

Лекція 6

ПРОСВІЧУВАЛЬНИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ МІКРОСКОП

Ще на початку ХХ ст. відкрито хвильову природу електрона (досліди Девіссона та Джермера, 1927). Довжину хвилі кожного електрона можна розрахувати за формулою де Бройля (2.2), причому для електрона з енергією 50 еВ довжина хвилі становить 0.17 нм, а в разі енергії 50 кеВ – уже 5 пікометрів. Такі високоенергетичні електрони можуть проникати у тверде тіло на глибину порядку мікрометрів. Якщо це тверде тіло кристалічне, то електрони дифрагуватимуть на атомних площинах усередині нього. Тобто електрони, що пройшли крізь тонкий зразок, формуватимуть електронну дифрактограму.

Мікроскоп, у якому тонкі зразки освітлюються пучком високоенергетичних електронів, називають просвічувальним електронним мікроскопом. Він нагадує оптичний мікроскоп на просвіт, однак його будова обернена до будови оптичного: джерело електронів розміщене зверху колони мікроскопа, а система реєстрації – внизу, а в оптичному – навпаки.

ПЕМ дає змогу отримувати зображення тонкого зразка, збільшене у 1000–1 000 000 разів. Крім того, цей прилад можна використовувати для отримання електронних дифрактограм, які корисні для дослідження властивостей кристалічних зразків.

Будова приладу

Освітлення відбувається за допомогою електронної гармати, фокусування пучка за допомогою електромагнітних лінз. До решти необхідних складових належить екран (зазвичай, шар матеріалу, що світиться під дією електронів), видимий через вікно зі свинцевого скла, і камера, що працює у вакуумі всередині мікроскопа. Ці компоненти змонтовані у вертикальній колоні мікроскопа (рис. 4.1). Електрони рухаються по трубці, діаметр якої не перевищує міліметра, а решту товщини колони мікроскопа

займають котушки, полюсні наконечники та трубки системи водяного охолодження.



Рис. 4.1. Просвічувальний електронний мікроскоп JEM-3100F (JEOL Ltd.).

Перші мікроскопи використовували одну конденсорну лінзу як коліматор для контролю електронного пучка до того, як він досягне зразка, та одну чи дві об'єктивні й проекторні лінзи для збільшення отриманого зображення. Таким чином, вони були точною електронно-оптичною аналогією оптичних мікроскопів (рис. 1.4, а). Нині звичною є наявність двох конденсорних лінз та чотирьох–п'яти проекторних. Електроніка для контролю роботи електронної гармати, шести чи семи лінз та центрувальних котушок є досить складною. Мікроскоп, зображений на рис. 4.1, має багато засобів керування та відображення інформації. Однак, зрозумівши оптичні принципи, легко керувати навіть найсучаснішим ПЕМ.

Сучасні мікроскопи мають вбудований комп'ютер. Унаслідок цього зменшується кількість необхідних досліднику зовнішніх засобів керування. Однак це не впливає на оптику мікроскопа чи кількість параметрів, які треба, явно чи неявно, контролювати. Розглянемо детальніше будову мікроскопа на прикладі приладу, зображеного на рис. 4.1.

1. Електронна гармата. У верхній частині приладу міститься електронна гармата. Найчастіше ПЕМ мають термоелектронну гармату, яка дає змогу прискорювати електрони вибраною різницею потенціалів з інтервалу 40–200 кВ. Необхідна енергія електронів залежить від роду зразка та інформації, яку ми хочемо отримати. Для деяких застосувань, особливо якщо зразок є відносно товстий чи потрібно досягнути дуже високого розділення, доцільно використовувати набагато вищі енергії електронів. Для таких цілей розроблено низку мікроскопів середньої (300–400 кВ) та високої (600–3 000 кВ) напруги. Дуже високоенергетичні мікроскопи трапляються щораз рідше, оскільки вдосконалення лінз та розвиток методик приготування зразків дають змогу поліпшити розділення низькоенергетичних. Крім того, сучасні автоемісійні гармати допомагають отримати дуже вузькі електронні пучки (порядку 1 нм на зразку), тому нині вони набувають щораз більшого поширення.

2. Конденсорна система. Під електронною гарматою розміщені дві чи більше конденсорні лінзи. Разом вони фокусують пучок, що виходить з гармати, і контролюють його діаметр, коли він падає на зразок (рис. 4.2).

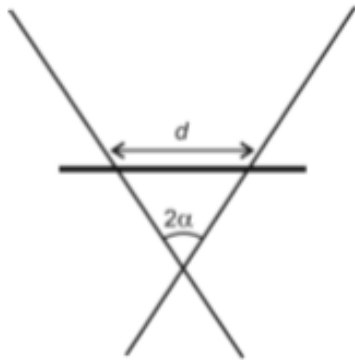


Рис. 4.2. Пучок, що фокусується після зразка (недофокусований), освітлює ділянку діаметра d . Кут збіжності пучка α .

Це дає змогу оператору контролювати площу області, на яку падає пучок і, отже, інтенсивність освітлення. Між конденсорними лінзами міститься апертура (конденсорна апертура), що дає змогу контролювати кут сходження. Найпростіше уявляти собі конденсори як регулятори

яскравості, однак насправді вони дають змогу керувати як областю зразка, яку досліджують пучком, так і типом дифракційної картини, що утворюється. Розглянемо детальніше широко використовувану двоконденсорну освітлювальну систему. Перша конденсорна лінза (C1) зменшує кросовер гармати. Друга лінза (C2) керує кутом збіжності пучка, що виходить з блока конденсорів, як показано на рис. 4.3. Точка розміром s_1 у кросовері гармати (G) зменшена до s_2 першою конденсорною лінзою C1. Другу конденсорну лінзу C2 використовують для фокусування пучка. Вона може також зменшити розмір плями до s_3 .

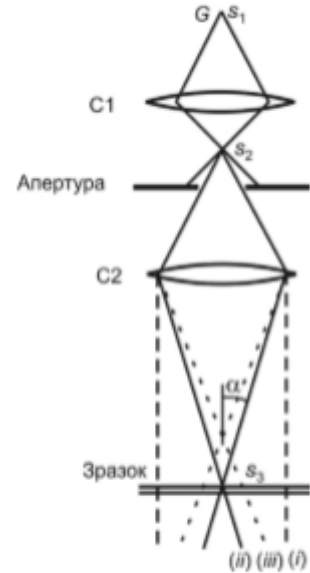


Рис. 4.3. Дволінзова конденсорна система.

Паралельний пучок падає на велику ділянку зразка (промені i), зі зростанням кута збіжності діаметр пучка зменшується, доки не досягне мінімуму (промені ii), коли пучок сфокусований на зразку. Якщо кут збіжності й далі збільшувати, то фокус пучка переміститься в область перед зразком (промені iii), і освітлювана площа знову зросте. Недофокусований, сфокусований та перефокусований пучки позначені на рис. 4.3 (i), (ii) та (iii) відповідно.

Найменша з можливих освітлюваних ділянок визначена ефективним розміром джерела в гарматі, силою C1 і конденсорною апертурою. Цей розмір обмежений знизу дифракцією на конденсорній апертурі та аберациями

в системі конденсорів. Коли пучок сфокусований на зразку, його кут збіжності заданий конденсорною апертурою. Розмір конденсорної апертури також впливає на якість зображення, оскільки електрони, що йдуть на великій відстані від оптичної осі, зазнають сильного впливу сферичної аберації. Крім того, апертура сильно впливає на інтенсивність електронного пучка.

Досліднику треба змінювати освітлення конденсорною лінзою залежно від типу інформації, яка йому потрібна. Для досягнення найліпшого результату треба знайти компромісне значення конденсорної апертури.

Зображення з дифракційним контрастом отримують за таких умов: конденсорна апертура є середнього розміру; для збільшення освітленості розмір плями є великим (однак не настільки великим, щоб погіршити якість зображення); пучок є практично паралельним задля рівномірної освітленості (однак достатньої інтенсивності, щоб уникнути великих часів експозиції, протягом яких зразок може зміститися).

Для отримання дифрактограми від збіжного пучка потрібні: пляма маленького розміру (щоб зменшити вплив деформацій та дефектів у зразку); велика конденсорна апертура (щоб отримати великий диск у дифрактограмі від збіжного пучка); пучок, сфокусований точно на зразку за допомогою S_2 .

3. Камера зразків. Під конденсором розміщена камера зразків, яка є однією з найважливіших частин мікроскопа. Дуже маленький зразок повинен бути у певній фіксованій позиції всередині об'єктивних лінз. Його також можна переміщати на міліметри та нахилити на великі кути. Крім того, X-промені повинні мати змогу залишати цю область, якщо мікроскоп працює в аналітичному режимі. Механізми, що реалізують переміщення і повороти, повинні забезпечити відносну незмінність (не більше 0.1 нм) вибраного оптимального положення зразка під час отримання мікрофотографії (час експозиції залежить від збільшення та типу зображення). Переміщенню 0.1 нм за секунду відповідає 1 мм за чотири місяці – зразок мусить бути справді дуже стабільним.

4. Об'єктивна та проміжна лінзи. Об'єктивна лінза дуже сильна, і зразок розміщується між її полюсними наконечниками. Роль об'єктивної лінзи полягає у формуванні першого проміжного зображення і дифрактограми. Це зображення потім збільшується наступною проекторною лінзою, і його спостерігають на екрані.

Дія об'єктивної лінзи показана на рис. 4.4. Як наголошено вище, дифракційна картина обов'язково формується у задній фокальній площині лінзи. Перша проекторна лінза (яку часто називають проміжною, чи дифракційною, лінзою) може перебувати в двох різних режимах роботи, показаних на рис. 4.4, а та б. У режимі зображення вона сфокусована на площині зображення об'єктива (рис. 4.4, а). Збільшення кінцевого зображення на екрані мікроскопа визначене силою решти проекторних лінз (не зображені на рис. 4.4). У режимі дифракції проміжна лінза сфокусована на задній фокальній площині об'єктива (рис. 4.4, б), і картина дифракції проектується на екран. Збільшення дифрактограми залежить від проекторних лінз та ефективної довжини камери такої системи.

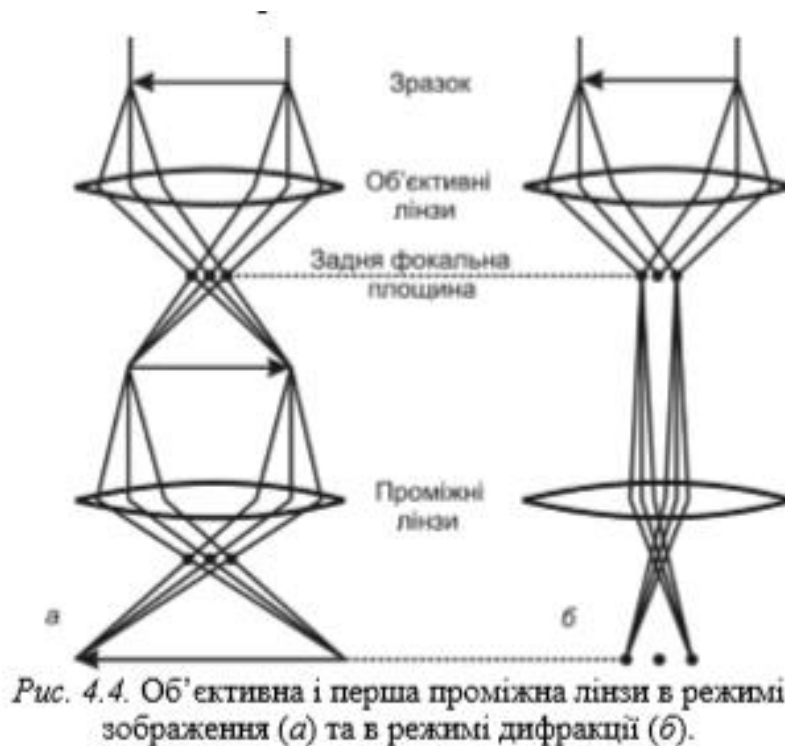


Рис. 4.4. Об'єктивна і перша проміжна лінзи в режимі зображення (а) та в режимі дифракції (б).

Необхідним елементом об'єктивної системи є тримач апертури, який дає змогу вставити у колону в задній фокальній площині будь-яку з трьох □ чотирьох наявних маленьких апертур.

Об'єктивна апертура визначає кутовий діапазон розсіяних електронів, що можуть іти далі вниз колоною і брати участь у формуванні зображення. Отже, діаметр об'єктивної апертури визначає граничне розділення, задане рівнянням (1.7). Задля ліпшого розділення апертура повинна бути більшою. Сучасний 200 кВ мікроскоп з коефіцієнтом сферичної аберації 1.2 мм дає змогу отримати розділення 0.2 нм у разі половинного кута апертури $4.5 \cdot 10^{-3}$ радіанів (приблизно чверть градуса). Однак у деяких випадках дуже високе розділення не є необхідним, тоді об'єктивну апертуру використовують для контролю контрасту зображення. Далі розглянемо основні механізми утворення контрасту у ПЕМ.

5. Проекторна система. Зображення. Перше зображення, створене об'єктивною лінзою, зазвичай, має збільшення у $50 \square 100$ разів. Далі воно збільшується низкою проміжних і окулярних лінз і зрештою проектується на флуоресцентний екран. Використовуючи три або чотири лінзи, кожна з яких дає збільшення до двадцяти разів, легко досягнути повного збільшення аж у мільйон разів. Для досягнення малого збільшення всі лінзи не потрібні, у цьому випадку одна або більше проекторних лінз будуть вимкнені.

Деякі спеціалізовані мікроскопи оснащені енергетичним фільтром під зразком, у разі ввімкнення якого зможуть проходити лише пружно розсіяні електрони або електрони, що зазнали конкретної втрати енергії. Це дає велику перевагу в електронній мікроскопії високого розділення, оскільки непружно розсіяні електрони погіршують якість зображення. Фільтр також є корисним для кількісної інтерпретації інтенсивностей дифрактограм, оскільки на нефільтрованій дифракційній картині завжди є розсіяний фон від інтенсивності непружно розсіяних електронів. Енергетичні фільтри також можуть бути розміщені під камерою як частина спектрометра енергетичних втрат електронів. Вони можуть значно поліпшити якість зображень і

дифракційних картин, особливо від товстих зразків, оскільки для них непружне розсіяння дає дифузний фон і втрату контрасту, а енергетичний фільтр, що пропускає лише електрони, які зазнали пружного розсіяння (електрони без енергетичних втрат), усуває цей ефект і дає змогу отримати значно чіткіше зображення.

Дифракційні картини. Часто потрібно досліджувати чи записувати дифрактограму від вибраної області зразка. Це можна зробити двома суттєво відмінними способами. У методі дифракції від вибраної області вибирають певну ділянку зразка (зазвичай, круглу), хоча освітлюють більшу область. В альтернативному методі □ дифракції від збіжного пучка (ще відомий як мікродифракція) □ пучок збирається у маленьку пляму так, що дифрактограма утворюється від цілої (маленької) освітленої області.

Дифракцію від вибраної області можна отримати шляхом вставки апертури у площину або самого зразка, або першого зображення, створеного об'єктивною лінзою. Перше механічно здійснити майже неможливо, тоді як друге потребує дуже малої апертури, яку важко виготовити, розташувати й утримувати в чистоті. Зазвичай, область вибирають за допомогою апертури нижче в колоні, у площині останніх проміжних зображень. У такий спосіб можна використовувати навіть дуже велику апертуру. Наприклад, у разі використання в площині проміжного зображення зі збільшенням 200×, апертура діаметром 200 мкм виділить область розміром лише 1 мкм.

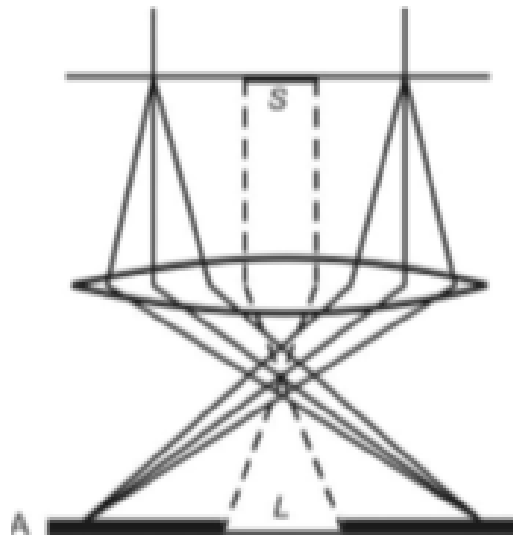


Рис. 4.5. Апертура обраної області А.

З рис. 4.5 бачимо, що вибір великої області L на проміжному зображенні оптично еквівалентний вибору набагато меншої області S на зразку. Апертуру, використану з такою метою, називають апертурою обраної області, або дифракційною апертурою. Діаметр обраної області доцільно обмежити $0.5 \square 1.0$ мкм, оскільки один з ефектів сферичної аберації полягає в тому, що електрони, які проходять через зразок в околі 1-4 мкм від обраної області, можуть робити внесок у дифракційну картину (залежно від сферичної аберації мікроскопа). Ця похибка мала, коли діаметр вибраної області становить, скажімо, 50 мкм, однак стає дуже суттєвою, якщо вибрана область має діаметр лише 1 мкм.

Єдиним способом отримати хорошу дифрактограму від області менше 1 мкм у діаметрі є використання методу дифракції від збіжного пучка. У цьому випадку вибраний діаметр такий самий, як і діаметр пучка на зразку, розмір якого визначений конденсорною системою. У сучасних мікроскопах можна сфокусувати електронний пучок (тобто і вибрані області) до діаметра 1 чи 2 нм, хоча у старіших приладах межа, якої вдається досягти, становить лише 100 нм.

6. Камера. Камера, зазвичай, є просто апаратом із заслінкою (найчастіше в колоні мікроскопа), який дає змогу керувати експозицією дрібнозернистої фотоплівки, розміщеної під екраном у цій камері. З огляду на велике збільшення ПЕМ має дуже велику глибину фокуса, тому є багато місця для розміщення різних систем реєстрації зображення. Зі зростанням доступності та вдосконаленням технологій цифрового зображення щораз поширенішими стають матриці пристроїв зі зарядовим зв'язком (ПЗЗ). У найпростіших цифрових камерах використовують цифрові відеосистеми, спрямовані на фосфоресцентний екран. У цих камер є певні обмеження через слабкий рівень освітлення від фосфоресцентного екрана. Є також значно складніші камери, що можуть фіксувати зображення від фосфоресцентного екрана через оптоволоконні лінії.

ПЗЗ матриця часто має систему охолодження для зменшення шуму, тому доступними стають великі часи експозиції. Також поєднуючи вихід такої камери з комп'ютером, що має програмне забезпечення для опрацювання зображення і керує лінзами мікроскопа, процедури юстування можна проводити швидко.

Багато аналітичних мікроскопів оснащені електронними детекторами під камерою. Це можуть бути сцинтиляційні лічильники, вихід яких пропорційний до струму пучка, та які можна використовувати для формування зображення СПЕМ. Також це можуть бути спектрометри енергетичних втрат електронів, що дають інформацію про впливи, яких зазнали електрони під час проходження через зразок, і в деяких випадках допомагають отримати енергетично-фільтровані зображення.

7. Юстування. Одним з найважливіших етапів отримання хороших зображень в електронній мікроскопії є орієнтація електронного пучка вздовж оптичної осі кожної з лінз. Лише у випадку точного юстування можна мінімізувати аберації і досягнути оптимального розділення мікроскопа. Зрозуміло, що електромагнітні лінзи, відповідно, теж повинні бути механічно добре від'юстовані, і це виконує виробник. Однак завжди є потреба в

незначному коректуванні, яке виконує оператор за допомогою маленьких електромагнітних відхильних котушок, розташованих у певних точках колони.

Процедура юстування може відрізнятися для різних мікроскопів, однак метою її є вирівнювання пучка вздовж оптичної осі, особливо в чутливій ділянці біля об'єктивної лінзи. Наступні котушки дають змогу прикладати малі поля для виправлення астигматизму в конденсорі, об'єктивній та проекторній системах. Усі ці налаштування виконує оператор перед тим, як отримати мікрофотографії з великим збільшенням.

ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ ВИСОКОЇ НАПРУГИ

Найочевиднішим результатом підвищення прискорювальної напруги у мікроскопі є зменшення довжини хвилі електронів та перерізів розсіяння. Це дає змогу збільшити глибину проникнення (тобто можна досліджувати товстіші зразки) і поліпшити розділення. Спроби усунути одне з найсуттєвіших для ПЕМ обмежень, а саме □ необхідність дуже тонкого зразка, у 70-х роках ХХ ст. привели до появи 1 МеВ-мікроскопів.

Дуже високоенергетичні електрони мають малі перерізи взаємодії з електронами атомів зразка і ще менші □ для взаємодії з ядрами. Іншими словами, високоенергетичний електрон з дуже малою ймовірністю може порушити міжатомні зв'язки і зі ще меншою □ влучити в ядро. Однак якщо зіткнення все-таки станеться, то пошкодження будуть дуже сильні: у разі перевищення порогової енергії може відбутися зміщення окремого атома з його положення, що є основним недоліком електронної мікроскопії високої напруги. Частка електронів, які спричинять зміщення, є малою (скажімо, один на 10 000), однак за струмів пучка, які використовують у ПЕМ (приблизно 10 нА), за секунду зі своїх позицій вибиватимуться 10^4 атомів. Порогова енергія зростає зі збільшенням атомного номера: для алюмінію вона становить 170 кеВ, для нікелю □ близько 400 кеВ. Це явище, зазвичай, небажане, однак його використовували в експериментах з радіаційного

руйнування для моделювання впливу нейтронного опромінення. Вища проникна здатність є цінною в разі вивчення складних багатофазових сплавів, мінералів та керамік. Такі мікроскопи також широко використовують для експериментів, у яких зразок нагрівається, охолоджується чи деформується під час спостереження. Той факт, що ціна виробництва та експлуатації ПЕМ зростає приблизно лінійно зі зростанням прискорювальної напруги, а також сильні радіаційні пошкодження, які вони чинять, привели до того, що більшість мегаелектронвольтних мікроскопів припинила роботу. Однак є багато мікроскопів проміжної напруги (300–400 кеВ), які мають переваги приладів з високою прискорювальною напругою.

ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ ДЛЯ ПЕМ

Є чимало цікавих об'єктів, які намагаються досліджувати за допомогою ПЕМ. Для того, щоб проводити експеримент, треба приготувати зразок. Приготувати досить тонкий зразок (від кількох десятих нанометра до мікрона у товщину) є непростим завданням, яке стає ще важчим, якщо врахувати, що процедура приготування зразка не повинна його змінювати. Зразок повинен бути досить міцним, щоб його можна було переносити, а також зберігати досить довго для дослідження мікроскопом. Ці вимоги досить жорсткі, і дуже зрідка вдається дотриматися їх водночас. Потрібно прагнути до отримання зразка, що дасть максимум інформації за мінімуму складності її інтерпретації, і це означає, що на приготування зразка треба звертати особливу увагу.

Методики, які використовують у разі приготування зразків для ПЕМ дуже різноманітні, визначені вони матеріалом зразка і викладені в низці посібників. Ступінь складності приготування зразка може відрізнятися від практично тривіального до таких навичок, які виробляються за тижні навчання. Ми лише перерахуємо ці методики: сколювання, ультрамікротомія, механічне полірування, електро- та хімічне полірування, іонне і механічне полірування, атомне травлення, реплікація та ін.

