

Лекція 5

Дифракція у просвічувальному мікроскопі.

Усі мікроскопи на просвіт (як оптичні, так і електронні) є схожими в тому, що досліджуваний об'єкт освітлюється джерелом, яке має просторову когерентність. Унаслідок цієї когерентності на об'єкті між окремими пучками, на які можна уявно розділити потік опромінення, виникають певні фазові співвідношення. Ці співвідношення фаз визначені геометрією освітлювальної системи й оптичним шляхом між джерелом випромінювання та освітлюваною точкою об'єкта. В об'єкті, що просвічується, промені більше чи менше поглинаються та дифрагують залежно від зміни його властивостей від однієї до іншої точки. Ті промені, що пройшли об'єкт, серед яких є невідхилені та відхилені (через розсіяння чи дифракцію) від початкового напрямку, виходять із різних точок об'єкта та інтерферують завдяки когерентності. Позаду об'єкта виникає модифіковане хвильове поле, яке містить усю інформацію про об'єкт. Розподіл енергії випромінювання, зумовлений дифракцією та інтерференцією, реєструє відповідний давач, розміщений у площині, що перпендикулярна до оптичної осі, а отримане зображення називають дифракційною картиною об'єкта.

Таблиця 3.1

Перші 12 дозволених рефлексів (дифракційних максимумів) у ГЦК структури та відповідні міжплощинні відстані

Індекси	$h^2+k^2+l^2$	d/a	Індекси	$h^2+k^2+l^2$	d/a
111	3	$1/\sqrt{3}$	222	12	$1/3\sqrt{2}$
200	4	1/2	331	19	$1/\sqrt{19}$
220	8	$1/2\sqrt{2}$	422	24	$1/2\sqrt{6}$
311	11	$1/\sqrt{11}$	333	27	$1/3\sqrt{3}$
440	32	$1/4\sqrt{2}$	442	36	1/6
531	35	$1/\sqrt{35}$	533	43	$1/\sqrt{43}$

Нехай у приладі існує спеціальна освітлювальна система, яка складається з джерела випромінювання (в оптичному мікроскопі це лампа, у електронному – катодна система) і лінзи (конденсора), що перетворює розбіжний пучок від джерела випромінювання у паралельний. Отже, на об'єкт падає плоска хвиля. Далі припустимо, що оптичні властивості об'єкта періодично змінюються в просторі – він складається з прозорих і непрозорих смуг однакової ширини, що чергуються. Такий об'єкт назвемо ґраткою. Ґратка, на яку падає паралельний пучок світла, як відомо, спричиняє дифракцію світла в певних напрямках. Задача полягає в такому: знайти метод визначення параметрів дифракційної картини та інтерпретувати її так, щоб отримати якомога більше інформації про об'єкт. Для цього в мікроскопі за досліджуваним об'єктом розміщують збільшувальні лінзи. На рис. 3.3 зображено хід променів у разі такого розміщення лінзи та об'єкта. Усі паралельні промені, що виходять із різних точок об'єкта, лінза збирає в точку на фокальній площині, яка розміщена між лінзою та екраном. Так у цій точці площини виникає особливий розподіл енергії, який, згідно з Аббе, називають первинним зображенням об'єкта.

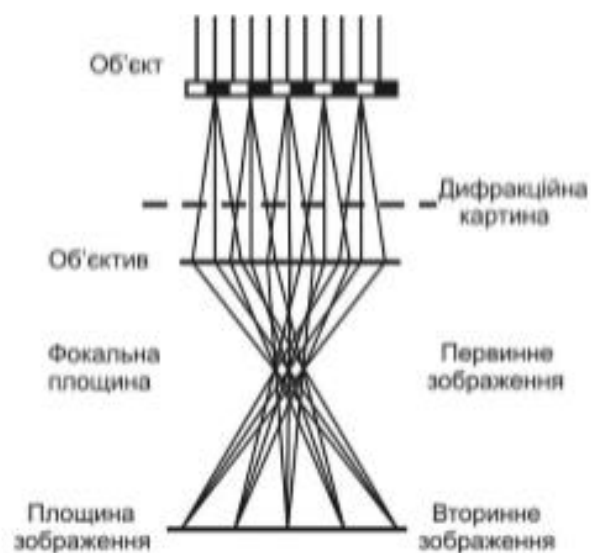


Рис. 3.3. Схема виникнення зображення у просвічувальному мікроскопі. Об'єкт має періодичну структуру.

У розглянутому випадку у фокальній площині, розміщеній перпендикулярно до площини малюнка, виникає сім'я паралельних ліній, яку треба розглядати як дифракційну картину (на рис. 3.3 зображені дифракційні максимуми лише нульового і першого порядків). За фокальною площиною промені знову розходяться. Однак промені, що розійшлися в різних напрямках з одної й тієї ж ділянки об'єкта, сходяться в іншій площині, яка також показана на рисунку (площина зображення). Ці промені виходять з різних “дифракційних” точок первинного зображення, тому вони проходять різні шляхи, а оскільки вони, до того ж, когерентні, то інтерферують між собою. Тобто у площині зображення виникає вторинне дійсне зображення об'єкта, яке є результатом інтерференції променів, що вийшли із первинного зображення. Чим більша кількість променів робить внесок у зображення точки (тобто чим більша кількість дифрагованих променів потрапляє в об'єктивну лінзу), тим більше зображення “відповідає” об'єкту. Згідно з правилом Лумера, якщо оптична система формує зображення без спотворень і вловлює все дифраговане об'єктом світло, то зображення правильно передає розподіл амплітуд і фаз розсіяного об'єктом випромінювання. Вловити об'єктивом усі дифраговані промені є практично недосяжною метою. Водночас, принаймні у випадку складного об'єкта, важко передбачити, наскільки сильно вплине на якість зображення використання лише частини дифрагованого випромінювання. Велика перевага електронної мікроскопії порівняно з оптичною полягає в тому, що зображення об'єкта в разі великого збільшення достатньо добре “відповідає” об'єкту навіть без урахувань внесків дифракційних максимумів високих порядків. Як в оптичному, так і в електронному мікроскопі у фокальній площині об'єктива виникає дифракційна картина об'єкта, як показано на рис. 3.3. Проте в світловій мікроскопії дифракційну картину рідше використовують для досліджень. Електронні дифрактограми, які ми розглядаємо, зазвичай, отримують у просвічувальному електронному мікроскопі, інструменті, який ми детальніше розглянемо у розділі 4. Тобто ПЕМ може забезпечити два

принципово різні види інформації про зразок – збільшене зображення і дифрактограми. Щоб зрозуміти геометрію електронної дифракції, ми можемо ігнорувати систему лінз, яка слабо збільшує дифрактограму, і розглянути набагато простішу оптичну схему, зображену на рис. 3.4



Рис. 3.4. Схематична діаграма геометрії формування дифрактограми.

Пучок електронів падає на кристалічний зразок. Деякі з них проходять зразок без взаємодії і потрапляють у точку O екрана, який розміщений на відстані L від зразка. Інші електрони дифрагують на кут 2θ на площинах кристала з міжплощинною відстанню d і потрапляють на екран у точці A, що на відстані r від O. Очевидно, що для малих кутів дифракції

$$\frac{r}{L} = 2\theta. \quad (3.8)$$

Комбінуючи це з рівнянням (3.4), отримаємо

$$\frac{r}{L} = \frac{\lambda}{d}, \quad \text{чи } rd = L\lambda. \quad (3.9)$$

Оскільки довжина камери L і довжина хвилі електронів не залежать від зразка і є величинами сталими для приладу, то добуток $L\lambda$ називатимемо сталою камери. Можна побачити, що відстань r від дифракційної плями до непродифрагованої є обернено пропорційна до міжплощинної відстані. Якщо стала камери відома, то, вимірявши r , можемо розрахувати d . У реальному

мікроскопі, оскільки між зразком і екраном розміщені лінзи, величина L не є фізичною відстанню між зразком і екраном, її дослідник може змінювати.

Дифрактограми та їхній аналіз

Вище з'ясовано, що електрони дифрагують на площинах кристала, якщо ці площини приблизно паралельні до електронного пучка. Тобто, як показано схематично на рис. 3.5, а, монокристалічний зразок, орієнтований так, що ряд наборів площин є паралельним до пучка, дасть дифрактограму, що складається з упорядкованого набору точок. Якщо зразок містить кілька кристалів з різною орієнтацією, як на рис. 3.5, б, то дифрактограма є сумою окремих дифрактограм і складніша. Раніше доведено, що дифракція можлива лише на певних кристалічних площинах. Це означає, що кількість можливих міжплощинних відстаней d , а отже, і відстаней r , \square величина обмежена, і точки не є випадково розподілені, а потрапляють на кільця (кожне з яких має константу r). Види дифрактограм. На рис. 3.5, в показано випадок, коли зразок містить дуже багато кристалів з випадковою орієнтацією. У цій ситуації точки на кільцях розташовані так близько, що кільця здаються неперервними, і дифрактограма, яку в цьому разі отримують, нагадує зображену на рис 3.1, в.

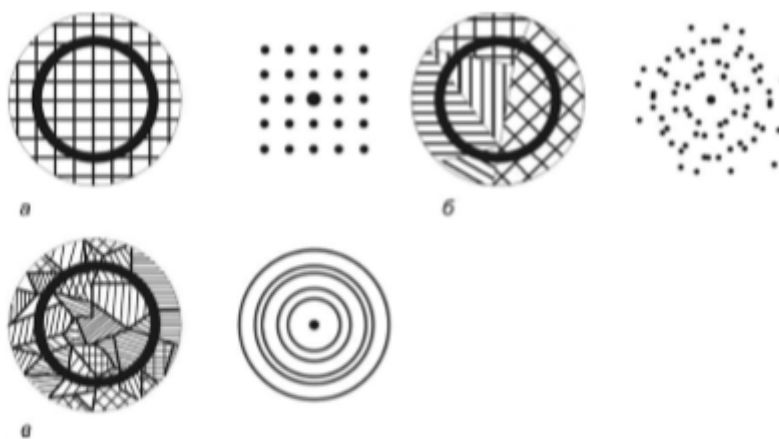


Рис. 3.5. Види дифрактограм, що відповідають зразкам з різною мікроструктурою: а – ідеальний монокристал; б – невелика кількість зерен – зверніть увагу, що навіть за наявності п'яти зерен точки починають формувати кільця; в – багато випадково орієнтованих зерен – точки зливаються в кільця.

Вище ми припускали, що дифрактограму отримують від цілого зразка, та насправді це не так. Або використовуючи відповідні апертури, або освітлюючи лише маленьку частину зразка, ми можемо отримати дифракційну картину від дуже малої області – такої, як зерно полікристалічного зразка, чи преципітат одного матеріалу в матриці з іншого. Спосіб, у який це робиться у ПЕМ, обговорено в розділі 4.

Аналіз дифрактограм.

Аналіз дифрактограм є цікавим з багатьох причин. Серед них: точне вимірювання сталої камери мікроскопа, спроба ідентифікації невідомого матеріалу за його міжплощинними відстанями чи геометрією дифракції. Дифракція дає змогу отримати дифракційно контрастне зображення (див. розділ 4). Точність і тип вимірювань, які виконують, залежать як від зразка, так і від потрібної інформації.

Точність вимірювань міжплощинних відстаней за допомогою ПЕМ не є такою прецизійною, як у сучасних методиках X-дифракції, оскільки важче виміряти кут дифракції з тією ж точністю і дуже важко створити ідентичні умови під час спостереження різних зразків. Найточніші вимірювання можливі в разі використання стандарту з відомою сталою ґратки. І зразок, і стандарт повинні бути точно на відцентрованій висоті (див. розділ 4), коли реєструють дві дифрактограми. Між цими двома експериментами не треба робити жодних виправлень у фокусуванні чи довжині камери. Сьогодні доступні комп'ютерні пакети, за допомогою яких можна виміряти відстань між точками чи кільцями точніше, ніж за допомогою лінійки (приблизно з точністю 0.1 %). Навіть без цього можливо отримати значення міжплощинної відстані з точністю до одного чи двох відсотків, що цілком достатньо для більшості цілей, наприклад, для порівняння виміряних величин зі значеннями індексів порошкової дифракції відомих кристалічних матеріалів, що зберігаються в JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Далі

ми наведемо приклади найтипівіших вимірювань і опис процедур, які використовують для отримання різної інформації.

Калібрування сталої камери найчастіше відбувається за допомогою полікристалічної золотої фольги. Такі зразки легко готувати шляхом випаровування золота на дуже тонку карбонову або формварову плівку й отримати зерно досить малого розміру, яке дасть суцільне кільце на дифрактограмі (як зображено на рис. 3.1, в). Золото має гранецентровану кубічну структуру зі сталою ґратки $a = 0.4078$ нм. Кільця можна проіндексувати за табл. 3.1. Оскільки радіус кільця r обернено пропорційний до міжплощинної відстані d , то центральне кільце, 111, має найбільшу міжплощинну відстань (0.2354 нм). Ця відстань відома для кожного кільця, тому вимірювання r дає змогу отримати сталу камери $L\lambda$ одразу з рівняння (3.9). Перевірка того, що всі кільця дають однакове значення сталої ґратки, є хорошим способом переконатися, що дифракційна картина точно сфокусована.

Дифрактограма від полікристалічного зразка невідомої природи дуже схожа на рентгенівську дифрактограму монокристала, і розраховують її подібним способом. Як описано раніше, електрони можуть дифрагувати лише на певних площинах кристала. Застосувавши закони дифракції (див. табл. 3.1), порівняно просто у випадку кристалів з кубічною симетрією з'ясувати, чи їхня кристалічна ґратка примітивна, чи об'ємоцентрована, чи гранецентрована.

У більшості випадків інформація, що стосується складу матеріалу, може бути використана для звуження задачі – від ідентифікації абсолютно невідомого матеріалу перейти до вибору між кількома відомими. Склад матеріалу часто визначають у ПЕМ за допомогою рентгенівської спектроскопії з дисперсією за енергією, як описано у розділі 6. Те, що у ПЕМ можливе поєднання інформації, отриманої з дифракції, та інформації про склад, робить його потужним засобом ідентифікації невідомих матеріалів.

Дифрактограми монокристала часто використовують для визначення кристалографічної орієнтації зразка у мікроскопі. Це може бути важливим у разі аналізування кристалографічних дефектів, оскільки майже завжди є потреба в дотриманні певної дифракційної умови, щоб дефекти стали видимі і щоб можна було зрозуміти їхню природу.

Є кілька чинників, які можуть ускладнити сумісне індексування більше, ніж однієї дифрактограми чи узгодження дифрактограми і зображення. Першим є обертання дифрактограми відносно зображення, що їй відповідає. Як відомо з попереднього розділу, зображення, отримане магнітними лінзами, є повернуте відносно зразка. Оскільки струм у лінзах мікроскопа повинен бути різним у разі отримання зображення та в разі отримання дифрактограми, то простежуватиметься відповідний поворот. Крім того, поворот зображення залежатиме від збільшення, а поворот дифрактограми – від використаної довжини камери. Кожен мікроскоп, зазвичай, має протабульовані значення відносних поворотів між зображенням і дифрактограмою. Проте ліпше зафіксувати певну довжину камери і збільшення зображення та дотримуватися їх у разі отримання взаємопов'язаних наборів зображень та дифрактограм.

Другим джерелом складнощів є різниця між записаним зображенням і його виглядом на екрані мікроскопа. Плівку розміщують у камері мікроскопа фотоемульсією доверху, у бік електронного пучка. Далі зображення друкується чи сканується емульсією донизу, у бік фотопаперу чи матриці пристрою із зарядовим зв'язком. Це приводить до появи відбитка, що є дзеркальним відображенням картини, яку дослідник бачить на екрані, і спричиняє труднощі в разі зіставлення записів щодо зображення в мікроскопі та того ж зображення перед вами.