

COBIK

Center odličnosti za biosenzoriko,
instrumentacijo in procesno kontrolo



Naložba v vašo prihodnost

OPERACIJO DELNO FINANCIRA EVROPSKA UNIJA
Evropski sklad za regionalni razvoj

Poročilo analize vzorcev z elektronsko mikroskopijo in rentgentsko difrakcijo

Darja Lisjak, Matjaž Valant

Center odličnosti za biosenzoriko, instrumentacijo in procesno kontrolo

oktober, 2011

Uvod

V okviru dejavnosti B.18, Razvoj in karakterizacija nanostrukturnih materialov, sem imela nalogo analizirati z elektronsko mikroskopijo vzorca iz Rusije:

- vzorec št. 3, ki je keramika sestavljena iz 60 % Al_2O_3 in 40 % nanotopne strukture (ohranjajo svojo obliko pri tališču Al_2O_3)¹ ter
- vzorec št. 4, ki je Ti (titan) z 1% nanodelcev.

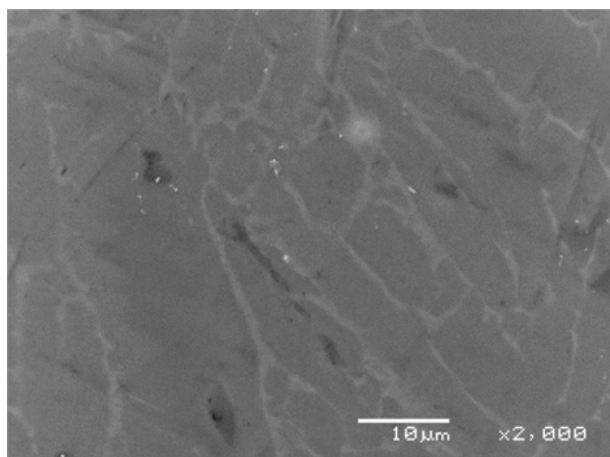
Eksperimentalno delo in rezultati

Analiza na vrstičnem elektronskem mikroskopu

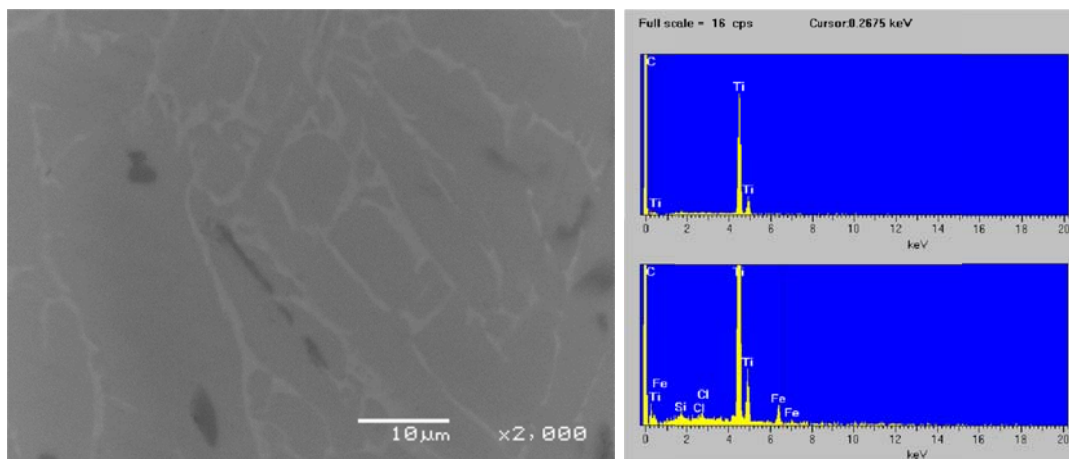
Spolirana vzorca smo za preiskave mikrostrukture in fazne sestave z elektronskim mikroskopom naprašili z ogljikom. Opazovala sem ju z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM, Jeol 5800) ter analizirala njuno fazno sestavo z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (EDXS, LINK-ISIS).

Vzorec št. 4 je bil gost (slika 1) in ni bil popolnoma homogen po sestavi. Slednje je razvidno iz posnetka s povratno sipanimi elektroni na sliki 2. Na osnovi mikroanalize EDXS (glej pripadajoče spektre na sliki 2) lahko sklepam, da je matrica iz Ti, v svetli fazi pa sem določila, poleg Ti, še Si in mestoma Fe in Cl. Ker je lateralna ločljivost mikroanalize EDXS večja od površine svetle faze, kvantitativna analiza ni bila mogoča in je spreminjanje koncentracije posameznih elementov lahko tudi zaradi okolice. Način porazdelitve svetle faze nakazuje možnost njene segregacije na mejah med zrnji, ki so v tem primeru velika več 10 μm .

¹ opis = opis priložene vzorcu

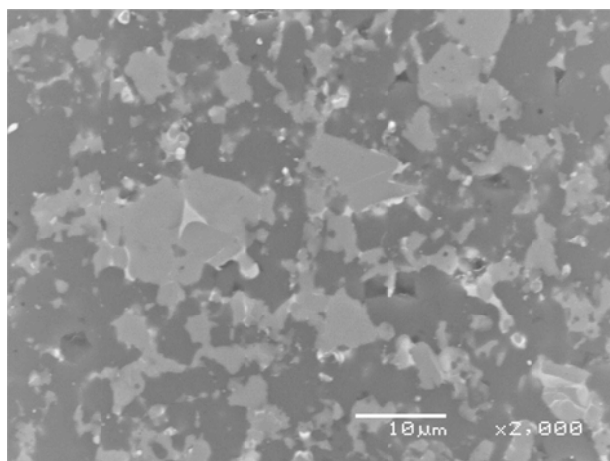


Slika 1: Posnetek površine vzorca št. 4 s sekundarnimi elektroni

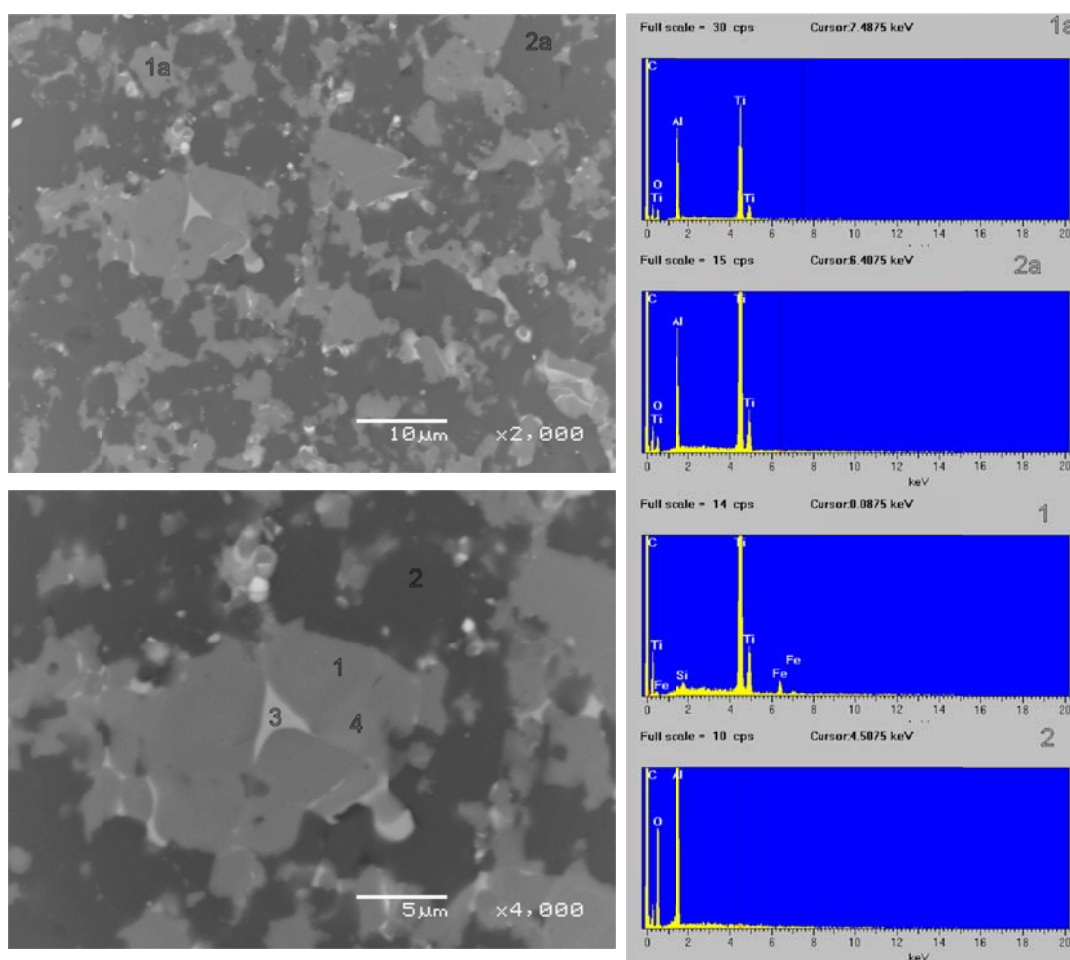


Slika 2: Posnetek površine vzorca št. 4 s povratno sipanimi elektroni in pripadajoči spektri EDXS: za matrico zgoraj in za svetlo fazo spodaj. Temne lise so pore (glej sliko 1).

Vzorec št. 3 je bil precej manj homogen kot vzorec št. 4. Že sama površina je bila groba in, na videz, porozna (slika 3). Kot se je izkazalo (slika 4), pa je bil vzorec gost, le da je mehkejša (temna) faza odbrušena pod površino trdnejše (svetle) faze. Na sliki 4 lahko tudi vidimo, da je ta vzorec zelo nehomogen po sestavi. Temna faza je Al oksid, v katerem pa sem mestoma določila tudi Ti in Si. Omeniti velja, da koncentracije O ni mogoče določiti z EDXS. Tako ne moremo vedeti, ali sta Ti in Si v temni fazi oksida ali kovinska. Atomsko razmerje med tremi elementi se je znatno razlikovalo glede na mesto analize (tabela 1). Tudi svetla faza je izrazito nehomogena (tabela 1), vendar lahko sklepam, da je njena osnova Ti. Bela faza pa je kombinacije Ti, Al in Si. Prisotnosti O v beli fazi ne morem ne potrditi ne ovreči.



Slika 3: Posnetek površine vzorca št. 3 s sekundarnimi elektroni



Slika 4: Posnetek površine vzorca št. 3 s povratno sipanimi elektroni s posnetkom pri večji povečavi (spodaj). Mesta analize so oštevilčena enako kot pripadajoči spektri EDXS in v tabeli 1.

Tabela 1: Rezultati analize EDXS

mesto analize (slika 4)	atomska razmerja določenih elementov	opomba
1	Ti:Fe:Si = 94:5:1.4	Osnova svetle faze je Ti.
1a	Ti:Al = 60:40 + O	
2	Al + O	temna faza: Al oksid
2a	Ti:Al = 73:27 + O	temna faza
3	Al:Ti:Si = 78:20:1 (+ O)	bela faza
4	Ti:Al:Fe:Si = 94:4:1.6:0.7	nehomogenost v svetli fazi

Rentgenska difrakcijska analiza

Measurement Conditions: (*Bookmark 1*)

Sample Identification vzorec 4

Diffraction system=XPRT-PRO

Measurement Date / Time 11/10/2011 10:45:40

Operator Cobik Center Odlicno

Raw Data Origin XRD measurement (*.XRDML)

Scan Axis Gonio

Start Position [$^{\circ}2\theta$.] 5.0084

End Position [$^{\circ}2\theta$.] 79.9784

Step Size [$^{\circ}2\theta$.] 0.0170

Scan Step Time [s] 25.8434

Scan Type Continuous

PSD Mode Scanning

PSD Length [$^{\circ}2\theta$.] 2.12

Offset [$^{\circ}2\theta$.] 0.0000

Divergence Slit Type Fixed

Divergence Slit Size [$^{\circ}$] 0.2177

Specimen Length [mm] 10.00

Measurement Temperature [$^{\circ}\text{C}$] 25.00

Anode Material Cu

K-Alpha1 [\AA] 1.54060

K-Alpha2 [\AA] 1.54443

K-Beta [\AA] 1.39225

K-A2 / K-A1 Ratio 0.50000

Generator Settings 40 mA, 45 kV

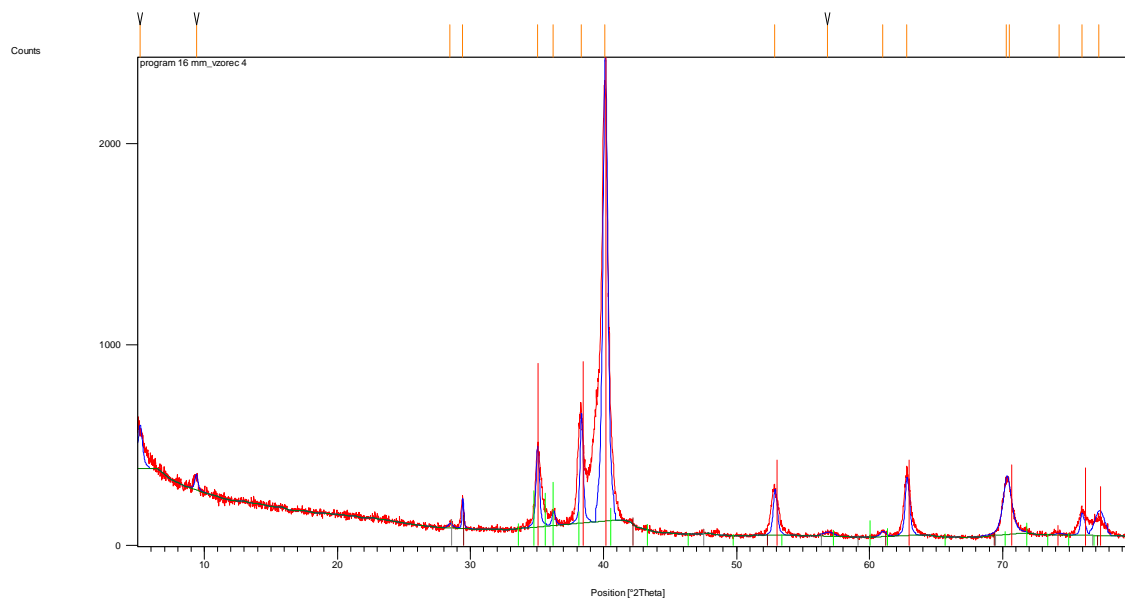
Goniometer Radius [mm] 240.00

Dist. Focus-Diverg. Slit [mm] 100.00

Incident Beam Monochromator No

Spinning Yes

Main Graphics, Analyze View:



Peak List:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5.1735	194.29	0.4015	17.08174	8.95
9.3945	70.65	0.2676	9.41420	3.25
28.4638	21.66	0.4015	3.13584	1.00
29.4167	167.60	0.1171	3.03640	7.72
35.0295	388.45	0.2676	2.56167	17.89
36.2317	71.05	0.2676	2.47938	3.27
38.3292	548.93	0.2342	2.34839	25.29
40.1072	2170.80	0.4015	2.24829	100.00
52.8703	234.36	0.3011	1.73172	10.80
56.8236	18.62	0.9368	1.62028	0.86
60.9638	26.09	0.4015	1.51979	1.20
62.7895	314.08	0.3011	1.47992	14.47
70.2889	287.38	0.6828	1.33816	13.24
70.4895	143.69	0.6828	1.33816	6.62
74.2269	8.91	0.5353	1.27767	0.41
75.9552	134.69	0.2676	1.25284	6.20
77.2234	87.36	0.8160	1.23438	4.02

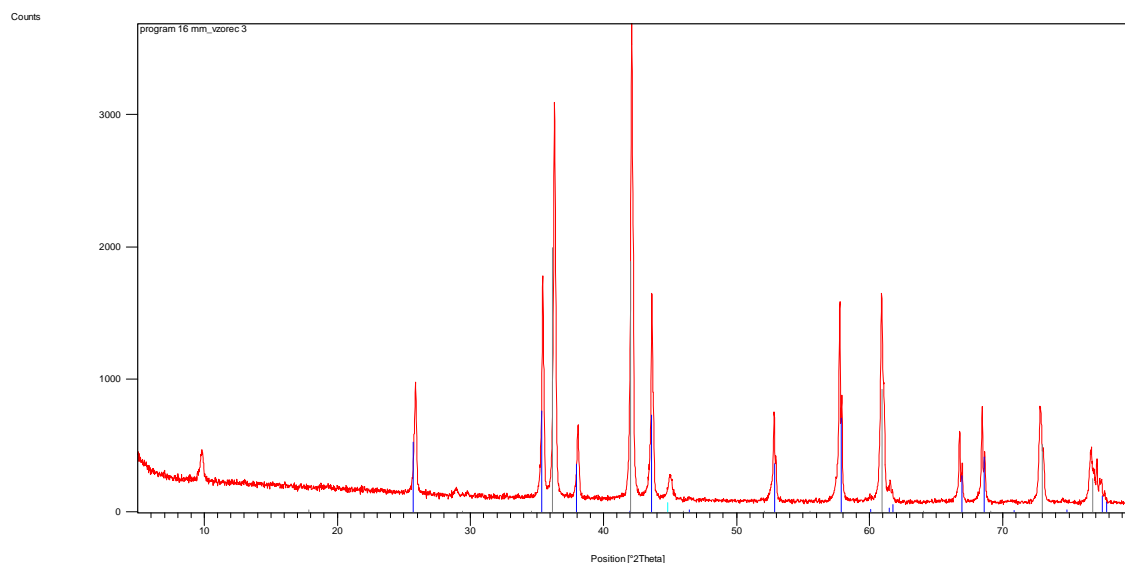
Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-089-3725	45	Titanium	0.000	0.830	Ti
*	00-048-0708	24	Moissanite-8\ITH\RG, syn	0.000	0.089	Si C
*	01-078-2500	20	Silicon	0.000	0.018	Si
*	01-072-2091	14	Carbon	0.000	0.014	C8

Sample Identification**vzorec 3**

Comment	Diffraction system=XPRT-PRO
Measurement Date / Time	11/10/2011 10:29:28
Operator	Cobik Center Odlicno
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5.0084
End Position [°2Th.]	79.9784
Step Size [°2Th.]	0.0170
Scan Step Time [s]	25.8434
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	2.12
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.2177
Specimen Length [mm]	10.00
Measurement Temperature [°C]	25.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 45 kV
Diffraction Type	0000000011089472
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes

Main Graphics, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-075-0785	56	Corundum (Cr-doped), syn	0.204	Al_2O_3
*	01-086-1011	56	Titanium Carbide Nitride Hydride	0.435	$\text{TiC}_{0.38} \text{N}_{0.351} \text{H}_{0.11}$
*	00-003-1050	42	Iron	0.018	Fe

Zaključek

Na osnovi analize XRD, SEM in EDXS ugotavljamo, da je vzorec št. 4 iz Ti. Področja homogenosti Ti faze so velikosti 10 μm . Uklonske linije Ti so razširjene kar nakazuje na nanostrukturiranost Ti faze (velikost zrn okoli 150nm) ali na prisotnost znatnih napetosti ($\sim 0.4\%$). Na mejah med zrnji pa sta segregirana Si in Fe (Cl) v kovinski in karbidni obliki. Uklonski spekter tega vzorca kaže tudi na možnost vsebnosti ogljikovih nanostruktur. Vzorec št. 3 ima zelo nehomogeno sestavo. Osnovni fazi sta Al oksid in Ti v obliki karbido nitrida (z manjšim deležem hidrida), vendar pa je med njima verjetno potekla kemijska reakcija (vsaj mestoma). V vzorcu sta prisotna, v manjšem deležu, tudi Fe in Si, ki pa sta nehomogeno porazdeljena po obeh osnovnih fazah.