

ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНЕ СПОСТЕРЕЖЕННЯ НАНООБ'ЄКТІВ

Мета: Вивчити будову і принципи роботи електронного мікроскопу; одержати зображення нанооб'єктів і провести їх фотозйомку.

Теоретичний матеріал

Принцип роботи і конструкція електронного мікроскопу УЕМВ-100К

Електронний мікроскоп складається з колони, стенда, вакуумної системи, пультів керування і блоків системи живлення. Конструктивно колона, вакуумна система і пульти керування розташовані на столі стенда мікроскопа.

Можливості світлових мікроскопів обмежені хвильовою природою світла. При оптимальних умовах світлові мікроскопи дозволяють спостерігати об'єкти, внаслідок явища дифракції, не менш $1/3$ довжини світлової хвилі. Подальше проникнення в світ малих величин стало можливим лише при використанні в мікроскопії електронних променів, що володіють більш короткими довжинами хвиль, ніж довжини хвиль світлових променів.

Прилади, в яких одержують збільшене зображення за допомогою електронних пучків, називаються електронними мікроскопами. Пучку електронів, які рухаються у вакуумі з постійною швидкістю, зумовленою проходженням електронів через прискорююче електричне поле в U вольт, відповідає хвильовий процес з довжиною хвилі:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}} \times 10^{-8} \text{ см} = \frac{12.25}{\sqrt{U}} \times \text{Å}$$

де: U – прискорююча напруга, у вольтах.

В електронному мікроскопі роль лінз відіграють неоднорідні електростатичні чи магнітні поля, які володіють обертальною симетрією.

У залежності від електронно-оптичної системи, використовуваної в електронних мікроскопах, останні поділяються відповідно на електронні мікроскопи з електростатичною оптикою і мікроскопи з магнітною оптикою.

Якість зображення, одержувана при використанні магнітної оптики, трохи вища, завдяки чому магнітні електронні мікроскопи одержали більш широке поширення.

Електронна мікроскопія з успіхом застосовується для вивчення біологічних об'єктів, вірусів, каталізаторів, колоїдних розчинів, барвників, силікатів, тонких металевих шарів, одержуваних термічним або катодним розпиленням у вакуумі, різноманітних нанооб'єктів. В універсальному мікроскопі УЕМВ-100К використовується електромагнітна оптика, що дозволяє одержувати на екрані і фотографувати зображення об'єктів при збільшеннях від 300 до 200000 раз з полюсним наконечником об'єктива високого дозволу і від 300 до 35000 раз при роботі з гоніометром.

Принципова оптична схема УЕМВ-100ДО (рис. 1) аналогічна схемі світлового

мікроскопа, у якій усі світлові оптичні елементи замінені відповідними електричними елементами: джерело світла замінюється джерелом електронів, а скляні лінзи - лінзами електромагнітними.

Джерелом пучка електронів є електронна гармата, яка складається з катоду, фокусуєчого електроду і аноду.

Електронна гармата створює пучок електронів, який формується за допомогою конденсорних лінз і направляється на досліджуваний об'єкт. Пучок електронів, пройшовши крізь об'єкт, попадає в об'єктивну лінзу, яка формує збільшене зображення об'єкта. Після об'єктивної лінзи електрони попадають у проміжну лінзу, яка призначена для плавної зміни збільшення мікроскопа й одержання дифракції з ділянок досліджуваних зразків (електронної мікродифракції). Наступна лінза (проекційна) створює кінцеве збільшене зображення об'єктів на флюоресцентному екрані. Збільшення остаточного зображення на екрані визначається як добуток збільшень об'єктивної, проміжної і проекційної лінз.

Відомо, що теоретична межа здатності електронного мікроскопа обмежується сферичною аберациєю і дифракційними явищами. Але практичний вплив на роздільну здатність приладу дають астигматизм, хроматична аберация, а також електричні та механічні перешкоди.

Для роботи з високим розділенням необхідно ретельно юстувати прилад, знижувати до мінімуму астигматизм об'єктива за допомогою стигматора, стежити за стабільною роботою блоків електроживлення, усувати вібрації та інші перешкоди.

Досліджуваний об'єкт також повинен бути приготовлений з урахуванням вимог, дотримання яких необхідно при роботі з високим розділенням (зразок повинен давати невеликий розкид електронів по швидкостях і високий контраст; характеризуватись стійкість до впливу пучка).

Юстування електронного мікроскопа переслідує дві мети: одержання максимальної яскравості зображення і створення умов, при яких астигматизм, сферична і хроматична аберация були б мінімальними.

Як джерело електронів у мікроскопі використовується V-подібний вольфрамовий термокатод 1 (рис. 2). При нагріванні його до температури порядку 2900°C в результаті термоелектронної емісії виникають вільні електрони, які прискорюються потім електростатичним полем. Електростатичне поле створюється між фокусуєчим електродом 2 (циліндром Венельта) і анодом 3.

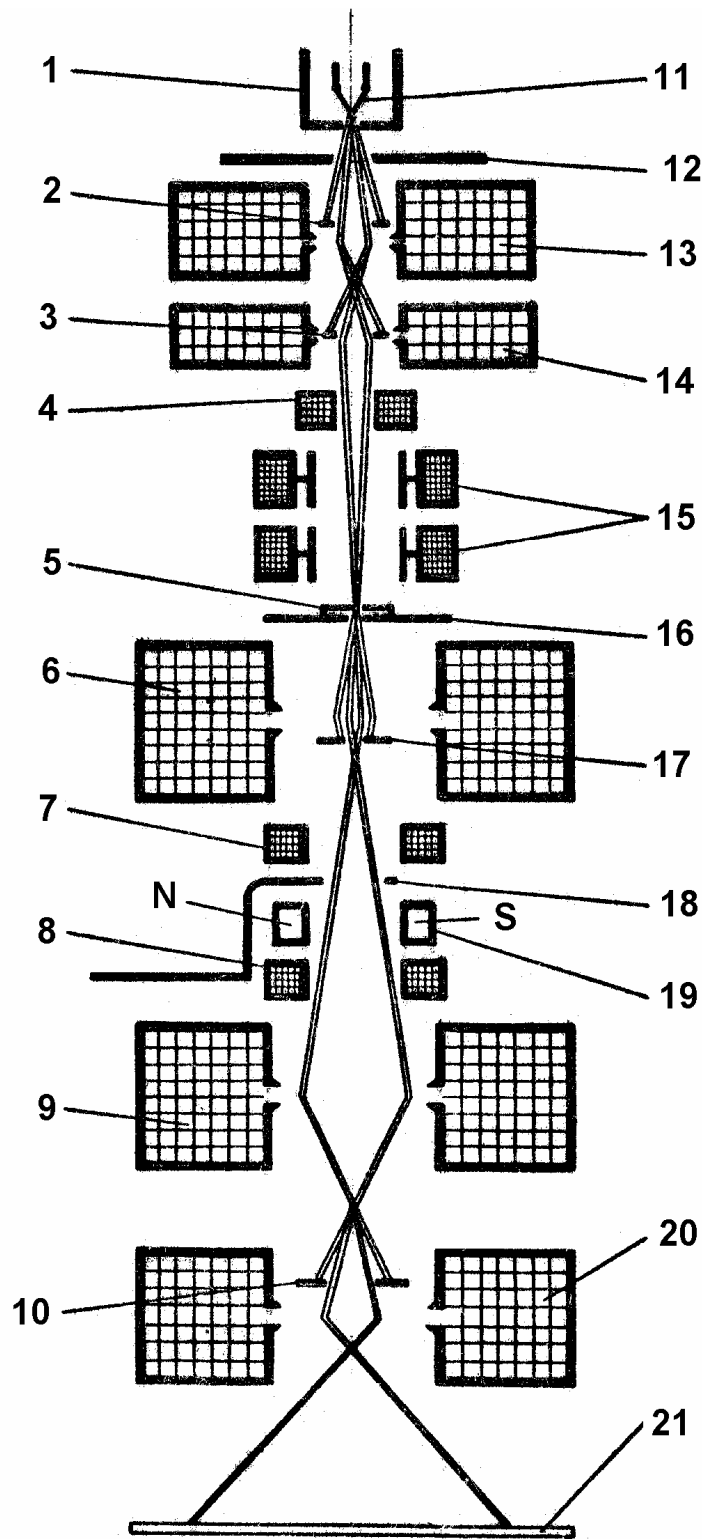


Рис. 1. Оптична схема мікроскопа: 1 – фокусуючий електрод; 2 – діафрагма першого конденсора; 3 – діафрагма другого конденсора; 4 – стигматор другого конденсора; 5 – об'єкт; 6 – об'єктивна лінза; 7 – стигматор об'єктивної лінзи; 8 – стигматор проміжної лінзи; 9 – проміжна лінза; 10 – діафрагма поля зору; 11 – катод; 12 – анод; 13 – перший конденсор; 14 – другий конденсор; 15 - призми для юстування освітлювача; 16 – столик об'єктів; 17 – апертурна діафрагма; 18 – селекторна діафрагма; 19 – механізм юстування об'єктива; 20 – проекційна лінза; 21 – екран.

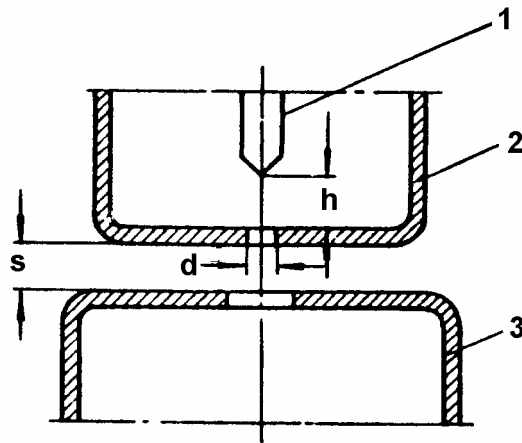


Рис.2

Між катодом і фокусуєчим електродом прикладена негативна напруга (напруга зсуву), величина якої може плавно мінятися. Катод розташовується усередині фокусуєчого електрода, завдяки чому досягається гарне керування пучком електронів.

Освітлювальна система характеризується електронною яскравістю:

$$R = \frac{J_{\beta}}{\pi \alpha_{\beta}^2}$$

де J_{β} – щільність струму електронного пучка на об'єкті, α_{β} – апертура освітлювача (тобто половина кута, при вершині конуса, утвореного променями, які проходять).

На практиці апертура освітлювача задається освітлювальною діафрагмою конденсора або струмом 1-го конденсора. Яскравість зображення залежить від щільності струму на екрані J_E і щільності струму на об'єкті J_{β} . Зв'язок між ними $J_{\beta} = J_E \times M^2$ де M – повне збільшення мікроскопу.

Щільність електронного пучка на об'єкті принципово обмежується наступними факторами:

1. температурою катода;
2. питомою емісією катода;
3. напругою, яка прискорює;
4. кутом сходження пучка, котрий падає на об'єкт (апертура);
5. аберациями системи фокусування.

Величина напруги, яка прискорює, фіксована для даного мікроскопа. Підвищити щільність струму пучка можна за рахунок підвищення питомої емісії катода. Підвищення питомої емісії вольфрамових катодів можливо тільки за рахунок підвищення температури розжарення. Однак при цьому скорочується термін їх використання.

Щільність струму пучка залежить також від розташування катода відносно фокусуєчого електроду (рис. 2). Зі зменшенням h , щільність струму збільшується. Можна збільшити щільність струму, регулюючи напругу зсуву. При цьому щільність струму досягає максимальної величини тільки при деякій оптимальній напрузі зсуву. Це пояснюється впливом хроматичних абераций на пучок, які виникають внаслідок

неоднорідного розподілу поля поблизу вістря катода.

При дуже великих і малих напругах зсуву утворюються розбіжні електронні пучки. Тільки в оптимальному випадку електрони, які виходять з катоду, потрапляють в однорідне поле і тому утворюють паралельний пучок. Для того, щоб мати можливість у широких межах змінювати умови освітлення об'єкта, в освітлювальну систему вводять конденсор. Використовуючи однолінзову конденсорну систему можна одержати пучок діаметром приблизно 50 мк сфокусований на об'єкті. При великих збільшеннях необхідно опромінювати об'єкт струмом великої щільності, що викликає перегрів об'єкта. Знизити температуру об'єкта можна, зменшуючи область, що опромінюється, до декількох мікрон у діаметрі. Для цих цілей використовують дволінзовий конденсор. Використовуючи такий конденсор можна одержати зображення плями на об'єкті діаметром приблизно 2 мк, значно більшої інтенсивності. Дволінзовий конденсор складається з першої короткофокусної лінзи, яка зменшує зображення мінімального перетину пучка, і другої довгофокусної конденсорної лінзи, яка переносить зображення, утворене першою конденсорною лінзою, у площину об'єкта, незначно його збільшуючи (рис.3)

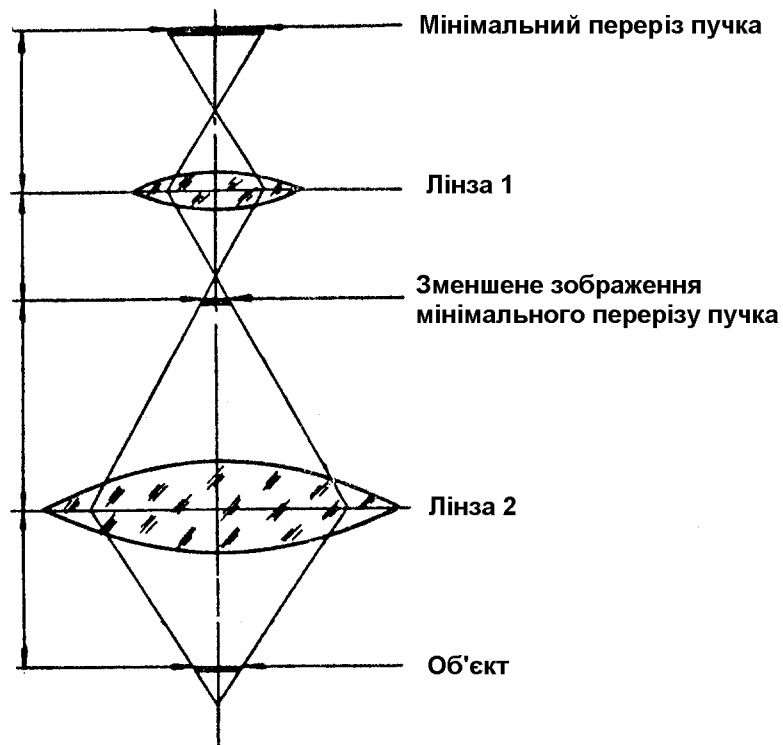


Рис.3 Дволінзовий конденсатор

При цьому сферична аберація і астигматизм першої конденсорної лінзи настільки малі, що ними можна знехтувати. А це означає, що щільність струму площини зображення найменшого перетину пучка залишається постійної. І навпаки, сферична аберація і астигматизм другої конденсорної лінзи можуть істотно впливати на щільність струму на об'єкті J_{β} і на діаметр освітленої ділянки об'єкта $2r_{\beta}$. Сферична аберація так спотворює пучок, що в площині зображення замість крапки виходить кружок розсіювання. Радіус кружка розсіювання пропорційний кубу апертури.

Астигматизм поблизу осі – це аберація, яка виникає через порушення обертальної симетрії фокусуєчого поля. Він приводить до того, що будь-яка крапка, розташована на осі, зображується не у вигляді крапки, розташованої на осі, а у вигляді еліпса. Це приводить до зменшення щільності струму і втрати яскравості зображення. Для усунення астигматизму поблизу осі в другому конденсорі знаходиться стигматор.

З дволінзовим конденсором рекомендується працювати насамперед у тих випадках, коли досліджуваний об'єкт легко руйнується під дією пучка.

Необхідно відзначити, що при використанні дволінзового конденсора якість зображення також підвищується. Це має місце як у випадку спостереження зображення об'єкта, так і у випадку одержання дифракційних і мікродифракційних спектрів. На практиці зручно вибирати діаметр пучка таким, щоб на кінцевому екрані при зфокусованому другому конденсорі і потрібному збільшенні освітлена площа об'єкта саме заповнювала би екран. Таким чином, струм першого конденсора можна підібрати відповідно до загального збільшення.

Для одержання оптимальних умов освітлення в мікроскопі передбачаються механізми юстування елементів освітлювальної системи відносно осі об'єктива. Ці юстувальні механізми дозволяють переміщати освітлюючий пучок, у площині, перпендикулярній осі об'єктива. Крім того, передбачено можливість юстування катода з фокусуєчим електродом відносно аноду. Такі юстування забезпечують одержання максимальної яскравості на об'єкті. Поряд з цим у мікроскопі наявний механізм нахилу освітлювальної системи щодо осі об'єктива. Він не впливає на яскравість зображення, але від його правильного настроювання залежить роздільна здатність мікроскопа.

Регулюючи нахил освітлювальної системи, необхідно домогтися збігу осі освітлюєчого пучка, з віссю об'єктива. Якщо це зроблено неточно й існує деякий кут між віссю пучка і об'єктива, то сферична аберація об'єктива зростає за законом:

$$\delta_{\theta} = c \left[(\theta + d)^3 - (\theta - d)^3 \right]$$

де: δ_{θ} – максимальний діаметр абераційної фігури, c – коефіцієнт сферичної аберації, d – діюча апертура об'єктива. Якщо $\theta = 0$, то $\delta_{\theta} = 2cd^3$

Для кута нахилу θ рівного, наприклад, апертурному куту α , $\delta_{cp} = 4\delta_{\theta}$, тобто сферична аберація зростає в 4 рази, а це різко погіршує роздільну здатність мікроскопа.

Методика юстування нахилу освітлювальної системи полягає у наступному. Як тест-об'єкт використовується плівка з великим числом отворів. Об'єкт звичайно спостерігається при невеликому збільшенні порядку 3-6 тисяч раз. Відповідно середній діаметр отворів складає 0.5-2 мк. Отвори спостерігаються при великій яскравості. Діафрагма освітлювача повинна бути забрана. З об'єктива видаляється також апертурна діафрагма. На краях отворів спостерігаються облямівки в режимі недофокусування об'єктива. Вони розташовані несиметрично щодо отворів. Однак, уся картина має явно виражений центр симетрії (точка m , рис 4). Розташування облямівки добре видно навколо отворів у тонких колодієвих плівках, зміцнених вуглецевим шаром.

Встановлено, що в області центра симетрії (крапка нульової коми) сферична аберація мінімальна. Змінюючи нахил освітлювальної системи, можна вивести центр

симетрії на середину екрана (рис. 5). У цьому випадку для області об'єкта, що спостерігається в мікроскопі, кут нахилу освітлювача виявляється рівним нулю і мікроскоп працює з мінімальною сферичною аберацією.

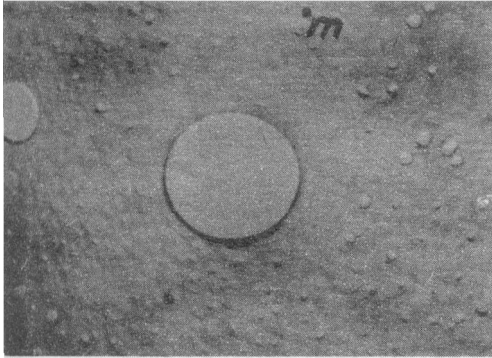


Рис.4

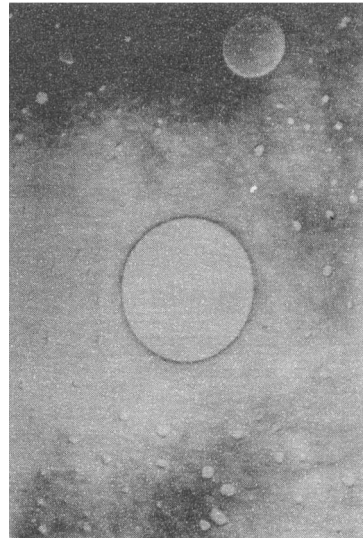


Рис.5

У випадку зміни напруги, що прискорює, усі крапки об'єкта роблять рух по спіралях щодо нерухомої точки, яка одержала назву Вольтового центру. Область зображення, яка містить Вольтів центр, володіє мінімальною хроматичною аберацією. Хроматична аберация викликається розкидом по швидкостях електронів, що формують зображення. Розкид швидкостей відбувається внаслідок зміни швидкості електронів при проходженні крізь об'єкт і підкладку об'єкта, внаслідок різних початкових швидкостей електронів, які виходять з катода, а також внаслідок коливань прискорюючої напруги за час спостереження.

У результаті крапка об'єкта відображається в площині зображення як коло радіусом Δr , назване колом хроматичного розсіювання. Як праило Вольтів центр і крапка нульової коми не співпадають. Тому в області мінімальної сферичної аберации хроматична аберация не мінімальна і навпаки. Розбіжність крапок нульової коми і Вольтова центра виникає внаслідок неоднорідності магнітного матеріалу полюсного наконечника об'єктива.

Якщо необхідно, щоб у результаті юстування електронний мікроскоп працював з мінімальною хроматичною аберацією, то знайти Вольтів центр можна, роблячи переключення високої напруги з однієї ступіні на іншу. В момент переключення зображення розвертається по спіралі навколо Вольтового центру.

Вольтів центр мікроскопа можна визначити ще шляхом накладання змінної складової на напругу, що прискорює. Такий спосіб знаходження Вольтового центру передбачено у мікроскопі УМВЕ-100К. Регулюючи нахил освітлювальної системи, Вольтів центр виводять на центр екрана (рис. 6, 7).

Роздільну здатність мікроскопа часто обмежує приосевий астигматизм об'єктивної лінзи. При наявності астигматизму поблизу осі лінза володіє різною заломлюючою силою в різних радіальних площинах. Існують дві взаємно перпендикулярні радіальні площини, в одній з яких фокусна відстань максимальна, а в іншій – мінімальна.

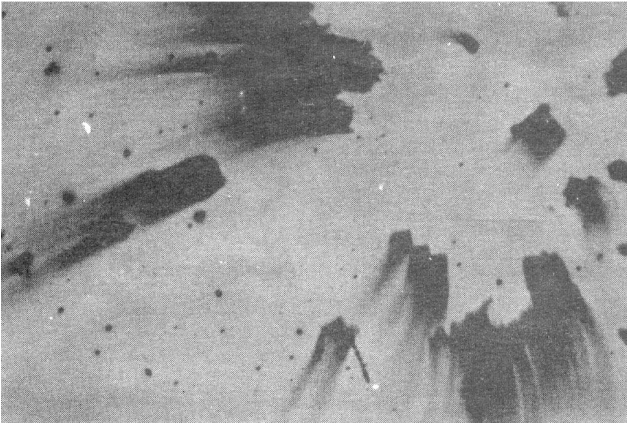


Рис.6

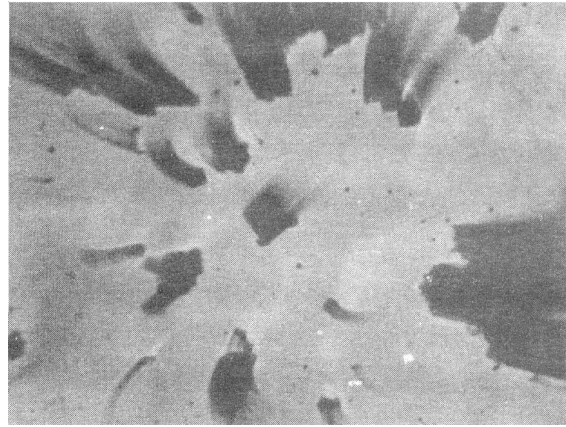


Рис.7

Астигматизм поблизу осі оцінюють за допомогою астигматичної різниці фокусних відстаней. При цьому для одержання високого розділення, астигматична різниця фокусних відстаней повинна бути мінімальною. Основними причинами виникнення астигматизму є відступ геометричної форми полюсних наконечників від осової симетрії в наслідок неточного виготовлення і магнітні неоднорідності матеріалу полюсного наконечника. Вплив цих причин у процесі експлуатації мікроскопа залишається незмінним. На астигматизм об'єктиву впливають також забруднення полюсного наконечника, які утворюються під дією електронного пучка; забруднення апертурної діафрагми; децентрування апертурної діафрагми та деякі інші фактори. Вплив цих факторів міняється з часом.

Метод виявлення астигматизму заснований на явищі дифракції на краях напівпрозорого екрана, розташованого на шляху електронного пучка. У площині, розташованій за екраном на деякій відстані, замість різкої тіні спостерігаються дифракційні смуги Френеля. Механізм утворення смуг полягають у наступному. На краю екрана при проходженні сферичної хвилі виникає циліндрична хвиля. В результаті інтерференції циліндричної і сферичної хвиль у будь-якій площині, відмінній від площини екрана, утворюються світлі і темні смуги, тобто мінімуми і максимуми інтенсивності.

Для виявлення астигматизму використовують плівки з отворами або тонкі плівки, на які наносять частки сажі. При перефокусуванні зображення замість чітких країв отвору можна спостерігати дифракційну картину. В звичайних умовах спостерігається перший максимум. Цього цілком достатньо для виявлення астигматизму. Адже внаслідок астигматизму фокусна відстань міняється при переході від однієї радіальної площини до іншої, а на екрані спостерігається дифракційна картина, яка відповідає різним відстаням до об'єкта. Тому ширина дифракційної смуги міняється (рис. 8). На цьому рисунку показані крапки максимальної і мінімальної ширини дифракційної облямівки.

Щоб точніше усунути астигматизм, необхідно працювати як можна ближче до фокуса. В протилежному випадку важко спостерігати і коректувати астигматизм одночасно. Це показано на рис. 9, з якого видно, що з ростом дефокування дифракційна облямівка набуває майже симетричної форми. Корекція астигматизму в мікроскопі одержується за допомогою стигматора об'єктива. Стигматор являє собою регульовану циліндричну лінзу, оптична сила й орієнтація якої регулюється оператором. Використовуючи описаний метод виявлення астигматизму, необхідно так підібрати орієнтацію і величину астигматизму, створену стигматором, щоб відбулась повна компенсація астигматизму об'єктива. На рис. 10 наведено

фотографію, отриману до компенсації астигматизму. Після компенсації астигматизму отримана фотографія, рис.11.

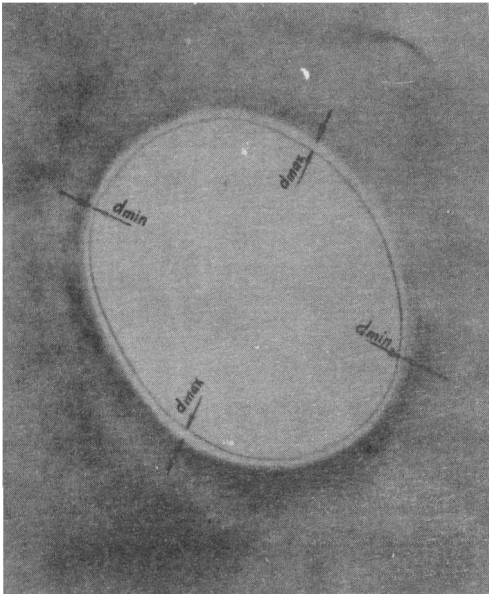


Рис. 8

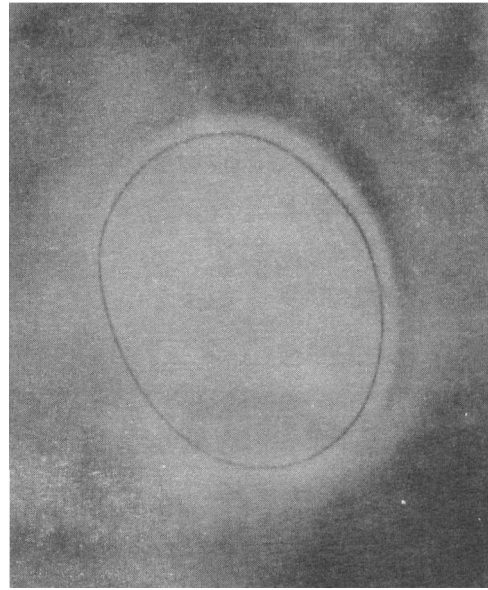


Рис. 9

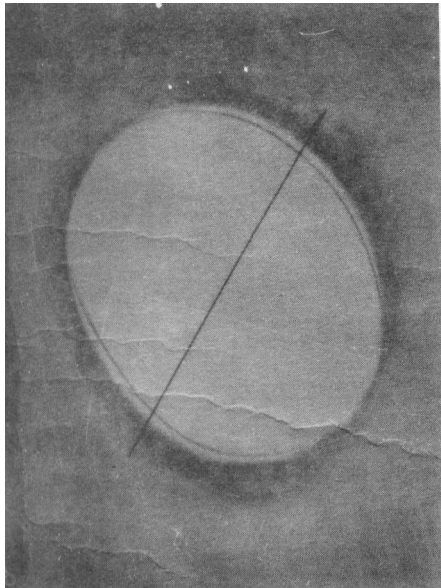


Рис. 10

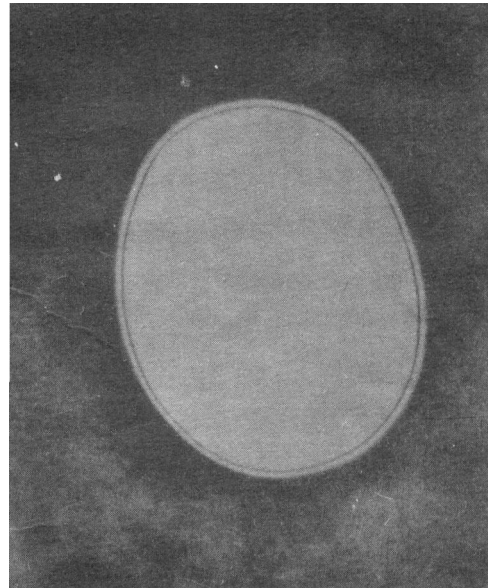


Рис. 11

Величину вихідного астигматизму можна оцінити за струмом стигматора, при якому настає компенсація. Величина астигматизму з часом змінюється внаслідок утворення вуглецевих плівок та інших забруднень. Отже, з іншого боку, за струмом стигматора можна оцінити стан приладу.

Електронний мікроскоп дозволяє робити глибокий аналіз тонкої будови речовини. Електроннографічний аналіз за своєю точністю і широтою практичних застосувань нічим не поступається рентгенографічному аналізу. Конструкція електронного мікроскопа передбачає також можливість одержання дифракції електронів від досліджуваних об'єктів.

При проходженні вузького монохроматичного пучка електронів через тонкий кристалічний об'єкт на екрані, розташованому на деякій відстані від об'єкта, виникає дифракційна картина. Діаметр пучка можна регулювати конденсорними лінзами й

освітлювальними діафрагмами. У цьому випадку електронні лінзи використовуються тільки для фокусування електронного пучка, безпосередньої участі у формуванні дифракційного зображення лінзи не приймають. Електронний мікроскоп пристосований також для локального структурного аналізу. При цьому в деяких випадках вдається одержати електроннограми з ділянками порядку 1 мк. Метод локального дослідження структури речовини, який одержав назву мікродифракції, дає можливість проводити ідентифікацію кристалів, які спостерігаються в мікроскопі, визначати габітус кристалів, міжплощинні відстані і орієнтацію кристалічних осей, а також одержувати важливу інформацію про механізм росту кристалів, про поліморфні та інші перетворення кристалів.

Для одержання мікродифракційних картин використовується вся оптична система електронного мікроскопу (рис. 1). Застосування оптичної системи для формування дифракційної картини дає великі переваги. Але разом з тим, воно вносить певні труднощі у розшифровку електроннограм, адже оптика викликає деякі спотворення електроннограми і зменшує її роздільну здатність.

При проходженні електронів через об'єкт у задній фокальній площині об'єктивної лінзи формується первинне дифракційне зображення об'єкта. Проміжною лінзою воно переноситься в предметну площину проєкційної лінзи. Проєкційна лінза на кінцевому екрані дає збільшену дифракційну картину об'єкта. Для вибору ділянки об'єкта в площині зображення об'єктива знаходиться спеціальна селекторна рухлива діафрагма.

Селекторна діафрагма дає можливість одержувати електроннограми з ділянок об'єкта діаметром у декілька мікрон. Необхідно пам'ятати, що внаслідок впливу сферичної аберації об'єктивної лінзи і неточного сполучення площини зображення об'єктива з площиною селекторної діафрагми на електроннограмі з'являються рефлекси від сусідніх ділянок. Цей ефект не дозволяє вибирати ділянку об'єкта при мікродифракції діаметром менше 1 мк.

Для одержання мікродифракції з досліджуваної ділянки об'єкта при роботі з гоніометром застосовується змінний полюсний наконечник проєкційної лінзи з діаметром каналу 2 мм.

При вивченні ряду дрібно-контрастних об'єктів (тонкі шари, біологічні об'єкти й ін.) можна суттєво підвищити контраст при спостереженні зображення в темному полі.

Особливо суттєве підвищення контрасту досягається при спостереженні в темному полі структури кристалічних об'єктів, коли у формуванні зображення беруть участь електрони, відбиті від кристалічних площин. Оскільки у формуванні зображення у випадку темного поля беруть участь тільки розсіяні електрони, які входять у поле лінзи під кутом, то вплив аберацій значно зростає і внаслідок цього розділення темнопольних фотографій нижче, ніж світлопольних.

Нахил об'єкта на $\pm 10^\circ$, поворот на 360° , одержання стереоскопічних знімків здійснюється за допомогою гоніометра, для роботи якого застосовується спеціальний полюсний наконечник. Велика глибина різкості електронного мікроскопа визначається малою апертурою, застосовуваної в ньому.

$$G = \delta / \alpha$$

де G – глибина різкості, δ – розділення, α – апертура

Колона мікроскопу (рис. 12) містить у собі всю електронно-оптичну систему, яка складається з освітлювача (електронна гармата 1 і блок конденсорів 2), об'єктива

3, проєкційного блоку 4 і фотокамери 5, з'єднаних між собою жорстко, що робить прилад більш стійким до вібрацій.

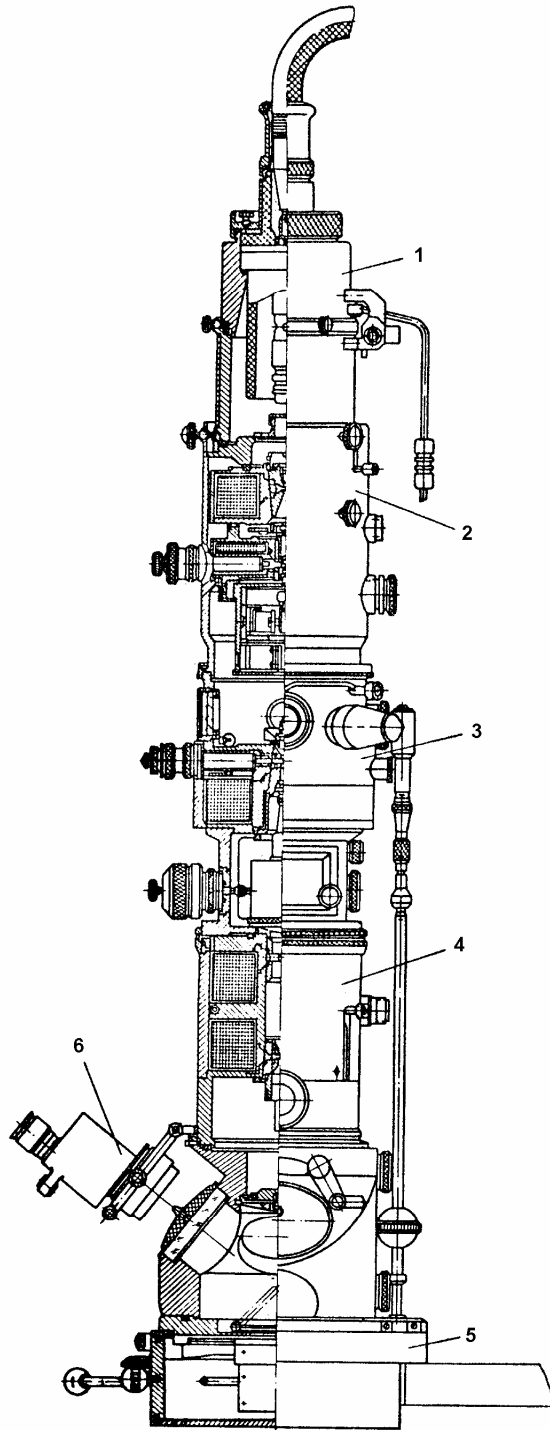


Рис. 12. Колона мікроскопу

Освітлювальна система складається з електронної гармати і блоку конденсорних лінз. Вона емітує електрони, формує їх в пучок і направляє на досліджуваний об'єкт.

Електронна гармата (рис.13) забезпечує потік електронів, які будуть

ХІД РОБОТИ

1. Вивчити будову і принципи роботи електронного мікроскопу УЕМВ-100К
2. Встановити досліджувані об'єкти в колону мікроскопа
3. Включити мікроскоп і отримати вакуум
4. Провести юстування мікроскопа
5. Провести фотозйомку сажі, графіту, латексу, різних компонентів порошкової металургії

ЛІТЕРАТУРА

1. Хейденрах Р., Основы просвечивающей электронной микроскопии. М.: Мир, 1966.
2. Миколайчук О.Г., Когут О.М. Практикум із електроннографії. Львів, 1977.
3. Татарина Л.И., Электронография аморфных веществ. М.:Наука, 1972.