

Лабораторная работа по просвечивающей электронной микроскопии

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) предполагает изучение тонких образцов с помощью пучка электронов, проходящих сквозь них и взаимодействующих с ними. Электроны, прошедшие сквозь образец, фокусируются на устройстве формирования изображения: флуоресцентном экране, фотопластинке или сенсоре ПЗС-камеры.

Благодаря меньшей чем у света длине волны электронов ПЭМ позволяет изучать образцы с разрешением в десятки тысяч раз превосходящим разрешение самого совершенного светоптического микроскопа. С помощью ПЭМ возможно изучение объектов даже на атомарном уровне. ПЭМ является одним из основных методов исследования в целом ряде прикладных областей: физике, биологии, материаловедении и т.д.

На относительно малых увеличениях контраст на ПЭМ возникает из-за поглощения электронов материалом исследуемого образца. На высоких увеличениях сложное взаимодействие волн формирует изображение, требующее более сложной интерпретации.

Современные ПЭМ имеют режимы работы, позволяющие изучать элементный состав образцов, ориентацию кристаллов, фазовый сдвиг электронов и т.п.

ПЭМ всегда состоит из следующих основных частей: вакуумная система, источник электронов, серия электромагнитных линз, устройства формирования изображения, а также устройства для ввода, вывода и перемещения образца под электронным пучком.

Электромагнитные линзы и пластины позволяют оператору манипулировать электронным пучком так, как требуется для того или иного режима работы, на устройстве формирования изображения получают результирующие выходные данные.

Современные ПЭМ позволяют работать в следующих основных режимах:

Светлое поле (контраст формируется за счет поглощения электронов образцом)

Темное поле (контраст в зависимости от атомного номера)

Дифракционный контраст (контраст вызванный рассеянием Брэгга, возникающим при попадании пучка в кристаллическую структуру)

Спектроскопия энергетических потерь электронов (измерение потери электроном начальной энергии после прохождения через образец), а также энергетическая фильтрация

Элементное картирование с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра

Изображение во вторичных электронах

Изображение в обратно-рассеянных электронах

Электронно-лучевая томография (объемное изображение образца)

1. Вводная часть

Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) применяется для характеристики структуры материала, как в объеме образца, так и в его приповерхностной области. ПЭМ – один из наиболее высокоинформативных методов исследования, используемых в материаловедении, физике твердого тела, биологии и других науках.

Электронный пучок, расходящийся от источника, преобразуется конденсорными линзами, и затем попадает на исследуемый образец, который помещается вблизи полюсного наконечника объективной линзы. Изменяя ток в катушке промежуточной линзы, можно менять ее фокусное расстояние, так что на флуоресцентном экране микроскопа будет фокусироваться либо плоскость самого изучаемого объекта, либо задняя фокальная плоскость объективной линзы. В первом случае мы будем наблюдать увеличенное

изображение структуры образца. Во втором на экране микроскопа будет видна дифракционная картина (дифрактограмма, электронограмма), соответствующая освещаемому электронами участку образца.

Из числа электронных пучков, исходящих от образца – прошедшего и нескольких дифрагированных – не все достигают экрана и участвуют в формировании изображения. Выбор пучка, создающего изображение, осуществляется при помощи апертурной диафрагмы, расположенной в задней фокальной плоскости объективной линзы. Если изображение формируется только прямым (т.е. прошедшим) пучком, такое изображение называется светлопольным. В случае, когда апертурная диафрагма пропускает один из дифрагированных пучков, изображение называется темнопольным. Интенсивности пучков, выходящих из образца, определяются процессами рассеяния и поглощения, и зависят от структуры и состава образца, его толщины, ориентации, длины волны излучения.

Возможность одновременно с изображением микроструктуры образца наблюдать картину дифракции электронов (или, другими словами, наблюдать сечения обратной решетки образца) позволяет получать ценную информацию о симметрии кристаллической решетки и дефектах структуры исследуемого материала. Сопоставление микрофотографии с картинами электронной дифракции дает возможность соотносить элементы микроструктуры с той или иной кристаллической или аморфной фазой, идентифицированной на электронограмме.

Метод ПЭМ с позволяет решать следующие задачи:

- характеристика структуры образца в объеме и на поверхности;
- определение качественного фазового состава образца;
- определение ориентационных соотношений между элементами структуры образца.

Характеристики электронного пучка

Электронный пучок в ПЭМ должен иметь определенные характеристики, которые задаются как электронным источником, так и конструкцией пушки. Основными характеристиками электронного источника являются такие как интенсивность, яркость, когерентность, стабильность.

Интенсивность и яркость

Не следует путать яркость и интенсивность.

Интенсивность источника – это число испускаемых электронов за единицу времени, отнесенное к единице площади излучающей поверхности, т.е. плотность эмитируемого тока.

Яркость – это плотность тока в единице телесного угла. Величина яркости весьма важна для микроанализа в ПЭМ и СЭМ, где используются очень тонкие пучки, но не столь важна для стандартной ПЭМ.

Очевидно, что, чем выше яркость, тем больше плотность тока на образце, тем больше информации можно получить, но тем больше радиационных нарушений в радиационно-чувствительных образцах.

Когерентность и энергетический разброс

Всем известно, что белый свет некогерентен, поскольку является смесью волн с разными длинами. Чтобы получить когерентный пучок электронов, необходимо создать пучок, в котором электроны имеют одинаковую длину волны, т.е. монохроматичный пучок. В реальном пучке имеется разброс по энергиям электронов ΔE , и электрон можно представить как волновой пакет с длиной когерентности (шириной пакета).

$$\lambda_c = v h / \Delta E, \quad (2.2)$$

где v – скорость электронов, h – постоянная Планка. Для увеличения длины когерентности необходимо использовать стабилизированные блоки питания электронного источника и высокого напряжения.

Пространственная когерентность и размер источника

Пространственная когерентность обусловлена размерами источника. Идеальная пространственная когерентность подразумевает испускание из одной точки источника. Т. о., размер источника определяет пространственную когерентность, чем меньше размер, тем выше когерентность. Пространственная когерентность может быть оценена подсчетом числа интерференционных полос в электронной дифракционной картине от края отверстия, аналогично оптической дифракции на бипризме Френеля. Критический размер источника d_c , когда сохраняется когерентность, может быть оценена из соотношения $d_c = \lambda/(2\alpha)$, (2.3),

где λ – электронная длина волны, α – угол расходимости пучка из ионного источника.

Воспользовавшись этим соотношением, для разумных величин α можно получить, что когерентность сохраняется при размерах источника всего в несколько нанометров.

Когерентность можно повысить путем

5

- Уменьшения d_c , например, используя автоэмиссионный электронный источник
- Использованием малой апертуры, уменьшающей угол α
- Если размер источника большой (например, W-катод, см. ниже), то можно уменьшить энергию, увеличивая тем самым, λ .

Стабильность

Стабильность пучка определяется стабильностью высокого напряжения и стабильностью электронного источника. Термоэлектронные источники обычно стабильны за исключением начального и конечного периодов работы. Обычно вариация интенсивности не превышает 1% в час. Стабильность автоэлектронного источника обычно не велика, и его 5%-ная стабильность обеспечивается за счет электрической обратной связи. Стабильность улучшается с улучшением вакуума.

Источники электронов (электронные пушки)

Используются 2 основных типа электронных пушек: термоэлектронные (ТЭП) (thermoelectronic or thermoionic source) и автоэмиссионные (АЭП или FEG – field emission gun). Отметим сразу, что эти два источника *не взаимозаменяемы!* АЭП дает более монохроматический пучок, но ПЭМ с АЭП стоит в ~ 2 раза дороже, чем с ТЭП.

Источник с термоэлектронной эмиссией

Мы можем нагреть вещество до такой температуры, что электроны могут преодолевать потенциальный барьер, Φ , разделяющий поверхность и вакуум. Этот барьер называется «работой выхода» (“work function”) и измеряется обычно в вольтах. Согласно закону Ричардсона,

$$J = AT_2 \exp(-\Phi/kT), \quad (2.4),$$

где A – «константа» Ричардсона в единицах A/m^2K^2 , зависящая от материала, ток J возникает когда источник нагрет до температуры T при которой kT сопоставимо с потенциальным барьером Φ . Однако, если kT достигает несколько эВ, то большинством материалов либо плавится, либо испаряется. Поэтому, в ТЭП используют либо материалы с высокой температурой плавления, либо с очень малой работой выхода. На практике используют либо вольфрамовую нить ($T_m=3660K$), либо гексаборид лантана (LaB_6), имеющий низкую работу выхода.

Источник на кристалле LaB_6 имеет четкую огранку, характерную для кубической решетки с ориентацией $\langle 001 \rangle$. Цилиндр Венельта и, через регулируемое сопротивление, катод находятся под высоковольтным потенциалом (порядка E_0), относительно анода, который

В современных СЭМ электронная пушка обычно тщательно съюстирована на максимальное значение β , поэтому пользователь может не иметь доступа для оптимизации цилиндра Венельта. В ПЭМ с широким пучком, обычно нет необходимости оптимизировать β , поэтому можно просто увеличивать плотность пучка, чтобы изображение было ярче, уменьшая смещение на цилиндре Венельта (emission control). Но при этом условия насыщения могут измениться, так что после этого нужно проверить ток нагрева нити (LaB₆).

- 4

Одной из наиболее важных характеристик объектива является разрешающая способность линзы, т.е. свойство линзы разрешать близко расположенные детали образца. Иными словами, разрешающая способность объективной линзы - это наименьшее расстояние между двумя точками объекта, при котором эти точки на изображении разрешаются как две отдельные точки. Предельная разрешающая способность линзы определяется дифракционными свойствами линзы и может быть записана в виде

$$\varepsilon = \frac{0.61\lambda}{A}, \quad (4.3)$$

где λ - длина волны света, используемого для освещения объекта, а A - числовая апертура объективной линзы.

Другой характеристикой линзы является глубина резкости. Она характеризует величину смещения образца вдоль оптической оси, которое может быть произведено без заметного ухудшения фокусировки изображения.

Наряду с дифракционными ограничениями разрешающую способность линз ухудшают различного рода дефекты, называемые в оптике аберрациями. Наиболее распространенными считаются пять типов аберраций: *сферическая* и *хроматическая* аберрации, *астигматизм*, *кома*, и *дисторсия*. На рис.4.2 схематически показано, как образуются эти типы ошибок в передаче изображений линзами.

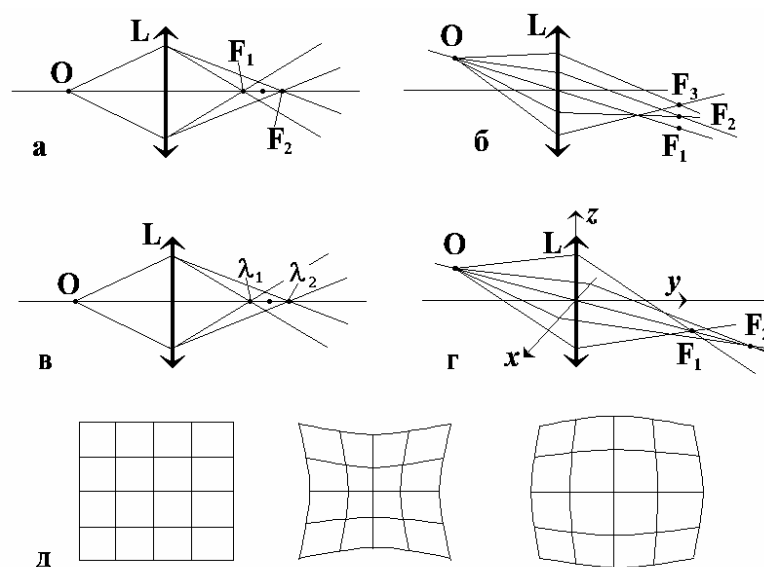


Рис.2. Аберрации линз. а)-сферическая аберрация, б)-кома, в)-хроматическая аберрация, г)-астигматизм, д)-дисторсия.

Сферическая аберрация обусловлена тем, что лучи, проходящие через участки линзы, расположенные на различных расстояниях от оптической оси, фокусируются на различных расстояниях от центра линзы, т.е. имеют слегка отличные фокусные расстояния. Поэтому фокус линзы будет размыт вдоль оптической оси. Это главный дефект объективных линз, в особенности в электронной микроскопии. Если рассматривать изображения точек образца, располагающихся на некотором расстоянии от оптической оси линзы, то изображения их будут размытыми даже в случае полной компенсации сферической аберрации. Такие искажения получили название *кома*.

Хроматическая аберрация возникает в случае освещения объекта монохроматическим светом. Световые лучи более короткой длины волны преломляются

меньше, чем лучи более длинноволновые, отсюда возникает цветовое размытие фокуса вдоль оптической оси.

Более сложным видом искажений является *астигматизм*. Он обусловлен нарушением осевой симметрии линзы и приводит к отличию фокусных расстояний для лучей, проходящих в плоскости рисунка, и лучей, располагающихся в перпендикулярной плоскости. Искажения этого типа особенно существенны для электронной микроскопии, т.к. изготовить магнитную линзу (диаметры полюсных сердечников такой линзы могут составлять 10 см. и более) с высокой степенью осевой симметрии достаточно сложно.

И, наконец, аберрация, называемая *дисторсией*, возникает, когда отдельные точки объекта, располагающиеся на разных расстояниях от оптической оси, имеют разное увеличение. В случае, когда увеличение уменьшается с увеличением расстояния от оптической оси, дисторсия называется бочковидной, в противоположном случае - подушковидной.

В оптической микроскопии перечисленные виды аберраций в значительной степени удается скорректировать высоким качеством изготовления оптики и применением специальных сложных объективов (ахроматические, апохроматические). Однако, полностью исправить все аберрации линз практически невозможно.

. МИКРОСКОП, КАК ДИФРАКЦИОННЫЙ ПРИБОР. ПОДХОД АББЕ

Если падающий пучок описывается плоской волной, которая дифрагирует на объекте, то объект можно представить с помощью двумерной функции прохождения $q(x,y)$. Согласно представлениям волновой оптики (принцип Гюйгенса-Френеля) выходная поверхность объекта действует, как совокупность точечных источников сферических волн, интерференция которых приводит к возникновению в задней фокальной плоскости линзы дифракционной картины. Каждую точку полученной дифракционной картины можно в свою очередь рассматривать, как источник Гюйгенса, генерирующий сферические волны, которые с учетом влияния аберрационных сдвигов фаз интерферируют в плоскости изображения. Поэтому процесс формирования изображения объективной линзой можно представить, как двойное фурье-преобразование в пространстве от объекта до задней фокальной плоскости, где возникает дифракционная картина, и от этой плоскости до плоскости изображения объекта, где формируется увеличенное изображение. Эта идея (см. рис. 4.8) впервые была высказана Аббе в 1873 году.

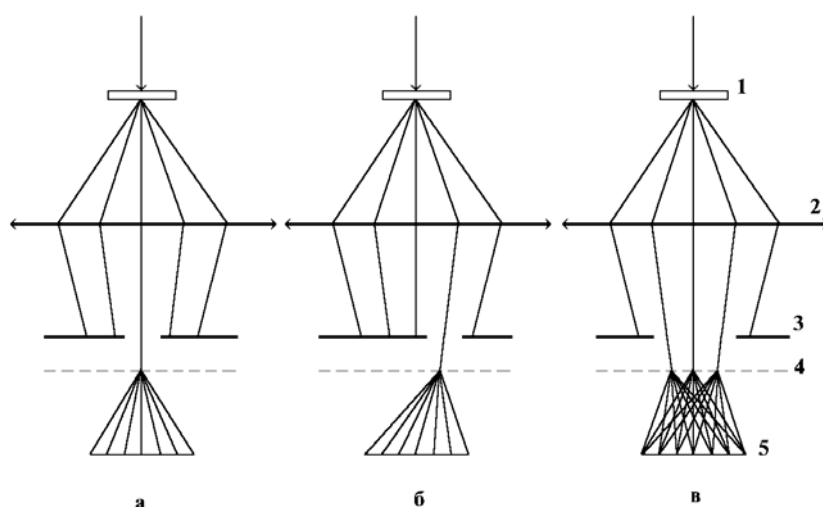
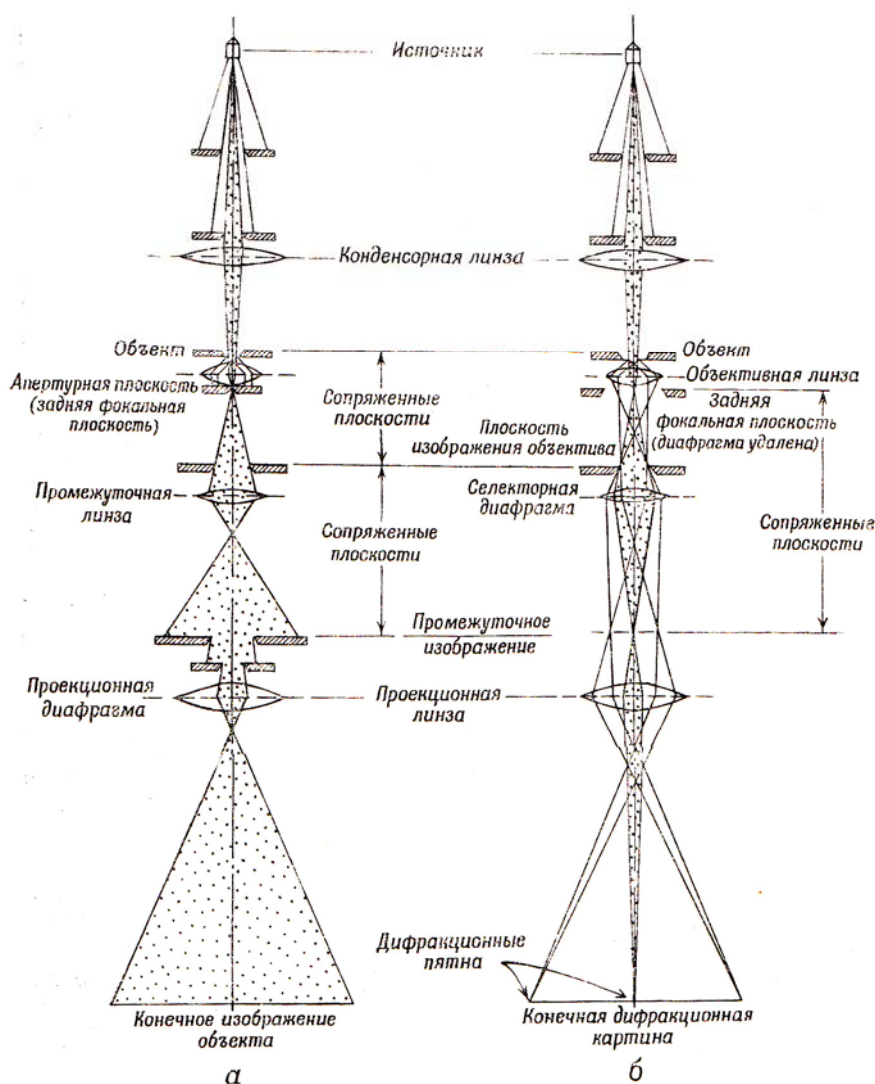


Рис.3. Участие различных дифракционных пучков в формировании дифракционного изображения в электронном микроскопе. Изображение формируется только за счет нулевого пучка -а) (светлопольное изображение); б) изображение формируется только за счет одного из боковых дифракционных максимумов (темнопольное изображение); в)

изображение формируется в результате интерференции нескольких дифракционных пучков (высокое разрешение). 1-образец; 2-объективная линза; 3-апертурная диафрагма; 4- дифракционное изображение объекта в фокальной плоскости линзы; 5 - восстановленное изображение объекта в "плоскости объекта".



Ход лучей в электронном микроскопе с трехступенчатым увеличением

а-режим получения изображения; б-режим микродифракции. При переходе от режима - а) к режиму - б) увеличивается фокусное расстояние промежуточной линзы так, чтобы получить изображение задней фокальной плоскости объективной линзы.

Чем больше дифракционных максимумов будет проходить через апертурную диафрагму, т.е. чем большее число членов ряда Фурье примет участие в формировании изображения, тем выше будет разрешение оптической системы. На рис.4.9 показано, как апертурная диафрагма выделяет из дифракционной картины в фокальной плоскости электронного микроскопа один центральный, или один боковой, или несколько дифракционных пучков для последующего формирования изображения.

Образцы

Образец должен быть твердофазным, проводящим. При необходимости на образец наносится аморфная углеродная пленка. Стандартный держатель для методики ПЭМ

предоставляет возможность изучения объемных образцов, максимальный внешний размер которых составляет 3 мм. Толщина исследуемых образцов не должна превышать 0,2 мкм. Место в образце, представляющее интерес для изучения, должно быть прозрачно для пучка проходящих электронов, т.е. его толщина не более 50–70 нм. Объем и условия исследования образца устанавливаются для каждого конкретного образца и оформляются в виде технического задания на исследование, утверждаемого руководителем темы.

Косвенные методы исследования применяются при изучении в ПЭМ поверхности массивных объектов. Обычно прибегают к методу отпечатков — реплик, которые готовятся в виде тонких пленок из материала, отличного от материала объекта, и точно передающего рельеф его поверхности. Сущность метода состоит в том, что на поверхность исследуемого образца наносится тонкий слой вещества, который затем отделяется тем или иным способом и изучается на просвет в просвечивающем электронном микроскопе.

Применяемые способы приготовления реплик весьма разнообразны по технике изготовления и использования материалов — в зависимости от природы и свойств исследуемых образцов. Отпечатки с поверхности образцов получают: 1) из пластиковых материалов (лаковые реплики — коллодий, формвар); 2) из веществ, испаряемых в вакууме (напыленные реплики — углерод, углерод с металлом, металлы, моноокись кремния, кварц), 3) в результате окисления поверхности образца (окисные реплики — окисленный материал объекта).

Проведение измерений

Образец закрепляется в одном из специальных держателей и помещается в камеру электронного микроскопа.

В зависимости от цели исследований выбирается режим работы.

Расчет электронограмм

По полученным дифракционным картинам можно определить фазовый состав и ориентировку кристаллов.

$$\frac{|\bar{r}^*|}{1/\lambda} = \frac{r}{L}; \quad |\bar{r}^*| = \frac{r}{\lambda L},$$

$\lambda L = C$ — постоянная электронографа.

Для индирования всех точек электронограммы достаточно задать два направления. Тогда индексы вдоль каждого из этих направлений определяются как

$$HKL, 2(HKL), 3(HKL), 4(HKL) \dots$$

Если, таким образом, заданы индексы двух узловых прямых, то, пользуясь ими как координатными осями, можно определить индексы любого узла (рис. 135).

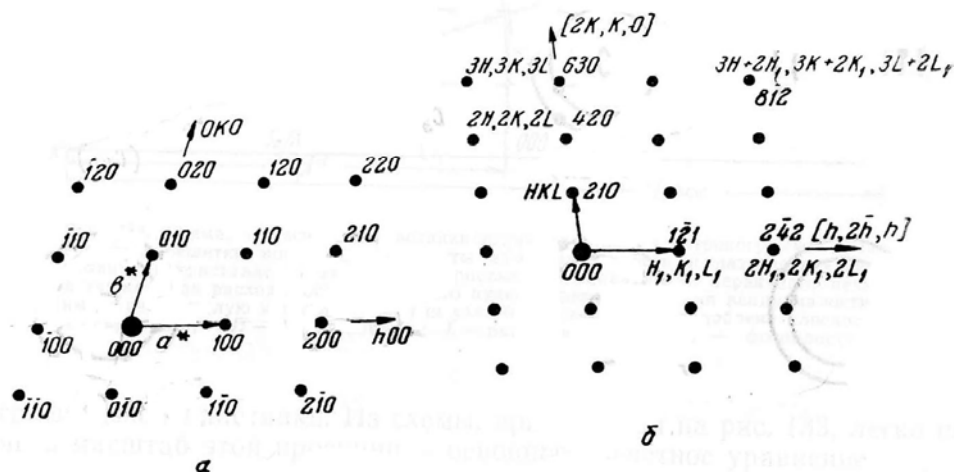


Рис. 135. Индирование точечных электронограмм по заданным индексам двух направлений (или координатам двух узлов, не лежащих на одном направлении):

a — координатная плоскость обратной решетки; b — некоординатная плоскость обратной решетки

Следует помнить, что в плоскости обратной решетки могут располагаться лишь такие узлы, индексы которых (HKL) содержат только две независимые переменные. В случае, если плоскость является координатной, третий индекс равен нулю; если плоскость не координатная, то индексы ее узлов связаны между собой каким-либо уравнением (рис. 135, b).

Точечные электронограммы обозначают общим символом рефлексов отражающих плоскостей (например, $HK1$, $HK0$ и т. д.), индексами оси зоны $[uvw]$ или индексами направления обратной решетки, перпендикулярного изображаемой плоскости обратной решетки.

Знания индексов двух направлений в плоскости обратной решетки достаточно для определения ориентировки кристалла. Часто ограничиваются установлением оси зоны $[uvw]$.

Студентам представляются набор электронограмм и данных для расчета и определения ориентации кристаллов.

Обработка результатов

После завершения анализа производится окончательная обработка полученных результатов. Результаты измерений представляются в текстовом и графическом форматах в виде: фотографий.