

Vorbereitung und Handhabung von Proben unter Inertgasbedingungen

Walter Schnelle, Ulrich Burkhardt, Reiner Ramlau, Rainer Niewa und Günter Sparr

Die Synthese luft- und hydrolyseempfindlicher Stoffe erfordert besondere Sorgfalt. Alle wesentlichen Syntheseschritte zur Darstellung von z. B. empfindlichen Nitrido- oder Seltenerdmetall-Verbindungen werden deshalb am Institut unter Inertgas durchgeführt. Konsequenterweise ist daher auch die Charakterisierung der Reaktionsprodukte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit. Wichtige Methoden zur Charakterisierung sind die Verfahren der chemischen Analytik, der Diffraktometrie, der Metallographie, der Elektronenmikroskopie und der Thermoanalyse und diverse spektroskopische Methoden sowie die Bestimmung physikalischer Eigenschaften wie z. B. der elektrischen Leitfähigkeit oder der magnetischen Suszeptibilität. Ziel ist es, alle diese wichtigen Methoden unter Inertgasbedingungen standardmäßig durchführen zu können. Dies erfordert die Entwicklung geeigneter Verfahren zur Überführung und zum Einbringen der Präparate unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in die entsprechenden Messapparaturen. Dazu ist – wie z. B. in der Metallographie – eine Anpassung aller Präparationschritte notwendig.

Die Metallographie ist ein Teilgebiet der Metallkunde, das sich mit der Untersuchung der Gefüge von Legierungen mittels licht- und elektronenoptischer Abbildung befasst. Dazu gehört im Wesentlichen die Bestimmung der Anzahl und Verteilung der Phasen im Gefüge, aber auch der Korngestalt, der Orientierung der Kristallite zueinander und die Erkennung von Fremdeinschlüssen. Das Verfahren eignet sich zur Untersuchung von Kristallisationsprozessen und zur Bestimmung der Mikrohärtigkeit. Als Probenvorbereitung für die Elektronenstrahl-Mikroanalyse ist es unverzichtbar. Vor allem die mikroskopischen Untersuchungen erfordern eine äußerst sorgfältige Vorbereitung der Probenoberfläche, da selbst chemisch stabile Phasen durch das Polieren eine reaktive Oberfläche erhalten können. Zur metallographischen Untersuchung solcher Proben ist eine komplette Präparationsstrecke unter Argon in einem Handschuhkasten aufgebaut worden. Dazu mussten alle Geräte für die Verwendung im Handschuhkasten angepasst werden. Zweck-

mäßigerweise sind die elektrischen Netzteile und Antriebseinheiten von außen zugänglich. Für die Schliifpräparation sind folgende Arbeitsschritte möglich: Sägen der Probe mit einer Diamant-Drahtsäge, Einbetten in Kunstharz und Abtragen durch Schleifen und Polieren (Abb. 1). Die neu entwickelten Präparationsvorschriften zur Herstellung der Anschliffe der empfindlichen Materialien basieren auf der Verwendung von unterschiedlich viskosen Paraffinölen – anstelle der sonst üblichen Schmiermittel Wasser und Ethanol – und der auf das Material abgestimmten Verwendung unterschiedlicher Abrasivmittel (SiO_2 -, Al_2O_3 - und Diamant-Pulver) sowie Poliertüchern. Die verwendeten Öle werden über Natrium gelagert und getrocknet. Die anfallenden Öl- und Schleifmittel-Rückstände werden mit Hexan entfernt. Zur Dokumentation der Gefüge steht im Handschuhkasten ein Polarisationsmikroskop mit Digitalkamera zur Verfügung.

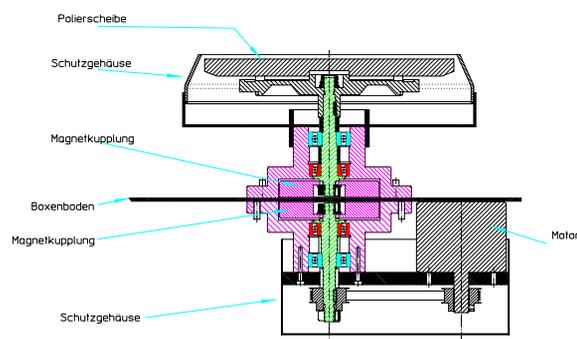


Abb. 1: Konstruktionsschema einer Schleif- und Poliermaschine. Die magnetische Kraftübertragung erlaubt die Trennung der Arbeitsplatte in der Handschuhbox von der Antriebseinheit.

Fig. 1: Construction scheme of a grinding and polishing machine. The magnetic transmission allows the mechanical separation of in-box working-plate and engine unit.

Eine wesentliche Erweiterung erfährt die Metallographie durch die Anwendung der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (EPMA) und der Elektronenmikroskopie. Diese Untersuchungsmethoden ermöglichen Aussagen zur Struktur und Zusammensetzung der Gefügebestandteile und zur Bestimmung von Baufehlern im Kristall.

Preparation and Handling of Samples under Inert Gas Conditions

Walter Schnelle, Ulrich Burkhardt, Reiner Ramlau, Rainer Niewa and Günter Sparr

For the synthesis of air and moisture sensitive materials special care is of utmost significance. All essential steps during the synthesis of sensitive materials, e.g., nitrido or rare-earth metal compounds, must be carried out under inert gas conditions. Consequently, preparation and handling of samples under protective atmosphere during their characterization is of similar importance. Basic methods for the characterization of materials are chemical analysis, diverse spectroscopic methods, diffractometry, metallography, electron microscopy, thermal analysis as well as the measurement of physical properties, e.g., electrical conductivity or magnetic susceptibility.

The development of special experimental setups and equipment, which allow measurements in standard operation mode under protective atmosphere, is a prior objective and implies the construction of suitable techniques for transfer and insertion of the samples into the measuring apparatus as well as the adjustment – see, e.g., metallography – of all preparation steps.

The applied metallographic characterization of alloys is based mainly on investigations of the microstructures by light and electronmicroscopic methods. The number and arrangement of phases of inhomogeneous samples, the grain shape and size distribution as well as detection of inclusions or precipitations are important features of the microstructure. The method gives important indications on crystal growth processes and enables the determination of microhardness of selected phases also in multiphase samples. Frequently, the composition of phases of (inhomogeneous) microstructures are investigated by microprobe analysis. These surface sensitive methods require very careful preparation of microstructures because even inert solids can exhibit sensitive surfaces activated by high-quality finishing. For highly air and water sensitive samples a preparation line is installed in an argon-filled glove box, which means an adaptation of equipment and preparation methods to these especially oxygen and water-free conditions. Technical equipment was reconstructed to keep at least power supplies and engine units easily acces-

sible. The following preparation possibilities are now applicable: diamond wire saw for cutting, embedding by diverse resins as well as grinding and polishing. The elaborate preparation instructions for microstructures of these sensitive materials are based on paraffin oils of diverse viscosity – substituting usually applied lubricants water and ethanol – and combinations of abrasives (SiO_2 , Al_2O_3 and diamond powders) and polishing cloths optimized for the investigated material. The paraffin oils are stored and dried over sodium. Oil and abrasive residues are removed by washing with hexane. Microstructures are documented by digital images using a polarization microscope situated in the interior of an attached glove box (Fig. 2).



Fig. 2: Crystal growth at the phase interface of the air-sensitive elements Ca (bright) and Ce (gray). Light microscopical brightfield image of a microstructure.
Abb. 2: Kristallwachstum an der Phasen-Grenzfläche der luftempfindlichen Elemente Ca (hell) und Ce (grau). Lichtmikroskopisches Hellfeldbild an einem metallographischen Schliff.

Classical metallography can be essentially extended by application of electron-probe micro-analysis (EPMA) and electron microscopy. These investigation methods provide knowledge of morphology and composition of the material components as well as of crystal defects.

Chemical analysis is performed by means of EPMA. The specimens are investigated by wavelength-dispersive or energy-dispersive X-ray spectroscopy (WDXS, EDXS) and their constituting chemical elements are determined both qualitative-

Zur chemischen Analyse wird die EPMA verwendet. Die Proben werden mittels wellenlängen- oder energiedispersiver Röntgenspektroskopie (WDXS oder EDXS) hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung untersucht. Da definierte Oberflächen für die Genauigkeit des Verfahrens entscheidend sind, werden die mit Hilfe der metallographischen Verfahren hergestellten und lichtmikroskopisch untersuchten Anschlüsse verwendet. Ein speziell entworfener Transportbehälter erlaubt die Überführung der präparierten Schliffe unter Inertgas in die Elektronenstrahl-Mikrosonde. Ebenfalls steht ein Transportbehälter für das analytische Raster-Elektronenmikroskop zur Verfügung. Dieser ist geeignet für den Transfer von pulverförmigen Substanzen, die oft zu kleinen Tabletten gepresst sind, und von kleinen Einkristallen. Diese Art empfindlicher Proben wird hauptsächlich mit EDXS qualitativ analysiert.

Die Vorbereitung empfindlicher Substanzen für die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) ist sehr aufwändig, da die Proben für den Elektronenstrahl transparent sein müssen. Solche Proben sind notwendigerweise extrem dünn und korrodieren schnell vollständig. Sind die Verbindungen nicht zu empfindlich, kann das folgende Verfahren angewendet werden: Die Probe wird in einer Achat-Reibschale in einem Handschuhkasten unter Inertgas fein gepulvert und auf einem Kupfernetz verteilt, das mit einem Kohle-Lochfilm beschichtet ist. Bei Benutzung von käuflichen Vakuum- oder Inertgas-Transfer-Haltern können diese direkt in das TEM überführt werden. Die mechanische Stabilität solcher Halter ist oft nicht ausreichend für hochauflösende Elektronenmikroskopie. In diesem Fall kann ein Standard-Probenhalter benutzt werden, der in einem Plastiksack transportiert wird. In Zusammenarbeit mit dem Hersteller des TEM wurde die Schleuse konstruktiv so verändert, dass sie mit Argon gespült werden kann. Der Beutel wird an der Schleuse befestigt und nach dem Öffnen wird der Halter im Schutzgas-Gegenstrom in das Mikroskop eingeführt.

Die thermischen Analyseverfahren gehören zu den Standardmethoden zur Untersuchung von Phasenbeziehungen und -umwandlungen. Insbesondere beim Studium von Zersetzungsreaktionen oder Reaktionen mit einer speziellen Atmosphäre müssen offene Systeme verwendet werden. Sind die zu untersuchenden Verbindungen luft- und hydrolyse-

empfindlich besteht das Problem der Überführung in die Thermoanalyse-Apparatur. Selbst unter Verwendung eines als Knudsenzelle aufgebauten Tiegels kann der Transfer durch Luft zu Oxidation oder Hydrolyse an der Oberfläche der Probe führen, wenn es sich um empfindliche feinpulverige Substanzen handelt. Dieses Problem wurde durch vollständige Integration eines simultanen DTA/TG-Systems in einen Handschuhkasten gelöst (Abb. 3). Da die Schwingungen des Handschuhkastens die thermogravimetrische Messung beeinträchtigen würden, ist der komplette Unterbau des Handschuhkastens als schwingungsgedämpfter Wägetisch ausgeführt worden. Alle Schritte der Probenhandhabung können somit unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden. Nach Einbringen der Probe in den Thermoanalysator wird die Mess- von der Boxenatmosphäre abgetrennt, um Messungen in Gegenwart reaktiver Gase zu ermöglichen.



Abb. 3: Vollständig in einen Argon-Handschuhkasten integriertes Thermoanalyse-System (DTA/TG).

Fig. 3: Thermal analysis system (DTA/TG) fully integrated in an argon-filled glove box.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und der Magnetisierung als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes an gut charakterisierten Verbindungen erlaubt Aussagen über ihre elektronische Struktur und kann auf potenzielle technische Anwendungen hinweisen. Kommerziell erhältliche Apparaturen gestatten nur den Probeneinbau unter Luftzutritt. Um Messungen von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen standardmäßig zu ermöglichen, wurde eine Handschuhbox für physikalische Messungen konzipiert.

ly and quantitatively. Since well-defined surfaces are decisive for the precision, microstructures produced by metallographic methods and already studied by light microscopy are used. A specially designed transport device facilitates the transfer of the microstructures to the electron-beam microanalyzer under inert gas. Another transport device is available for the analytical scanning electron microscope. It is most suitable to transfer powdered substances – sometimes pressed to small pellets – and tiny single crystals. This class of sensitive specimens is mainly qualitatively analyzed by EDXS. Much effort is needed to prepare sensitive substances for transmission electron microscopy (TEM) since samples must be transparent to the electron beam. Such samples are necessarily extremely thin and rapidly corrode thoroughly. For substances which are not too sensitive the following procedure can be applied: inside a glove box the polycrystalline, powdered material is finely crushed in an agate mortar and dispersed over a copper grid which is coated with an inside carbon film. The copper grid is then mounted on a TEM specimen holder. When using vacuum transfer holders or inert gas transfer holders (which are commercially available) the holder can immediately be transferred to the TEM. However, the mechanical stability of such holders is often not sufficient for high-resolution TEM. In these cases a standard specimen holder is used and the holder is put in a plastic bag. In cooperation with the manufacturer of the microscope the design of the airlock has been modified in a way that it can be flushed with argon. The argon-filled bag is fixed to the airlock and the holder is inserted to the microscope in counter current flow of argon.

Thermal analysis techniques are usually used for investigations of phase equilibria and phase transitions. In particular, for decomposition reactions or chemical reactions with specific atmospheres open crucibles are required. If the materials under consideration are strongly air or moisture sensitive the transfer into the thermoanalyzer is problematic and even a Knudsen-cell design of the crucible may readily lead to partially corroded surfaces on transfer through air. This was solved by a simultaneous DTA/TG measurement system completely integrated into a glove box (Fig. 3). Since vibrations of a conventional glove box would disturb the thermogravimetric measurement the entire box-table is designed as a vibration-isolated weighing table.

The sample handling and preparation can be fully carried out under protective atmosphere. After the sample is brought into the thermoanalyzer the gas system is isolated from the atmosphere of the glove box. Thus, even measurements in corrosive atmospheres are possible within this setup.

The determination of the electrical conductivity and of the magnetization as function of temperature and magnetic field on well-characterized compounds allows to conclude on their electronic structure and potential technical applications. Commercially available instrumentation usually allows mounting of the sample in air only. In order to perform standard measurements on air and moisture sensitive material a dedicated argon-filled glove box was built up. Samples can be transferred into the box in shuttle containers through one of the antechambers. For electrical resistance measurements contacts need to be attached to the sample. For this task an electrical spotwelder was installed inside the box. Alternatively, a small furnace in the box can be used, e.g., for curing silver-loaded epoxy contacts.



Fig. 4: Cryostat for simultaneous measurement of the resistance of four samples. The device is mounted in an argon filled glove box and allows to load the samples without any contact to air.

Abb. 4: Kryostat zur simultanen Messung des Widerstands an vier Proben. Das Gerät ist in einen Argon gefüllten Handschuhkasten eingebaut und die Proben können ohne Luftkontakt montiert werden.

Zu messende Proben werden unter Inertgas in Überführungsbehältern in die Handschuhbox eingeschleust. Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit müssen Kontakte angebracht werden. Dazu wurde eine elektrische Punktschweiß-Anlage im Handschuhkasten installiert. Alternativ steht ein kleiner Ofen innerhalb der Box zur Verfügung, z.B. zum Abbinden von Kontakten aus Epoxid-Silberleitkleber.

Für Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur sind zwei Kryostate vorhanden. Diese sind direkt mit dem Handschuhkasten verbunden und ermöglichen so den Einbau der Proben unter Inertgas. Einer der kleinen Durchfluss-Kryostaten erlaubt elektrische Widerstandsmessungen im Temperaturbereich von 3,8 K bis 320 K. Er ist mit vier Steckplätzen für simultane Widerstandsmessungen ausgestattet (Abb. 4). Damit lässt sich ein großer Probendurchsatz bei gleichzeitiger Wahl zwischen zwei Messanordnungen – der Vierleiter- und der van-der-Pauw Konfiguration – realisieren. Der Einbau der Proben ist durch die speziellen IC-Sockel komfortabel.

Der zweite Kryostat erweitert den Temperaturbereich bis auf maximal 700 K. Hier werden zurzeit Messungen des elektrischen Widerstandes an pulverförmigen Proben (die sich nicht sintern lassen) mit einer Saphir-Presszelle durchgeführt (Abb. 5). Die Zelle wird innerhalb des Handschuhkastens beladen und besteht aus einem einkristallinen Saphir-Zylinder mit Stempel. Vier Platindrähte dienen als elektrische Kontakte. Ein Pressling von 6 mm Durchmesser kann in-situ aus dem Pulver hergestellt werden. Die Messung erfolgt nach der van-der-Pauw Methode. Der elektrische Isolationswiderstand ist hervorragend, aber durch die verwendete Elektronik, die auf die Messung niederohmiger Proben optimiert ist, liegt die obere Begrenzung zurzeit bei ca. 10^6 Wcm.

Der Handschuhkasten besitzt neben den Standardschleusen die Möglichkeit, einen Behälter zur Überführung von Proben unter Inertgas zum SQUID-Magnetometer anzuschließen. Ein vergleichbarer Behälter zum Proben transfer in eine PPMS-Apparatur (Physical Property Measurement System) ist in Entwicklung. Ebenfalls ist ein spezieller Handschuhkasten als Lager und eine Datenbank zur Verwaltung der bereits untersuchten Proben vorgesehen.

For temperature-dependent measurements two cryostats can be used. They are directly mounted to the glove box and allow loading the samples under inert gas. One of these small continuous flow cryostats is operated in the temperature range of 3.8 K to 320 K. It accommodates four receptacles for simultaneous resistivity measurements (Fig. 4). This equipment offers a large sample throughput (screening), switching from four probe configuration to van-der-Pauw configuration and convenient sample mounting on specific IC sockets.

The second cryostat has a maximum operation temperature of 700 K. Currently, it is loaded with a sapphire die (Fig. 5) in which measurements of the electrical resistance of powder samples (which can not be sintered) can be performed. The die consists of a single crystalline sapphire cylinder and piston where four platinum pins serve as electrical contacts. Samples can be filled into the die inside the glove box. A pellet of 6 mm diameter is pressed in-situ from the powder. The measurement is performed by the van-der-Pauw method. While the electrical insulation resistance of the setup is excellent the upper limit of approximately 10^6 Wcm is due to the electronic equipment which is optimized for low resistances.

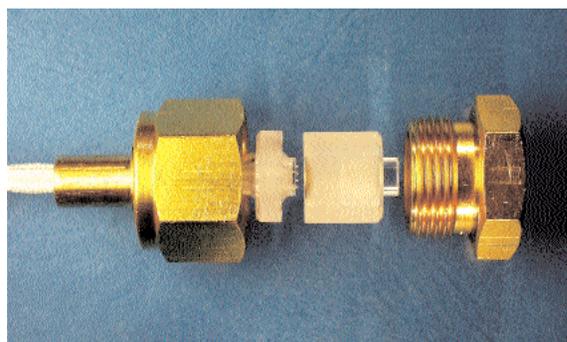


Fig. 5: Exploded view of the single-crystal sapphire cell and (brass) clamping screw for resistivity measurements on air sensitive powder samples.

Abb. 5: Explosionsansicht der Saphir-Presszelle und der Messing-Verschraubung für Widerstandsmessungen an luftempfindlichen Pulverproben.

The glove box has in addition to the standard ante-chambers a port for docking a transfer shuttle for transport of samples to the SQUID magnetometer. A similar shuttle for transferring samples to standard PPMS machines is under development. Another argon-filled glove box is available for sample storage. A database system is planned for the administration of the characterized storage material.