что полирование металла приводит к образованию на его поверхности аморфного слоя толщиной 0,01 мкм. В этом случае не наблюдается обычной для кристаллических тел дифракционной картины. На электронограмме появляются лишь одно или два диффузных кольца.

Представляется перспективным совместное проведение электронографических и электронномикроскопических исследований на одном участке образца. При этом удастся получить данные, как о внешней форме, так и о строении дисперсных частиц.

В настоящее время получил развитие метод дифракции медленных электронов, в котором используется ускоряющее напряжение в десятки и сотни вольт. Медленные электроны взаимодействуют не только с несколькими поверхностными слоями атомов, но и с адсорбированным на поверхности слоем молекул газов или паров воды. Возникающие при этом дополнительные дифракционные максимумы позволяют определить регулярную структуру адсорбированных газовых слоев на поверхности, коэффициент прилипания молекул газа, степень заполнения монослоев.

Электронография позволяет проводить исследование текстуры в тонких пленках и поверхностных слоях массивных образцов. Анализ текстур в электронографии проводят так же, как в рентгенографии, с учетом особенностей электронограмм текстур.

2.6. Контрольные вопросы

1. Опишите устройство и принцип работы электронографа.
2. В чем заключаются особенности взаимодействия электронов с веществом?
3. Объясните, что такое «постоянная электронографа» и как она определяется?
4. Какие типы съемок применяются в электронографии?
5. В чем причина меньшей четкости дифракционной картины на электронограммах, снятых на отражение?
6. Какой вид имеет условие дифракции, используемое в электронографии при определении межплоскостных расстояний?
7. Опишите методику приготовления образцов для проведения электронографических исследований.
8. Какой вид имеют электронограммы поликристаллов?
9. Как можно определить тип кристаллической решетки по электронограмме поликристалла?
10. Объясните образование электронограммы монокристалла при помощи обратной решетки.
11. Поясните последовательность проведения индирования точечной электронограммы монокристалла.

12. Как можно уточнить ориентировку оси зоны по электронограмме монокристалла?
13. Объясните, чем обусловлена возможность электронографического изучения веществ с мелкодисперсной структурой?
14. Укажите основные области применения электронографических исследований.
15. Какие задачи решаются методом электронографии тонких пленок?

3. ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ПРОХОЖДЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ЧЕРЕЗ КРИСТАЛЛЫ

3.1. Каналирование частиц

В последние годы был открыт ряд ориентационных эффектов, возникающих при прохождении заряженных частиц через кристаллы. Эти эффекты находят широкое применение при исследовании точечных дефектов в структуре монокристаллов.

Изучение взаимодействия заряженных частиц с твердым телом привело к резкому изменению представлений о влиянии структуры среды на движение заряженных частиц. Было показано, что при прохождении тяжелых заряженных частиц (протонов, α – частиц, ионов) через кристалл при определенных начальных условиях, характер движения частиц существенным образом зависит от кристаллической структуры даже тогда, когда дифракция практически не проявляется. Иными словами при этом наблюдаются явления, не требующие волнового рассмотрения и объяснимые в рамках классической механики.

Если рассмотреть трехмерную пространственную кристаллическую решетку, то в ней можно выделить параллельные друг другу кристаллографические плоскости и направления. Параллельные кристаллографические плоскости заселены ядрами атомов и центральными частями электронных оболочек. Между такими плоскостями располагаются плоскопараллельные "почти пустые" области с низкой или нулевой электронной плотностью, соответствующей периферии атомов. Ясно, что как "пустые", так и "заселенные" плоскости наиболее резко выражены для больших межплоскостных расстояний d_{hkl} , то есть для плоскостей с низкими индексами (hkl). Аналогично в кристаллографических направлениях с малыми индексами можно выделить "почти пустые" каналы и плотные одномерные ряды (цепочки) атомов.

Экспериментально было доказано, что частицы, распространяющиеся параллельно основным кристаллографическим направлениям и плоскостям, имеют аномально большой пробег. Указанное явление получило название каналирование. Явление каналирования заключается в классическом прохождении заряженных частиц через кристалл по его пустым плоскостям или осям – соответственно плоскостное и осевое каналирование (рис. 15).

Находящиеся по обе стороны каждой пустой плоскости (или окружающие осевой канал) атомы своим электростатическим полем способствуют ходу частиц именно по этим направлениям.

Прохождение частиц по каналам возможно лишь в том случае, если угол вхождения их в канал Ψ не превышает некоторого определенного критического значения (порядка 1°), зависящего от импульса частиц, соотношения атомных номеров и величины межплоскостного расстояния.

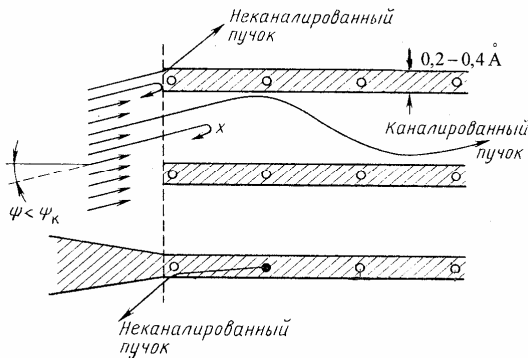


Рисунок 15 – Схема каналирования траекторий заряженных частиц в кристалле

Пучок, падающий на поверхность монокристалла и ориентированный вдоль основных кристаллографических направлений, необходимо разделить на две составляющие: неканализованную и каналированную части пучка. Неканализованный (беспорядочный) пучок содержит в себе те частицы, которые попадают на поверхность кристалла в пределах некоторой площади $\pi r_{\min}^2$ вокруг атома, находящегося в узле кристаллической решетки (r – расстояние от оси цепочки атомов в кристалле). Эти частицы при первом столкновении испытывают рассеяние на большой угол и в дальнейшем вообще не чувствуют структуры среды, то есть кристалл для них фактически становится аморфным.

Основы теории ориентационных эффектов разработаны Линдхардом. В рамках этой теории взаимодействие падающей частицы с кристаллической решеткой рассматривается как взаимодействие с от-

дельными цепочками (рядами) атомов. Указанное явление сводится к движению частицы в поле, полученном путем усреднения потенциала отдельных атомов, расположенных вдоль данного кристаллографического направления (при аксиальном каналировании) и в данной атомной плоскости (при плоскостном каналировании). Таким образом, эффект каналирования заключается в пространственной перегруппировке частиц в решетке, которая возникает из-за взаимодействия каналированных частиц с непрерывным потенциалом атомных цепочек или атомных плоскостей. В итоге экранированный потенциал атомов заставляет частицы, попавшие в канал, следовать по траекториям, колеблющимся между рядами атомов, вплоть до их полной остановки.

Поскольку каналированные частицы меньше участвуют во взаимодействии с атомами кристалла, скользя по их периферии, чем неканалированные частицы, идущие по произвольным направлениям, то для первых меньше вероятность любых взаимодействий с атомами кристалла как ядерных, так и электронных.

Дефекты кристалла препятствуют каналированию, поэтому это явление может использоваться для их изучения. Действительно, каналированный пучок практически не испытывает взаимодействия с атомами, расположенными в атомных цепочках и плоскостях. Однако, если атомы находятся в межузельных положениях в канале, то для них также возможны процессы взаимодействия, приводящие к рассеянию каналированного пучка. На этом и основан принцип обнаружения радиационных повреждений при использовании эффекта каналирования.

При экспериментальном изучении эффекта каналирования возможны две схемы установки: при обратном рассеянии и при прохождении частиц (ионов). При помощи коллиматора формируется тонкий ионный пучок. Кристалл крепится в двухосевом или трехосевом гониометре.

Схема установки при регистрации проходящих через кристалл частиц проведена на рис. 16 а.

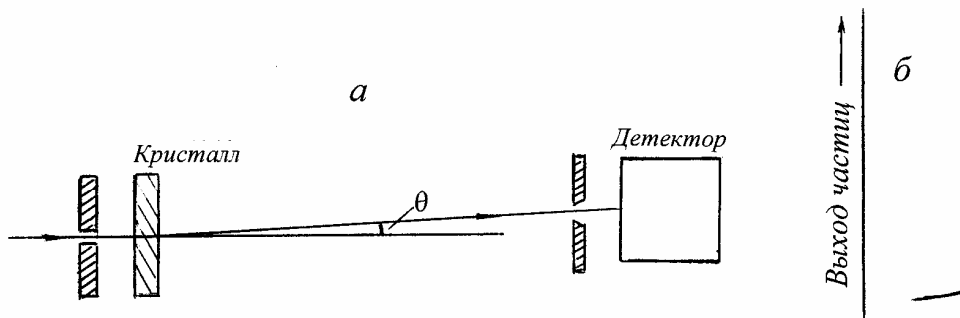


Рис. 16. Схема эксперимента для изучения эффекта каналирования при прохождении частиц через кристалл:
 а – схема установки; б – зависимость выхода частиц от угла θ

Угол входа пучка ионов по отношению к кристаллографической оси можно изменять, вращая кристалл вокруг оси гониометра на угол θ . Зависимость выхода прошедших через кристалл частиц (ионов) имеет вид, представленный на рис. 16 б.

Схема установки для регистрации обратно рассеянных частиц приведена на рис. 17 а. Обычно угол рассеяния лежит в интервале $160-165^\circ$. Таким образом, получают зависимость выхода обратно рассеянных частиц от угла Ψ , характеризующего ориентацию образца, которая показана на рис. 17 б.

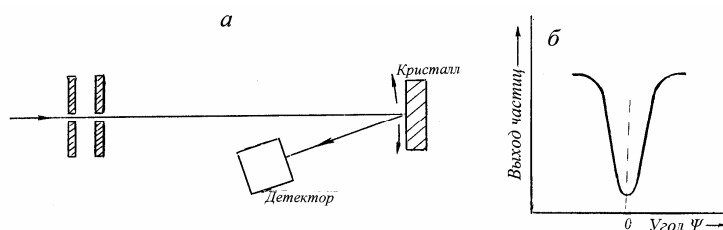


Рис. 17. Схема эксперимента для изучения обратно рассеянных частиц:
 а – схема установки; б – зависимость выхода частиц от угла Ψ

Выход обратно рассеянных частиц, как правило, изображают также в функции энергии частиц или глубины их проникновения в кристалл (чем меньше энергия, тем дальше от поверхности прошли частицы до момента рассеяния). Спектры, получаемые при обратном рассеянии, имеют вид, представленный на рис. 18.

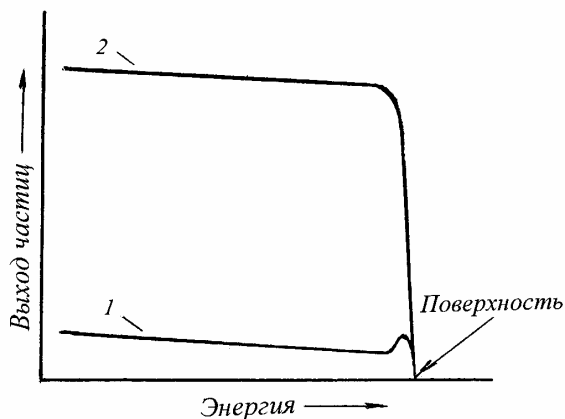


Рисунок 18 – Энергетический спектр обратного рассеянных частиц

В случае чистого от дефектов кристалла для каналированных ионов наблюдается спектр 1. Кривая 2 соответствует случайному спектру, получаемому для неориентированного пучка. Наличие небольшого поверхностного пика для ориентированного (канализованного) пучка обусловлено нарушениями поверхностных слоев, в частности, наличием на поверхности аморфных окисных слоев.

3.2. Эффект блокировки

Большой интерес и практическую ценность представляет и второе явление, обнаруженное Тулиновым А.Ф. и шведскими учеными В. Домеем и К. Бьерквистом, и получившее название эффекта блокировки (эффекта теней). Этот эффект тесно связан с каналированием и является как бы негативом эффекта каналирования. В отличие от эффекта каналирования при блокировке кристалл не ориентируется относительно направления начального пучка частиц, лишь бы детектор был ориентирован вдоль кристаллографических направлений монокри-

сталла. Схематически связь между эффектами каналирования и блокировки изображена на рис. 19.

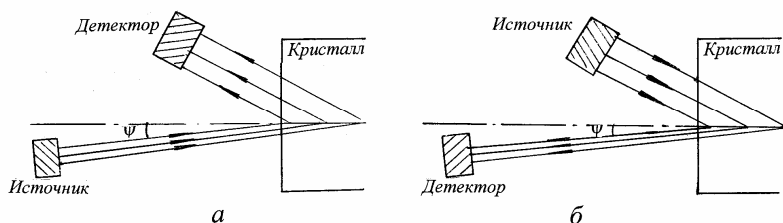


Рис. 19. Связь между эффектами блокировки и каналирования:
а — обратное рассеяние при каналировании;
б — схема наблюдения эффекта блокировки (теней)

В случае блокировки центрами испускания быстрых заряженных частиц (протонов, дейтронов, тяжелых ионов) являются сами атомы кристаллической решетки. Частицы вылетают из области плотноупакованных атомных рядов или плоскостей. Этого можно достичь, вводя в решетку α – радиоактивные ядра, либо возбуждая ядерные реакции в атомах решетки подходящим облучением. Кроме того, согласно одному из вариантов, кристаллический образец освещают параллельным пучком протонов с высокой энергией, равной обычно сотням и тысячам кэВ . Это обеспечивает их чрезвычайно близкое проникновение к ядрам атомов, образующих кристаллическую решетку образца. Рассеиваясь на этих ядрах в различных направлениях протоны "продираются" через кристалл, частично выходят из него и засвечивают фотопластинку, расположенную с освещаемой стороны образца. Получается специфическая сетка ярких линий с пятнами разных размеров на них (рис. 20).

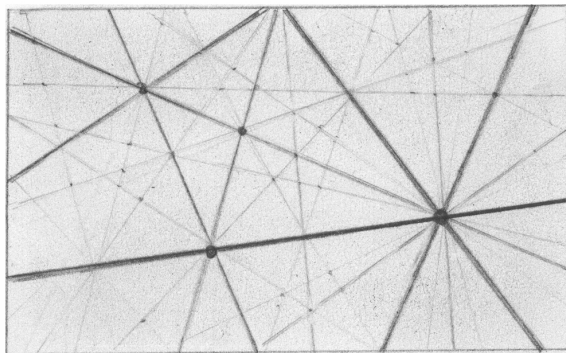


Рис. 20. Протонограмма монокристалла металла с ОЦК решеткой

Возникновение такой картины объясняется следующим образом. Рассеиваемые на ядрах протоны начинают свое движение в кристалле как бы из узлов решетки. Это обусловлено тем, что расстояние, на которое протон приближается к ядру, в тысячи, даже десятки тысяч раз меньше расстояний между атомами, то есть узлами кристаллической решетки. Поскольку сами атомы находятся в заселенных кристаллографических плоскостях, то вылетающие из атома частицы встречают на своем пути наибольшее число атомов как раз вдоль этих плоскостей, а также других кристаллографических плоскостей и осевых направлений. Поэтому они не могут сквозь них пройти и будут от них отклоняться. Выйти из кристалла вылетевшим частицам удастся лишь в том случае, если они сразу, либо в результате сложного каскада столкновений с атомами кристалла попадут в свободный от атомов коридор, точнее канал, сохранив при этом еще достаточную энергию.

В результате угловое распределение частиц, вылетающих из монокристалла, будет иметь резкие минимумы – "тени" (не засвеченные участки) вдоль выходов кристаллографических плоскостей и осей с низкими индексами. При этом оси дают на картине распределения частиц круглые пятна, а плоскости – прямые линии. Интенсивность тени обычно составляет $\sim 1\%$ от средней интенсивности в других направлениях.

Картину теней, зарегистрированную фотометодом, иногда называют протонограммой или ионограммой. Она представляет собой гномоническую проекцию кристалла. Внешне контраст протонограмм подобен специфическим картинам дифракции электронов (линии Ки-

кучи) и рентгеновских лучей (линии Косселя) на кристаллах. Однако подобие только внешнее, а сами механизмы получения информации в этих методах принципиально различны. В случае протонографии имеет место корпускулярное взаимодействие протонов и ядер, тогда как в двух других методах – волновое взаимодействие, а точнее, дифракция лучей на атомах кристалла.

Протонограмма кристалла позволяет определить тип его структуры, ориентацию, углы между осями. Ее вид чрезвычайно чувствителен к малейшим искажениям кристаллической решетки, ее деформациям. В частности наличие точечных дефектов в образце влияет на прохождение протонов сквозь его кристаллическую решетку и также регистрируется на протонограмме. Межузельные атомы, например, могут закрывать каналы в решетке, искажая картину рассеяния протонов.

Угловое распределение частиц, рассеянных от поверхности монокристалла, в окрестности кристаллографической оси $\langle hkl \rangle$ имеет вид, показанный на рис. 21.

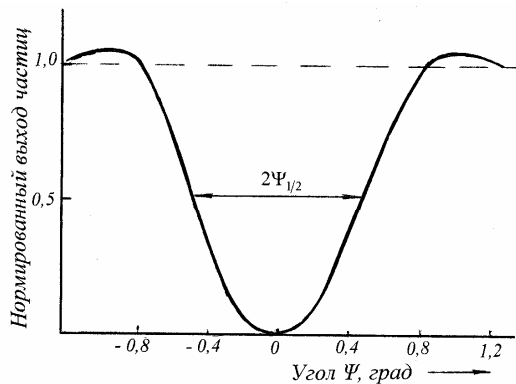


Рис. 21. Угловое распределение обратно рассеянных частиц

Теоретически показано, что явления каналирования и блокировки для тонких поверхностных слоев эквивалентны. Однако по мере проникновения вглубь кристалла растет отклонение в значении полуширины углового распределения выхода частиц $\Psi_{1/2}$ между эффектами каналирования и блокировки.

3.3. Применение ориентационных эффектов

Высокая чувствительность ориентационных эффектов к наличию в структуре дефектов позволяет широко применять эффекты каналирования и блокировки при решении ряда вопросов физики металлов и металловедения.

К ним относятся:

- а) определение местоположения атомов примеси и собственного внедрения в решетке кристалла;
- б) изучение кинетики повреждения кристаллической решетки в результате облучения ионами различных энергий и типов;
- в) исследование распределения радиационных дефектов и легирующих элементов по глубине.

При определении местоположения инородных атомов используется информация, получаемая из угловых распределений частиц, измеренных вдоль основных кристаллографических направлений монокристалла, при применении метода обратного рассеяния протонов либо эффекта блокировки. В зависимости от положений, занимаемых атомами примеси в плоскости, перпендикулярной данному кристаллографическому направлению, форма кривой выхода частиц имеет различный вид. Характер изменения вида угловых распределений можно проследить по кривым, представленным на рис. 22.

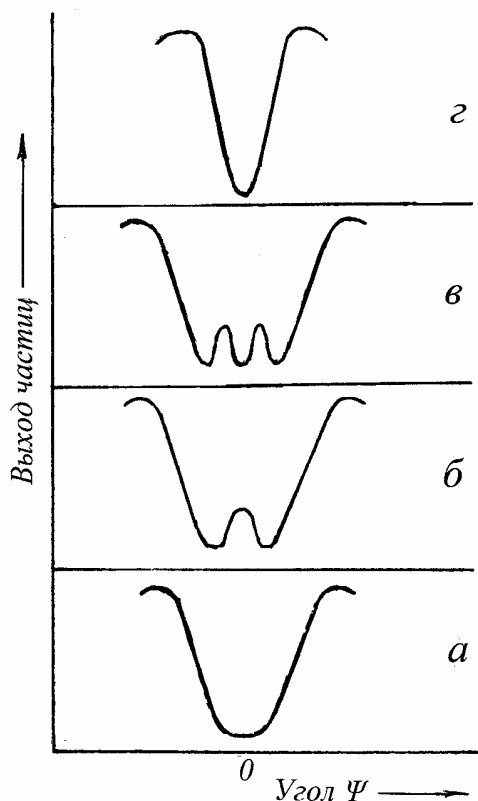


Рис. 22. Изменение вида углового распределения обратно рассеянных частиц при наличии атомов примеси в кристалле

При локализации примесей в центре канала в угловых распределениях рассеянных частиц наблюдается пик (рис. 22 б). Смещение инородных атомов с центра канала приводит к образованию двух пиков (рис. 22 в). Дальнейшее движение атома примеси в сторону стенки канала приводит к исчезновению пиков в угловом распределении частиц (рис. 22 г). При этом распределение вырождается в форму "тени" с полушириной значительно меньшей, чем полуширина углового распределения частиц для данного кристаллографического направления монокристалла матрицы (ри. 22 а).

Для определения глубины дефектной зоны, образующейся в облученном материале, строят энергетические спектры протонов (частиц), рассеянных от поверхности монокристаллов, представленные на рис. 23.

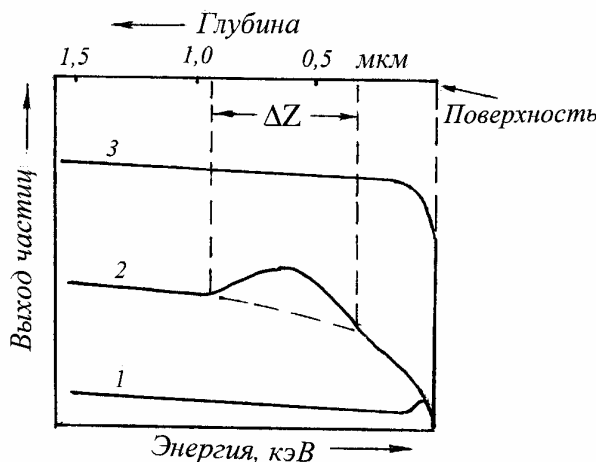


Рис. 23. Энергетические спектры обратного рассеянных частиц при радиационном воздействии:

- 1 — спектр до облучения (ориентированный пучок);
- 2 — спектр облученного материала (ориентированный пучок);
- 3 — спектр для неориентированного положения кристалла

Энергия частиц, вышедших из образца, зависит от глубины их проникновения. Область радиационных повреждений — ΔZ зависит от вида и энергии бомбардирующих частиц при радиационном воздействии. Радиационные повреждения в области ΔZ вызывают пик в спектре обратного рассеяния (зависимость 2 на рис. 23), положение и величина которого позволяют определить глубину и размеры поврежденной зоны, а также характер радиационных повреждений.

Распределение дефектов по глубине можно изучать и путем послойного исследования микроструктуры кристаллических образцов без их разрушения. Действительно, так как глубина проникновения протонов (частиц) в образец из конкретного материала зависит от энергии частиц, то, увеличивая ее, можно проникать все глубже и глубже в кристалл.

Послойное исследование можно проводить и не изменяя энергии протонов. Для этого необходимо лишь поместить перед фотопластинкой металлическую фольгу нужной толщины. Протоны, вышедшие из глубины образца и растратившие в результате этого большую часть своей энергии, будут поглощаться фольгой, тогда как протоны, рассеянные вблизи от поверхности образца, пройдут сквозь фольгу и попадут на фотопластинку. Последовательно меняя толщину фольги можно получить серию протонограмм различных поверхностных слоев и установить распределение точечных дефектов по глубине.

3.4. Контрольные вопросы

- 1) Какие ориентационные эффекты имеют место при прохождении заряженных частиц через кристалл?
- 2) В чем заключается явление каналирования заряженных частиц?
- 3) Чем объясняется аномально большой пробег заряженных частиц по «пустым» плоскостям или осям кристалла?
- 4) Какое условие должно выполняться для того, чтобы направленный на кристалл пучок заряженных частиц оказался каналированным?
- 5) Опишите траекторию движения каналированного пучка заряженных частиц.
- 6) Какие схемы установки возможны при экспериментальном наблюдении эффекта каналирования?
- 7) Как зависит энергия обратно рассеянных частиц от глубины их проникновения в кристалл?
- 8) В чем заключается эффект блокировки (эффект «теней»)?
- 9) В чем связь и различие между эффектами каналирования и блокировки?
- 10) Что представляет собой протонограмма, как осуществляется съемка протонограмм?
- 11) Что можно определить по протонограмме монокристалла?
- 12) Чем объясняется возможность обнаружения точечных дефектов в структуре кристалла методом каналирования?
- 13) Объясните возможность определения положения атомов примеси в структуре кристалла?

- 14) Как можно определить глубину залегания дефектной зоны в облученном материале?
- 15) Какие вопросы металловедения и физики металлов можно решать методами каналирования и блокировки?

4 ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

4.1 Основы метода Оже-электронной спектроскопии

Метод Оже-электронной спектроскопии относится к локальным методам анализа материалов, который позволяет определять состав тонких приповерхностных областей твердого тела. Оже-электронная спектроскопия основана на энергетическом анализе вторичных Оже-электронов. Эффект Оже, названный по имени французского физика Оже, был открыт им в 1925 г. Он имеет место при бомбардировке вещества заряженными частицами, как правило, электронами, приводящей к ионизации внутренней электронной оболочки атома, то есть в том случае, когда энергия первичных электронов достаточна для возбуждения атомов вещества путем выбивания электрона с внутренней оболочки ($K, L, \dots$) на более высокий энергетический уровень.

После ионизации внутренней электронной оболочки атома происходит его переход в невозбужденное состояние путем заполнения вакансии на внутреннем уровне электроном с одной из вышележащих оболочек. Высвобождающаяся при таком переходе энергия может испускаться в виде кванта характеристического спектра рентгеновского

излучения $h\nu = h \frac{c}{\lambda}$. Это так называемый излучательный переход.

Кроме того, возможен и второй путь, при котором освобождающаяся энергия расходуется в пределах атома на отрыв (эмиссию) электрона с какой-либо внешней оболочки. В этом случае происходит безизлучательная передача освободившейся энергии другому электрону, который вылетает из атома. Испускаемые при этом из атома электроны называются Оже-электронами и имеют энергии, соответствующие атомным уровням.

Оба типа перехода атомов из возбужденного в нормальное состояние имеют место одновременно, но с различной вероятностью, которая зависит как от порядкового номера элемента Z , так и от первично ионизированного уровня. При этом сумма вероятностей обоих процессов практически равна единице $\omega_{\text{рент.излуч.}} + \omega_{\text{Оже-электр.}} = 1$.

При достаточно больших Z вероятность безизлучательного перехода (Оже-эффекта) практически не зависит от порядкового номера элемента, тогда как вероятность излучения рентгеновских квантов растет пропорционально Z^4 . Поэтому при малых и средних атомных номерах доминирует эмиссия Оже-электронов. Так для легких элементов отно-

сительная вероятность Оже-переходов $\sim 90\%$, а для тяжелых ($Z > 70$) – около 10% . Вследствие участия в Оже-процессе одной вакансии в электронной оболочке и двух электронов, он не имеет места в H , He и свободном Li .

Так же, как и рентгеновские спектры, Оже-спектры разделяются на серии и группы и могут быть использованы для определения химического состава вещества и химической связи на поверхности. Серия спектра Оже-электронов определяется типом первичной электронной вакансии, а группа – типом вторичных вакансий. Например, если была возбуждена K -оболочка, а Оже-переход заключается в переходе с L_{11} -уровня на K -уровень и последующего испускания электрона с L_{111} -оболочки, то мы имеем Оже-электрон K -серии и $L_{11}L_{111}$ -группы, который обозначается $KL_{11}L_{111}$. Схематически образование характеристического спектра рентгеновских лучей и спектра Оже-электронов при возбуждении K -оболочки представлено на рис. 24. Видно, что для KLL -переходов возможно образование Оже-электронов: KL_1L_1 , KL_1L_{11} , KL_1L_{111} , $KL_{11}L_{11}$, $KL_{11}L_{111}$.

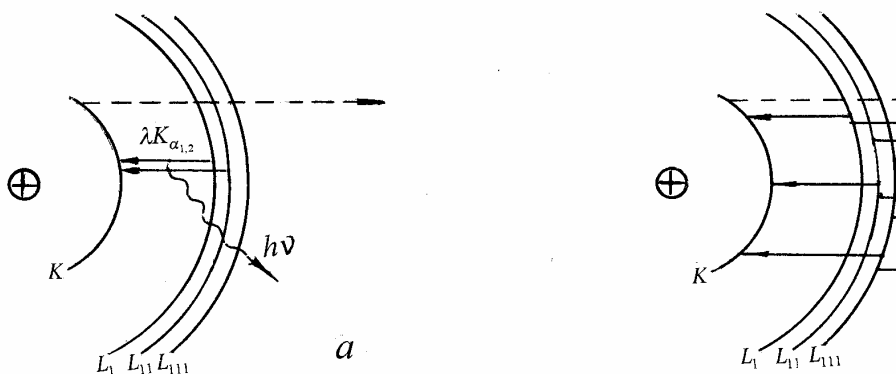


Рис. 24. Схемы образования спектров рентгеновского излучения (а) и Оже-электронов (б)

Энергия Оже-электронов определяется разностью энергий соответствующих электронных состояний

$$E_{KL_1L_{11}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{11}}.$$

Для элементов с атомным номером $Z > 20$ применяется формула

$$E_{WXY} = (E_W)_Z - (E_X)_Z - (E_Y)_{Z+1},$$

где $(E_W)_Z$ и $(E_X)_Z$ – значения энергии W и X – уровней данного атома с порядковым номером Z ;

$(E_Y)_{Z+1}$ – энергия уровня Y в атоме с порядковым номером $(Z + 1)$.

Смысл последнего в том, что внешние электроны атома Z , лишённого одного из электронов внутренних оболочек, как бы находятся в поле, примерно эквивалентном полю атома с порядковым номером $(Z + 1)$. При этом учитывается уменьшение экранирующего действия электронов внутренних оболочек по отношению к электронам следующих оболочек.

Дальнейшее уточнение величины энергии Оже-электронов связано с учетом влияния вакансий на внутренних оболочках на энергетические уровни и значения энергий E_X и E_Y . Кроме того, на величину энергии Оже-электронов оказывает влияние и тип связи. Более точное выражение для энергии Оже-электронов WXY может быть представлено соотношением

$$E_{WXY} = E_W(Z) - E_{XY}(Z),$$

где $E_W(Z)$ – энергия связи, характерная для W -уровня атома с порядковым номером Z ;

$E_{XY}(Z)$ – энергия, характеризующая состояние с двумя "дырками", которая в общем случае не является просто суммой энергий связи $[E_X(Z) + E_Y(Z)]$ уровней X и Y .

Необходимо иметь в виду, что экспериментально обнаруживаются Оже-электроны не при всех расчетных значениях энергии. Это обусловлено действием правил отбора, которые еще не вполне выяснены. Следует также учитывать, что в отличие от изолированных (свободных) атомов энергетические уровни для твердого тела размываются в энергетические зоны, поэтому кроме естественной ширины пики Оже-электронов для металлов и сплавов имеют ширину, определяемую энергиями этих зон.

Оже-электроны являются характеристическими, то есть их энергия определяется порядковым номером элемента, поэтому анализ энергий Оже-электронов позволяет определять элементный состав исследуемого вещества. Энергии Оже-электронов лежат в области от ~ 10 эВ до 10 кэВ. Практический интерес в настоящее время представляет низкоэнергетическая область (до 2 кэВ). Для электронов этих энергий величина среднего свободного пробега в твердом теле состав-

ляет до 20 Å. Это означает, что электроны проходят от места своего

возникновения без существенной потери энергии слою толщиной до нескольких десятков ангстрем. Вследствие малости длины свободного пробега Оже-электронов в твердом теле разрешение метода по глубине мало. Оно зависит от изучаемого материала и, как правило, находится в интервале от 2 до 10 атомных слоев, причем основной вклад в сигнал дают первые два-три слоя. Поэтому Оже-электронная спектроскопия является типичным методом для изучения поверхностных областей твердого тела.

Сложность метода Оже-электронной спектроскопии заключается в том, что приходится измерять малое число Оже-электронов на большом фоне неупруго рассеянных первичных электронов. В итоге на кривой зависимости общего числа испускаемых (эмитируемых) электронов от их энергии Оже-пики очень слабы и мало заметны.

4.2. Экспериментальное измерение спектров Оже-электронов

Высокая поверхностная чувствительность метода Оже-электронной спектроскопии требует сверхвысокого вакуума в камере образца для того, чтобы исключить воздействие остаточных газов на изучаемую поверхность во время проведения необходимых измерений. При установке образцов необходимо следить, чтобы не было никакого загрязнения поверхности.

Для помещения держателя образца в сверхвысоковакуумную камеру существуют различные манипуляторы, позволяющие линейно перемещать и вращать образец. Это предъявляет определенные ограничения к размерам образца. Обычно это образцы площадью $\sim 5 \times 5 \text{ мм}^2$ и незначительной толщины. Метод Оже-электронной спектроскопии применим для любых твердотельных образцов, как монокристаллических, так и поликристаллических. В случае анализа изоляторов или непроводящих поверхностных слоев применение метода ограничено из-за зарядки образцов.

Как уже отмечалось, первичная ионизация атомов исследуемого вещества может быть осуществлена любым методом. Наиболее часто для этого используют электроны. Это объясняется, прежде всего, относительной легкостью изменения интенсивности и энергии электронного пучка, его способностью хорошо фокусироваться. Кроме того, источники электронов могут быть без особых затруднений помещены в сверхвысокий вакуум, необходимый для исследований.

Обычно в качестве источника электронов используется электронная пушка, от параметров которой существенно зависит производительность метода Оже-электронной спектроскопии. Энергия первич-

ного пучка электронов, как правило, лежит в интервале от 10 до 30 кэВ. Максимальная анализируемая площадь образца не ограничена и составляет несколько мм^2 , минимальная же площадь ограничена возможностями электронно-оптической системы, обычно это $\sim 10^{-5} \text{ см}^2$, в пределе же может достигать 10^{-12} см^2 .

Для изучения поверхности первичный пучок с энергией E_p направляется на твердое тело, а измерение спектров Оже-электронов происходит путем регистрации энергетических спектров электронов, покидающих поверхность образца. В итоге в общем случае получают энергетическое и угловое распределение электронов $N(E, \Omega)$, а из него определяют число электронов, энергия которых лежит в интервале $E \div (E + \Delta E)$, пролетающих в единицу времени в элементе телесного угла $d\Omega$ в направлении вектора $\vec{\Omega}$.

Оже-электроны являются составной частью сложного спектра вторичных электронов. Основную часть среди электронов, покидающих поверхность объекта (90 %), составляют истинно вторичные электроны, энергия которых составляет несколько электрон-вольт. На фоне непрерывного распределения вторичных электронов наблюдаются небольшие пики Оже-электронов при строго определенных для каждого химического элемента значениях энергии. Их интенсивность мала, составляя лишь доли процента от общего фона вторичных электронов, и даже в лучшем случае не превышает от 10^{-5} до 10^{-8} интенсивности первичного пучка электронов. Выделение Оже-пиков, обладающих малой амплитудой, в распределении $N(E)$ при наличии значительного фона вторичных электронов $N_s(E)$ обычно затруднено. Поэтому для измерения Оже-пиков требуется специальная экспериментальная техника.

Для определения Оже-тока I_{WXY} необходимо проводить интегрирование по заштрихованной площади, показанной на рисунке 25 а. Поэтому в экспериментах обычно определяется величина $dN(E)/dE$, так как энергетическое изменение фона в области Оже-пика незначительно. На рис. 25 схематически представлено распределение $N(E)$ в области Оже-пика на фоне линейного распределения вторичных электронов — $N_s(E)$ и соответствующее распределение dN/dE . На зависимости dN/dE от энергии фон проявляется как незначительная отрицательная постоянная величина (так как фон считается линейным). В то же время Оже-пик регистрируется как двойной пик с максимумом и минимумом. В большинстве случаев при анализе методом Оже-электронной спектроскопии используют величину N_{WXY} , которая

называется амплитудой двойного пика и является величиной, пропорциональной I_{WXY} . За энергию Оже-электронов обычно принимают энергию, при которой находится минимум двойного пика в распределении dN/dE , поэтому при определении абсолютных значений энергии возникают ошибки, зависящие от ширины и формы линии, а также от энергетического разрешения спектрометра.

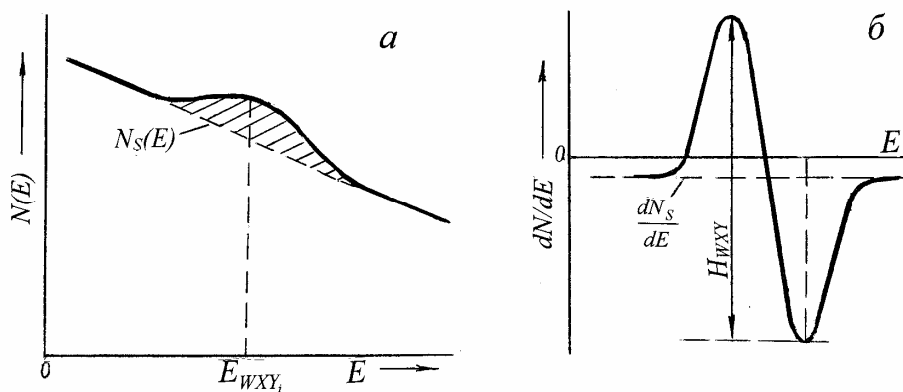
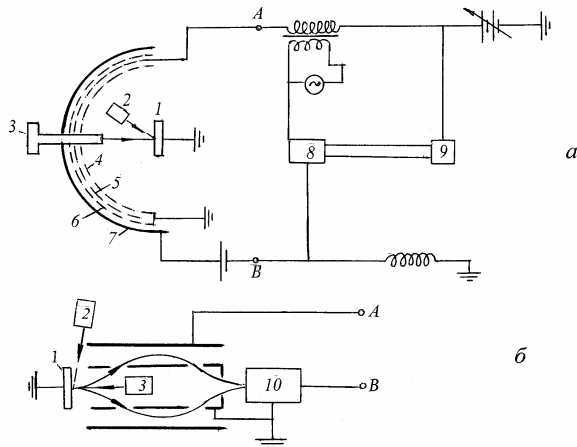


Рис. 25. Энергетический $N(E)$ и дифференцированный энергетический dN/dE спектры вторичных электронов:
а – Оже-пик; б – двойной пик

Оже-спектрометр представляет собой сверхвысоковакуумную ($\sim 10^{-6}$ Па) камеру, в которой размещается электронная пушка, мишень – анализируемый образец, анализатор вторичных электронов и система очистки поверхности объекта. Спектрометры различаются по принципу действия. Для Оже-электронной спектроскопии широко применяются в качестве электронных спектрометров анализаторы типа цилиндрического зеркала (АЦЗ) и анализаторы с задерживающим (тормозящим) полем (АЗП). Принципиальное устройство и соответствующие блок-схемы указанных анализаторов приведены на рис. 26.

В анализаторе с задерживающим полем (рис. 26 а) образец 1 бомбардируется электронной пушкой с наклонным 2 (или нормальным 3) направлением луча. Анализирующая система состоит из трех полусферических сеток 4, 5, 6 и полусферического коллектора 7, центр кривизны которых совпадает с анализируемой областью образца,

имеющего потенциал земли. Ближайшая к образцу сетка 4 тоже заземлена, так что в пространстве образец – сетка поля нет. Вторая сетка имеет переменный потенциал и создает тормозящее поле. Третья сетка вновь находится под потенциалом земли и нужна для уменьшения емкости системы тормозящая сетка – коллектор. На коллектор подается небольшой положительный потенциал, чтобы предупредить вторичную электронную эмиссию с самого коллектора. Если тормозящая сетка имеет потенциал U , то вторичные электроны с энергией, меньшей, чем $E = eU$, будут отталкиваться, а электроны с энергией равной или больше E будут проходить сквозь сетку и попадать на коллектор. Величина тока $I_c(E)$ пропорциональна общему числу электронов, имеющих энергию больше E . Для получения функции распределения электронов по энергиям надо продифференцировать кривую $I_c(E)$. Для этого используется электронная схема 8, 9, включающая модулирование тормозящего поля небольшим по величине синусоидальным напряжением с частотой несколько килогерц.



а – анализатор типа АЗП; б – анализатор типа АЦЗ
 Рис. 26. Схемы электронных Оже-спектрометров

Анализатор типа цилиндрического зеркала (рис. 26 б) состоит из двух коаксиальных цилиндров. Внутренний цилиндр имеет входные и выходные отверстия и заземлен, внешний находится под отрицательным напряжением $U_{АЦЗ}$ (потенциал зеркала). Через входные отверстия влетают все электроны из определенного телесного угла (обычно под

углом 42° к оси анализатора). Те из них, которые обладают энергиями, лежащими в интервале между некоторой пороговой энергией E_o и $(E_o + \Delta E)$, попадают через выходное отверстие под воздействием $U_{\text{АЦЗ}}$ на детектор электронов 10. Измерение распределения dN/dE проводится с помощью модуляционной методики. Величина сигнала на входе электронного спектрометра (измеренная сила тока) – $I_c(E_o)$ при некоторой пороговой энергии E_o пропорциональна $N(E_o)$. Величина E_o периодически изменяется во времени с помощью модуляции $U_{\text{АЦЗ}}$ небольшим синусоидально изменяющимся напряжением.

Чувствительность и энергетическое разрешение обоих типов спектрометров зависит от амплитуды модулирующего сигнала и составляет около 0,5 %. Время измерений в методе Оже-электронной спектроскопии зависит от решаемых проблем, типа прибора и других факторов. При одной и той же чувствительности скорость записи спектра в анализаторах типа цилиндрического зеркала на несколько порядков выше благодаря лучшему соотношению сигнал / шум. Поэтому изучение быстро протекающих во времени процессов, а также получение Оже-изображений в растровом режиме может осуществляться только на установках, снабженных анализаторами типа цилиндрического зеркала.

Значения энергии Оже-электронов для различных элементов лежат в широком интервале – от нескольких электрон-вольт до десятков килоэлектрон-вольт. При возрастании атомного номера в пределах одного периода спектры остаются подобными, но энергия однотипных Оже-электронов уменьшается. Для легких элементов (кроме водорода и гелия) спектры Оже-электронов достаточно просты, лежат в низкоэнергетической области и легко расшифровываются. Для более тяжелых элементов простейшая серия *KLL* сдвигается в область высоких энергий. Однако одновременно появляются пики, соответствующие Оже-переходам *KLM*, *KMM* и другие, которые располагаются в удобной для анализа низкоэнергетической области.

4.3. Применение метода Оже-электронной спектроскопии

4.3.1. Определение концентрации элементов в поверхностном слое вещества

Метод Оже-электронной спектроскопии применяется для качественного и количественного элементного анализа. Несмотря на то, что впервые Оже-пики были зарегистрированы в 1953 г., только в конце

60-х годов двадцатого столетия метод Оже-спектроскопии получил распространение и признание как уникальный метод анализа химического состава поверхности и распределения химических элементов в самых тонких слоях, примыкающих к поверхности. Конечно, развитие метода Оже-спектроскопии зависело от уровня развития техники в области приборостроения, особенно учитывая тот факт, что Оже-спектрометры работают в условиях сверхвысокого вакуума. Однако применение и распространение данного метода было востребовано проблемами в науке и технике. Достаточно назвать проблемы создания материалов для космической сверхвысоковакуумной техники, получения сложных по химическому составу пленочных материалов и покрытий, изучение связи свойств массивных материалов с такими явлениями как сегрегации, адсорбции и др.

Идентификация элементов проводится по специфическим для элементов и соединений энергиям Оже-электронов. Чувствительность качественного анализа достигает 0,1 %. По сравнению с другими методами определения химического состава Оже-электронная спектроскопия обладает низкой чувствительностью. Основное преимущество метода определяется объемом, из которого получается информация. Зона, из которой получается информация, имеет глубину в несколько десятков ангстрем. Чувствительность метода Оже-электронной спектроскопии к изменению состава поверхности наглядно подтверждается рисунком 27, на котором представлен вид спектров вторичных электронов в области энергий 30–140 эВ для образца монокристалла чистой меди и для той же поверхности после последовательного нанесения слоев атомов золота. Уже для монослоя атомов золота пик при 72 эВ имеет большую интенсивность, чем расположенный рядом пик меди, нанесение семи атомных слоев делают пик меди вообще малозаметным.

Количественный анализ химического состава методом Оже-электронной спектроскопии более сложен. Для получения количественных данных, то есть возможности связать амплитуду Оже-пика или его интегральную площадь с количеством данного элемента, необходима калибровка по эталонному образцу, а также выверенная и контролируемая работа анализатора. Как правило, при определении концентрации проводится сравнение со стандартным образцом с известной поверхностной атомной концентрацией.

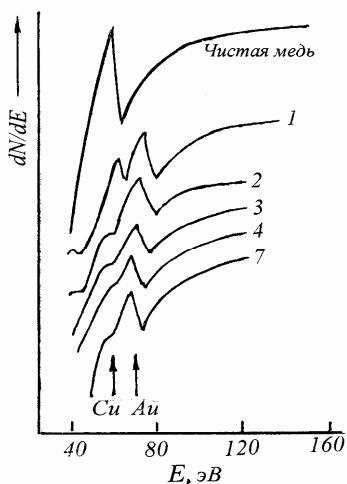


Рис. 27. Спектры Оже-электронов от поверхности монокристалла меди до и после нанесения слоев золота:

1, 2, 3, 4 и 7 – число слоев атомов золота

4.3.2. Изучение строения поверхностного слоя и получение профилей распределения элементов по глубине

Так как для анализа методом Оже-электронной спектроскопии доступны поверхностные слои малой толщины d_N , то путем последовательного снятия атомных слоев ионной бомбардировкой можно провести анализ распределения элементов в области более глубоких слоев. На рис.28 схематически проиллюстрирован процесс последовательного послойного изучения состава поверхностного слоя с помощью ионного травления.

Последовательно проводимое ионное травление позволяет осуществлять анализ химического состава в слоях толщиной d_N , лежащих под травленным слоем. Исходное состояние обычно характеризуется наличием атмосферных и других адсорбционных загрязнений (S , Cl , C , O), которые исчезают после слабого травления, после чего выявляется собственно поверхностный слой. Обычно концентрационные профили по глубине приводят в виде зависимости высоты двойных Оже-пигов от длительности травления с указанием расчетной оценки глубины травления.

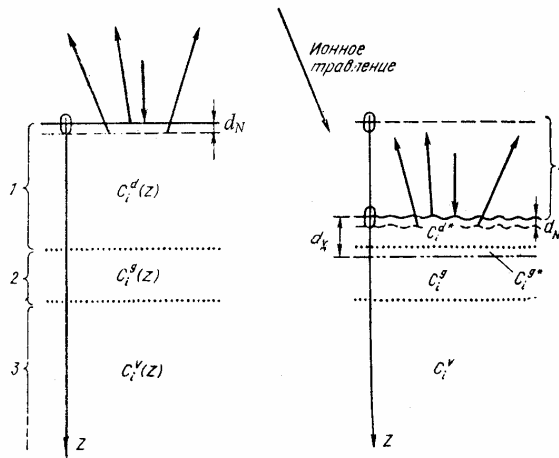


Рис. 28. Схема получения профилей распределения концентраций по глубине:

1 – верхний слой; 2 – граничный (промежуточный) слой;
3 – подложка; 4 – распыленный слой

При проведении анализа с использованием ионного травления следует иметь в виду, что часто из-за селективного травления, являющегося следствием различных коэффициентов распыления, может произойти изменение реальной концентрации слоя. Происходящее при этом изменение строения поверхности также оказывает влияние на величину Оже-токов.

4.3.3. Изучение характера связи

Влияние химической связи атома на Оже-процесс основывается на изменении состояния энергетических уровней, в результате чего может иметь место энергетический сдвиг Оже-пиков, изменение вероятностей переходов и формы пиков. Энергетический сдвиг составляет обычно несколько электрон-вольт. Одним из наиболее заметных примеров зависимости формы пика от типа связи является представленное на рис. 29 влияние состояния углерода на dN/dE – спектр Оже-электронов.

Влияние окисления на тонкую структуру Оже-спектров проявляется при сравнении спектров, снятых с атомночистой поверхности ме-

талла и с поверхности этого же образца после окисления. При этом в ряде случаев одновременно с энергетическим сдвигом наблюдается и изменение интенсивности Оже-пиков.

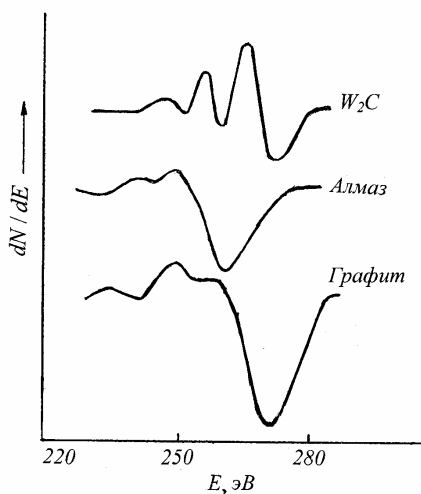


Рис. 29. Форма пика (в dN/dE спектре), соответствующего KLL-переходу в углеороде, в зависимости от типа связи

В дополнение к перечисленному, метод Оже-электронной спектроскопии используется для решения ряда проблем в технологии полупроводниковых материалов и в металлургии. Он может использоваться при изучении сегрегаций на поверхности и по границам зерен. Так для многих металлов и сплавов были обнаружены в поверхностных слоях сегрегации серы и фосфора, а в случае сталей – хрома и сурьмы. Аналогичным образом в сталях установлено образование сегрегаций бора, азота и серы по границам зерен.

С точки зрения проведения методом Оже-электронной спектроскопии химических исследований, на поверхности твердых тел на первом месте стоят проблемы окисления и коррозии. Для изучения процессов диффузии спектроскопия Оже-электронов используется преимущественно в слоистых структурах. При этом измеряют увеличение поверхностной концентрации элемента, диффундирующего через слой, как функции времени, что позволяет определить соответствующий коэффициент диффузии.

4.4. Контрольные вопросы

1. В чем заключается Оже-эффект?
2. От чего зависит энергия Оже-электронов?
3. Что определяет группу и серию спектра Оже-электронов?
4. В чем основная сложность регистрации спектра Оже-электронов?
5. Укажите основные узлы Оже-спектрометра.
6. Какие типы анализаторов используются в Оже-электронной спектроскопии?
7. Поясните принцип работы анализатора типа цилиндрического зеркала и анализатора с задерживающим полем.
8. Чему равна средняя длина свободного пробега Оже-электронов?
9. В чем основное преимущество Оже-электронной спектроскопии по сравнению с другими методами определения химического состава?
10. Укажите основные задачи, при решении которых используется метод Оже-электронной спектроскопии.
11. Поясните, как можно методом Оже-электронной спектроскопии провести анализ распределения элементов по глубине.

5 МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ

5.1. Основы метода масс-спектрометрии вторичных ионов

При бомбардировке поверхности твердого тела ионами с энергией от нескольких сотен электрон-вольт до 20 кэВ возникает ряд эффектов, которые могут быть использованы при изучении поверхности твердого тела.

К ним относятся:

- упругое рассеяние первичных ионов на поверхности;
- индуцированная ионами Оже-электронная эмиссия;
- индуцированная ионами эмиссия света;
- эмиссия вторичных ионов;
- эмиссия нейтральных частиц.

Наиболее широко используемым методом анализа является масс-спектрометрия вторичных ионов, которая относится к локальным методам анализа состава вещества. Под масс-спектрометрией вторичных ионов или ионным микроанализом понимают комбинацию процесса распыления с помощью сфокусированного пучка ионов и масс-спектрометрии возникающих при этом вторичных ионов. Получение и формирование пучков осуществляется при помощи специальных ионных источников разных типов, в которых первичный ионный пучок может быть сфокусирован в зонд малого сечения.

Главной особенностью метода масс-спектрометрии вторичных ионов является очень высокая чувствительность – более $10^{-7}\%$. Минимальная площадь образца, достаточная для проведения анализа, составляет 10^{-14}см^2 , глубина анализируемого слоя – 10^{-2}мкм . Масс-спектрометрия вторичных ионов позволяет проводить анализ всех элементов периодической системы и их изотопов. Методом масс-спектрометрии вторичных ионов могут быть решены следующие материаловедческие проблемы:

- изучение поверхностей твердых тел;
- изучение поверхностей раздела вблизи поверхности твердых тел, таких как, например, возникающие при пассивации, окислении или в результате гальванического нанесения;
- качественный анализ и идентификация различных фаз и включений;
- количественный анализ малых примесей;

- анализ распределения элементов, включая изучение диффузионных профилей и профилей ионной имплантации;
- определение толщины слоев (например, при напылении);
- определение степени гомогенности.

Основой метода является процесс распыления. В зависимости от массы и энергии падающих ионов, угла их падения на поверхность, а также атомной массы анализируемого вещества, первичный пучок ионов внедряется в образец на различную глубину и передает свою энергию частицам вещества. Возникающие при этом каскады ударов передают частицам на поверхности или вблизи ее энергию, которая превышает энергию связи, что приводит к эмиссии частиц, как показано на рис. 30. Образцы могут быть аморфными, монокристаллическими и поликристаллическими.

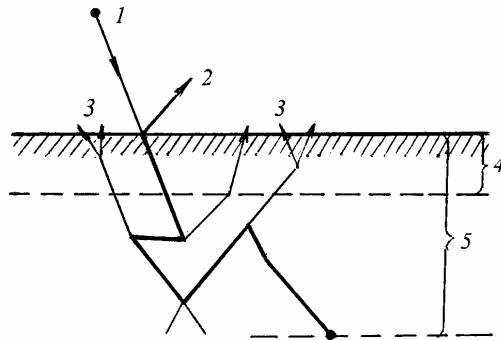


Рис. 30. Процессы распыления и эмиссии с поверхности твердого тела:

- 1 – первичные ионы; 2 – упруго отраженные первичные частицы;
 3 – вылетевшие частицы; 4 – информационная глубина;
 5 – глубина проникновения первичных ионов

Следует отметить, что до сих пор не существует общей теории механизмов эмиссии вторичных ионов. Для ограниченных областей применения разработаны различные модели, которые относительно хорошо описывают лишь отдельные аспекты процесса.

Выход вторичных ионов (отношение числа вторичных ионов к числу первичных) зависит от ряда параметров, к которым относятся уже указанные – тип и энергия первичных ионов. В частности, бомбардировка ионами активных газов (например, кислорода) резко усиливает вторичную эмиссию. Кроме того, на выход ионов существен-

ным образом влияет атмосфера остаточных газов вблизи поверхности образца и, прежде всего, состав анализируемого вещества. Чувствительность метода неодинакова для разных элементов в соответствии с различиями коэффициента вторичной ионной эмиссии. Величина выхода ионов у элементов периодической системы изменяется на несколько порядков. Коэффициент вторичной ионной эмиссии максимален у алюминия, магния, щелочных и редкоземельных металлов и минимален у тяжелых и благородных металлов. Для сплавов или соединений процесс распыления (эмиссии) различных элементов может происходить избирательно, что приводит в итоге к изменению состава поверхности. В некоторых случаях может наблюдаться даже различная эмиссия в зависимости от кристаллографической ориентации. Очистка поверхности и применение сверхвысокого вакуума снижает эмиссию.

Энергия эмитируемых вторичных ионов различается в широких пределах. Наиболее вероятные значения энергии атомных ионов составляют от нескольких электрон-вольт до значений, превышающих 1 кэВ, для высокоэнергетических ионов. Кроме атомных ионов эмитируется значительное количество молекулярных и кластерных ионов, состоящих из большого числа атомов. Их распределение по энергиям не столь широко. Эмиссия может иметь место как положительных, так и отрицательных ионов, причем электроположительные элементы, например металлы, дают преимущественно положительные, а электроотрицательные элементы, например галогены – отрицательные атомные ионы.

5.2. Аппаратура и методика масс-спектрометрии вторичных ионов

Установка для масс-спектрометрии вторичных ионов включает источник ионов, камеру объекта и масс-спектрометр. Можно выделить два специальных типа установок – установки для изучения поверхностных явлений типа адсорбции, окисления, в которых должен быть создан сверхвысокий вакуум, и установки, снабженные фокусирующим устройством для локального анализа – ионный микрозонд и ионный микроскоп-микроанализатор.

Принцип метода схематически представлен на рис. 31.

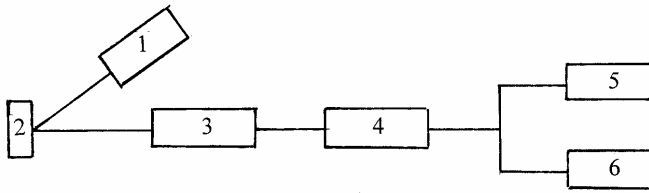


Рис. 31. Принципиальная схема метода масс-спектрометрии вторичных ионов:

1 – источник первичных ионов; 2 – образец; 3 – масс-спектрометр;
4 – детектор; 5 – система регистрации;
6 – система получения изображения

Основным физическим процессом, лежащим в основе метода вторичной ионной эмиссии, является бомбардировка исследуемой поверхности пучком ионов с достаточной энергией и плотностью тока. Получение и формирование таких пучков осуществляется при помощи специальных ионных источников разных типов.

Наиболее пригодными для работы являются источники с высокочастотным разрядом или с накаливаемым катодом (плазматроны и дуоплазматроны). В некоторых случаях применяют источники с холодным катодом, с тлеющим разрядом или канального типа. Источником ионов служат также дуоплазматроны с холодным полым катодом, имеющие очень высокую яркость, в которых можно получать как положительные, так и отрицательные ионы.

Применение источников первых двух и последнего типов обеспечивает получение ионных пучков высокой стабильности с однородным составом ионов, с малым разбросом ионов по энергиям, с минимальным расходом рабочего газа и минимальными затратами мощности. Относительная простота конструкции делает их надежными в работе и обеспечивает достаточный срок службы.

В высокочастотных источниках ионы получают из плазмы рабочего газа, образуемой в рабочей камере, путем извлечения при помощи специальной системы электродов. Типичная конструкция высокочастотного ионного источника показана на рис. 32.

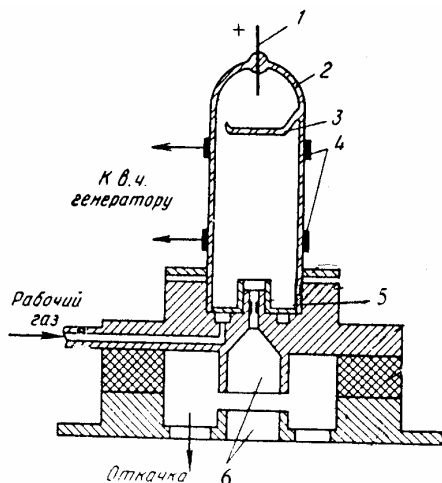


Рис. 32. Устройство высокочастотного ионного источника:
 1 – анод; 2 – баллон; 3 – защитный колпачок; 4 – кольца для возбуждения разряда;
 5 – зонд; 6 – электроды ускоряющей и фокусирующей линз

Плазма рабочего газа образуется в пирексовом баллоне в низком вакууме ($\sim 0,1$ Па) при высокочастотном разряде, создаваемом при подаче высокочастотного напряжения от генератора (40–100 МГц, 40–100 Вт). Ионы вытягиваются из плазмы при напряжении между анодом и зондом (катодом) 1–3 кВ. Зонд изготавливают из материала, слабо распыляющегося при ионной бомбардировке, обычно из алюминия или магния. В источниках этого типа можно легко получить силу тока ионов до 80–100 мкА при умеренной яркости.

В источниках с накаливаемым катодом обычно применяют системы, типичные для так называемых дуоплазматронов. В этих устройствах ионизация рабочего газа осуществляется электронами, образующимися в результате термоэлектронной эмиссии с вольфрамовой нити накала. В результате совокупного действия электрического и магнитного поля эти электроны совершают осцилляции в разрядной камере и в результате многократных соударений с молекулами газа обеспечивают высокую степень ионизации.

Плазма смещается полем к выводному отверстию (зонду) и сильно сжимается магнитным полем. В результате получается плазма высокой концентрации, с поверхности которой производят съем ионов

сильным вытягивающим электрическим полем. Схема устройства дуоплазматрона показана на рис. 33.

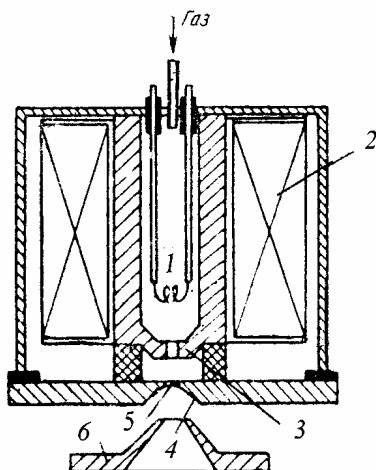


Рис. 33. Схема дуоплазматрона:
1 – катод; 2 – намагничивающая катушка; 3 – промежуточный электрод; 4 – анод; 5 – зонд; 6 – вытягивающий электрод

Высокая плотность плазмы в дуоплазматроне позволяет вытягивать значительные ионные токи через отверстия малого диаметра, что очень важно при формировании ионных микрозондовых пучков.

Анализ вторичных ионов проводится с помощью масс-спектрометра, куда они вытягиваются с помощью статического поля, приложенного между спектрометром и поверхностью образца. В качестве масс-спектрометра используются как динамические, так и статические системы, осуществляющие разделение отдельных видов ионов.

К динамическим системам относится квадрупольный фильтр масс. Разделение ионов по массам в квадрупольном фильтре масс производится в зависимости от ускорения, полученного в электрическом гиперболическом поле квадрупольного конденсатора. В таком поле напряженность является функцией квадрата расстояния от оси. Такое поле можно, в частности, создать при помощи четырех стержней круглого сечения, расположенных симметрично оси. Для того, чтобы ионы все время двигались между стержнями вдоль оси, на них действует сила, возвращающая их к оси. Под влиянием переменного поля ионы

совершают колебательные движения. Часть ионов после нескольких колебаний с возрастающей амплитудой попадают на стержни и нейтрализуются, и таким образом не проходят через прибор. Ионам с определенным отношением масс к заряду соответствуют стабильные траектории, двигаясь по которым они достигают коллектора. Величина ионного тока коллектора является критерием содержания компонента с данной массой в анализируемом веществе.

В статических системах для разделения ионов используются статические электрические и магнитные поля. Ионы с различной массой движутся в таких полях по разным траекториям и могут быть легко разделены.

Регистрация вторичных ионов осуществляется с помощью вторичного электронного усилителя. При этом регистрация может производиться как непрерывно, так и дискретно (путем измерения тока или счета импульсов).

В зависимости от назначения различают два режима работы масс-спектрометра вторичных ионов:

1) статический вариант масс-спектрометрии вторичных ионов, когда низкоэнергетический пучок первичных ионов с энергией от сотен электрон-вольт до ~ 5 кэВ имеет столь малую плотность тока, что за время измерения распыляются частицы только из монослоя. Диаметр пучка при этом равен нескольким миллиметрам. Это установки, используемые для изучения поверхностных явлений типа адсорбции, окисления, в которых должен быть создан сверхвысокий вакуум;

2) Динамический вариант метода масс-спектрометрии вторичных ионов, в котором используются первичные пучки ионов с энергией, лежащей в киловольтной области, диаметр пучка от 1 мкм до 1 мм. Это установки, снабженные фокусирующим устройством для локального анализа.

Все установки для масс-спектрометрии вторичных ионов можно подразделить на приборы, не позволяющие получать изображение, и приборы, позволяющие получать изображение. К приборам первого типа относятся статические установки с большим диаметром первичного пучка, а также простейшие динамические системы. В этом случае вылетающие из источника первичные ионы фокусируются в пучок и направляются на исследуемый образец. Вторичные ионы проходят через квадрупольный фильтр масс, анализируются и регистрируются с помощью вторичного электронного усилителя. Такие приборы позволяют проводить измерение полного тока в зависимости от времени и массы, регистрировать спектр масс и строить профили распределения элементов по глубине.

В приборах, позволяющих получить изображение, используются растровый принцип и принцип ионного микроскопа. Схема установки, в которой реализуется растровый принцип, приведена на рис. 34.

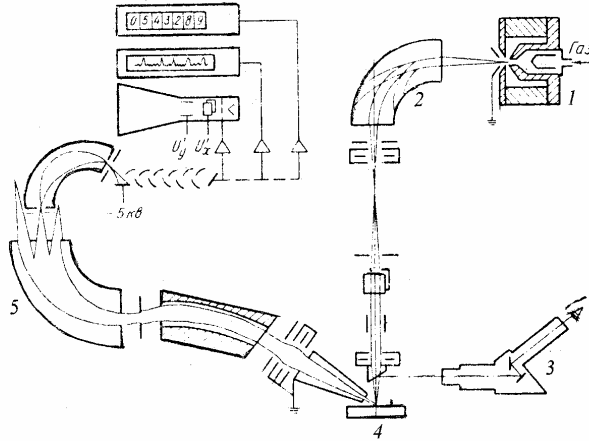


Рис. 34. Схема масс-спектрометра вторичных ионов, использующего растровый принцип:

- 1 – дуоплазматрон; 2 – анализатор масс первичных ионов;
3 – микроскоп; 4 – образец; 5 – магнитный анализатор вторичных ионов

Первичный пучок ионов от дуоплазматронного источника подвергается масс-сепарации при помощи магнита с клинообразным полем. Сепарация позволяет отфильтровать нейтральные атомы, многоатомные и многозарядные ионы рабочего газа и ионы примесей. Отфильтрованный первичный пучок проходит через фокусирующую систему, которая обеспечивает диаметр пучка от 2 до 200 мкм. Этим пучком может быть выполнен анализ в точке, по линии и на плоскости. Анализируемый участок на поверхности образца во время бомбардировки ионами можно наблюдать под микроскопом и выводить в заданное положение с точностью от 1 до 2 мкм.

Для получения изображения остросфокусированный пучок первичных ионов сканируется по площади в несколько сот квадратных микрон. Вторичный ионный сигнал модулирует синхронно с первичным пучком электронный ток в осциллографе и таким образом воспроизводит картину распределения по растровому принципу с линей-

ным разрешением, которое определяется диаметром пучка первичных ионов.

Возможны и другие варианты ионных микроскопов, которые различаются применяемыми системами анализаторов вторичных частиц или излучения. На рис. 35. представлена схема прибора, в котором в качестве анализатора применен квадрупольный масс-спектрометр.

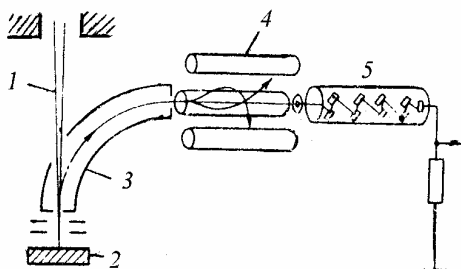


Рис. 35. Схема ионного микроскопа с квадрупольным анализатором:

1 – ионный зонд; 2 – образец; 3 – электростатическая линза;
4 – квадрупольный фильтр масс; 5 – вторичный электронный умножитель

Вторичные ионы (положительные или отрицательные) фокусируются объективом, поворачиваются на 90° электростатической линзой и направляются в квадрупольный фильтр масс. Отфильтрованные ионы попадают во вторично-электронный умножитель, выходной сигнал которого после усиления используют для модуляции яркости электронно-лучевой трубки с разверткой, синхронизированной с разверткой первичного ионного зонда.

В случае устройств, выполненных в соответствии с принципом ионного микроскопа, сфокусированный пучок первичных ионов падает на поверхность исследуемого образца. Этим пучком может быть выполнен анализ в точке, по линии и на плоскости. Пучок вторичных ионов, выбитых из образца, ускоряется напряжением до $4,5 \text{ кВ}$ и направляется в иммерсионную линзу промежуточной оптической системы, формирующей ионное изображение бомбардируемой поверхности. Полученное ионное изображение образовано ионами всех элементов, присутствующих в поверхности, и для определения топографии распределения анализируемых элементов это изображение сепарируется при помощи масс-спектрального микроанализатора, имеющего достаточно хорошие оптические свойства. Выделенное элементное ионное изображение, состоящее из ионов определенных элементов, наблюда-

ется при помощи специальных преобразователей, конвертирующих ионное изображение в электронное, которое затем проектируется на флуоресцирующий экран или на фотопленку для регистрации. В итоге ионный микроскоп дает изображение изучаемой поверхности, настроенное на определенную массу. При этом линейное разрешение определяется не диаметром пучка первичных ионов, а свойствами ионно-оптической системы, как правило, оно лучше 1 *мкм*.

5.3. Применение метода масс-спектрометрии вторичных ионов

5.3.1. Подготовка образцов для исследования

Статическим методом масс-спектрометрии вторичных ионов определяется состав только поверхности, что предъявляет строгие требования к подготовке образцов. Величина образцов определяется конструкцией прибора. Стандартные размеры – диаметр 15 *мм*, толщина 8 *мм*. При динамических исследованиях часто получают сведения с глубины до 10 *мкм*. В этом случае разрешение по глубине в значительной мере зависит от шероховатости образца. Вследствие этого образцы для исследования должны быть надлежащим образом подготовлены. Подготовка образцов металлов и сплавов состоит в шлифовке и полировке изучаемой поверхности, причем качество полировки должно быть примерно таким же, как и для металлографического микроскопа с эквивалентным оптическим увеличением. При полировке желательно избегать применения реактивов, образующих соединения на поверхности, поскольку в результате может наблюдаться появление пиков посторонних примесей, не имеющих отношения к действительному составу образца.

Следует отметить, что в тех случаях, когда поверхность образца достаточно гладкая (например, плоскость скола монокристалла), никакой специальной подготовки и очистки не требуется. Поверхностные загрязнения удаляются непосредственно в процессе травления ионным пучком, и обычно через несколько минут после начала бомбардировки при достаточной плотности первичного пучка пики поверхностных загрязнений исчезают из масс-спектра анализируемого образца.

Если необходимо измерять профили по глубине от нескольких сотен микрон до нескольких миллиметров, то это возможно только на косых шлифах и исключительно при анализе по линии или в точке при работе в режиме шаговой развертки.

В изолирующих слоях и массивных изоляторах в результате применения заряженных частиц заряжается поверхность образца, что может сделать невозможным проведение анализа. В этих случаях необходимо напылять на образец решетку из электропроводящего материала, толщина перемычки которой выбирается таким образом, чтобы решетка сохранялась в процессе всего измерения. Анализ проводится в ячейках такой решетки.

Длительность отдельного измерения в зависимости от поставленной задачи составляет от 10 с до 1 ч. В ряде случаев решение проблемы требует значительной подготовительной работы, время выполнения которой может значительно превосходить само время измерения.

5.3.2. Качественный анализ

Первым этапом анализа является получение полного масс-спектра образца и определение по этому спектру основных компонентов. Важной задачей статического метода масс-спектрометрии вторичных ионов является изучение процессов окисления и адсорбции. Показано, что при использовании низкоэнергетических первичных ионов в некоторых случаях можно получить сведения о кристаллической структуре и о положении кислорода в решетке при окислении. С высокой чувствительностью на поверхности твердого тела могут определяться также большие молекулы и радикалы, например, аминокислоты, фармахимические соединения и т. д.

Важное значение приобретает возможность исследования поверхности с помощью нескольких методов в одном и том же месте и без нарушения вакуума. Так например, объединение методов Оже-электронной спектроскопии, статического метода масс-спектрометрии вторичных ионов и метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обеспечивает необходимую чувствительность по определению микроэлементов, изотопов и химических соединений, позволяет проследить процессы образования различных окислов, провести анализ каталитических реакций и изучение процессов коррозии.

Качественные исследования динамическим методом масс-спектрометрии вторичных ионов позволяют проводить анализ распределения элементов по глубине, получать спектры масс и карты распределения элементов по плоскости. Таким образом можно обнаружить наличие сегрегаций (выделений) по границам зерен. Спектры масс, получаемые методом вторичной электронной спектроскопии, как правило, достаточно сложны. Высokоразрешающая масс-спектрометрия

позволяет точно регистрировать место возникновения сигнала, измерить его величину и идентифицировать компоненты. Динамический метод масс-спектрометрии вторичных ионов позволяет также исследовать соединения. В этом случае при проведении анализа используют предварительно полученные молекулярные спектры известных соединений или фаз (в чистом виде) и путем линейного наложения (суперпозиции) выясняют их распределение по глубине в смесях.

5.3.3. Количественный анализ

Количественный анализ методом масс-спектрометрии вторичных ионов гораздо сложнее и обычно возможен только в случае динамического метода. Полный анализ требует применения трудоемких калибровок и корректирующих результаты измерений компьютерных программ. Для проведения количественного анализа используются стандартные образцы с известным содержанием анализируемого элемента в той же матрице.

Основной областью применения количественного анализа является измерение распределения концентрации примесей по глубине с помощью стандартных образцов. Важным применением динамического метода масс-спектрометрии вторичных ионов является его использование в технологии получения чистых и малокомпонентных полупроводниковых материалов. При тщательных измерениях можно осуществить достаточно надежный количественный анализ некоторых примесей в полупроводниковых и других особо чистых материалах. Основной трудностью в этом случае является выбор эталонных веществ, по которым можно проградуировать прибор с достаточно высокой чувствительностью на очень малое количество примеси.

Путем ионной имплантации определенной дозы анализируемого элемента в интересующую матрицу и измерения методом масс-спектрометрии вторичных ионов профиля распределения имплантированного элемента по глубине могут быть получены эталонные кривые для очень многих элементов в различных матрицах.

Одним из наиболее важных применений масс-спектрометрии вторичных ионов является изучение диффузии и самодиффузии. Анализ распределения элементов по глубине нагретых образцов позволяет определять коэффициенты диффузии в зависимости от температуры и концентрации.

Используя метод масс-спектрометрии вторичных ионов можно проводить анализ изотопов, особенно в минералах, что позволяет сделать важные выводы об истории их образования, или получить значе-

ния коэффициентов диффузии, используя для этого стабильные изотопы-метки.

5.4. Контрольные вопросы

1. Поясните, в чем заключается метод масс-спектрометрии вторичных ионов.
2. В чем заключается процесс распыления?
3. Какие ионы являются вторичными?
4. Укажите факторы, влияющие на величину выхода вторичных ионов.
5. Опишите основные типы источников для получения и формирования ионного пучка.
6. Объясните устройство и принцип работы дуоплазматрона.
7. Перечислите основные части установки для проведения исследований методом масс-спектрометрии вторичных ионов.
8. Как осуществляется разделение ионов в динамических и статических системах.
9. Объясните применение растрового принципа для получения изображения в масс-спектрометре вторичных ионов.
10. Для решения каких задач используется метод масс-спектрометрии вторичных ионов?

6. РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

6.1. Основы метода рентгеноэлектронной спектроскопии

Рентгеновская фотоэлектронная или рентгеноэлектронная спектроскопия основана на анализе фотоэлектронов, испускаемых веществом. Монохроматический пучок рентгеновских лучей направляется на образец. Под действием рентгеновского излучения возникает эмиссия электронов внутренних оболочек (фотоэффект). Кинетическая энергия фотоэлектронов равна разнице между энергией падающего фотона и энергией связи, следовательно, они характеризуют атомы и их валентное состояние. С помощью спектрометра измеряется энергия фотоэлектронов и определяется зависимость числа электронов от их кинетической энергии.

Кроме фотоэлектронной спектроскопии, вызванной рентгеновским излучением с энергией от одного до нескольких $kэВ$, используют и ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию с энергией возбуждения до 40 эВ. Могут быть определены все элементы с $Z > 2$. Исследования проводят преимущественно на материалах в твердом состоянии, однако с помощью специальной техники возможно проведение измерений в жидкостях и газах.

Традиционно основной областью применения фотоэлектронной спектроскопии является изучение электронной структуры валентных и внутренних уровней. Энергетическое положение внутренних уровней или их смещение, которые могут быть определены, дают важную информацию об электронной структуре и характере связи. Изучение энергетического положения уровней атомов решетки методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии используют для проведения качественного и количественного химического анализа. В этом отношении метод рентгеноэлектронной спектроскопии весьма близок к Оже-электронной спектроскопии высокого разрешения, отличаясь лишь тем, что вместо электронов поверхность облучают рентгеновскими лучами. Рентгеновское излучение обладает более высокой проникающей способностью, однако, в диапазоне энергий, которым пользуются в методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (несколько килоэлектрон-вольт), разрешение по глубине, определяемое длиной свободного пробега электрона, примерно такое же, как в Оже-электронной спектроскопии, и составляет от 5 до 50 ангстрем. Так как глубина выхода фотоэлектронов очень мала, загрязнение поверхности может существенно исказить фотоэлектронный спектр. В связи с этим

измерения обычно проводят в условиях сверхвысокого вакуума и требуют тщательной подготовки чистой поверхности.

Вследствие высокой поверхностной чувствительности метода он может использоваться для изучения физико-химических явлений на границах и поверхностях, таких как окисление, адсорбция, гетерогенный катализ, коррозия, и при исследовании тонких пленок.

6.2 Аппаратура и методика проведения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Фотоэлектронный спектрометр состоит из четырех основных элементов:

- источника рентгеновского (ультрафиолетового) излучения;
- соответствующей вакуумной камеры для образцов, в которой возможна их установка и подготовка;
- анализатора энергии фотоэлектронов;
- системы регистрации с соответствующей электроникой.

Устройство промышленного рентгеновского фотоэлектронного спектрометра приведено на рис. 36.

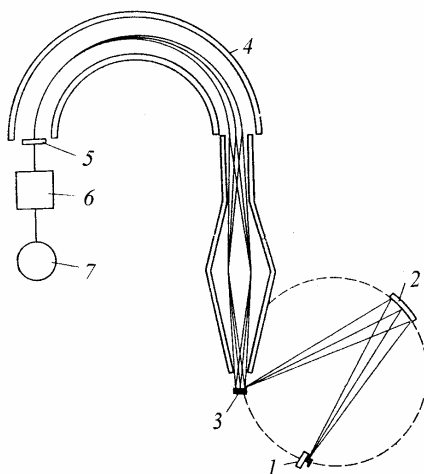


Рис. 36. Принципиальная схема фотоэлектронного спектрометра:
1 – рентгеновская трубка; 2 – монохроматор; 3 – образец; 4 – анализатор электронов; 5 – детектор; 6 – многоканальный анализатор;
7 – регистрирующее устройство

В качестве источников рентгеновского излучения используют обычные рентгеновские трубки с анодами из *Cu*, *Cr*, *Al*, *Mg*, которые дают K_{α} – излучение с энергией 8048, 5415, 1487, 1254 эВ. Для улучшения разрешающей способности спектрометра излучение от рентгеновской трубки монохроматизируют с помощью фильтров или кристаллов-монокроторов.

После источника рентгеновского излучения вторым по важности элементом спектрометра является энергетический анализатор. В настоящее время применяются, как правило, электростатические энергетические анализаторы из цилиндрических или сферических пластин, изготовленных с высокой точностью. Фотоэлектроны попадают в электронный анализатор через выходную апертуру фокусирующих электронных линз. Электроны, обладающие определенной кинетической энергией, следуют по определенной эквипотенциальной орбите, служащей центральной траекторией для электронов с данной кинетической энергией. Форма траектории определяется законами электронной оптики, электрическим полем между пластинами и геометрией анализатора.

Энергетический спектр фотоэлектронов получают или изменением отклоняющего поля пластин или путем определенного изменения тормозящего поля противоположного направления, ограничивающего вход электронов в анализатор. Важнейшим параметром анализатора является его энергетическое разрешение $\frac{\Delta E}{E}$, где через ΔE обозначена ширина кривой энергетического распределения моноэнергетических электронов после прохода через анализатор, а через E – энергия пропускаемых электронов. В современных анализаторах значение $\frac{\Delta E}{E}$ достигает 0,02 %.

Очень высокие требования к вакууму в приборе ($10^{-7} \div 10^{-10}$ Па) необходимы для того, чтобы исключить рассеяние и потери энергии фотоэлектронов на всем пути их движения, а также обеспечить сохранение чистоты поверхности исследуемого образца.

В качестве детекторов используют пропорциональные счетчики и фотоэлектронные умножители. Для повышения эффективности регистрации и повышения площади, улавливающей монохроматизированные в анализаторе электроны, разработаны плоские электронные детекторы с локальной регистрацией, которые получили название микроканальных пластин. Подключаемая непосредственно после детектора электроника состоит, как правило, из предварительного усилителя, счетчика импульсов и самописца. Возможно соединение многоканаль-

ного анализатора с вычислительной машиной для математической обработки полученных результатов.

Важнейшей величиной, получаемой методом фотоэлектронной спектроскопии, является энергия связи электронов – $E_{\text{св}}$. Согласно уравнению Эйнштейна для фотоэффекта энергия связи или энергия ионизации определяется соотношением

$$E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{кин}},$$

где $h\nu$ – энергия кванта падающего рентгеновского излучения;

$E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия фотоэлектрона, испускаемого веществом.

Под действием квантов падающего на образец рентгеновского излучения происходит ионизация как внутренних (остовных) электронов атома вещества, так и внешних (валентных) электронов. Интенсивность валентной полосы – спектра в определенном интервале энергии пропорциональна плотности состояний и средней вероятности фотоэффекта для электронов с соответствующими значениями энергии связи, что позволяет провести анализ тонкой структуры валентных зон.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяет получить важную информацию об электронной структуре металлов и сплавов. Значения энергии связи для внутренних уровней различных атомов существенно различаются, что позволяет определить качественный элементный состав вещества. Исследование рентгеноэлектронных спектров химических соединений показало, что при переходе от чистого элемента к соединению и от одного соединения к другому происходит сдвиг глубоколежащих (остовных) электронных уровней на несколько электрон-вольт. Чувствительность современных спектрометров составляет 0,6 – 1,1 эВ, поэтому методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно не только установить присутствие в образце того или иного элемента, но и проводить исследования химической связи.

Интенсивность линий рентгеноэлектронного спектра зависит от концентрации элемента и от ряда других факторов, таких как вероятность фотоэффекта для данного уровня, степень поглощения электронов, выходящих из образца, эффективность детектора. Поэтому для проведения количественного анализа требуется построение градуировочных графиков, обычно имеющих характер пропорциональной зависимости. Минимальное количество определяемого элемента может быть всего лишь $\sim 10^{-5}$ грамм.

В методе фотоэлектронной спектроскопии для получения сигнала постоянной интенсивности, эффективного определения энергии и количества фотоэлектронов важнейшей процедурой является подготовка образцов. Не существует строгих правил для получения чистых поверхностей. Различают способы получения новой поверхности и способы постепенного удаления загрязненных и измененных слоев. К первой категории относится скол монокристаллического образца вдоль кристаллографической плоскости решетки с малыми индексами. Если такой скол проводится в сверхвысоком вакууме, то получается плоская и чистая поверхность с определенной ориентацией, позволяющая проводить фотоэмиссионные измерения высшего качества. К другим методам приготовления образцов можно отнести напыление или осаждение, при которых также получают новую поверхность, однако применение указанных способов ограничено с точки зрения чистоты и стехиометрии. Применяется также подготовка поверхности образцов непосредственно в вакуумной камере, заключающаяся в механическом удалении поверхностных слоев с помощью алмазной щетки. Недостатком такого метода является неизбежная шероховатость поверхности.

Наиболее широко распространена подготовка образцов путем ионного травления (распыления) с помощью высокоэнергетических ионов благородных газов (например, Ar^+). Почти все промышленные фотоэлектронные спектрометры снабжены пушками для ионного травления при подготовке образцов. В процессе распыления выбиваются атомы или молекулы из верхних слоев в результате воздействия ускоренных ионов благородного газа. Это дает возможность в зависимости от ионного тока, ускоряющего напряжения и материала образца, удалить с поверхности нежелательные моноатомные слои за относительно короткое время. Необходимо иметь в виду, что в результате ионного травления, в особенности при высоких ускоряющих напряжениях, поверхность образца очень сильно искажается (аморфизируется). Кроме того, из-за различия в коэффициентах распыления компонентов сплава состав поверхности может отличаться от состава твердого тела.

6.3. Применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Первыми комплексными работами, выполненными после создания спектрометров с высоким разрешением, было систематическое изучение валентных зон металлов. Основным результатом этих экспериментальных работ является информация об электронной структуре металлов. Такие факторы как энергетическая ширина и форма валент-

ной зоны или плотность состояний вблизи уровня Ферми, в значительной степени определяют макроскопические электрические и магнитные свойства. Фотоэмиссионные измерения с рентгеновским возбуждением отражают в первом приближении начальную плотность энергетических состояний и одновременно позволяют провести корреляцию с другими спектроскопическими данными.

Применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии к исследованию сплавов включает как рассмотрение химического смещения основных уровней в результате воздействия заряда одной атомной сферы на атомную сферу другого атома, так и изучение структуры валентной зоны.

В режиме рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии затруднен анализ малых областей поверхности, поскольку рентгеновские лучи трудно сфокусировать и облучению подвергается большой участок поверхности с линейным размером от 2 до 10 *м*м. Поэтому методом рентгеноэлектронной спектроскопии трудно также определить пространственное распределение компонентов. В отношении же исследования химических связей метод фотоэлектронной спектроскопии точнее метода Оже-электронной спектроскопии, поскольку энергия фотоэлектронов однозначно связана с валентным состоянием атома.

Главная область применения метода в аналитических целях – исследование тонких приповерхностных слоев. Действительно, основополагающим вопросом в фотоэлектронной спектроскопии является глубина, с которой получается информация о твердом теле данным методом. Эффективная глубина определяется средней длиной свободного пробега фотоэлектрона и зависит от его кинетической энергии. Многочисленные исследования показали, что в большинстве случаев зависимость от материала является незначительной. В среднем, в зависимости от энергии, величина свободного пробега фотоэлектронов колеблется от 5 до нескольких десятков ангстрем. Эффективная глубина может быть легко уменьшена, если рассматривать вылетевшие фотоэлектроны под небольшим углом к поверхности образца, как показано на рис. 37. При этом измерение интенсивности под различными углами позволяет исследовать избирательно атомарные, химические или структурные свойства непосредственно поверхностных или глубже лежащих слоев. Экспериментальные исследования показали, что при кинетической энергии фотоэлектронов, равной 1000 эВ, толщина изучаемого слоя составляет от 30 до 50 ангстрем. Уменьшение угла выхода электронов (угол между поверхностью объекта и щелью спектрометра) позволяет исследовать состав и состояние атомов вещества в слое толщиной около 10 ангстрем.

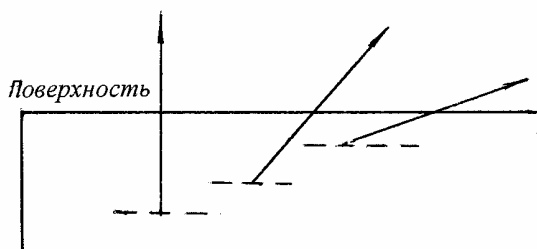


Рис. 37. – Зависимость глубины анализируемого слоя от угла выхода фотоэлектронов

Этот способ исследования оказался очень полезен и нашел широкое применение, например, при изучении процессов коррозии, в технологии тонких пленок, а также при разработке катализаторов. Большое число работ с применением фотоэмиссионных исследований с угловым разрешением посвящено взаимодействию газов с поверхностью металлов, например, CO с Ni или H с W . Большое значение имеет изучение процессов окисления на поверхности полупроводников и металлов, что существенно влияет на дальнейшее развитие физики поверхности, способствует уточнению понятия физико-химически чистой поверхности, а также выяснению необходимых условий для получения покрытий

Применение метода для анализа окисного слоя иллюстрирует рис. 38, на котором показаны фотоэлектронные спектры поверхности чистого и окисленного олова. Линии в спектре окисленного олова расщеплены. Линии олова в спектре окисла смещены на $1,4 \text{ эВ}$ в сторону более низких энергий. Наблюдаемый химический сдвиг позволяет сделать вывод о валентности элемента в соединении. Отношение высот (или площадей) линий окисленного и чистого олова является мерой толщины окисленного слоя.

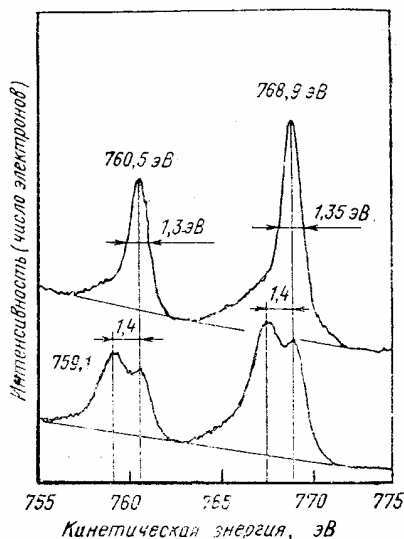


Рис. 38. Фотоэлектронный спектр поверхности чистого (вверху) и окисленного (внизу) олова

Кроме информации о поверхности, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяет делать заключение о распределении по глубине элементов и соединений. На глубинах, равных глубине выхода фотоэлектронов, информация о распределении элементов не искажается, для анализа более толстых слоев необходимо применение вспомогательных методов.

6.4 Контрольные вопросы

1. Поясните сущность метода рентгеноэлектронной спектроскопии.
2. Как происходит процесс эмиссии фотоэлектронов?
3. Чему равна энергия фотоэлектронов?
4. Чем объясняется возможность применения метода рентгеноэлектронной спектроскопии для изучения процессов окисления и адсорбции?
5. Опишите устройство рентгеновского фотоэлектронного спектрометра.

6. Объясните принцип действия электростатического энергетического анализатора электронов.
7. Поясните, в чем заключается метод ионного травления поверхности.
8. Укажите основные области применения метода рентгено-электронной спектроскопии при исследовании металлов и сплавов.

7. МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

7.1. Ядерный гамма-резонанс. Эффект Мессбауэра

Многие современные физические методы исследования металлов и сплавов основаны на изучении взаимодействия вещества с каким-либо видом электромагнитных волн. Во всех случаях изучается поглощение или рассеяние падающих или испускаемых вторичных электромагнитных волн с частицами исследуемой системы.

При некоторых энергиях падающего излучения, совпадающих с энергиями соответствующих переходов в системе, интенсивность эффекта возрастает. Такие методы являются резонансными. Сам термин "резонанс" объясняется тем, что при некоторых критических частотах исследуемый материал поглощает энергию падающего на него электромагнитного излучения. Явление резонансного поглощения используется в нескольких различных экспериментальных методах. В частности, к резонансным относится эффект Мессбауэра, открытый в 1958 г. и заключающийся в резонансном поглощении γ -квантов кристаллической решеткой без потери энергии на отдачу. Вначале это явление использовали лишь в качестве ядерно-физического метода измерения, но вскоре оно нашло и другие области применения. Особую известность эффект Мессбауэра приобрел вследствие многочисленных возможностей применения в физике, химии и металлостроении.

Рассмотрим сущность явления резонансного поглощения γ -квантов. Из оптической спектроскопии известно, что путем подвода энергии к атому его можно возбудить до такой степени, что он будет генерировать электромагнитное излучение. При этом испускать электромагнитное излучение может не только электронная оболочка атома, но и его ядро. Ядро дает излучение в виде γ -квантов.

Ядра атомов, также как и атомы, имеют дискретные уровни энергии. Самый низкий из энергетических уровней называется нормальным, остальные – возбужденными. Переходы между этими уровнями приводят к возникновению γ -лучей. Все возбужденные состояния ядра имеют значения энергии, определенные с точностью до величины ΔE , удовлетворяющей соотношению неопределенностей

$$\Delta E \cdot \Delta t = \hbar,$$

где ΔE – неопределенность в значении энергии;

$\Delta t = \tau$ – время жизни ядра в возбужденном состоянии (время, в течение которого частица обладает энергией $E \pm \Delta E$).

Лишь для основного состояния стабильного ядра при $\tau = \infty$, $\Delta E = 0$. Чем меньше величина τ , тем больше становится неопределенность величины энергии возбужденного состояния ΔE . Типичное время жизни возбужденных состояний ядер свободных атомов составляет 10^{-13} секунды. Такому времени жизни соответствует неопределенность $\Delta E = \hbar/\tau \approx 10^{-3}$ эВ.

Конечное время жизни возбужденных энергетических состояний ядра приводит к немонохроматичности γ -излучения, сопровождающего переход ядра из возбужденного состояния в основное. Эта немонохроматичность называется естественной шириной линии, а неточность величины энергии возбужденного состояния ΔE – естественной шириной энергетического уровня (и соответственно, линии испускания) и обозначается буквой Γ (рис. 39).

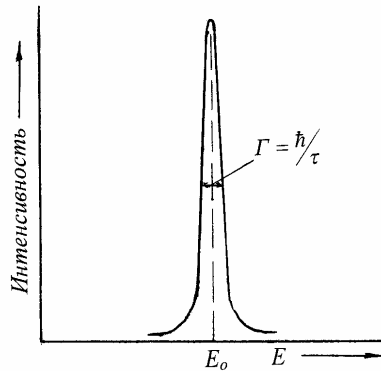


Рис. 39. Спектр γ -излучения ядра

При обычных условиях ядра атомов участвуют в тепловом движении, которое вследствие эффекта Доплера приводит к уширению спектральных линий. Как известно, эффект Доплера для электромагнитных волн заключается в том, что движение излучателя со скоростью U от точки наблюдения приводит к изменению наблюдаемой

частоты на величину $\nu_0 \frac{U}{c}$, где ν_0 – частота неподвижного излучателя; c – скорость света в вакууме. При сближении излучателя и измерительного устройства наблюдается повышение частоты, а при удалении – понижение. Уширение спектральных линий при тепловом

движении атомов объясняется тем, что доплеровское смещение частоты излучения $\nu_0 \frac{v}{c}$ различно для разных атомов вследствие различия скоростей их теплового движения и по величине и по направлению.

Ширина испускаемых ядрами спектральных линий с учетом эффекта Доплера увеличивается до значения $2D \approx 2 \left(\frac{v}{c} \right) \hbar \omega_0 = 2 \left(\frac{v}{c} \right) \hbar \nu_0$, как показано на рис. 40.

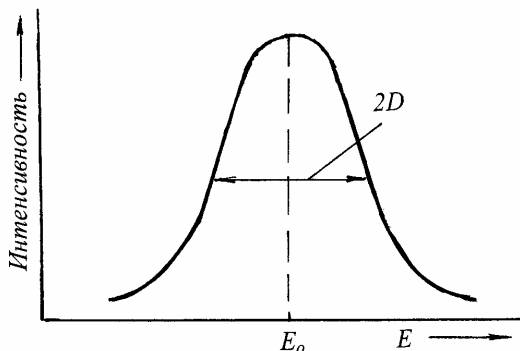


Рисунок 40 – Влияние тепловых колебаний на ширину испускаемых ядрами спектральных линий

Расчеты показали, что для свободных атомов ширина испускаемых ядрами спектральных линий при комнатной температуре определяется, в основном, доплеровской шириной и составляет примерно $2D = 0,25 \text{ эВ}$.

При рассмотрении актов излучения и поглощения γ -квантов необходимо также учитывать отдачу ядра. Действительно, так как γ -квант имеет импульс p , закон сохранения импульса требует, чтобы при излучении γ -кванта на атомное ядро передавался равный по величине, но противоположно направленный импульс. Вследствие эффекта отдачи при переходе ядра с массой M из возбужденного состояния с энергией E_1 в основное (энергия которого E_0 принята равной нулю) γ -квант приобретает энергию E_γ , меньшую чем E_1 на величину

$$E_R = \frac{p^2}{2M} \text{ энергии отдачи ядра. Таким образом } E_\gamma = E_1 - E_R < E_1.$$

Аналогично, при возбуждении ядра и переходе его из основного состояния в состояние с энергией E_1 , поглощенный γ -квант должен обладать энергией E'_γ , большей E_1 на величину E_R той энергии, которую γ -квант должен передать поглощаемому ядру, следовательно $E'_\gamma = E_1 + E_R > E_1$.

В итоге из-за эффекта отдачи спектр испускания ядра сдвинут в сторону малых энергий, а спектр поглощения – в сторону больших энергий (рис. 41). Проведенные расчеты показали, что для сравнительно мягких γ -лучей (с энергией ~ 130 эВ) сдвиг линий испускания и поглощения оказывается того же порядка, что и ширина спектральной линии при наличии тепловых колебаний, а с увеличением энергии фотона величина сдвига может даже превзойти ширину спектральной линии – $2D$. Ясно, что при таких условиях наблюдать резонансное поглощение γ -квантов невозможно, то есть резонансное поглощение для свободных атомных ядер невозможно.

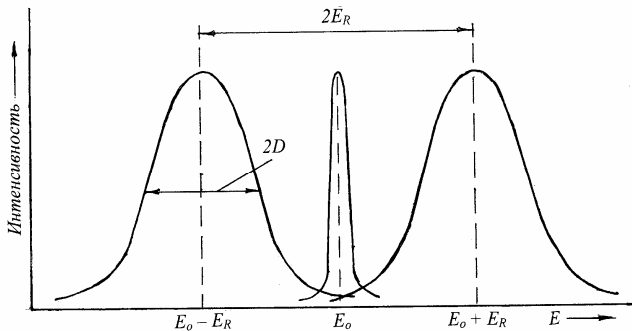


Рис. 41. Влияние эффекта отдачи и тепловых колебаний на испускаемую ядром спектральную линию

Для того, чтобы наблюдать резонансное поглощение необходимо каким либо образом компенсировать энергию отдачи ядер и значительно снизить скорость их теплового движения. В 1958 г. Мессбауэр разработал метод, позволивший резко уменьшить энергию отдачи ядер в процессе испускания и поглощения γ -лучей и тем самым создать условия, при которых эти процессы происходят практически без потерь энергии. Метод основан на том, чтобы наблюдать излучение и поглощение γ -лучей ядрами, находящимися в кристаллической решетке, то

есть в связанном состоянии. В этих условиях возникает известная вероятность того, что излучение или поглощение будет протекать без отдачи. При этом импульс и энергия отдачи передаются не одному ядру, излучающему γ -квант (или поглощающему его), как в случае газа, а всей кристаллической решетке в целом. Масса кристалла значительно больше массы ядра, это означает, что значение M в выражении для энергии отдачи E_R приближается к бесконечности и, следовательно, энергия отдачи становится равной нулю, благодаря чему γ -квант воспринимает и вновь отдает энергию перехода между двумя состояниями практически без потерь на отдачу. Получается, что $E_\gamma = E_1$, вследствие чего γ -квант может вновь быть поглощен и излучен ядрами одного типа. Это означает, что наблюдается резонансное поглощение строго определенной частоты, а линии испускания и поглощения весьма узкие, только естественной ширины.

Условия, при которых велика вероятность резонанса без отдачи, следующие: достаточно жесткая связь атомов в решетке (высокая характеристическая температура), сравнительно большая масса ядра и не слишком жесткое излучение. Этими требованиями определяется перечень возможных излучателей. Для наблюдения эффекта необходимо иметь так называемый мессбауэровский изотоп, обладающий γ -переходом с низкой энергией (ниже $150 \div 200$ кэВ) и достаточно большим временем жизни в возбужденном состоянии. В настоящее время известно большое количество мессбауэровских изотопов. Однако на практике для металловедческих целей используются очень немногие: ^{57}Fe (наиболее часто), ^{119}Sn и ряд других.

Мессбауэровская линия испускания (или поглощения) имеет настолько малую ширину, что достаточно придать незначительное относительное движение источнику γ -квантов или поглотителю, чтобы резонанс был полностью нарушен, или, наоборот, возможен вследствие различий энергетических состояний ядер в кристаллах источника и поглотителя. Эксперименты по наблюдению эффекта Мессбауэра осуществляются по схеме, приведенной на рис. 42.

Рис. 42. Схема экспериментального наблюдения эффекта Мессбауэра

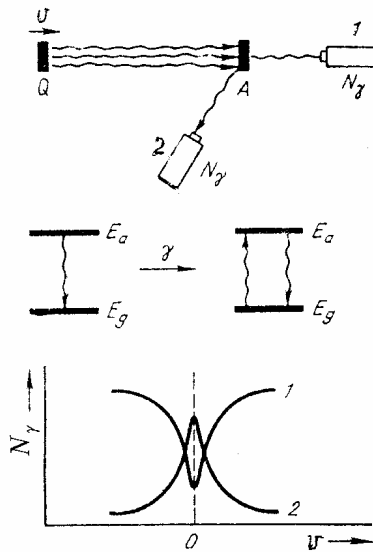


Рис. 42. Схема экспериментального наблюдения эффекта Мессбауэра:

1 – съемка на просвет; 2 – съемка на отражение

Необходим источник γ -лучей Q и поглотитель A (исследуемый образец), который содержит в основном состоянии те же ядра, которые содержатся в источнике в возбужденном состоянии. Источник и поглотитель должны быть твердыми телами. За очень тонким поглотителем располагается счетчик, регистрирующий испускаемые источником γ -кванты. Если источник находится в состоянии покоя ($v = 0$), то испускаемые им без отдачи γ -кванты обладают именно энергией перехода $E_\gamma = E_1$ и могут поэтому перевести изотоп поглотителя из основного состояния в возбужденное (резонансное поглощение). При выполнении условия резонанса поглощение будет высоким, поэтому счетчик зарегистрирует лишь относительно небольшое число γ -квантов (N_γ). Если же источник движется, то энергия излученных γ -квантов изменится вследствие эффекта Доплера на величину $\Delta E = E_\gamma \frac{v}{c}$.

Если скорость v достаточно велика, то энергия γ -кванта изменится настолько резко, что в поглотителе уже не будет происходить резонансное поглощение. В большинстве случаев достаточно уже скорости

порядка нескольких сантиметров в секунду, чтобы полностью подавить резонансное поглощение. Следствием этого является то, что число γ -квантов, регистрируемых счетчиком N_γ , с увеличением скорости v возрастает. В этом и заключается принцип съемки мессбауэровского спектра. Источнику (или поглотителю) сообщается некоторая скорость движения v относительно поглотителя (источника γ -квантов), в результате чего создается доплеровский сдвиг линии испускания относительно линии поглощения. Изменяя величину скорости движения источника (или поглотителя) и измеряя интенсивность излучения в детекторе, можно получить зависимость интенсивности прошедшего через поглотитель излучения от скорости, то есть спектр поглощения.

Эксперимент Мессбауэра можно проводить не только на просвет, то есть при расположении детектора за поглотителем, но и на отражение (детектор 2 на рис. 42). При этом детектор 2 регистрирует излученные после резонансного поглощения в поглотителе γ -кванты (так называемая резонансная флуоресценция). Если условия резонанса не выполняются, то есть $E_\gamma \neq E_1$, то γ -кванты из источника, достигающие поглотителя, не поглощаются в резонанс и скорость счета на детекторе 2 мала. Когда же условие резонанса выполняется ($E_\gamma = E_1$), скорость счета на детекторе 2 возрастает. Вид спектров, снятых при работе на просвет и на отражение, приведен на рис. 42. Методика съемки на отражение имеет преимущество, что позволяет использовать и толстые образцы, просветить которые невозможно.

7.2. Основные параметры мессбауэровского спектра

Простейший спектр поглощения представляет собой одиночную линию. Однако, в общем случае ядерный гамма-резонансный спектр поглощения может быть сложным. Основными параметрами спектра являются:

- число линий (сверхтонкая структура) спектра;
- положение центра каждой линии;
- ширина линии;
- высота линии.

Сверхтонкая структура спектра, то есть появление в спектре нескольких линий, максимумы которых находятся при различных скоростях, является следствием расщепления энергетических уровней ядер источника и поглотителя. Основными причинами расщепления явля-

ются магнитное дипольное расщепление и электрическое квадрупольное расщепление.

Магнитное расщепление мессбауэровского спектра имеет место тогда, когда ядро в основном или возбужденном состоянии обладает магнитным моментом и когда у ядра имеется эффективное магнитное поле. Причиной этого магнитного поля могут быть: электроны атома, которому принадлежит данное ядро; электроны атома, окружающие мессбауэровский атом (то есть электроны кристаллической решетки); внешнее магнитное поле. Атомное ядро может обладать механическим импульсом вращения, максимальная компонента которого относительно преимущественного направления называется ядерным спином I . Если $I > 0$, то с ним связан магнитный момент μ . В магнитном поле H энергетический уровень ядра со спином I и магнитным моментом μ расщепляется на $(2I + 1)$ равноудаленных подуровней с энергией

$$E_m = -m \frac{\mu}{I} H,$$

где m – квантовое число, определяющее проекцию спина ядра на направление магнитного поля [$m = -I, -(I-1), \dots, +(I-1), +I$].

Если расстояние между подуровнями $\Delta E_m > 2\Gamma$, то спектр разделяется на серию линий, в противном случае линия остается нерасщепленной, но уширяется.

Расщепление такого типа в эффективном (внутреннем) магнитном поле, обусловленном поляризацией спинов s -электронов, впервые наблюдалось на ядрах мессбауэровского изотопа ^{57}Fe . При этом было показано, что если расщепление происходит только в поглотителе (когда в источнике ядра изотопа ^{57}Fe находятся в немагнитном или слабо парамагнитном материале, например, в нержавеющей стали), это приводит к возникновению в спектре поглощения шести линий (секстета).

Действительно, в основном состоянии изотопа ^{57}Fe спин $I = \frac{1}{2}$, а в первом возбужденном состоянии $I = \frac{3}{2}$. Схема магнитного расщепления

для основного и первого возбужденного состояний ^{57}Fe представлена на рисунке 43. По правилам отбора разрешены лишь переходы с $\Delta m = 0, \pm 1$, поэтому из сочетания уровней обоих состояний получают шесть возможных значений энергии γ -квантов.

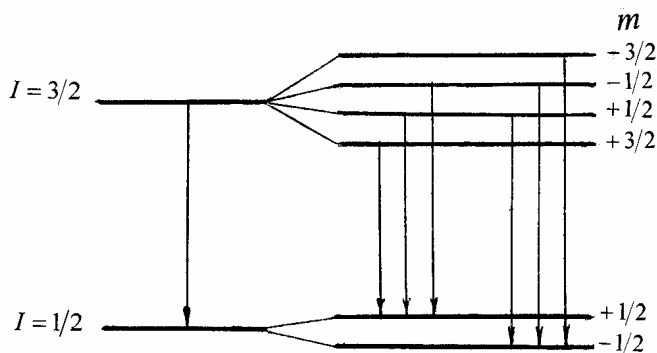


Рисунок 43 – Магнитное расщепление основного состояния изо-
топа ^{57}Fe

Вид мессбауэровского спектра поглощения для изотопа ^{57}Fe при магнитном расщеплении показан на рисунке 44. Для поликристаллических образцов в отсутствии анизотропии вероятности эффекта Мессбауэра относительные интенсивности линий секстета подчиняются соотношению 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3. Появление анизотропии меняет соотношение интенсивностей.

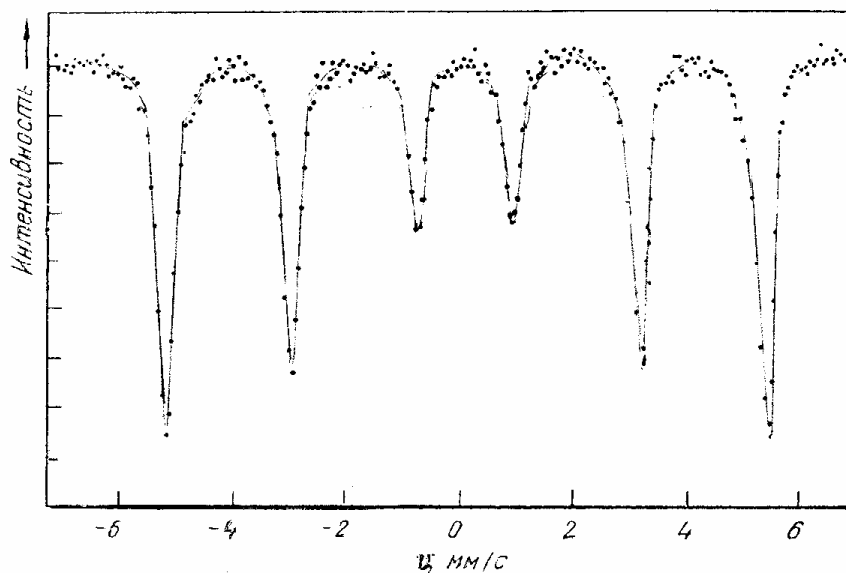


Рисунок 44 – Вид спектра поглощения для изотопа ^{57}Fe при магнитном расщеплении

Изменение расстояния между линиями спектра одного и того же изотопа в различных соединениях характеризует изменение эффективного магнитного поля. Поэтому по расстоянию между линиями можно определить магнитное поле на ядре. Исследование относительных интенсивностей линий можно использовать для обнаружения магнитной анизотропии (преимущественных направлений магнитных силовых линий в образце).

Если распределение зарядов в ядре отклоняется от сферической симметрии, то его можно в первом приближении описать квадрупольным моментом ядра. Показано, что для ядер с ядерным спином $I < 1$ распределение зарядов является сферически симметричным и квадрупольный момент отсутствует. Если в районе ядра существует градиент напряженности создаваемого электронной оболочкой электрического поля, обусловленный отклонением распределения зарядов в ядре от сферической симметрии, то квадрупольный момент ядра взаимодейст-

вует с градиентом электрического поля. Вследствие этого наблюдается квадрупольное расщепление энергетических уровней ядра.

На рисунке 45 показано квадрупольное расщепление энергетического уровня для изотопа ^{57}Fe в отсутствие магнитного расщепления (в немагнитном материале).

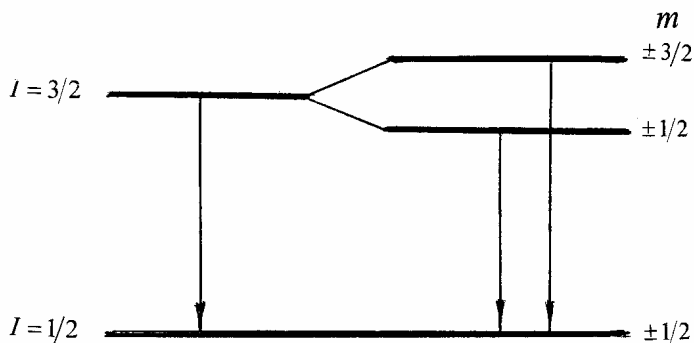
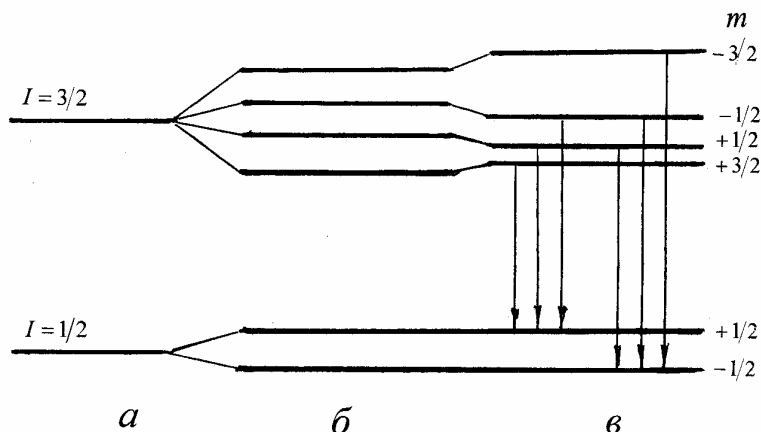


Рисунок 45 – Квадрупольное расщепление энергетического уровня $I = 3/2$ изотопа ^{57}Fe в немагнитном материале

Уровень, соответствующий возбужденному состоянию со спином $I = 3/2$, расщепляется на два подуровня, а в основном состоянии вследствие отсутствия квадрупольного момента энергетического расщепления не происходит и в результате наблюдается спектр из двух линий. Расстояние между линиями пропорционально градиенту электрического поля. Градиент электрического поля встречается в некубических решетках и в тех случаях, когда кубическая симметрия распределения зарядов в решетке существенно нарушена (например, в результате внедрения посторонних атомов). Таким образом квадрупольное расщепление позволяет судить о симметрии собственного электронного распределения в кристалле либо о ее нарушении под влиянием атомов примеси и других дефектов.



а – взаимодействие отсутствует; б – магнитное дипольное взаимодействие; в – то же и электрическое квадрупольное взаимодействие

Рисунок 46 – Совместное влияние магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействия на спектр изотопа ^{57}Fe

Квадрупольное расщепление может присутствовать в отсутствие магнитного (для немагнитных материалов). Наложение электрического квадрупольного и магнитного дипольного взаимодействий меняет относительное расположение шестерки линий в структуре мессбауэровского спектра изотопа ^{57}Fe (рисунок 46)

Как правило, центр тяжести мессбауэровского спектра не совпадает с нулевой точкой шкалы скорости. Расхождение между этими точками может быть как положительным, так и отрицательным. Это смещение центра тяжести спектра от точки $v = 0$ называется изомерным сдвигом мессбауэровского спектра. Изомерный сдвиг находят по спектру ядерного гамма-резонанса как смещение центра тяжести линии поглощения относительно линии стандартного поглотителя (например, металлического железа).

Изомерный сдвиг обусловлен химическим взаимодействием между атомным ядром и электронной оболочкой и связан с различием в локальном химическом окружении излучающего и поглощающего ядра. Так как изомерный сдвиг содержит информацию о химической свя-

зи, его иногда называют химическим сдвигом. Наложение изомерного сдвига на магнитное расщепление сдвигает все линии мессбауэровского спектра влево или вправо по оси скоростей в зависимости от знака сдвига.

Уширение мессбауэровской линии определяется как разность между экспериментально измеренной шириной линии на половине высоты и суммарной шириной линий источника и поглотителя. К уширению приводят три вида причин. К первому следует отнести причины методического характера: конечная толщина поглотителя; аппаратное уширение (непостоянство скорости перемещения источника, недостаточное разрешение). Второй вид причин, приводящих к уширению, связан с наличием неразрешенного электрического или магнитного взаимодействия, когда величина магнитного или квадрупольного расщепления меньше исходной ширины линии мессбауэровского спектра. Третью группу причин, вызывающих уширение линий, образуют релаксационные процессы (электронные флуктуации, релаксация электронного спина, диффузионное движение атомов), если время релаксации меньше или сравнимо с временем жизни возбужденного состояния ядра.

Высота линии характеризует интегральную интенсивность эффекта и позволяет найти вероятность переходов без отдачи f (вероятность эффекта Мессбауэра). Величина f непосредственно связана с колебаниями атомов, зависит от динамики движения излучающих и поглощающих резонансных ядер в кристалле, то есть зависит от температуры источника и поглотителя. По характеру температурной зависимости величины вероятности эффекта можно экспериментально исследовать динамические свойства вещества, получать информацию о силовых константах межатомных взаимодействий в кристаллах и изучать качественный и количественный фазовый состав вещества.

7.3 Методика эксперимента по исследованию эффекта Мессбауэра

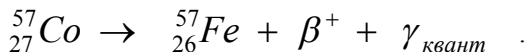
Большинство экспериментов по исследованию эффекта Мессбауэра осуществляется по схеме на поглощение в приборах, называемых ядерными гамма-резонансными спектрометрами. Спектрометр Мессбауэра состоит из следующих основных блоков: источника с системой движения и электроникой, управляющей движением; приспособления для установки образца (поглотителя); детектора с необходимой электроникой; прибора для регистрации и фиксирования измеренных спектров.

Спектрометры, применяемые в гамма-резонансной спектроскопии, по характеру относительного движения источника и поглотителя можно разделить на спектрометры с постоянной скоростью и спектрометры с постоянным ускорением. В спектрометрах с постоянной скоростью построение мессбауэровского спектра поглощения происходит путем последовательной регистрации прошедших через поглотитель γ -квантов при каждом значении скорости относительного движения. В спектрометрах с постоянным ускорением относительная скорость движения источника и поглотителя периодически меняется по линейному или гармоническому закону, что позволяет регистрировать исследуемый спектр в заданном интервале скоростей. Как правило, движение источника осуществляется с помощью электромеханического привода. Катушка привода находится под периодически изменяющимся в зависимости от времени напряжением, которому пропорционально отклонение источника. Изменение напряжения, подаваемого к катушке, обычно выбирают таким, чтобы скорость источника линейно изменялась во времени от $+U_{\max}$ до $-U_{\max}$. В этом случае ускорение источника постоянно.

Для регистрации γ -квантов используют пропорциональные, сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы, амплитуда импульса которых пропорциональна энергии регистрируемого излучения. Выход детектора соединен с одноканальным амплитудным анализатором, который выделяет из всех излучаемых γ -квантов те, энергия которых близка к резонансному переходу (соответствует эффекту Мессбауэра). Поступающие от детектора импульсы регистрируются вместе с мгновенной скоростью источника, чтобы получить интенсивность как функцию скорости источника относительно поглотителя. Спектрометр может работать и с многоканальным анализатором, работающим во временном режиме, когда каналы памяти открываются синхронно с

циклом скорости. При этом получают зависимость интенсивности (числа квантов) не от скорости, а от номера канала анализатора. Поэтому необходимо знать какой скорости (в мм/с) соответствует один канал, то есть провести градуировку.

Источники, используемые в ядерной гамма-резонансной спектроскопии, должны иметь узкую линию испускания γ -квантов без потери на отдачу и большое значение величины вероятности излучения таких квантов. Возбужденные ядерные уровни, которые ведут к появлению используемого для эффекта Мессбауэра γ -излучения, существуют кратковременно (например, для ^{57}Fe время жизни равно $\sim 10^{-7} \text{ с}$). Они должны создаваться в источнике в течение исследования по возможности долгоживущим исходным изотопом за счет предшествующего ядерного превращения. Для мессбауэровского изотопа ^{57}Fe таким исходным изотопом является ^{57}Co с периодом полураспада 270 суток. Ядро $^{57}_{27}\text{Co}$ переходит в устойчивое состояние путем испускания положительной частицы – позитрона, масса и заряд которой по абсолютной величине равны массе и заряду электрона. Испускание позитрона сопутствует превращению протона в нейтрон



После β^+ -распада ядро остается в возбужденном состоянии. Оно переходит в основное состояние путем испускания фотона – γ -кванта определенной энергии. Источник для экспериментов с ^{57}Fe представляет собой матрицу с введенным в нее изотопом ^{57}Co . Для того, чтобы источник излучал узкую отдельную линию, в качестве материала матрицы необходимо брать немагнитное вещество с кубической решеткой. Наиболее часто для этого используют медь, хром, аустенитную сталь, платину, палладий, родий.

Применение мессбауэровской спектроскопии возможно при наличии подходящего ядерного перехода у одного из изотопов исследуемого образца. Требования к образцу и чувствительность метода зависят от свойств исследуемого изотопа. Если образец используется в качестве поглотителя, то он должен содержать достаточное количество способных к резонансу изотопов, например, наиболее часто исследуемого в металловедении изотопа ^{57}Fe . Образцы (поглотители) обычно имеют вид тонких фольг или порошков. Оптимальная толщина об-

разца определяется вероятностью перехода и необходимостью избежать сильного поглощения. В случае металлических фольг оптимальная толщина образцов лежит в области 20 мкм.

7.4 Применение метода гамма-резонансной спектроскопии

Систематическое использование метода мессбауэровской спектроскопии для исследования свойств твердых тел позволило установить, что наиболее полезную информацию для металлургических задач эффект Мессбауэра дает при изучении магнитной структуры металлов и сплавов, электронного распределения, фазовых превращений, включая процессы упорядочения, и динамики решетки. Рассмотрим некоторые из них.

Как известно, основные характеристики мессбауэровских спектров, такие как изомерный сдвиг, квадрупольное и магнитное расщепление, интенсивность и ширина линий определяются параметрами исследуемого вещества, прежде всего напряженностью магнитных полей и градиентами электрических полей, действующих на ядра, электронной плотностью на ядре и типом связи. Эти величины позволяют получить сведения об электронной структуре атомов в чистых веществах, твердых растворах и химических соединениях, о зарядовом состоянии и характере связей резонансного атома. Поскольку мессбауэровские ядра можно вводить в большое число различных матриц с различным химическим окружением, удалось накопить значительный экспериментальный материал о величине и направленности связей, соотношения в них ионной и ковалентной составляющих, образования гибридных связей.

Так как напряженность магнитного поля и градиент электрического поля зависят от типа соседних атомов, то анализ имеющихся в образце параметров внутреннего магнитного поля и электрического градиента дает информацию о реальных конфигурациях соседних атомов. При этом мессбауэровское ядро ощущает только влияние ближайшего окружения, поэтому мессбауэровская спектроскопия по сравнению с другими методами особенно применима для исследования локальных явлений упорядочения и, прежде всего, ближнего порядка. В частности показано, что наличие атомов железа с различными ближайшими соседями приводит к появлению тонкой структуры внешних линий 1 и 6 мессбауэровского спектра на ядрах изотопа ^{57}Fe .

Фазы, различающиеся по своей атомной или магнитной структуре, имеют различия в своих мессбауэровских спектрах. Наблюдение

изменений мессбауэровского спектра в зависимости от внешних параметров (в первую очередь температуры) может оказать помощь при изучении фазовых превращений. Особенно резко на мессбауэровском спектре отражается переход от парамагнитного к упорядоченному магнитному состоянию (ферромагнитному или антиферромагнитному). В случае ^{57}Fe при этом наблюдается переход от отдельной линии или дублета к магнитно расщепленному секстету. Так как часто, особенно у переходных металлов, кристаллографические фазовые переходы связаны с изменением магнитной структуры, то это явление имеет значение не только для исследования магнитных свойств. Начало квадрупольного расщепления можно использовать для доказательства перехода от кубической сингонии к структуре с более низкой симметрией.

Различные соединения мессбауэровских изотопов характеризуются разными значениями изомерного сдвига, квадрупольного и магнитного расщепления. Поэтому возможна их идентификация в сложном гамма-резонансном спектре. На рисунке 47 приведен вид мессбауэровских спектров для системы Fe – Sn, полученных на изотопах ^{57}Fe и ^{119}Sn .

Спектры, соответствующие разным областям диаграммы состояния (разным соединениям), существенно отличаются друг от друга по виду и форме линий поглощения, а также по соответствующим параметрам резонансного спектра. Параметры гамма-резонансных спектров изотопа ^{57}Fe в некоторых металлах и соединениях приводятся в литературе. Пользуясь этими данными анализируют железосодержащие минералы. Практически проводят фазовый анализ руд с помощью эталонных источников, дающих спектры испускания, характерные для какого-либо соединения. Естественно, что максимальную интенсивность в спектре поглощения будут иметь линии именно этого соединения, если оно присутствует в поглотителе. Имея набор таких источников можно достаточно точно определить фазовый состав не только железосодержащих руд, а также сплавов на основе железа. В сталях можно определять наличие остаточного аустенита, карбидов, интерметаллидов.

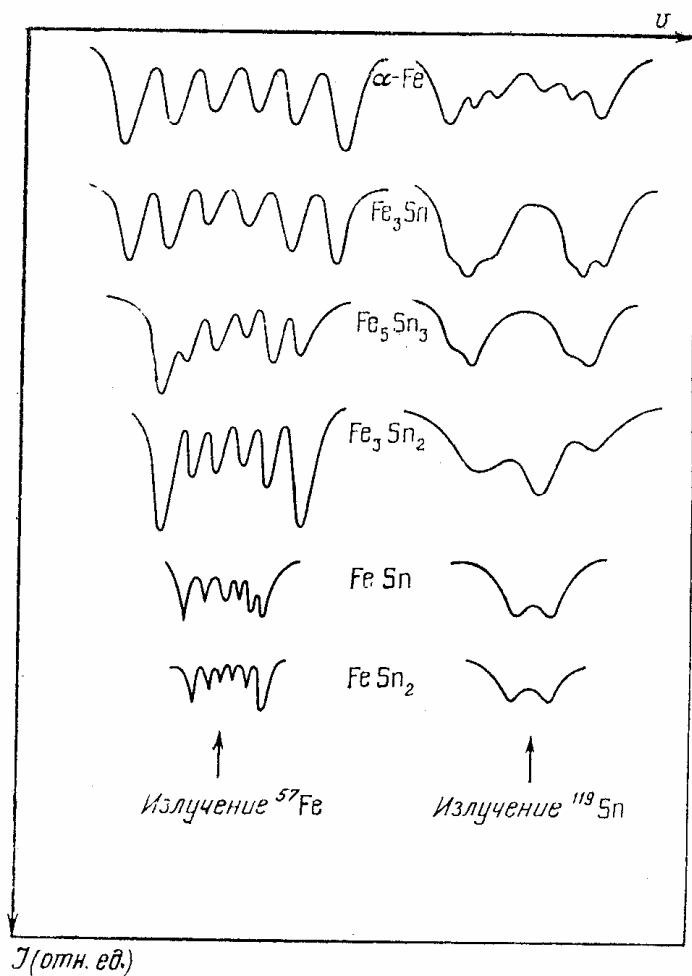


Рисунок 47 – Вид мессбауэровских спектров системы Fe – Sn на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn

Помимо качественного фазового анализа изучение мессбауэровских спектров позволяет проводить и количественную оценку содержания фаз. Интенсивность мессбауэровской линии пропорциональна

вероятности f поглощения γ -кванта образцом без отдачи. Значение f для различных фаз неодинаково, его можно определить по эталонным образцам. Основной областью применения количественного фазового анализа методом мессбауэровской спектроскопии является определение количества остаточного аустенита в стали. Осуществляется это путем сравнения интенсивности аустенитного спектра с интенсивностью мартенситного спектра. Достигаемая при этом точность не уступает точности рентгеновского анализа.

Метод мессбауэровской спектроскопии позволяет изучать диффузионные процессы, а также возможные в процессе диффузии выделения и образование новых фаз. В частности, применение этого метода существенно помогло при изучении поведения углерода в стали. Большой интерес представляют исследование взаимодействия между подвижными атомами внедрения и атомами замещения в решетке сплавов железа. Результаты этих исследований используются для оптимизации таких важных процессов, как азотирование, нитроцементация, борирование, предназначенных для создания твердых износостойких поверхностных слоев деталей.

Наличие тепловых колебаний атомов в твердых телах существенно влияет на вероятность эффекта Мессбауэра, приводя к его ослаблению. Наличие такой зависимости позволяет изучать динамику тепловых колебаний и особенности фононных спектров различных веществ.

Показано, что на характер спектра может влиять и наличие дефектов кристаллической структуры, взаимодействующих с излучающим или поглощающим γ -квант ядром. Таким образом, имеется принципиальная возможность использования мессбауэровской спектроскопии для изучения дефектов кристаллической структуры.

7.5 Контрольные вопросы

- 1) В чем сущность резонансных методов?
- 2) Объясните, в каких случаях ядра атомов испускают γ -лучи.
- 3) Как влияют тепловые колебания и отдача ядер на спектр поглощения (испускания) γ -излучения ядром?
- 4) Почему явление резонансного поглощения не наблюдается для ядер свободных атомов?
- 5) Чем объясняется возможность резонансного поглощения в эффекте Мессбауэра?

6) Поясните схему экспериментального наблюдения эффекта Мессбауэра. В каких координатах строится линия поглощения мессбауэровского спектра?

7) Укажите основные параметры мессбауэровского спектра.

8) В каком случае имеет место магнитное расщепление мессбауэровского спектра?

9) В чем причина квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра?

10) Укажите причины изомерного сдвига, уширения и высоты линий мессбауэровского спектра.

11) Каким требованиям должен удовлетворять источник, используемый в ядерной γ -резонансной спектроскопии?

12) Перечислите основные вопросы, для решения которых используется метод мессбауэровской спектроскопии.

8 МЕТОДЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Одним из новых экспериментальных средств анализа некоторых особенностей в поведении и свойствах материалов являются методы магнитного резонанса. Сам термин резонанс объясняется тем, что при некоторых критических частотах наблюдается резкое увеличение поглощения энергии падающего на исследуемый материал электромагнитного излучения. Наиболее распространенными методами магнитного резонанса являются два:

1) ядерный магнитный резонанс, в котором поглощение энергии осуществляется ядрами;

2) электронный спиновый резонанс, в котором энергию поглощают электроны.

8.1 Ядерный магнитный резонанс

8.1.1 Условия возникновения ядерного магнитного резонанса

Методом ядерного магнитного резонанса могут быть исследованы лишь те элементы периодической системы, ядра которых обладают отличным от нуля магнитным моментом μ . Рассмотрим поведение изолированного ядра в постоянном магнитном поле напряженностью H_0 . Как известно, спиновое квантовое число ядра, обозначаемое I , характеризует внутренний момент количества движения ядра и может принимать любое целое или полуцелое значение. Как следует из кванто-

вой механики, атомные ядра, имеющие спин $I > \frac{1}{2}$, могут иметь магнитный дипольный момент μ . Магнитное квантовое число m такого ядра может принимать любые $(2I + 1)$ значения из последовательности $I, (I - 1), (I - 2), \dots, -(I - 1), -I$.

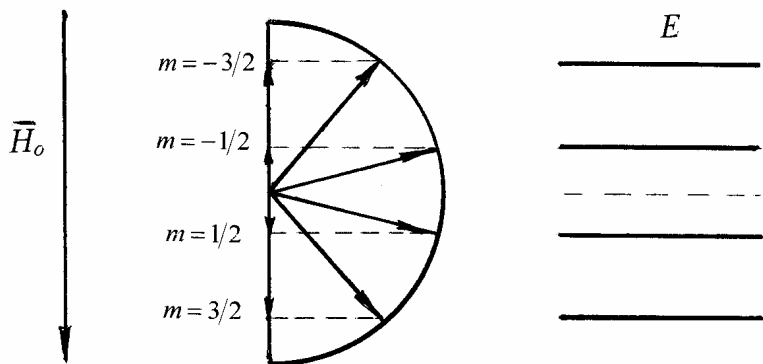


Рисунок 48 – Схема энергетических уровней ядра со спином $I = 3/2$ в магнитном поле H_o

Это означает, что при $I = \frac{3}{2}$ существуют четыре возможные

проекции спина на направление $\overline{H_o}$. Соответствующие им энергетические уровни равноудалены друг от друга. Таким образом, наблюдается пространственное квантование ядерного момента количества движения, который пропорционален магнитному моменту, и расщепление исходного энергетического уровня на $(2I + 1)$ равноудаленных уровней, как показано на рисунке 48.

Согласно правилу отбора разрешены лишь переходы между соседними уровнями, при которых магнитное квантовое число m изменяется на ± 1 , а энергия изменяется на величину $\Delta E = E_{m-1} - E_m$. Показано, что переходы между соседними уровнями могут быть вызваны внешним электромагнитным полем радиочастотного интервала. Это явление называется резонансом. Условие резонанса состоит в том,

что энергия кванта внешнего поля $h\nu$ равна разности энергий между уровнями. Для каждого ядра резонансная частота имеет совершенно определенное характерное значение и, если частота внешнего поля хотя бы немного отличается от этого критического значения, переходы не возбуждаются. Далее будет показано, что образец, помещенный в электромагнитное поле $\overline{H}_1$, направленное перпендикулярно внешнему магнитному полю $\overline{H}_o$, при определенных условиях способен поглощать электромагнитную энергию, что соответствует переходам между соседними уровнями ядерных спинов.

Согласно классической теории электромагнетизма на магнитный момент μ , находящийся в магнитном поле напряженностью H_o , действует вращающий момент $\overline{C}$, величина и направление которого определяются равенством $\overline{C} = [\overline{\mu} \cdot \overline{H}_o]$. Действие вращающего момента вызывает прецессию магнитного диполя μ с угловой частотой $\omega_o = \gamma \cdot H_o$, называемой ларморовской (γ - отношение магнитного момента μ к собственному моменту количества движения ядра $I \cdot h$). Отсюда видно, что ядра с магнитным моментом, равным нулю ($\mu = 0$), не подвергаются прецессии ($\omega_o = 0$).

Если перпендикулярно плоскости, в которой лежат векторы $\overline{\mu}$ и $\overline{H}_o$, приложено вращающееся магнитное поле напряженностью $\overline{H}_1$ (рисунок 49), причем $|\overline{H}_1| < |\overline{H}_o|$, то на диполь $\overline{\mu}$ будет действовать пара сил $[\overline{\mu} \cdot \overline{H}_1]$.

В том случае, когда поле H_1 вращается с угловой частотой, отличающейся от частоты ларморовской прецессии, то пара сил $[\overline{\mu} \cdot \overline{H}_1]$ вызывает лишь небольшие возмущения прецессионного движения около $\overline{H}_o$. Если же поле $\overline{H}_1$ вращается синхронно с прецессией диполя $\overline{\mu}$, то наступает резонанс, при этом угловая частота вращающегося магнитного поля становится равной угловой частоте ларморовской прецессии.

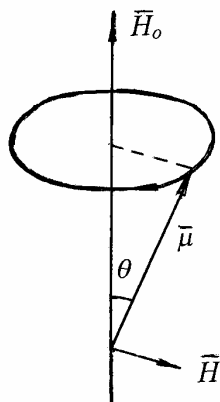


Рисунок 49 – Ларморовская прецессия магнитного момента $\vec{\mu}$ во внешнем постоянном магнитном поле $\vec{H}_0$

Таким образом, с классической точки зрения, ядерный магнитный резонанс представляет собой резонансное поглощение энергии вращающегося поля магнитным диполем, прецессирующим вокруг направления внешнего поля $\vec{H}_0$. Обычно для наблюдения резонанса применяется не вращающееся, а изменяющееся по частоте линейно поляризованное поле $2H_1 \cos \omega t$.

8.1.2 Экспериментальный метод

Для изучения явления ядерного магнитного резонанса используются экспериментальные установки различных типов. При изучении твердых материалов чаще всего используется метод, основанный на измерении величины поглощения энергии. Схема типичной экспериментальной установки имеет вид, представленный на рисунке 50.

Образец исследуемого материала S, атомные ядра которого обладают магнитным моментом, помещается между полюсами постоянного магнита с напряженностью H_0 , либо между полюсами электромагнита, создающего постоянное магнитное поле H_0 . Стремление магнитных моментов ядер ориентироваться по направлению поля приводит к по-

явлению в образце результирующего макроскопического магнитного момента, прецессирующего под влиянием магнитного поля с угловой частотой γH_0 .

Образец S помещен в небольшую катушку, ось которой перпендикулярна $\overline{H_0}$ и находится в слабом переменном высокочастотном поле, создаваемом высокочастотным генератором задающих колебаний. Катушка устанавливается с большой тщательностью с тем, чтобы направление создаваемого ею переменного поля было точно перпендикулярно направлению постоянного поля $\overline{H_0}$. Высокочастотный генератор служит не только для создания переменного поля в катушке, но и передает во вспомогательную цепь сигнал, который характеризует степень поглощения в образце энергии высокочастотного переменного поля.

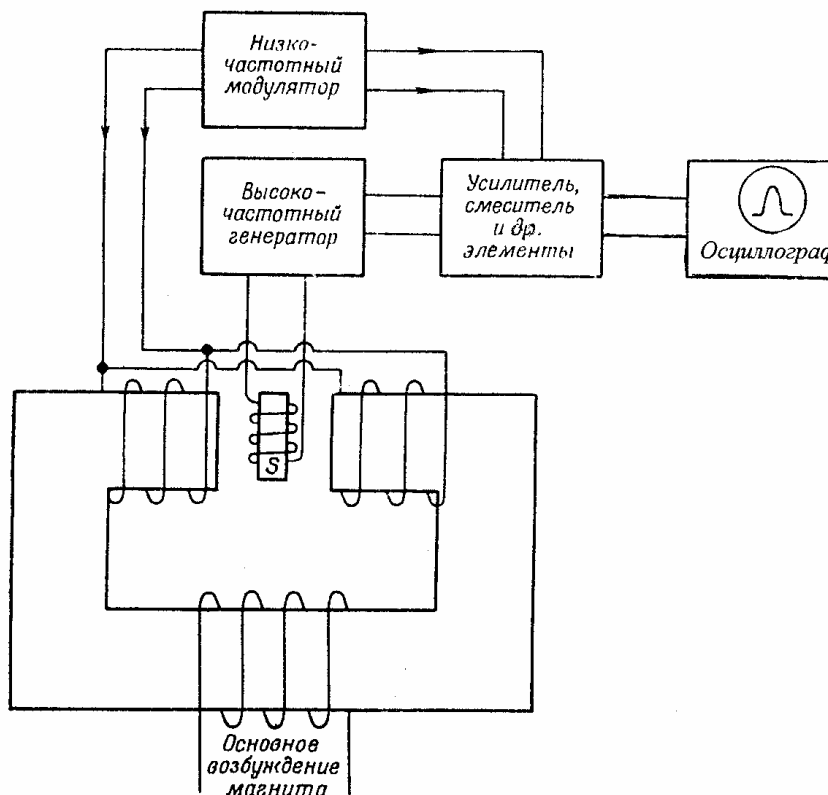


Рисунок 50 – Схема установки для изучения ядерного магнитного резонанса

Когда частота, заданная генератором, близка к частоте прецессии, поле $\overline{H}_1$ отклоняет магнитный момент от направления вектора $\overline{H}_0$. Это приводит к резонансному поглощению энергии высокочастотного поля образцом (системой ядерных спинов). В результате падает высокочастотное напряжение на контуре, включающем в свою схему катушку с образцом. Значение резонансной частоты и величина падения высокочастотного напряжения на колебательном контуре регистриру-

ются. Сигнал с катушки подается на усилитель высокой частоты, затем на детектор, после чего вновь усиливается усилителем низкой частоты и поступает на осциллограф. Для прохождения всей линии поглощения служит вспомогательный низкочастотный генератор, питающий дополнительные обмотки, навитые на сердечник основного электромагнита. Они позволяют немного изменять поле $\overline{H}_o$, увеличивая или уменьшая его на небольшую величину вблизи значения, соответствующего резонансу.

Схема установки для выполнения измерений довольно сложна, но идея эксперимента проста. Величина постоянного магнитного поля H_o и частота переменного поля выбираются такими, чтобы они были близки к значениям, удовлетворяющим условиям резонанса. Затем используется низкочастотный генератор, модулирующий основное поле H_o так, чтобы оно проходило через равновесное значение дважды в течение каждого периода. Соответствующая электронная схема подает на осциллограф сигнал, величина которого пропорциональна поглощаемой энергии и является функцией поля. Схематически этот сигнал имеет вид, представленный на рисунке 51а.

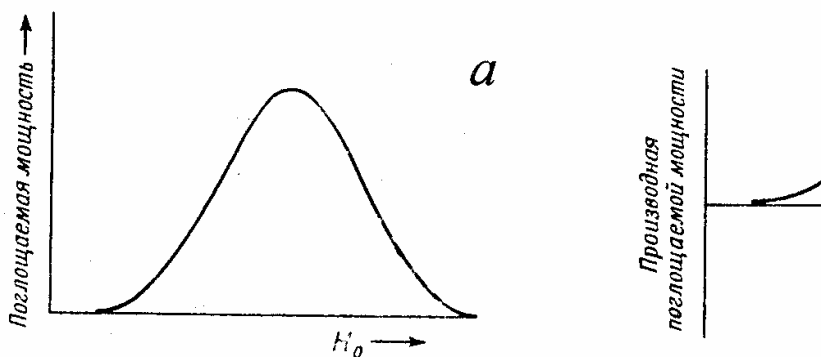


Рисунок 51 – Зависимость поглощаемой мощности (а) и производной

поглощаемой мощности (б) от величины постоянного внешнего поля H_o

Описанная экспериментальная методика позволяет достаточно надежно регистрировать много линий спектра поглощения. Возможен вариант метода, в котором регистрируется не сама кривая поглощения, а ее производная. В этом случае полученная кривая имеет вид, показанный на рисунке 51б. Определить по этой кривой параметры резонанса также не составляет труда.

Особенности проведения эксперимента на конкретном образце зависят, прежде всего, от материала образца. Обычно исследуются образцы объемом около 1 см^3 . Использование образцов значительно большего размера вызывает трудности, связанные с необходимостью обеспечения однородного поля во всем объеме. Для меньших по размерам образцов приходится изготавливать катушки соответственно меньших размеров, вследствие чего не удастся получить достаточно сильного сигнала.

8.1.3 Характеристики линии поглощения и применение метода ядерного магнитного резонанса к изучению металлов и сплавов

Основными характеристиками линии поглощения являются:

- частота, соответствующая ее максимуму;
- высота максимума кривой поглощения;
- форма и ширина линии поглощения.

По величине частоты можно определить магнитный момент диполя, если значение спина I известно. Высота максимума является сложной функцией заселенностей двух уровней и вероятностей перехода между ними. Уширение линий поглощения ядерного магнитного резонанса обусловлено конечной величиной времени жизни ядра в данном состоянии, под действием соседних ядер оно будет переходить из одного состояния в другое. В соответствии с соотношением неопределенностей энергетические уровни не будут идеально тонкими, поэтому сама линия поглощения должна иметь определенную ширину. Кроме того, поле на ядре не равно по величине точно внешнему приложенному полю, так как оно может искажаться локальными возмущениями ядер, что приведет к тому, что критическая частота резонанса будет несколько размыта.

Условия резонанса на данном ядре зависят от его окружения, так как орбитальные электроны атомов и молекул создают на изучаемом

ядре небольшие поля, которые увеличивают (или уменьшают) внешнее поле. Поэтому соответствующее резонансу критическое поле немного изменяется от соединения к соединению. Этот сдвиг называется химическим сдвигом. Благодаря этому эффекту оказалось возможным использовать методы магнитного ядерного резонанса для определения структуры химических соединений.

Сдвиг, значительно превышающий по величине химический, наблюдается в металлах и сплавах. Он называется найтоновским сдвигом (или сдвигом Найта) и сводится к повышению резонансной частоты переменного поля (при фиксированном постоянном поле H_0). Величина сдвига пропорциональна полю H_0 и характеризуется отношением

$\frac{\Delta \nu}{\nu_0}$, которое может составлять от 0,1 до 1 % от резонансной частоты.

Показано, что причиной данного эффекта является парамагнетизм электронов проводимости в металле.

Ширина линий поглощения при ядерном магнитном резонансе для разных материалов различна. Уширение линий связано с влиянием, оказываемым на данное ядро со стороны его соседей, которое включает действие полей соседних диполей и индуцированные ими переходы. Анализ показал, что эти эффекты имеют место тогда, когда ядра остаются в том же окружении достаточно длительное время. Если же ядра испытывают быстрые диффузионные скачки, то влияние случайно распределенных соседних дипольных моментов усредняется и сводится к нулю. В результате это ведет к сужению линий. Такое сужение наблюдается, в частности, при нагреве металлов до температур, при которых скорость диффузии велика. Экспериментальная кривая для алюминия приведена на рисунке 52.

Сужение линий поглощения ядерного магнитного резонанса, обусловленное смещением атомов, может быть использовано для приближенного определения коэффициентов диффузии. Однако следует иметь в виду, что соотношение, связывающее ширину линии со средним временем между атомными скачками, не является достаточно точным. Поэтому коэффициенты диффузии нельзя определять методом ядерного магнитного резонанса также точно, как другими методами. Измерение коэффициентов диффузии твердых тел методами ядерного магнитного резонанса целесообразно лишь в тех случаях, когда применение других способов затруднительно.

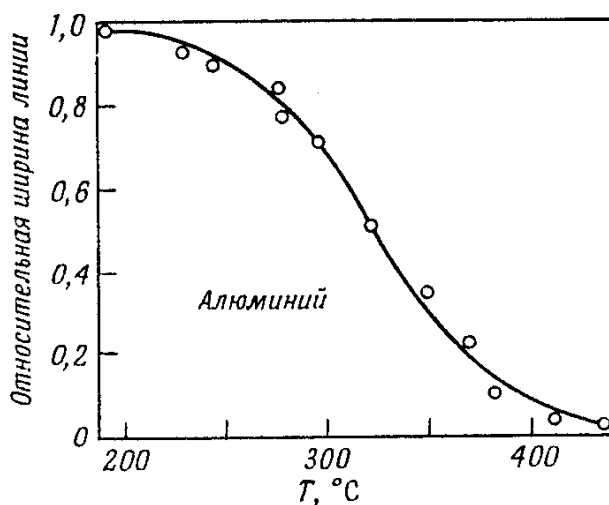


Рисунок 52 – Зависимость ширины линии поглощения для алюминия от температуры

Как уже отмечалось энергетический уровень ядра со спином $I > \frac{1}{2}$ в магнитном поле расщепляется на $(2I + 1)$ равноудаленных уровней. Если расщепление вызвано только магнитным полем, то переходы между соседними уровнями имеют одну и ту же критическую частоту. Однако, у некоторых кристаллов возникает дополнительное расщепление, вызванное взаимодействием ядра с электрическим квадрупольным моментом. Ядерный электрический квадрупольный момент обусловлен особым несферическим расположением заряда ядра. Квадрупольный момент существует только у ядер с $I > \frac{1}{2}$. Ядра могут иметь как положительный, так и отрицательный квадрупольный момент. Градиенты электрических полей, возникающих вне ядра, взаимодействуют с квадрупольным моментом ядра, вызывая расщепление энергетических уровней.

Эффекты квадрупольного взаимодействия для ядер с $I = 3/2$ иллюстрируются схемой, приведенной на рисунке 53. Электрическое поле так изменяет систему энергетических уровней, что вместо одной линии появляются три. Одна из линий поглощения соответствует исходной частоте ν_0 , а две другие (часто называемые сателлитами) смещены на $\Delta\nu$ выше и ниже ν_0 .

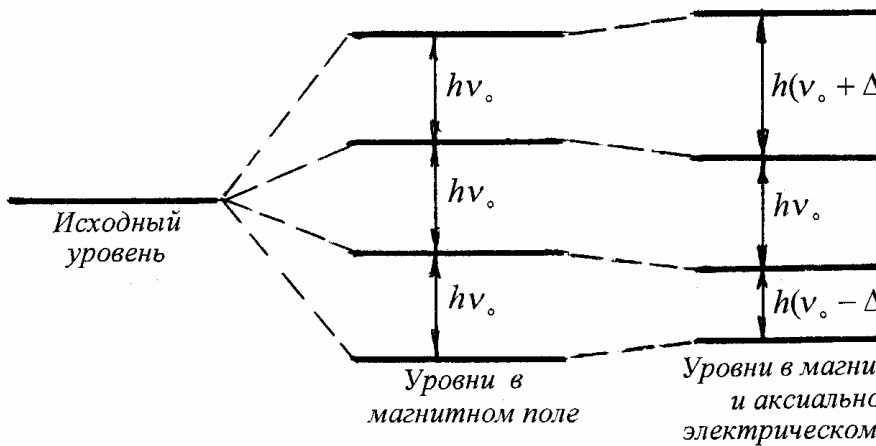


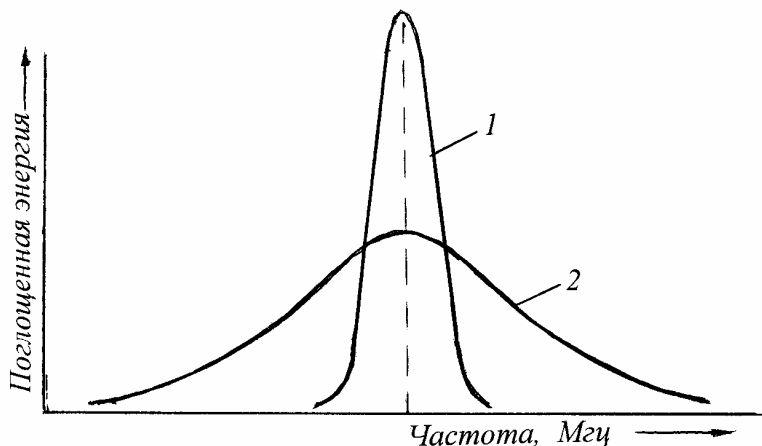
Рисунок 53 – Магнитное и квадрупольное расщепление уровней для ядра со спином $I = 3/2$

Электрические поля в твердых телах создаются неоднородностями в распределении заряда внутри самого твердого тела. Примеси (особенно отличающиеся валентностью) образуют точечные неоднородности, создающие градиенты электрического поля с почти радиальным распределением вокруг примесного атома. Поэтому примеси могут вызывать квадрупольное расщепление ядерных уровней атомов решетки. Поскольку градиенты электрического поля неоднородно распределены по образцу, расщепление изменяется от атома к атому, уменьшаясь с расстоянием от примесного атома. В результате наблю-

даются не четкие сателлиты, а расширение центральной линии при уменьшении ее амплитуды.

Квадрупольное расщепление не может иметь места в чистых совершенных кристаллах кубической симметрии. Однако оно возможно и в кубических кристаллах, если внутри кристалла имеются области, имеющие некубическую симметрию. Такие области возникают вблизи дислокаций. Следовательно, механические деформации, приводящие к образованию дислокаций, должны сказываться на кривой резонансного поглощения. Поле деформаций вокруг дислокации создает градиенты электрического поля, которые в свою очередь приводят к квадрупольному расщеплению. Как и в случае примесей, градиенты электрического поля будут неодинаковы в разных узлах решетки, поэтому не возникает четко выраженных сателлитов, а наблюдается увеличение ширины центральной линии (рисунок 54).

Из рассмотренного следуют основные области применения ядерного магнитного резонанса к решению металлургических задач. К ним относятся структурные исследования, такие, например, как определение положений внедренных атомов в кристаллических решетках металлов и сплавов.



1 — отожженный образец; 2 — деформированный образец

Рисунок 54 — Влияние деформации на вид кривой ядерного магнитного резонанса

Количественный анализ состава позволяет определять количество малых добавок в фазах внедрения и замещения. Такой анализ может быть проведен оперативно и с достаточной точностью путем сравнения интенсивности сигнала ядерного магнитного резонанса от образца и эталона. Сравнение необходимо вести по интенсивности спектра, отнесенной к единице объема изучаемого образца.

Метод ядерного магнитного резонанса может использоваться для исследования фазовых переходов в твердых телах. Если исследуемый

образец содержит ядра со спином $I > \frac{1}{2}$, то наблюдение квадрупольных эффектов на монокристаллах позволяет определить положение главных осей градиента электрического поля внутри кристалла и параметр его асимметрии. Эти данные позволяют обнаружить выделение новой фазы и особенности ее структуры, оценить степень статических искажений кристаллической решетки и распределение электронной плотности вблизи включений. Метод ядерного магнитного резонанса особенно эффективен при изучении начальных стадий фазовых переходов.

8.2 Электронный спиновый резонанс

Электрон также имеет магнитный момент, поэтому можно ожидать, что будет обнаруживаться резонансное поглощение, аналогичное ядерному магнитному резонансу, так как все вещества содержат электроны. Однако резонансные явления, обусловленные поглощением энергии электронами, обнаружены лишь в очень немногих материалах.

Важным условием существования электронного спинового резонанса является наличие надлежащей конфигурации электронной оболочки. Если в свободном атоме или в металле электроны спарены (то есть у каждого есть парный ему с противоположным направлением спина), то никакого резонанса не будет, так как каждая пара обладает нулевым результирующим спином. Таким образом, атомы с заполненными оболочками и спаренные электроны в валентной зоне не дадут никакого эффекта. Имеется большая группа атомов и содержащих их твердых тел, в которых электронный спиновый резонанс может быть обнаружен. Это – парамагнетики. Электронный спиновый резонанс в этих материалах называют поэтому электронным парамагнитным резонансом.

К другой группе веществ с неспаренными спинами относятся ферромагнитные металлы и сплавы. В этих материалах электронный спиновый резонанс называют ферромагнитным резонансом. Соответ-

ствующий резонанс в ферритах называют ферромагнитным резонансом, а в антиферромагнитных веществах имеет место антиферромагнитный резонанс.

Частоты, при которых имеет место резонанс, имеют величину порядка 10^9 гц, поэтому измерения в большинстве случаев можно проводить, помещая образец в волновод или резонансную полость. Типичная схема установки показана на рисунке 55.

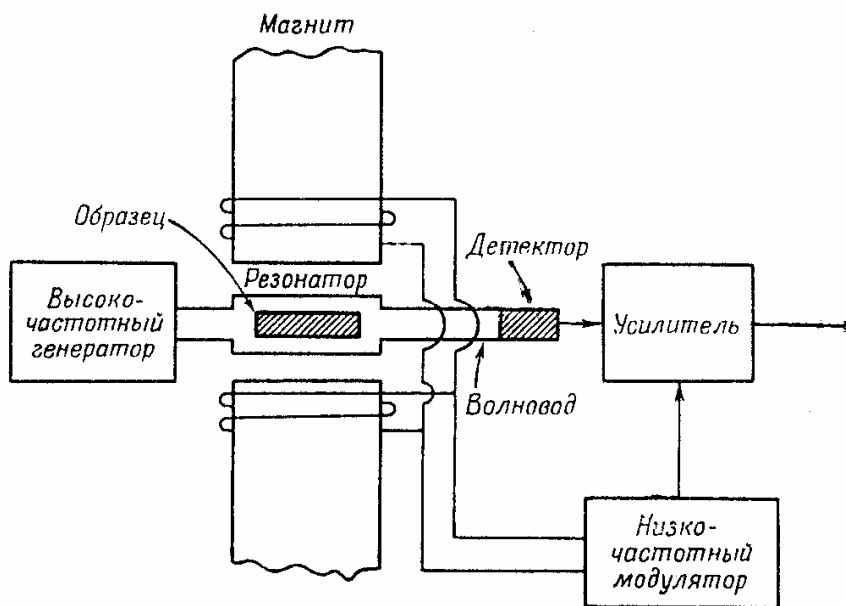


Рисунок 55 – Схема установки для изучения электронного спинового резонанса

Она состоит из стабильного высокочастотного генератора, соединенного с резонатором, в который помещается образец. Детектор измеряет количество дошедшей до него энергии высокочастотного поля. Сигнал с детектора усиливается, проходит в следующую цепь и затем тем или иным способом регистрируется. Внешнее основное магнитное поле H_0 создается электромагнитом. Величина этого поля подбирается так, чтобы она была близка к значениям, соответствующим

резонансным условиям. Модулирующее поле, создаваемое низкочастотным генератором, служит для того, чтобы немного изменять величину H_0 , проводя ее через резонансное значение.

В магнитном поле электроны могут изменять свои спиновые состояния, поглощая при этом энергию переменного электромагнитного поля критической (резонансной) частоты. Это явление электронного спинового резонанса позволило разработать методы измерения ряда свойств твердых тел. Так как эффект электронного спинового резонанса наблюдается только в материалах, имеющих нескомпенсированные электронные спины, поэтому многие задачи не могут быть решены этим методом. Однако именно это ограничение делает резонансные методы важным инструментом для изучения дефектов в некоторых материалах, поскольку, когда большинство атомов решетки (имеющих скомпенсированные спины) не обнаруживают резонансного эффекта, отдельные узлы, дефекты и примеси взаимодействуют с полем.

Метод электронного парамагнитного резонанса получил широкое распространение в исследовании твердых тел. Он позволяет получить весьма ценную информацию о свойствах электронов проводимости в металлах и полупроводниках. Применение метода электронного парамагнитного резонанса дает сведения о состоянии парамагнитных примесей в полупроводниках и диэлектриках, о взаимодействии примесей между собой и с дефектами кристаллической решетки, а также проливает свет на свойства этих дефектов. Ферромагнитный и ферримагнитный резонансы широко используются для изучения соответствующих магнитных материалов при сверхвысоких частотах в сильных магнитных полях.

8.3 Контрольные вопросы

- 1) В чем сущность методов магнитного резонанса?
- 2) При каких условиях наблюдается ядерный магнитный резонанс?
- 3) Как действует внешнее магнитное поле на атомные ядра элементов, обладающих отличным от нуля магнитным моментом?
- 4) Поясните схему и принцип работы экспериментальной установки для изучения явления ядерного магнитного резонанса.
- 5) От каких факторов зависят условия магнитного резонанса на данном атомном ядре?
- 6) Укажите основные характеристики линии поглощения ядерного магнитного резонанса.

7) В чем сущность метода электронного спинового резонанса? В каких веществах он наблюдается?

8) Укажите основные области применения методов ядерного магнитного и электронного спинового резонанса.

9 ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Адсорбция
зоообразной среды

го вещества –

Поглощение какого-либо вещества из га-
или раствора поверхностным слоем друго-
жидкости или твердого тела.

Абсорбция
глотителя.

Поглощение вещества всем объемом по-

Анизотропия
вещества от крис-

Зависимость свойств кристаллического
таллографического направления.

Анализатор
тра по частоте

Прибор для анализа составляющих спек-
(энергии, массе и т.д.).

Антиферромаг-
ного взаимодей- нетики
упорядоченное
них атомов и ре-
нулю.

Вещества, у которых в результате обмен-
ствия устанавливается антипараллельное
расположение магнитных моментов сосед-
зельтирующий магнитный момент равен

Вторичные
го тела в резуль- ионы
сфокусированного

Ионы, вылетающие с поверхности твердо-
тате распыления вещества с помощью
пучка первичных ионов.

Гомогенный

Однородный.

Дифракция
волнами препятст-

Явление, происходящее при огибании

несколько
гом. Дифракция
тронов на кристал-
интерференции
ния длины волны)

вий, обусловленное разделением волны на
групп волн, интерферирующих друг с дру-
 рентгееновских лучей, нейтронов и элек-
 трической решетке является результатом
 вторичных волн когерентно (без измене-
 рассеянных атомами кристалла.

Дислокация ки.	Линейный дефект кристаллической решетки.
Зона плоскостей плоскостей, парал- фическому на-	Совокупность кристаллографических лельных одному и тому же кристаллогра- правлению – оси зоны.
Изотопы мента, имеющие личающиеся по но и то же место	Атомы одного и того же химического эле- различные атомные веса, но почти не от- химическим свойствам и занимающие од- периодической системе элементов.
Индицирование ческой решетки и тине дифракции.	Определение типа и размеров кристалли- индексов отражающих плоскостей по кар-
Индукция (элек- менении возбуж-	Способность магнитного поля при его из- ромагнитная) дать ток в замкнутом проводнике.
Интерференция при их наложе-	Взаимное усиление или ослабление волн нии друг на друга.
Ионная бомбардиров-имплантация гирования полу-	Внедрение ионов в вещество путем ионной ки. Широко используется для ионного ле- проводников.
Каналирование заряженных час- сталл, заключа- няющиеся парал- направлениям и пробег.	Явление, сопровождающее прохождение тиц (протонов, ионов, α -частиц) через кри- ющееся в том, что частицы, распростра- лельно основным кристаллографическим плоскостям, имеют аномально большой
Коррозия вия на его по-	Разрушение металла вследствие воздейст- верхность агрессивно й среды.
Масс-спектрометр трических и маг-	Прибор, разделяющий с помощью элек- нитных полей пучки заряженных частиц

(обычно ионов) с разным отношением массы частицы к ее заряду (m/e).

Масс-Метод исследования вещества по спектру масс атомов и спектрометрия молекул, входящих в его состав. Сущность метода состоит в том, что ионизированные атомы и молекулы вещества разделяются по величине отношения массы частицы к ее заряду и раздельно регистрируются. Из полученного масс-спектра определяются величины тельное содержание компонентов в исследуемом веществе.

Микрозонд Узкий сфокусированный пучок частиц или ионов, направленный на локальный участок поверхности вещества.

Модуляция Изменение по заданному закону во времени параметров, характеризующих какой-либо регулярный физический процесс.

Монохроматизация Выделение из общего спектра волн излучения с определенной длиной волны.

Монохроматор Физический прибор, позволяющий выделить из спектра очень узкий участок в пределах заданной разности длин волн. В качестве монохроматоров для рентгеновских лучей и нейтронов используются монокристаллы с хорошей отражательной способностью, которые устанавливаются строго в отражающее положение для излучения с требуемой длиной волны.

Нейтральные Частицы с зарядом равным нулю.

Оже-электроны Электроны, вылетающие из атома в результате Оже-эффекта.

Оже-эффект Эффект, заключающийся в том, что после ионизации внутренней электронной оболочки атома происходит переход его в невозбужденное состояние

путем заполнения
ном с одной из
дающаяся при этом
который вылета-

вакансии на внутреннем уровне электро-
вышележащих оболочек, а высвобож-
энергия передается другому электрону,
ет из атома.

Пассивация
верхности метал-
зии.

Создание тонкой пленки окислов на по-
лов с целью предохранения их от корро-

Плазма
стоянии, причи-
температура или
примерно рав-
жительно заряжен-
электрически

Вещество в сильно ионизированном со-
ной которого могут служить высокая
электронный удар (в газовом разряде), с
ной концентрацией электронов и поло-
ных ионов. В целом плазма является
нейтральной.

Прецессия
эта ось описывает
Резонанс
частот внешне-
данной системе.

Движение оси вращения, при котором
круговую коническую поверхность.
Явление, имеющее место при совпадении
го воздействия с частотой, свойственной

Резонансное
излучения с поглощение
глощающей систе-
ное.

Поглощение фотонов электромагнитного
частотой, равной частоте перехода по-
мы из возбужденного состояния в основ-

Резонансное
излучения с поглощение
глощающей систе-
ное.

Избирательное поглощение или испуска-
ниями γ -квантов, испускаемых при
переходах точно та- γ -лучей ких же ядер из возбужденного состояния

Релаксация
стояния тела пос-
завших это

Постепенное ослабление какого-либо со-
ле прекращения действия факторов, вы-
состояние.

Сепарация
ставляющие.

Отделение, разделение на составные со-

Сканирование
тронов (световых

Управляемое перемещение пучка элек-
лучей и др.), при котором последова-

тельно просматрива- объекта.	ется заданная поверхность наблюдаемого
Спин движения элемен- нейтрона) или атом- природой	Собственный механический момент тарной частицы (электрона, протона, ного ядра, обусловленный его квантовой
Текстура ликов в поликри-	Преимущественная ориентация кристал- сталлическом веществе.
Термоэлектрон- твердыми и жидки-ная эмиссия	Испускание электронов накаливаемыми ми телами.
Глеющий женном давле- разряд заряженных час- чается относи- большим ка-	Самостоятельный разряд в газе при пони- нии и не очень большой концентрации тиц, сопровождающийся свечением. Отли- тельно малой плотностью тока на катоде и тодным падением потенциала.
Топография (местности).	Изучение строения поверхности материала
Ферромагнетики ентацией маг- рая устанавлива- поля при темпера-	Вещества, обладающие параллельной ори- нитных моментов соседних атомов, кото- ется в отсутствии внешнего магнитного туре ниже критической.
Ферримангнетики рядоченная маг- моменты со- магнитченность	Вещества, в которых устанавливается упо- нитная структура, при которой магнитные седних атомов антипараллельны, но на- подрешеток не скомпенсирована.
Флуктуации среднего значения.	Случайные отклонения величины от ее
Фотоэффект при действии фракрасных, рент- ются его электри- фекте из вещества	Физическое явление, состоящее в том, что видимого света, ультрафиолетовых, ин- геновских и γ -лучей на вещество изменя- ческие свойства. При внешнем фотоэф- вылетают электроны (фотоэлектроны).

Фотоэлектронная эмиссия	Эмиссия электронов из вещества под действием электро-магнитного излучения.
Электронная пушка	Источник пучка электронов, представляющий собой эмиссионную систему, в которой электроны, вышедшие из катода, ускоряются электрическим полем и в виде пучка. Наиболее распространены трехэлектродные линзы, в которых между катодом и анодом располагается фокусирующий электрод (цилиндр Велнелта).
Электронная или жидких тел эмиссия	Процесс выхода электронов из твердых тел под влиянием внешних воздействий (нагрева, освещения и др.).
Электронный зонд	Узкий сфокусированный пучок электронов, направленный на исследуемое вещество.
Эмиссия	Испускание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Избранные методы исследования в металловедении / Под ред. Хунгера Г.И. – М.: Металлургия, 1985.
2. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия – М.: Металлургия, 1982.
3. Вишняков Я.Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов – М.: Металлургия, 1975.
4. Кумахов М.А., Ширмер Г. Атомные столкновения в кристаллах. – М.: Атомиздат, 1980.
5. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977.
6. Металловедение и термическая обработка стали. Справочник / Под ред. Бернштейна М.Л. и Рахштадта А.Г. – М.: Металлургия, 1983.
7. Боровский И.Б., Водоватов Ф.Ф., Жуков А.А., Черепин В.Т. Локальные методы анализа металлов. – М.: Металлургия, 1973.
8. Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов. Том 1 / Под ред. Туманова А.Т. – М.: Машиностроение, 1971.
9. Современная кристаллография. Том 1 / Под ред. Вайнштейна Б.К. – М.: Наука, 1979.
10. Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. – М.: Наука, 1980 .
11. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987.
12. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир, 1989.
13. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: Металлургия, 1998.
14. Еловников С.С. Электронная спектроскопия поверхности и тонких пленок: Учеб. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1992.
15. Распыление под действием бомбардирующих частиц / Под ред. Р. Бериша, К. Виттмака. – М.: Мир, 1998.
16. Васильев Д.М. Дифракционные методы исследования структур. – М.: Металлургия, 1998.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	
1 НЕЙТРОНОГРАФИЯ	
1.1 Основы метода нейтронографии	
1.2 Взаимодействие нейтронов с веществом	
1.3 Области применения нейтронографии	
1.3.1	
1.3.2	
с близкими атомными номерами	
1.3.3	
1.3.4	
1.4 Контрольные вопросы	
2 ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ	
2.1 Аппаратура и методика электронографических исследований	
2.2 Особенности взаимодействия электронов с веществом	
2.3 Анализ электронограмм поликристаллов	
2.4 Анализ электронограмм монокристаллов	
2.5 Применение электронографических исследований	
2.6 Контрольные вопросы	
3 ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ПРОХОЖДЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ЧЕРЕЗ КРИСТАЛЛЫ	
3.1 Каналирование частиц	
3.2 Эффект блокировки	
3.3 Применение ориентационных эффектов	
3.4 Контрольные вопросы	
4 ОЖЭ-ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	
4.1 Основы метода Оже-электронной спектроскопии	
4.2 Экспериментальное измерение спектров Оже-электронов	
4.3 Применение метода Оже-электронной спектроскопии	
4.3.1	
вещества	
4.3.2	
распределения элементов по глубине	
4.3.3	
4.4 Контрольные вопросы	
5 МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ	
5.1 Основы метода масс-спектрометрии вторичных ионов	

	5.2Аппаратура и методика масс-спектрометрии вторичных ионов	
	5.3Применение метода масс-спектрометрии вторичных ионов	
	5.3.1	
	5.3.2	
	5.3.3	
	5.4Контрольные вопросы	
	6 РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	
	6.1Основы метода рентгеноэлектронной спектроскопии	
	6.2Аппаратура и методика проведения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	
	6.3Применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	
	6.4Контрольные вопросы	
	7 МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	
	7.1Ядерный гамма-резонанс. Эффект Мессбауэра	
	7.2Основные параметры Мессбауэровского спектра.....	
эра	7.3Методика эксперимента по исследованию эффекта Мессбау- 75	
	7.4Применение метода гамма-резонансной спектроскопии	
	7.5Контрольные вопросы	
	8 МЕТОДЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	
	8.1Ядерный магнитный резонанс	
	8.1.1	
	8.1.2	
	8.1.3	
вов	ядерного магнитного резонанса к изучению металлов и спла- 84	
	8.2Электронный спиновый резонанс	
	8.3Контрольные вопросы	
	9 ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ.....	
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	

Кулманен Элиса Вейковна

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ
И СПЛАВОВ**

Учебное пособие

<i>Гл. редактор РО</i>	<i>З.А. Губайдулина</i>
<i>Редактор</i>	<i>А.К. Кудайбергенова</i>
<i>Техн. редактор</i>	<i>К.Ж. Кошербаева</i>

Подписано в печать _____ 200_ г.

Тираж 500 экз. Формат 60х84 1/16. Бумага типогр. № 1.
Объем 6.0 п.л. Заказ № _____ Цена договорная.

Издание Казахского национального технического университета
имени К.И. Сатпаева

Издательский центр КазНТУ, Алматы, Ладыгина, 32