

Федеральное агентство по образованию
МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Б. А. Калинин, Н. В. Волков, В. В. Осипов

Лабораторная работа
«ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ
ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ»

*Рекомендовано УМО «Ядерная физика и технологии»
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений*

Москва 2007

УДК 539.2(075)

ББК 22.37я7

К17

Калин Б.А., Волков Н.В., Осипов В.В. **Лабораторная работа «Просвечивающая электронная микроскопия»**: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2007. – 48 с.

В практикуме представлены теоретические основы просвечивающей электронной микроскопии в рамках лекционного курса «Электронная микроскопия» и методические указания при выполнении практических заданий по изучению структуры твердых тел.

Пособие рекомендуется студентам старших курсов, обучающихся по специальности «Физика твердого тела и конденсированного состояния» и также студентам по другим смежным специализациям.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы.

Рецензент: к.т.н., доцент Лошманов Л.П.

ISBN 978-5-7262-0824-4

© *Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2007*

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	
1. Рассеяние электронов в твердом теле	5
2. Дифракция электронов	8
3. Формирование изображения в рассеянных электронах	12
4. Конструкция просвечивающего электронного микроскопа.....	14
5. Режимы работы просвечивающего микроскопа при изучении строения материалов	20
6. Основы техники приготовления исследуемых объектов	27
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	
7. Теоретические вопросы, которые необходимо изучить для выполнения работы.....	35
8. Содержание работы	35
9. Порядок выполнения работы	36
10. Представление результатов работы	37
11. Методические указания по выполнению работы	38
Контрольные вопросы.....	47
Список литературы.....	48

ВВЕДЕНИЕ

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) предназначен для исследования структуры образцов. ПЭМ имеет широкое применение, как в материаловедении, так и в медицине, полупроводниковой техники и многих других областях.

Электронная микроскопия играет все большую роль в анализе строения вещества. Это связано со многим рядом обстоятельств. Одно из них – это мощное развитие экспериментальной техники: свойства материалов зависят от структуры, а та, в свою очередь, определяется составом, термообработкой и способом облучения материала.

Таким образом, чтобы понять поведение материала и облегчить задачу создания новых материалов их состав и микроструктура должны быть изучены при возможно более высоком разрешении. Такое исследование материалов требует сложных и совершенных методик анализа, включая микроскопические, дифракционные и спектрографические исследования. Это делает электронную микроскопию незаменимым методом, обеспечивающим все потребности физического и химического анализа.

Конструкция приборов постепенно приближается к теоретическому пределу разрешения в просвечивающей микроскопии, определяемому не только малостью длины волны электронов, но главным образом сферической аберрацией объективной линзы и составляющему для 100 кВ около $3,0 \text{ \AA}$.

Из сказанного следует, что для всестороннего и полного исследования образца необходим соответствующий прибор. И этот прибор – просвечивающий электронный микроскоп.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Основы волновой оптики. Формирование изображения в электронных микроскопах основано на взаимодействии излучения (электронного пучка) с периодически расположенными структурами (атомами). При этом важным параметром является когерентность волнового излучения. В данном случае когерентность излучения определяется как мера совершенства волнового излучения в пространстве и времени. Рассеяние электронного пучка на периодическом объекте можно условно разделить на отдельные самостоятельные пучки, между которыми возникают определенные фазовые соотношения, если они когерентны. Эти соотношения фаз определяются геометрией осветительной системы и оптическим расстоянием между источниками излучения и освещаемой точкой объекта. Если размеры характеристических свойств объекта изменяются и существенно больше длины волны, то электронные лучи на них поглощаются, рассеиваются и дифрагируют. Лучи исходящие из объекта (или из его различных точек), как правило, отклонены от исходного направления за счет рассеяния и дифракции и благодаря своей когерентности могут интерферировать. Таким образом, в результате взаимодействия электронного пучка с периодической структурой объекта за ним возникает модифицированное волновое поле, которое содержит всю информацию об объекте.

Распределение энергии излучения, обусловленное дифракцией и интерференцией, регистрируется соответствующим приёмником, например, фотопластинкой (или люминесцентным экраном), расположенной перпендикулярно к пучку. Полученное изображение называется дифракционной картиной объекта.

В принципе, все объекты можно представить как суперпозицию периодических структур (разложение в ряд Фурье). В качестве уравнения, описывающего рассеянную плоскую волну можно взять Ψ - функцию в виде:

$$\Psi = \Psi_0 e^{i\vec{\epsilon}r},$$

где ϵ – волновой вектор, $\epsilon = 2\pi/\lambda$; r – радиус вектор.

Произведение Ψ - функции на сопряженную ей Ψ^* представляет интенсивность волны. Дифракцию от цепочки атомов (одномерный случай) можно представить как рассеяние монохроматической волны с длиной волны λ (рис. 1).

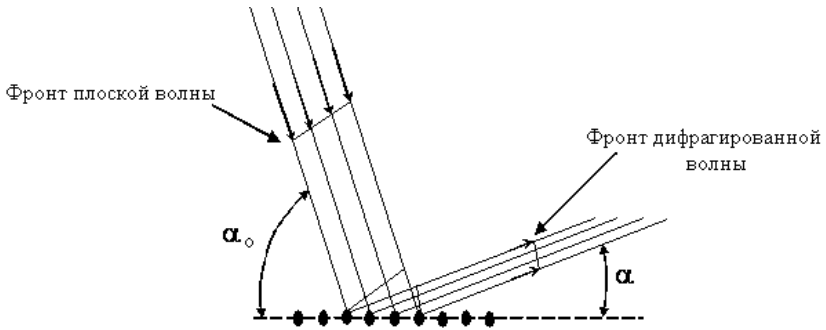


Рис. 1. Схема дифракции плоской волны от цепочки атомов

В процессе воздействия первичной плоской волны каждый атом становится источником новой сферической волны, и в результате на расстояниях больше λ все новые волны накладываются друг на друга, образуя в каждой точке пространства результирующие дифрагированные волны. Разность хода такой дифрагированной волны Δ может быть представлена в виде:

$$\Delta = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0),$$

где a – постоянная кристаллической решетки; α_0 – угол между падающей волной и атомным рядом; α – угол между дифрагированным лучом и атомным рядом.

Разность хода в единицах длин волн λ обычно представляют как

$$A = \frac{a}{\lambda}(\cos \alpha - \cos \alpha_0).$$

При этом результирующая амплитуда дифрагированной волны описывается выражением

$$G = 1 + e^{2\pi A}.$$

Величина G называется амплитудой рассеяния. На расстояниях много больших параметра решетки волновой фронт рассеянной волны можно рассматривать как фронт плоской волны (приближение Фраунгофера). Амплитуду рассеяния можно записать в виде суммы ряда:

$$G = \sum_{m=0}^{M-1} e^{2\pi i m A},$$

где m – число рассеивающих центров, равное количеству атомов M , на которых волна рассеивается.

Сумма ряда может быть представлена в виде:

$$G = \frac{1 - e^{2\pi i M A}}{1 - e^{2\pi i A}} = \frac{\sin^2 \pi M A}{\sin^2 \pi A} e^{i\pi A(M-1)},$$

а интенсивность волны:

$$|G|^2 = \frac{\sin^2 \pi M A}{\sin^2 \pi A}.$$

В случае рассмотрения трехмерного рассеивающего объекта амплитуда рассеяния имеет вид:

$$G = \sum e^{2i\pi m_1 A_1} \sum e^{2i\pi m_2 A_2} \sum e^{2i\pi m_3 A_3},$$

и соответственно интенсивность рассеянной волны может быть представлена как

$$G^2 = \frac{\sin^2 \pi M_1 A_1}{\sin^2 \pi A_1} \times \frac{\sin^2 \pi M_2 A_2}{\sin^2 \pi A_2} \times \frac{\sin^2 \pi M_3 A_3}{\sin^2 \pi A_3}.$$

Дифракционные максимумы появляются в точках пространства, где выполняются условия:

$$A_1 = \frac{a_1}{\lambda} (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = k a_1 (\eta - \eta_0),$$

$$A_2 = \frac{a_2}{\lambda} (\cos \beta - \cos \beta_0) = k a_2 (\eta - \eta_0),$$

$$A_3 = \frac{a_3}{\lambda} (\cos \gamma - \cos \gamma_0) = k a_3 (\eta - \eta_0),$$

где $k = \lambda^{-1}$, η_0 , η – единичные вектора направлений движения плоской и дифрагированной волн соответственно.

Разность хода рассеянной волны может быть записана в другом виде:

$$a_1(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h_1 \lambda ,$$

$$a_2(\cos \beta - \cos \beta_0) = h_2 \lambda ,$$

$$a_3(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = h_3 \lambda ,$$

где h_1, h_2, h_3 – числа, 1, 2, 3, ...; a_1, a_2, a_3 – постоянные решетки в трех направлениях; $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ – углы между падающей трехмерной волной и соответствующими направлениями атомных рядов; α, β, γ – углы между дифрагированной трехмерной волной и соответствующими направлениями атомных рядов.

Для ортогональной системы координат необходимо учесть еще два условия:

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 ,$$

$$\cos^2 \alpha_0 + \cos^2 \beta_0 + \cos^2 \gamma_0 = 1 .$$

При определении параметров a_1, a_2, a_3 трехмерной решетки обычно пользуются приемами, разработанными в рентгеновских методах исследований, например, понятием обратной решетки, которая упрощает вычисления:

$$(\mathbf{a}_i \times \mathbf{b}_j) = s_{ij} \text{ и } h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3 = \mathbf{g} ,$$

где $\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_j$ – вектора прямой и обратной решеток соответственно, $s = 1$ при $i = j$, $s = 0$ при $i \neq j$, $i, j = 1, 2, 3$.

2. ДИФРАКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

С помощью понятия обратной решетки условие возникновения дифракционных максимумов может быть легко сформулировано, т.е. дифракционные максимумы возникают в тех направлениях, где вектор обратной решетки \mathbf{g} соединяет два любых узла обратной решетки.

Условие дифракции можно записать в несколько другом виде, если одно из направлений обозначить через расстояние между соседними плоскостями d (рис. 2.) и предположить, что общая разность хода состоит из суммы разностей ходов падающей и дифрагированной волн, возникающих между соседними слоями:

$$2 d \sin\theta = n \lambda,$$

где n – число, 1, 2, 3,

Это уравнение идентично, полученному для случая дифракции рентгеновских лучей и обычно называется уравнением Вульфа-Брегга.

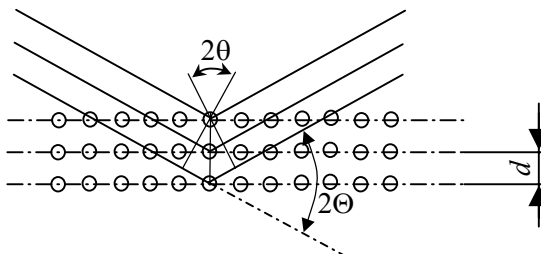


Рис. 2. Схема отражения плоской волны от плоскостей кристаллической решетки

Особенностью дифракции электронов на материалах связано с тем, что в электронных микроскопах ускоряющее напряжение не ниже 50–100 кВ ($\lambda = 0,06\text{--}0,03 \text{ \AA}$), поэтому радиус сферы Эвальда R больше вектора обратной решетки на два три порядка. И, как следствие, проекция дифракционной картины на плоскость (фотопластинка или люминесцентный экран) имеет незначительные искажения. Например, при $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ (ускоряющее напряжение 100 кВ) радиус сферы Эвальда 27 \AA^{-1} , а параметр обратной решетки железа $0,7 \text{ \AA}^{-1}$.

Дифракция на тонких кристаллах. Если ввести допущение, что интенсивность дифрагированной волны определяется атомами M_1, M_2, M_3 , где M_1 и M_2 – большие числа, а M_3 – малое число, то зависимость интенсивности дифрагированной волны от толщины объекта можно представить в виде выражения:

$$f = \frac{\sin^2 \pi M A}{\sin^2 \pi A}.$$

Так, например, на рис. 3. для $M_3 = 8$ представлена зависимость G^2 от a_3 для $M_3 = 8$. Из которой видно, что интенсивность дифрагированной волны быстро спадает. Для оценки минимальной допустимой толщины кристалла t , при которой возможно получение ди-

фракционной картины используют выражение:

$$0,5 T = (a_3 M_3)^{-1} = t^{-1},$$

где T – длина тяжка, равная расстоянию между первыми нулевыми точками по обе стороны основного максимума.

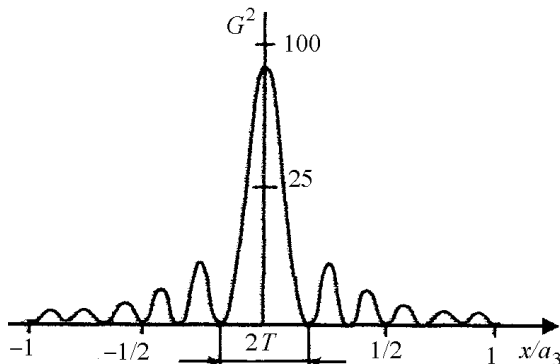


Рис. 3. График функции интенсивности для $M_3 = 8$

Опыт показывает, что тонкие кристаллы толщиной около 10 нм дают хорошую контрастную дифракцию и их можно наклонять на большие углы, не снижая качества дифракционной картины.

Интенсивность дифракционных рефлексов в электронных микроскопах можно определять только качественно, одна существуют приемы, которые позволяют получать количественные величины, например, путем измерения прозрачности фотопластины в местах их расположения. Вместе с тем, очевидно, что яркость рефлексов должна быть связана с рассеивающей способностью атомов, т.к. электронные лучи взаимодействуют в основном не с электронами атома (как рентгеновское излучение), а с потенциальным полем ядра, частично экранированным электронами. Поэтому интенсивность дифрагированной волны электронов в $10^6 - 10^8$ раз выше, чем рентгеновского излучения. Обычно для расчета интенсивности дифрагированной волны пользуются выражением:

$$f(\theta) = \frac{m_0 e^2}{2h^2} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 (Z - f_r),$$

где Z – заряд ядра рассеивающего атома; f_r – функция экранирования электрического поля ядра.

Контрастность (острота) рефлексов электронограмм зависти, в том числе, и от исследуемого объекта. На ширину рефлекса влияют дефекты структуры, искажения решетки (вследствие внутренних или внешних напряжений и т.п.). Оценить влияние на ширину рефлекса 2β размеров отдельных кристаллитов или мелкодисперсных включений можно по формуле

$$\beta = \frac{k\lambda}{\delta \cos \theta},$$

где k – постоянная, $k = 0,89 - 1,0$; δ – характерный размер кристаллита или включения.

Поскольку в электронной микроскопии применяются апертурные углы $\theta \leq 10^{-4}$ рад, то заметное уширение рефлекса может происходить для кристаллитов или включений с размерами меньше 10 нм. Поэтому с помощью электронной микроскопии удастся идентифицировать очень мелкие выделения, в отличие от рентгеновских методов (где при размере объектов менее 100 нм рефлексы уже перекрываются и возможно ошибочное заключение о наличии аморфной структуры).

Расчет электронограмм. Расчет электронограмм основан на уравнении Вульфа–Брегга

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

где λ – длина волны электронов в пучке; n – целое число; d – межплоскостное расстояние; θ – угол между направлением электронного пучка и атомной плоскостью.

При этом важно сначала определить постоянную прибора B . Дифракционная постоянная электронного микроскопа является важным параметром для расшифровки электронограмм. Исходя из того, что размер электронограмм определяется дифракционной длиной микроскопа – L (L – расстояние между объектом и фотопластинкой), связь между L и расстоянием между дифракционными максимумами и центральным пучком – r определяется выражением $\operatorname{tg}2\theta = r/L$. При $\theta \rightarrow 0$ уравнение дифракции можно представить как $2 \times r \times d = 2 \times \lambda \times L = \text{const}$. Произведение $2 \times \lambda \times L = B$ называют *дифракционной постоянной прибора*, так как отдельное определение λ и L затруднено (λ зависит от ускоряющего напряжения, L –

от оптических параметров прибора). Дифракционную постоянную B обычно рассчитывают для известных веществ, например для Al. Измеряя диаметр первых четырех дифракционных колец D_{hkl} при известных d_{hkl} (0,122; 0,143; 0,202; 0,233 нм) определяется величина B . С целью повышения точности измерений межплоскостных расстояний применяется совмещенное фотографирование электронограмм от эталонного вещества и изучаемого объекта. Если электронограмма представляет собой серию концентрических колец (случай мелкодисперсного поликристаллического объекта), то измеряются, как правило, диаметры первых двух окружностей, расположенных ближе к центру.

3. ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В РАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНАХ

Описание закономерностей формирования изображения объекта в прошедших (рассеянных) электронах основывается на теории Аббе. Одним из основных постулатов теории формирования изображения является предположение о соответствии получаемого изображения с реальным объектом, т.е. если оптическая система формирует изображение без искажений и улавливает весь дифрагированный пучок электронов, то изображение правильно передает распределение амплитуд и фаз излучения, рассеянного в объеме объекта. Таким образом, получение изображения объекта связано с формированием дифракционной картины в задней фокальной плоскости линзы (рис. 4).

В случае идеальной линзы, прошедшую электромагнитную волну, можно полностью реконструировать в плоскости изображения, поскольку прошедшая волна сохраняет правильное соотношение фаз и в формировании дифракционной картины участвует все излучение. В реальной же линзе, заметная часть излучения отсекается конечной апертурой, а прошедшая часть излучения искажается из-за аберраций линзы. Необходимо также помнить, что в электронной микроскопии, как правило, излучение является когерентным, т.е. существует связь между фазами электронной волны, рассеянной соседними точками объекта, которые могут дать на изображении сложные интерференционные картины.

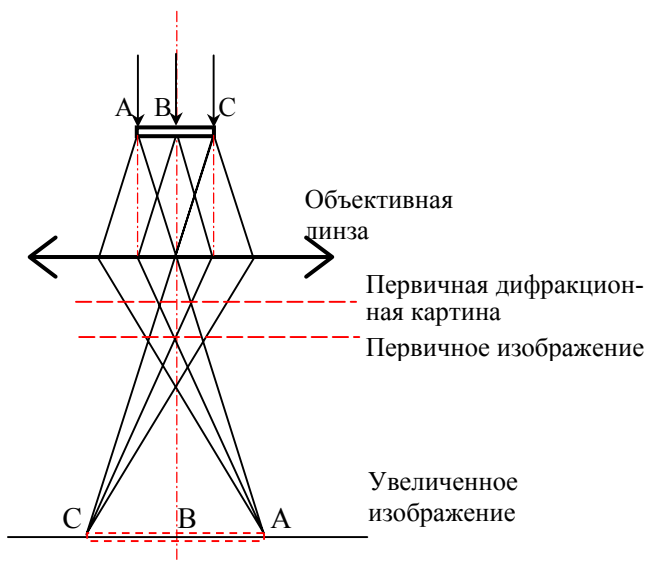


Рис. 4. Схема формирования изображения в поле объективной линзой (по W. Glazer)

Получение изображения с минимальными искажениями удастся достичь существенным уменьшением угла апертуры ($\theta < 10^{-6}$ радиан) и применением паракиальных аксиально-симметричных пучков (рис. 5).

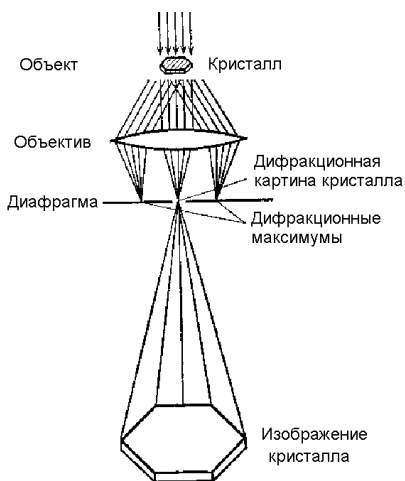


Рис. 5 Схема формирования изображения тонкого кристалла центральным пучком электронов в реальной объективной линзе

Использование практически параллельного пучка электронов для формирования изображения позволяет в ряде случаев применять простые и очевидные приближения, развитые для световой оптики.

4. КОНСТРУКЦИЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

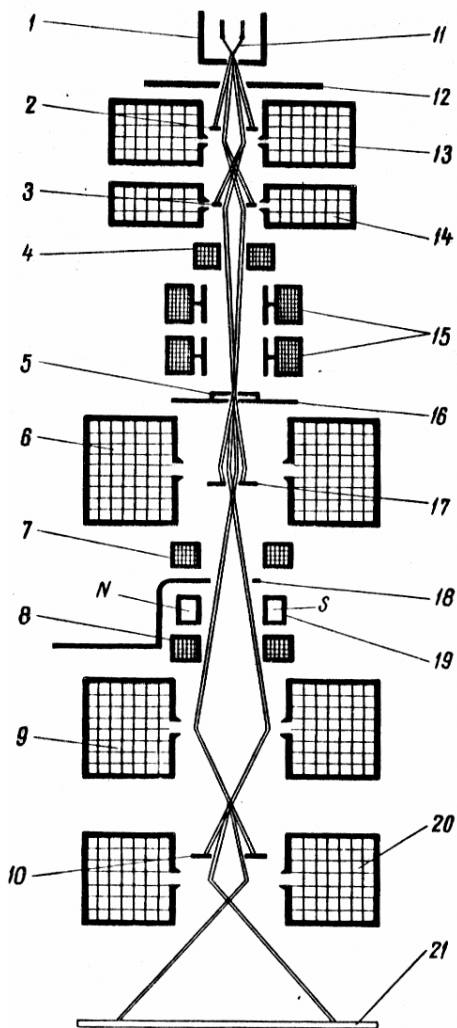
На рис. 6 представлена схема оптической колонны просвечивающего электронного микроскопа, которая включает следующие основные элементы: осветитель на основе тетродной схемы (трех-электродная электронная пушка с термоэмиссионным катодом, конденсорные линзы и ограничивающие диафрагмы), исследуемый образец, объективную, промежуточную и проекционную линзы и люминесцентный экран. Для получения высококачественного изображения оптическая колонна оснащена дополнительными элементами: электромагнитными призмами для управления перемещением пучка, столиком перемещения образца, стигматорами объективной и промежуточной линз, селекторной диафрагмой.

Назначением осветителя является получение сфокусированного однородного по сечению пучка электронов диаметром менее 10 мкм, который направляется на изучаемый объект. После объекта пучок попадает в магнитное поле объективной линзы, которая позволяет регулировать увеличение $M = 50-100$, получать четкое изображение участков объекта и дифракционную картину от объекта. Промежуточная линза позволяет плавно регулировать увеличение $M = 50-300$ и переводить микроскоп в режим дифракции или микродифракции с отдельных участков объекта (рис. 7).

Конечное изображение на люминесцентном экране создается проекционной линзой (ее увеличение изменяется незначительно $M \approx \approx 100$). Общее увеличение изображения может быть оценено как произведение коэффициентов увеличения от каждой линзы, участвующей в формировании изображения, т.е.

$$M_{\text{общ.}} = M_{\text{об.л.}} \times M_{\text{пром.л.}} \times M_{\text{проект.л.}}$$

- Рис. 6. Схема оптической колонны микроскопа:
- 1 – фокусирующий электрод (цилиндр Веннеля);
 - 2 – диафрагма первого конденсора;
 - 3 – диафрагма второго конденсора;
 - 4 – сигматор второго конденсора;
 - 5 – исследуемый объект;
 - 6 – объективная линза;
 - 7 – стигматор объективной линзы;
 - 8 – стигматор промежуточной линзы;
 - 9 – промежуточная линза;
 - 10 – диафрагма;
 - 11 – катод;
 - 12 – анод;
 - 13 – первая конденсорная линза;
 - 14 – вторая конденсорная линза;
 - 15 – электромагнитные призмы;
 - 16 – столик перемещения объектов;
 - 17 – апертурная диафрагма;
 - 18 – селекторная диафрагма;
 - 19 – механизм юстировки объектива;
 - 20 – проекционная линза;
 - 21 – люминесцентный экран



Для работы при больших увеличениях и высоком разрешении необходимо тщательно юстировать оптическую систему микроскопа, для это предусмотрены конструктивные элементы, позволяющие проводить предварительную механическую юстировку (совмещение оптических осей электронных линз) и более точную электромагнитную юстировку, компенсирующую aberrации линз.

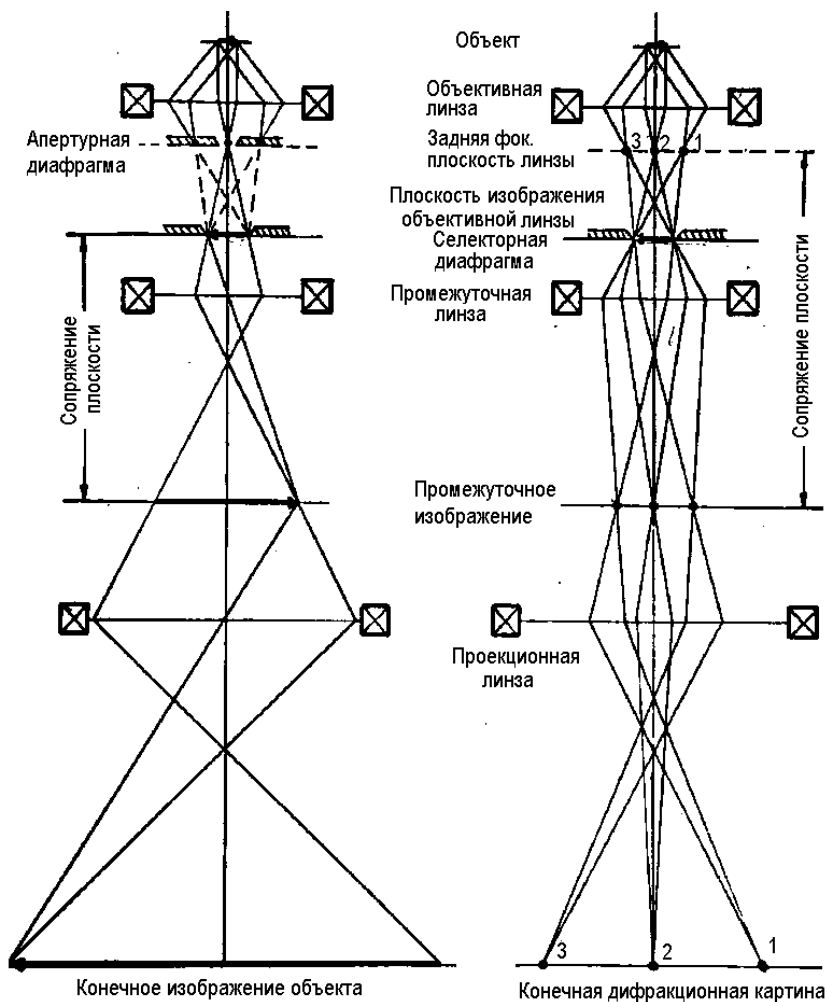


Рис. 7. Схема совместного формирования изображения объекта (а) и дифракционной картины (б)

Несмотря на тщательную юстировку оптической системы, на поверхность люминесцентного экрана в лучшем случае попадает лишь 10^{-4} часть первоначального тока, падающего на объект. Поэтому при работе на микроскопе является важным оптимальный выбор размера апертурной диафрагмы, ускоряющего напряжения

для конкретного объекта и режима увеличения изображения. В настоящее время с целью снижения энергетической нагрузки на образец и повышения качества изображения вместо люминесцентных экранов применяют электронные преобразователи изображения, позволяющие выводить информацию на экран монитора и проводить обработку изображения по заданной программе непосредственно в процессе работы на микроскопе

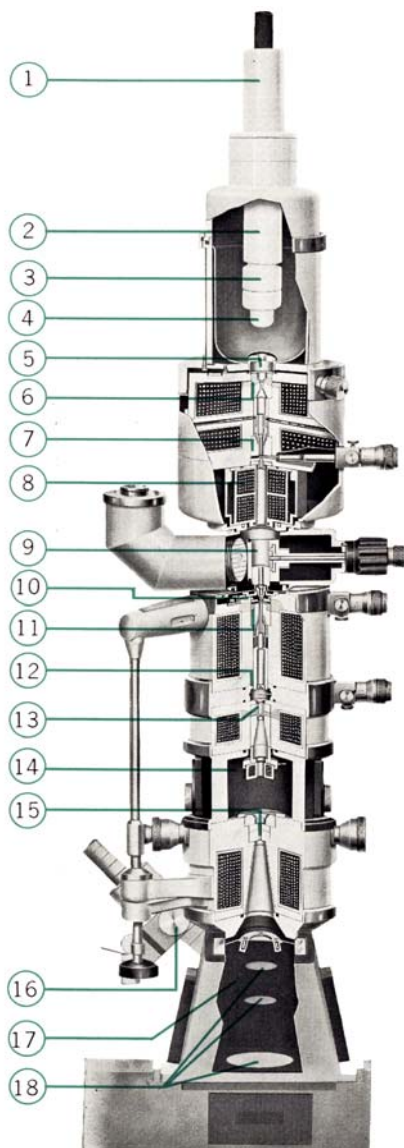
На рис. 8 представлен внешний вид оптической колонны просвечивающего микроскопа в разрезе с максимальным ускоряющим напряжением 100 кВ. Как видно из рисунка в комплект колонны дополнительно входят также устройства для охлаждения объектов и бинокулярный микроскоп (увеличение $M = 10-15$) для более детально изучения картины на люминесцентном экране. Как правило, камера образца снабжается шлюзовым устройством, позволяющим во время работы проводить смену объектов.

Конструктивно все элементы оптической колонны вакуумно-плотно соединены между собой, и сама оптическая колонна подключена к высоковакуумной откачивающей системе. Необходимо также, что при конструировании просвечивающих микроскопов уделяется особое внимание защите персонала от тормозного излучения, возникающего в области расположения изучаемого объекта и люминесцентного экрана (фотопластинок).

Современные просвечивающие электронные микроскопы оснащаются дополнительным оборудованием, позволяющим в процессе работы проводить параллельно элементный и структурный анализ микрообъектов. В ряде случаев бывает целесообразным предусматривать два режима работы просвечивающего микроскопа, т.е. в режиме обычного просвечивающего микроскопа и в режиме растрового микроскопа. Причем во втором случае оператор получает изображение как в прошедших электронах, так и во вторичных (аналогичное растровому изображению в электронном микроскопе). Такой режим работы существенно облегчает изучение сложных по структуре и составу объектов, позволяет более объективно делать заключение о структурно-фазовом состоянии и элементном составе изучаемых материалов.

Рис. 8. Внешний вид оптической колонный микроскопа:

- 1 – высоковольтный кабель;
- 2 – электронная пушка;
- 3 – катод;
- 4 – цилиндр Веннеля (модулятор);
- 5 – анод;
- 6 – первая конденсорная линза;
- 7 – вторая конденсорная линза;
- 8 – обмотки системы наклона и перемещения электронного луча;
- 9 – камера образца;
- 10 – объективная линза;
- 11 – апертурная диафрагма;
- 12 – стигматор;
- 13 – промежуточная линза;
- 14 – дифракционная камера;
- 15 – проекционная линза;
- 16 – бинокуляр (оптический микроскоп);
- 17 – тубус (камера наблюдения);
- 18 – флуоресцентные экраны;
- 19 – фотомагазин (камера с фото пластинками и сменным механизмом)



На рис. 9 представлен внешний вид ПЭМ фирмы JEOL (Япония), оснащенный рентгеновским микроанализатором и программным комплексом, для обработки спектров. В качестве детектирующей

щих устройств рентгеновского излучения обычно используются полупроводниковые детекторы, которые работают при криогенных температурах благодаря их высокой разрешающей способности и вполне удовлетворительной чувствительности.

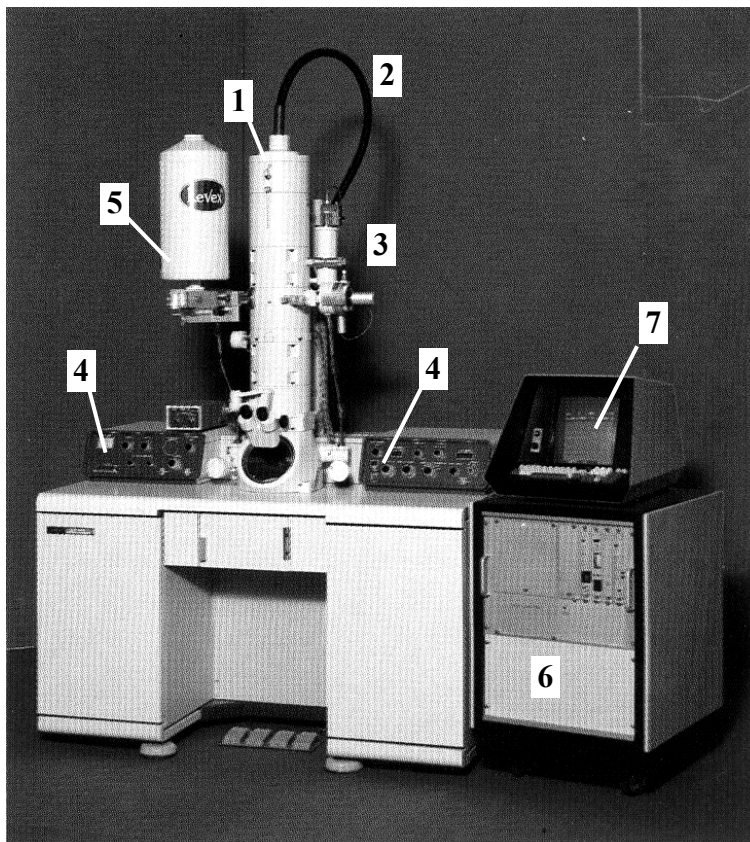


Рис. 9. Просвечивающий электронный микроскоп фирмы JEOL (Япония), оснащенный приставкой для рентгеновского микроанализа:
1 – оптическая колонна микроскопа; 2 – высоковольтный кабель; 3 – шлюзовое устройство; 4 – панель управления микроскопом; 5 – детектор рентгеновского излучения; 6 – вычислительный комплекс рентгеновского микроанализатора; 7 – монитор рентгеновского микроанализатора

5. РЕЖИМЫ РАБОТЫ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕГО МИКРОСКОПА ПРИ ИЗУЧЕНИИ СТРОЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Формирование контраста. Когда объект освещается параллельным (параксиальным) пучком электронов, то после прохождения объекта пучок будет содержать электроны, двигающиеся параллельно оптической оси, и электроны, рассеянные на различные углы. Если при отсутствии aberrаций все прошедшие электроны достигают поверхности люминесцентного экрана, то изображение будет представлять собой однородное светлое пятно. Причиной формирования такой картины является точное сопряжение плоскостей «предметов» и плоскостей «изображений», т.е. разность фаз отсутствует. При достаточно большой толщине объекта часть электронов, двигающаяся вблизи поля ядра атомов объекта, отдаст некоторую долю своей энергии. В итоге на люминесцентном экране появятся области с меньшей яркостью, которая соответствует участкам в объеме объекта с повышенной потерей энергии проходящих электронов, например, за счет присутствия атомов большой массы. Формирование контраста изображения за счет различной атомной массы материал мишени называется *атомным контрастом* (или амплитудным контрастом). Интенсивность электронно-го излучения связана с толщиной объекта x как:

$$I = I_0 \exp(-\mu x),$$

где μ – линейный коэффициент ослабления электронного излучения.

Амплитуда электронной волны после прохождения объекта имеет вид:

$$\Psi = \sqrt{I} = \Psi_0 \exp(-0,5\mu x).$$

Такой режим можно получить при гауссовой фокусировке, т.е. когда объект находится в фокальной плоскости объективной линзы и вклад от фазового контраста отсутствует. Изображение при таком режиме фокусировки будет соответствовать прозрачному (кажущемуся) объекту. Этот режим обычно используется при работе с высоким разрешением для установки начальной фокусировки. Контраст изображения может быть создан за счет частичного на-

рушения сопряжения плоскостей «предмета» и «изображения» Δf а также за счет регулируемой сферической aberrации C_s , когда часть прошедших электронов удаляется из пучка в результате подобранного определенного размера апертурой диафрагмы. На практике для получения высокого качества изображения часто применяют совместно сферическую aberrацию и нарушение сопряжения плоскостей (дефокусировку). Однако необходимо учитывать то факт, что при определенных соотношениях между сферической aberrацией C_s и дефокусировкой Δf изображение будет правильно воспроизводить только отдельный участок объекта. Остальные участки будут в той или иной степени искажаться.

Предельное разрешение. Считается, что максимальное разрешение электронного микроскопа ограничено величиной $D \approx \sqrt{C_s \lambda^3}$. Простейший способ оценки разрешающей способности микроскопа заключается в анализе максимального совместного вклада дифракции и сферической aberrации на качество изображения, например, искажения размеров точечного источника, которое «размазывается» в круг диаметром $D_T = MC_s \theta^3 + 0,6M\lambda \theta^{-1}$. Более точный учет вклада обоих факторов дает простое соотношение между минимально разрешаемым размером объекта, сферической aberrацией и дифракцией:

$$D_{\text{мин}} = \text{const}^4 \sqrt{C_s \lambda^3},$$

где const – изменяется от 0,43 до 0,91. Причем, меньшее значение const соответствует небольшой дефокусировке, а большее значение – полному сопряжению плоскости предмета с плоскостью изображения.

Глубина резкости. Под глубиной резкости принято понимать интервал перемещений объекта, когда детали объекта еще хорошо различаются. Если диаметр кружка обозначить через D_0 , который может быть равен предельному разрешению $D_{\text{мин}}$, то предельный размер неровностей может быть оценен как: $\Delta z \approx D_0 \theta^{-1}$. Поскольку в электронном микроскопе используются малые апертуры, то глубина резкости может достигать больших величин. Например, при предельном разрешении 10 нм и апертурном угле $\theta = 5 \cdot 10^{-4}$ рад глубина резкости составляет $\Delta z \approx 4$ мкм.

Темнопольный режим. В ряде случаев, для получения более полной информации о структуре объекта применяют режим темнопольного изображения (рис. 10), который заключается в исключении из формирования изображения электронов, идущих под углом равного или меньше апертурного.

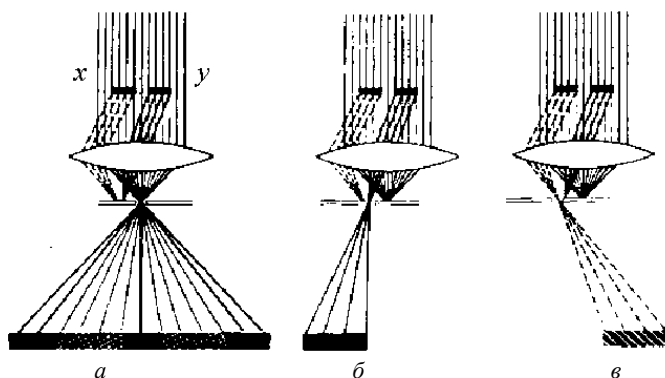


Рис. 10. Схема формирования темнопольного изображения пучком электронов: *а* – прошедших параллельно оптической оси; *б* – прошедших под определенным углом к оптической оси; *в* – выделенных, смещенной апертурной диафрагмой

Для этого применяют наклон осветителя на углы до $1-2^\circ$, введение кольцевой диафрагмы между электронной пушкой и конденсорным блоком или смещение апертурной диафрагмы объективной линзы. Как правило, контраст в режиме темнопольного изображения выше, поэтому этот режим применяют для изучения сложных по составу препаратов, содержащих разные фазы. В режиме дифракции темнопольный режим позволяет выделить отдельные кристаллографические направления, соответствующие разным фазам, что существенно облегчает идентификацию электронограмм.

О динамической теории. Если интенсивность дифрагированного пучка соизмерима с первичным пучком, то он может вносить изменения в картину дифракции, изложенную применительно к однолучевому формированию дифракции и изображения. Расчет амплитуда атомного рассеяния показывает, что уже при 20–30 атомных плоскостях энергия дифрагированного пучка соизмерима с первичным (в ряде случаев несет основную часть энергии). Рас-

чет интенсивности пучка после объекта в двух лучевом приближении можно провести по приближенной формуле:

$$I_g = 1 - I_o = \left(\frac{\pi}{\xi_g} \right)^2 \frac{\sin^2 \pi x v}{(\pi v)^2},$$

где I_o – интенсивность прямого пучка после объекта; I_g – интенсивность дифрагированного пучка; v – эффективный объем элементарной ячейки; ξ – параметр (экстинкционная длина); зависящий от материала и индексов, отражающей плоскости.

Эффективный объем равен $v = (\vartheta^2 + \xi^{-2})^{0,5}$, где ϑ – отклонение кристалла от точного отражающего положения. Величина ξ может быть найдена из выражения:

$$\xi_g = \frac{\pi V_o \cos \theta}{\lambda f(\theta) F_g(\theta)},$$

где V_o – объем элементарной ячейки; $f(\theta)$ – амплитуда атомного рассеяния; $F_g(\theta)$ – структурный фактор соответствующего рефлекса.

Периодическое изменение интенсивности для прямого и дифрагированного пучков в зависимости от толщины образца x определяется выражением

$$J_{go} = \frac{\sin^2 \pi(x/\xi_g)}{\xi_g}.$$

Например, в клиновидном кристалле (рис. 11), в местах, где его толщина кратна ξ_g происходит погасание дифракционного максимума.

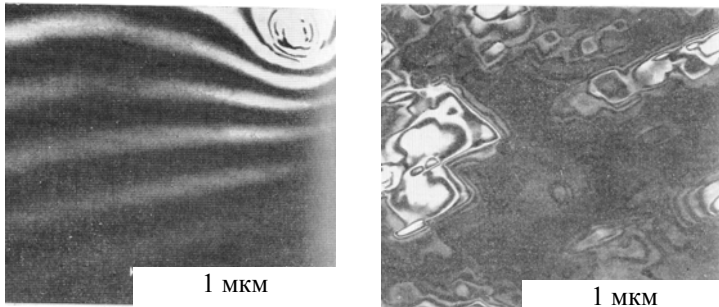


Рис. 11. Фотографии металлических фольг:
а – клиновидное утонение; *б* – неоднородное утонение

При конечном отклонении кристалла с увеличением ν ширина полос и расстояние между ними уменьшаются. В настоящее время для важнейших материалов и отражений от их атомных плоскостей значения ξ_g табулированы.

Метод дифракции быстрых электронов. Дифракция быстрых электронов применяется для изучения строения поверхности материалов при энергиях 30–1000 кэВ. В результате взаимодействия с веществом пучка электронов с длинной волны соизмеримой или существенно меньше межатомных расстояний изучаемого материала возникает дифракционная картина. Физический смысл дифракционной картины заключается в том в пространстве формируется распределение интенсивности электромагнитного поля электронов, которое зависит от строения изучаемого вещества. Плоское сечение дифракционной картины – электронограмма. Благодаря сильному взаимодействию электромагнитной волны с атомами вещества интенсивность рефлексов на электронограмме намного ярче, чем при рассеянии рентгеновских лучей.

В основе определения параметров элементарной ячейки кристалла лежит измерение расстояний между рефлексами. При этом межплоскостное расстояние в кристалле d может быть определено на основании закона Вульфа–Брегга $d \times r = l \times \lambda$, где r – радиус-вектор, расстояние между соседними рефлексами, l – расстояние от образца до фотопластинки (люминесцентного экрана), λ – длина волны пучка электронов. Более детальное изучение структуры материалов проводится с помощью представлений об обратной решетке. Измерение интенсивностей рефлексов позволяет определять структурные амплитуды $|F_{hkl}|$, которые могут быть связаны с распределением электростатического потенциала $V(x, y, z)$:

$$V(x, y, z) = \frac{1}{v} \sum F_{hkl} \exp[-2\pi(hx + ky + lz)],$$

где v – объем элементарной ячейки.

Максимальные значения $V(x, y, z)$ соответствуют положениям атомов внутри элементарной ячейки кристалла и могут установить точно координаты x , y и z положения отдельных атомов.

Конструкция электронографов быстрых электронов. В электронографии быстрых электронов применяют два метода исследо-

вания: метод, основанный на прохождении пучка электронов через тонкий образец (метод на просвет) и метод, основанный на отражении электронов при прохождении пучка под небольшим углом к поверхности (меньше 1°). В случае применения метода на просвет, образец исследуемого материала необходимо утонить до толщин 0,1–0,01 мкм. Метод, основанный на отражении быстрых электронов допускает применение довольно массивных образцов.

На рис. 12 представлена схема конструкции электронографа для получения электронограмм в прошедших электронах, которая состоит из электронной пушки 1, анода 2, электромагнитной линзы 3, апертурной диафрагмы 4, изучаемого образца 5 и люминесцентного экрана 6 (вместо экрана могут быть установлены фотопластинки).

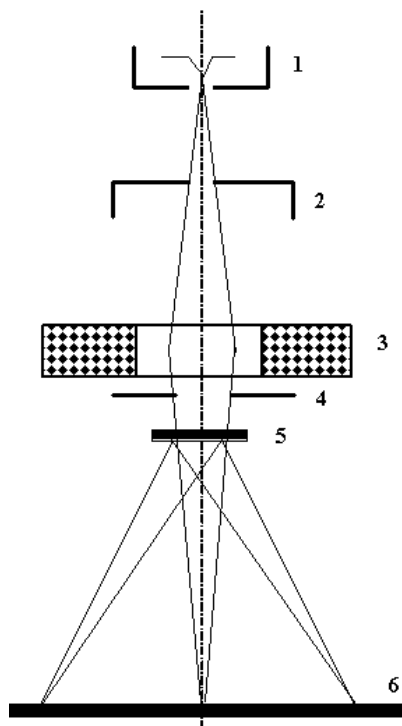


Рис. 12. Схема конструкции электронографа для получения электронограмм от прошедших электронов (метод на просвет)

Применение метода дифракции быстрых электронов (ДБЭ) в материаловедении. Получаемые электронограммы в методе «на просвет» и в методе на «отражение» практически ни чем не отличаются. Однако метод на «отражение» дает информацию о строении поверхности массивных образцов и может быть применен при изучении атомной структуры и фазового состава многокомпонентных материалов, структуры оксидных пленок на поверхности кристаллов, ориентировки эпитаксиальных слоев и т.п.

В зависимости от строения вещества электронограммы представляют собой периодическое расположение ярких точек – рефлексов (рис. 13.) или concentрических окружностей различного диаметра.

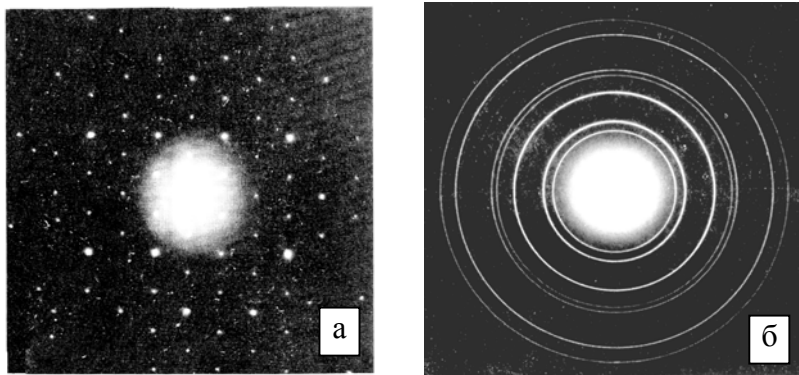


Рис.13. Электронограммы от монокристалла слюды (а) и поликристалла NaCl (б)

В случае исследования сложных объектов (например, многослойная пленка или близко расположенные тонкие монокристаллы) на электронограмме возможно наблюдение дополнительных рефлексов в форме точек, дуг или окружностей около основных точечных рефлексов (рис. 14).

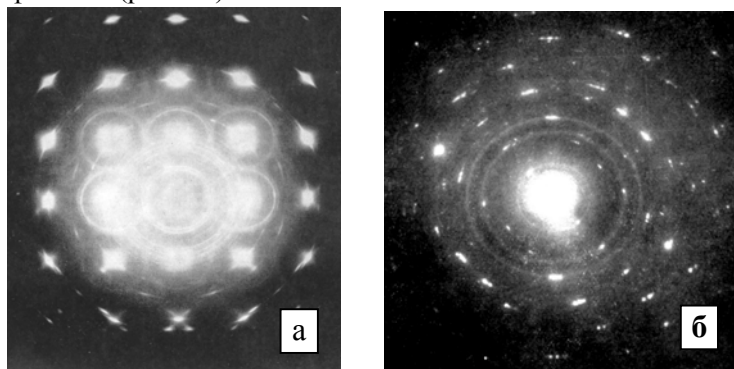


Рис. 14. Электронограммы от сложных объектов:
 а – пленка серебра, покрытая тонкой пленкой парафина;
 б – поверхность сплава Cu-Ni

Электронограммы в виде точечных рефлексов и окружностей образуются в результате упругого однократного рассеяния. При многократном рассеянии возникают вторичные дифракционные картины от дифрагированных пучков, которое называют кикучи-электронограммы.

6. ОСНОВЫ ТЕХНИКИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБЪЕКТОВ

Особенности применения метода реплик. В предыдущих главах преимущественно рассматривались случаи, когда образец, предназначенный для исследования в электронном микроскопе, изготавливался непосредственно из исследуемого материала (рис. 15). В этих случаях подлежащий исследованию объект и просвечиваемый препарат с точки зрения химического состава и кристаллической структуры являются идентичными. Анализ электронограмм и дифракционного контраста дает при этом непосредственную информацию об объекте. Для изготовления таких препаратов могут быть использованы, например, следующие методы: получение тонких срезов, для массивных материалов; утонение полировкой, напыление, разбрызгивание и высушивание.

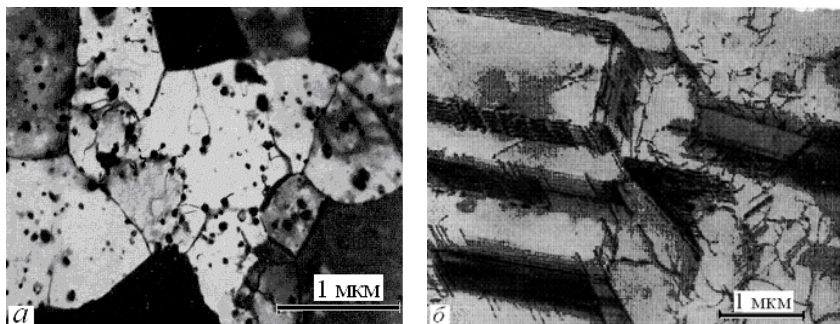


Рис. 15. Фотография на просвет деформированного никеля (утонение фольги выполнено электрохимическим методом): наблюдаются выделения и дислокации (*а*) и дислокации и блоки скольжения в виде террас (*б*)

Однако просвечиваемые препараты непосредственно из исследуемого материала можно изготовить не всегда. Например, окисные пленки на поверхности металла (рис. 16). Кроме того, при изучении определенных вопросов (например, при исследовании неровностей поверхности) исследуемые особенности объекта могут в процессе препарирования подвергнуться изменениям или разрушениям (рис. 17). В этих случаях с исследуемых объектов снимаются прозрачные отпечатки-реплики, изготавливаемые из материала, отличного от материала самого объекта.

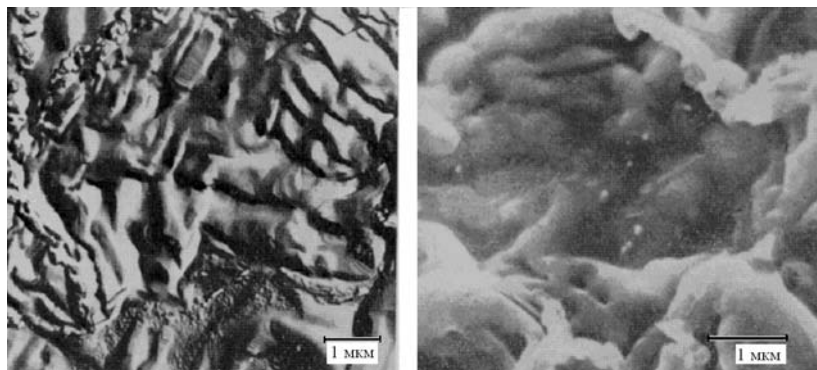


Рис. 16. Фотография окисной пленки на поверхности меди при различных увеличениях

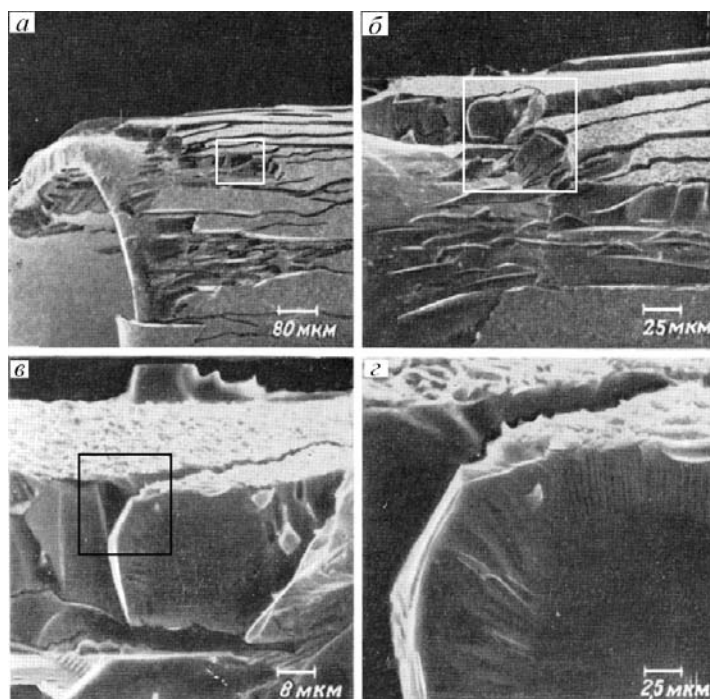


Рис. 17. Фотография участка окисленной меди, полученная в сканирующем электронном микроскопе при различных увеличениях:
a – $\times 550$; *б* – $\times 850$; *в* – $\times 1200$; *г* – $\times 2500$

В методике реплик определенные особенности объекта отображаются в просвечиваемом препарате, изготовленном из материала, отличного от материала объекта. Реплика может характеризоваться: особенностями контраста (рис. 18);

собственной структурой (аналогично зернистости эмульсии фотоснимков);

предельным разрешением;
искажениями изображения.

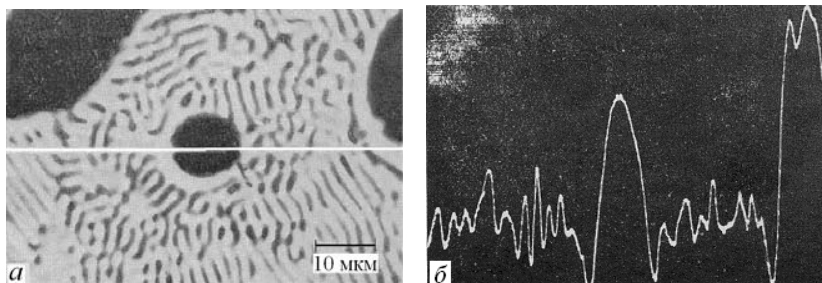
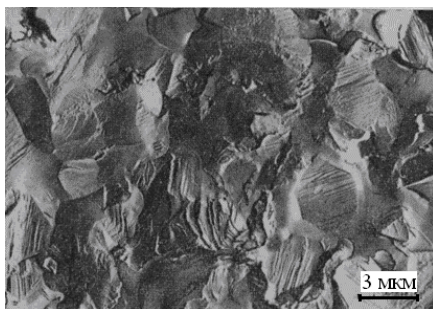


Рис. 18. Фотография шлифа сплава Al-Mg, протравленного в растворе едкого натра:

а – изображение в оптическом микроскопе в режиме «на отражение»;
б – интенсивность электронного потока по линии

По реплике можно получить данные только о рельефе поверхности исследуемого объекта. В связи с этим исследуемый объект перед получением реплики должен быть приготовлен таким образом, чтобы по рельефу его поверхности (а следовательно, по рельефу реплики) можно было судить об исследуемом свойстве объекта, например, о структуре металлического сплава. Для этого имеются различные возможности, например разнообразные методы травления шлифов или получение свежих поверхностей излома (рис. 19).

Рис. 19. Фотография реплики, полученной от поверхности излома образца из поликристаллического W



Субмикроскопический рельеф поверхности объекта, который должен содержать в каком-либо (иногда и в скрытом) виде исковую информацию об объекте, вызывает локальные изменения толщины просвечиваемой реплики (рис. 20). Это в свою очередь влияет на количество электронов, отклоняющихся от первоначального направления, и, следовательно, на контраст изображения. На основе анализа контраста могут быть сделаны выводы о геометрии поверхности, а по ней – соответствующие выводы о структуре объекта.

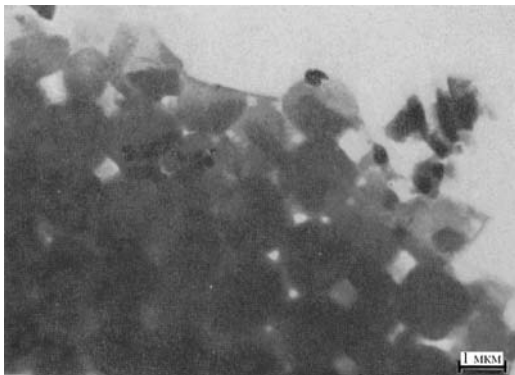


Рис. 20. Фотография реплики, полученной от мелкодисперсных частиц

Наконец, имеется еще дополнительная возможность оттенения реплики косым напылением на нее слоя кристаллического вещества (рис. 21). При таком напылении на абсорбционный контраст реплики налагается дифракционный контраст от напыленного слоя. Все это показывает, насколько многообразными могут быть причины, определяющие контраст на изображении реплики.

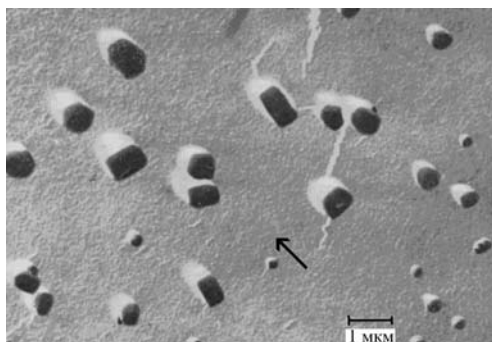


Рис. 21. Фотография угольной реплики с нанесенными мелкодисперсными частицами: реплика оттенена напылением Pt под углом 45° (направление отмечено стрелкой)

Только при ясном понимании особенностей методики реплик как процесса отображения можно обеспечить правильную интерпретацию электронно-микроскопического изображения реплики.

Предельное разрешение реплик. Возникновение контраста на изображении однородной реплики обусловлено только неровностями объекта (в противоположность изображениям, сформированным в световом микроскопе, а также в эмиссионном электронном микроскопе, где контраст возникает вследствие различной степени рассеивания света или неодинаковой электронной эмиссии объекта, неоднородного по химическому составу). Поэтому и предельное разрешение реплик может быть связано только с этими неровностями. Здесь следует различать два основных случая:

а) обнаружение ступеней определенной высоты (разрешение ступеней);

б) раздельное воспроизведение соседних ступеней (предельное разрешение в продольном направлении).

Как правило, предельное разрешение ступеней оказывается ниже продольного разрешения.

Вопросу о предельном разрешении реплик посвящены многочисленные публикации. Однако общепринятой точки зрения по этому вопросу пока еще нет. Эффективное разрешение зависит от очень многих параметров, наиболее важными из которых являются:

а) размеры элементов структуры материала реплики;

б) вязкость материала во время получения реплики;

в) предельное поверхностное натяжение и смачиваемость;

г) размеры кристаллов слоя, напыляемого с целью повышения контраста.

С ростом молекулярного веса материала реплики (в момент ее получения) степень соответствия материала неровностям объекта уменьшается. Отсюда непосредственно следует, что пленки-реплики, полученные осаждением из газовой фазы и состоящие из отдельных атомов или небольших молекул, обладают более высокой разрешающей способностью, чем реплики из высокополимерных материалов с большими молекулами.

Одноступенчатые реплики. Для получения *лаковой* реплики на поверхность объекта наносят раствор лака. Наиболее пригодны-

ми для получения отпечатков оказались два вида растворов: раствор коллодия в амилацетате, раствор формвара в диоксане.

Снять лаковую реплику с объекта можно различными способами. Например, формваровые пленки, нанесенные на поверхность стекла, при погружении в воду сами всплывают на поверхность. Снятие облегчается, если после высыхания лака осторожно надрезать ножом пленку вблизи краев стекла. Затем пленку, нанесенную на поверхность объекта, разрезают на квадратики необходимой величины (примерно 2×2 мм) и под углом 45° осторожно погружают в воду. Всплывающие при этом лаковые отпечатки хорошо видны в отраженном свете.

Напыленные реплики занимают значительное место в общей методике реплик, что объясняется рядом причин. Прежде всего, напыленные реплики отличаются самым высоким разрешением. Разрешение определяется размерами атомов или молекул, а также характером процесса кристаллизации. Для аморфных (SiO, C) и смешанных угольно-металлических слоев предел разрешения оказывается ниже 2 нм.

В качестве материала для напыления применяют уголь, который в значительной мере вытеснил такие ранее широко применявшиеся материалы, как монооксид кремния и некоторые металлы. Преимущество угольных реплик состоит в том, что они:

- а) обладают хорошей прозрачностью;
- б) не столь хрупки, как пленки из SiO;
- в) обладают высокой разрешающей способностью;
- г) химически устойчивы.

Наиболее простой способ получения угольных реплик, заключается в следующем. Два угольных стержня, концы, которых имеют сферическую форму, прижимаются друг к другу. При остаточном давлении $\sim 10^{-4}$ Па к стержням прикладывается напряжение около 12 В. При этом через стержни течет ток около 100 А. Вследствие высокого локального сопротивления в месте соприкосновения угольные стержни нагреваются до температуры, достаточной для испарения угля. Испаренные частицы угля осаждаются на холодных поверхностях окружающей среды в виде плотных угольных пленок.

Окисные реплики. Окисные реплики существенно отличаются от реплик, полученных рассмотренными методами. Они изготов-

ляются не из материала, отличного от объекта, а окислением материала объекта. Этим определяется область применения этой методики: она позволяет проводить исследования только таких материалов, которые хорошо окисляются. Окисные реплики применяются главным образом при исследовании сплавов, содержащих алюминий, поскольку у этих сплавов при соответствующей электрохимической обработке образуются аморфные окисные пленки.

Практически всегда необходимо повышать контраст на изображении реплики косым напылением. При этом собственная структура напыленного слоя может скрыть детали объекта, разрешенные репликой. Поэтому необходимо стремиться к тому, чтобы кристаллы напыляемого вещества были наименьшими. Это достигается при использовании смешанных слоев, например Pt/C.

Двух- и многоступенчатые реплики. При матричной методике двухступенчатых реплик в противоположность методам, рассмотренным выше, с исследуемой поверхности сначала снимают толстые непрозрачные первичные реплики, так называемые матрицы. На следующем этапе препарирования с этих матриц снимают вторичные реплики, прозрачные для электронов. Различные модификации описываемой методики отличаются друг от друга способами получения первичных и вторичных реплик. Так как для получения первичных и вторичных реплик можно применять различные материалы, то имеется возможность соответствующим образом варьировать матричную методику получения реплик. Однако наряду с этим преимуществом матричной методике свойствен и существенный недостаток. Он состоит в том, что разрешающая способность получаемых реплик сравнительно низка. Тем не менее, выбор этой методики во многих случаях определяет не разрешающая способность, а необходимость обеспечения химической нейтральности материала реплики к исследуемому материалу.

Метод декорирования. Особое место в методиках реплик занимает декорирование, под которым понимается следующее явление. Было установлено, что образование кристаллических зародышей при напылении металлов на поверхность твердых тел весьма чувствительно к нерегулярностям этой поверхности. Так, зародыши преимущественно образуются на ступеньках, в местах выхода дислокаций на поверхность, на линиях скольжения, на примесных включениях и других дефектах. При использовании этого яв-

ления следует принять меры для того, чтобы во время образования зародышей и последующей кристаллизации атомы напыляемого металла обладали достаточно большой поверхностной подвижностью. Это может быть достигнуто, в частности, подогревом подложки. Так, оказалось, что при декорировании поверхности скола каменной соли удобно в качестве декорирующего металла использовать золото, напыляемое на кристалл при температуре 150°C .

Чувствительность этой методики очень высока, например, можно декорировать элементарные ступеньки (высотой примерно 3 \AA): вдоль ступенек образуются цепочки кристалликов золота.

С целью получения совершенно чистой поверхности кристалл лучше всего раскалывать в высоком вакууме и после нагрева до необходимой температуры производить напыление незначительного количества золота или какого-либо другого благородного металла. Затем обычным путем напыляют опорную угольную реплику, которую в воде отделяют от объекта вместе с декорирующими кристалликами золота.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: ознакомление и практическое овладение методом **просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)**, электронной дифрактоскопии.

При выполнении работы студенты получают представление о конструкции приборов для исследования методами ПЭМ. Приобретают навыки обработки электронограмм в ПЭМ, определения постоянной прибора, межплоскостного расстояния и ориентации кристаллитов исследуемого объекта.

7. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ, КОТОРЫЕ НЕОБХОДИМО ИЗУЧИТЬ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Принцип получения изображения в просвечивающем электронном микроскопе.
2. Зависимость разрешения электронного микроскопа от энергии электронов.
3. Роль дифракции и интерференции в просвечивающей электронной микроскопии.
4. Влияние поверхности объекта на получаемую картину в просвечивающем электронном микроскопе.
5. Разрешение и глубина резкости изображения в ПЭМ.
6. Принцип получения дифракционной картины.
7. Яркость и острота дифракционного рефлекса .
8. Основные преимущества электронной дифрактоскопии по сравнению с рентгеновской.
9. Влияние размера кристаллита на получаемую дифракционную картину в ПЭМ .
10. Дифракционная картина для кристаллических и аморфных материалов.

8. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Изучить конструкцию просвечивающего электронного микроскопа и освоить работу на нем в режиме «получение изображения объекта на просвет»:

- ознакомиться с основными элементами конструкции электронного микроскопа и их назначением;
 - осуществить на практике получение изображения в прошедших электронах;
 - произвести фотосъемку исследуемого объекта;
 - выбрать характерную деталь объекта и снять электронограмму;
 - провести расчет межплоскостного расстояния и ориентацию кристаллита.
2. Материалы: Al, Mo, MoO₃.
 3. Коллекция типичных фотографий образцов в прошедших электронах и полученные от них электронограммы.
 4. Приборы и оборудование:
 - просвечивающий электронный микроскоп ЭМВ-100;
 - вакуумный универсальный пост ВУП-2К.

9. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Задание 1. Получение изображения объекта в просвечивающем электронном микроскопе.

Этапы работы: включить системы электрического питания, охлаждения, вакуумной автоматики ;

- включить ускоряющее напряжение ($U_{\text{уск}} = 50, 75, 100 \text{ кВ}$);
- включить питание термокатода катода и вывести электронную эмиссию катода на рабочий режим ($I = 100 \text{ мкА}$);
- включить электропитание электромагнитных линз;
- изменяя токи электропитания линз получить четкое изображение объекта;
- устранить астигматизм;
- используя механическое перемещение исследовать объект при различных увеличениях;
- словесно охарактеризовать увиденную картину;
- провести фотографирование изображения объекта.

Задание 2. Получение дифракционной картины исследуемого объекта.

Этапы работы:

- методом термического испарения нанести пленку Al толщиной 30–50 нм на кристалл NaCl;
- провести отделение Al-пленки методом растворения кристалла NaCl в дистиллированной воде. поместить пленку на «сеточку»;
- методом термического испарения на воздухе нанести на «сеточку» с Al-пленкой триокись молибдена (MoO_3);
- получить изображение пленки Al (при увеличении $M = 1000$);
- получить дифракционную картину (в режиме «микродифракция») изменяя ток возбуждения второго конденсора);
- сфотографировать полученное изображение;
- выбрать кристалл MoO_3 для дифракционных исследований;
- получить дифракционную картину от выбранного кристалла MoO_3 ;
- сфотографировать полученное изображение.

Задание 3. Определение постоянной прибора, межплоскостного расстояния и ориентации кристаллита.

Этапы работы:

- на основании полученных фотографий рассчитать постоянную прибора;
- рассчитать межплоскостное расстояние для выбранного кристаллита;
- определить угол ориентации кристалла.

Задание 4. Определение размеров мелкодисперсных выделений и плотности дислокаций.

Этапы работы:

- выбрать участок фольги или пленки и настроить прибор для наблюдения изучаемых объектов;
- провести необходимые измерения и фотографирование изображения;
- рассчитать параметры выделений, плотность дислокаций по рекомендуемым методикам.

10. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

В качестве отчетного материала каждым студеном представляется «Отчет по выполненной лабораторной работе», включающий:

титульный лист, установленного образца; далее упоминается цель работы; перечисление материалов и оборудования, используемые в работе; задания на проведение работ; результаты выполненных работ; дается заключение и выводы. Результаты работы представляются по заданиям в виде:

- вакуумной схемы микроскопа (с указанием марок насосов и величин остаточных давлений в каждой части схемы);

- схемы формирования изображения в ПЭМ в режимах получения изображения на просвет и электронной дифракции исследуемых объектов” оформленной работы по заданиям 1, 2, 3.

11. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ РАБОТЫ

Приготовление объекта для исследований. Методом термического испарения в вакууме напылить на кристалл NaCl пленку алюминия (толщина 30-70 нм). Методом растворения соли в дистиллированной воде отделить напыленную пленку от кристалла NaCl. Поместить на “предметную сеточку” пленку Al и просушить. Кристаллы триоксида молибдена наносятся на “предметную сеточку” методом термического испарения молибдена в атмосфере.

Приготовленный объект установить в патрон держателя образцов и поставить на предметный столик микроскопа.

Исследование объекта на просвет. Согласно инструкции по эксплуатации микроскопа вывести узлы прибора в режим просмотра объекта на просвет. Ручками механического перемещения столика осмотреть объект, дать характеристику наблюдаемой картины и выбрать элементы для структурных дальнейших исследований.

Определение увеличения. Величина увеличения объектов M ($M = x/r$, где x – размер наблюдаемого объекта в микроскопе, r – реальный размер объекта) в ПЭМ определяется по току промежуточной линзы ($I_{\text{прл}}$), который градуируется для каждой ступени ускоряющего напряжения (рис. 22). Обычно для градуировки увеличения выбираются “предметные сеточки” с известными размерами (10×10, 50×50, 100×100 мкм) или дифракционные решетки для оптических приборов (с плотностью линий 500–1200 на мм).

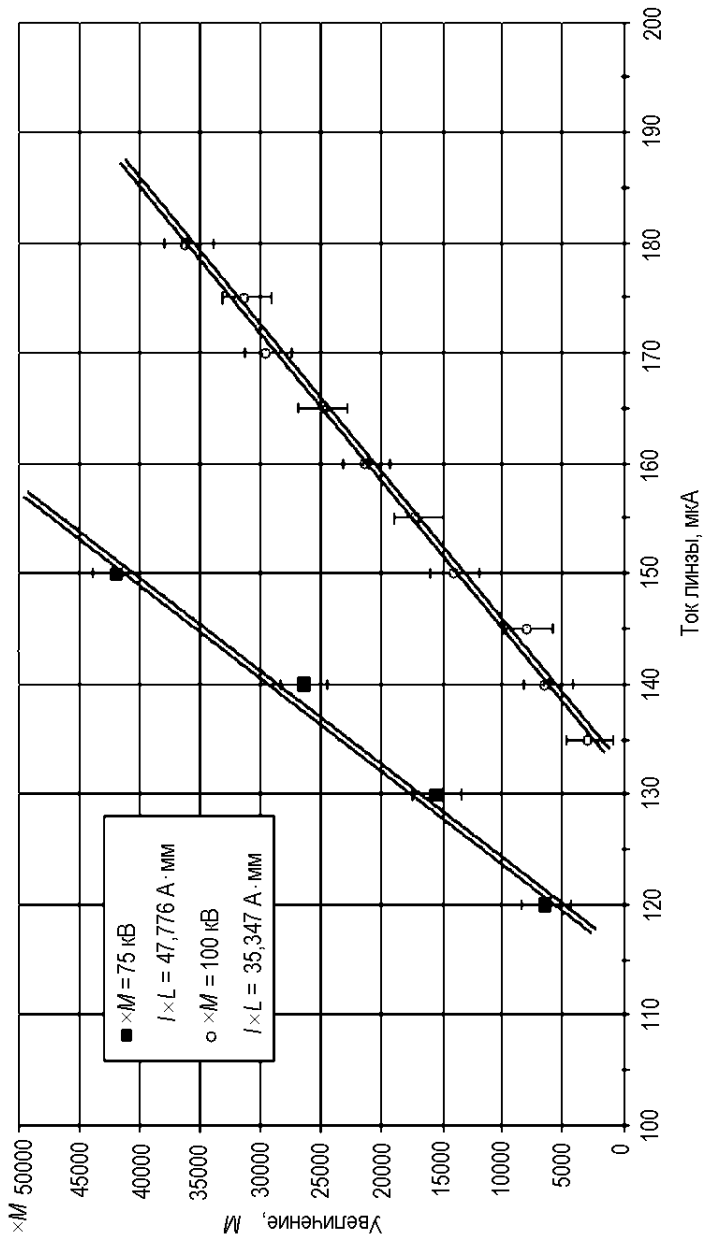


Рис. 22. Графики увеличения (M) для ускоряющих напряжений 75 и 100 кВ

Определение дифракционной постоянной прибора. Дифракционная постоянная электронного микроскопа является важным параметром для расшифровки электронограмм. Основой для расчета электронограмм является уравнение дифракции (Вульфа–Брегга) $n\lambda = 2d\sin\theta$ (где λ – длина волны электронов в пучке, n – целое число, d – межплоскостное расстояние, θ – угол между направлением электронного пучка и атомной плоскостью).

Исходя из того, что размер электронограмм определяется дифракционной длиной микроскопа – L (L – расстояние между объектом и фотопластинкой), связь между L и расстоянием между дифракционными максимумами и центральным пучком r определяется выражением $\text{tg}2\theta = r/L$. При $\theta \rightarrow 0$ уравнение дифракции можно представить как $2 \times r \times d = D_{hkl} \times d = 2 \times \lambda \times L = \text{const}$. Произведение $2 \times \lambda \times L = B$ называют *дифракционной постоянной прибора*, так как отдельное определение λ и L затруднено (λ зависит от ускоряющего напряжения, L от оптических параметров прибора). Дифракционную постоянную (B) обычно рассчитывают для известных веществ, например для Al (табл. 1 и 2). Измерением диаметра первых четырех дифракционных колец D_{hkl} при известных d_{hkl} (0,122, 0,143, 0,202, 0,233 нм) определяется величина B .

Таблица 1

Значения межплоскостных расстояний и интенсивностей линий для образцов из Al (Fm3m)

№	(hkl)	d/n , нм	I , отн. ед.	r , усл. ед.
1	(111)	0,233	1	3
2	(200)	0,202	0,4	4
3	(220)	0,143	0,3	8
4	(311)	0,1219	0,3	11
5	(222)	0,1168	0,07	16
6	(400)	0,1011	0,02	19
7	(331)	0,0928	0,04	20
8	(420)	0,0905	0,04	24
9	(422)	0,0826	0,01	
10	(511)	0,0778	0,01	

**Значения межплоскостных расстояний и интенсивностей линий
для образцов из MoO_3**

№	(hkl)	d/n, нм	I, отн. ед.	№	(hkl)	d/n, нм	I, отн. ед.
1	020	0,69	0,24	10	131	0,226	0,06
2	110	0,38	0,60	11	141	0,197	0,06
3	040	0,346	0,40	12	200	0,185	0,24
4	021	0,325	1,0	13	002	0,173	0,24
5	130	0,300	0,06	14	080	0,170	0,16
6	111	0,266	0,32	15	221	0,170	0,04
7	041	0,252	0,08	16	102	0,167	0,12
8	060	0,230	0,32	17	042	0,163	0,12
9	150	0,226	0,06	18	260	0,160	0,03

Определение межплоскостного расстояния и ориентации кристалла. Выполняется самостоятельно по данным фотографий электронограмм от исследуемого участка объекта.

Выявление мелкодисперсных фаз и изучение морфологии частиц второй фазы в многофазных сплавах. Дополнительное улучшение контраста при исследованиях частиц избыточных фаз на темнопольных изображениях в рефлексах этих фаз происходит вследствие того, что на них отсутствует контраст, связанный с искажением матрицы вокруг таких частиц (деформационный контраст). Поэтому форма частиц на юстированных темнопольных изображениях не искажена, четко выявляется их кристаллографическая огранка и можно определять истинные размеры таких частиц.

Данный метод может быть рекомендован для количественной оценки размера и объемной доли частиц второй фазы, особенно в случае их малых размеров. Часто в одном темнопольном изображении видны частицы одной ориентировки, в связи, с чем необходимо либо исследовать материал в нескольких ориентировках, либо умножать результаты подсчетов на возможное число ориентировок.

Отсутствие искажения формы частиц на юстированном темнопольном изображении позволяет применять этот метод для изучения их морфологии.

Определение размеров кристаллитов. Размер очень малых кристаллитов определяют по полуширине дифракционного макси-

му (для большого числа мелких частиц, дающих кольцевую дифракцию): $\Delta R = 2B\lambda/\Delta_0$, где B – постоянная прибора; Δ_0 – размер кристаллита.

С увеличением размера частиц острота максимума растет и точность такого определения падает. Тогда их размер находят по их величине на темнопольном изображении. При этом размер апертурной диафрагмы должен быть таким, чтобы выполнялось условие: $\theta_{\max} = 2\lambda/\Delta_0$, где θ – апертурный угол.

Для определения размера кристаллита на изображении объекта следует любой участок дифракционного кольца установить на место нулевого пучка. При этом на изображении будут светиться отдельные кристаллиты, размеры которых легко измерить.

Изучение дислокационной структуры и выявление мелкодисперсных выделений. Некоторые дефекты в кристаллах (дислокации, петли, дефекты упаковки), а также мелкодисперсные выделения обнаруживаются на электронно-микроскопических изображениях благодаря деформационному контрасту. Для «двухлучевого» случая, когда кристалл находится в отражающем положении и S , где S – дифракционная ошибка мала, то из-за деформационного контраста ширина изображения, например, для дислокации составляет 10–12 нм. При увеличении отклонения кристалла от отражающего положения ширина уменьшается, что приводит к улучшению контраста и увеличению разрешения. Получить светlopольное изображение при больших S затруднительно, так как удаление одних плоскостей от отражающего положения означает приближение к нему других. При применении темнопольного изображения можно использовать любое значение S и получить очень тонкие изображения дефекта ($\sim 1,0$ нм).

Такой метод получения изображений носит название метода «слабого» пучка. Его широко используют для выявления тонкой структуры отдельных дислокации. В сильно деформированных материалах, где плотность дислокации велика, отдельные дислокации можно наблюдать только при использовании метода слабого пучка. Его применяют также для выявления выделений типа зон Гинье–Престона, при исследовании взаимодействия дислокации с выделениями и т. п.

Для получения изображения в «слабом» пучке необходимо:

- на светлопольном изображении выбрать интересующий участок;
- получить юстированное темнопольное изображение в одном из рефлексов;
- в режиме микродифракции наклонить образец — увеличить дифракционную ошибку; величину дифракционной ошибки можно контролировать по смещению кикучи-линии от положения выбранного рефлекса $\langle g \rangle$;
- при отсутствии кикучи-линий наклоном образца погасить выбранный рефлекс и получить темнопольное изображение.

При проведении исследований в слабом пучке следует учитывать, что интенсивность изображения очень мала и требуется большое время при экспозиции. Поэтому для получения высококачественного изображения необходима высокая стабильность работы микроскопа.

Электронно-микроскопическое определение плотности дислокаций. Плотность дислокации в кристалле характеризуют числом их выходов на единицу площади поверхности ρ , см^{-2} , или суммарной длиной дислокационных петель в единице объема ρ^* , $\text{см}/\text{см}^3$.

Если на кадре площадью F подсчитано $M = 2n$ точек выхода дислокации на поверхность фольги (n – число точек выхода дислокации только на одну поверхность), то плотность дислокации $\rho = n/P$.

Так как по дифракционным условиям контраста часть дислокации с вектором Бюргерса \mathbf{b} , удовлетворяющим условию $\mathbf{g}\mathbf{b} = 0$, невидима (\mathbf{g} – вектор отражения, т. е. нормаль к отражающей плоскости), плотность дислокации, определяемых по электронно-микроскопическому снимку,

$$\rho = n / p_j F, \quad (1)$$

где p_j – вероятность увидеть дислокацию с данным вектором Бюргерса \mathbf{g} при рефлексе типа j .

Применение формулы (1) требует определения для каждого кадра рефлекса отражающей плоскости, формирующей изображение (наклоном или перемещением фольги добиваются «двухлуче-

вой» микродифракционной картины). На практике обычно получают несколько действующих отражений, что позволяет упростить вычисления. Если, например, используют рефлексы от числа плоскостей m и наблюдение дислокации в любом из рефлексов равновероятно, то вероятность увидеть дислокацию в случайном рефлексе

$$\rho = \frac{\sum \rho_j P_j}{\sum P_j},$$

где P_j – фактор повторяемости данного j -го рефлекса (табл. 3).

Таблица 3

Значения P и p для рефлексов с ОЦК и ГЦК решетками

j	Решетка ОЦК			Решетка ГЦК		
	hkl	P_j	p_j	hkl	P_j	p_j
1	110	6	0,5	111	4	0,5
2	200	3	1,0	200	3	0,7
3	211	12	0,75	220	6	0,8
4	220	6	0,5	311	12	0,8
5	310	12	1,0	222	4	0,5
6	321	24	0,75	400	3	0,7
7	400	3	1,0	331	12	0,7
8	420	12	1,0	420	12	1,0

Подсчет точек выхода дислокации становится весьма сложным при $\rho \geq 3 - 10^9 \text{ см}^{-2}$, поэтому при большой плотности дислокации используют другой метод – измерение суммарной длины L – проекций линий дислокаций на плоскость фольги. Если распределение дислокации изотропно, то плотность дислокации в фольге толщиной t определяют по формуле (с учетом доли невидимых дислокаций) $\rho = KL / 2 < p > tF$.

Коэффициент K учитывает, что для дислокации измеряется длина ее проекции на плоскость фольги вместо истинной длины. В практической работе величину K определяют по графикам и ее можно принимать равной единице.

$$f = F^{0,5} t^{-1}.$$

Для ускорения работы величину L определяют по числу z точек дислокаций со случайной секущей длиной T , см. Если дислокации или секущие ориентированы беспорядочно, то

$$L / F = \pi z / 2T.$$

Подставляя это выражение в соотношение (1), получаем конечную расчетную формулу для определения плотности дислокаций:

$$\rho = \pi z / 4 \langle p \rangle t T,$$

где t – толщина фольги, см; $\langle p \rangle$ – средняя вероятность видимости дислокаций в m рефлексах.

Определение толщины фольги. Измерение ширины проекций структурной детали, лежащей в известной кристаллографической плоскости. Если в фольге имеется какая-либо структурная деталь, лежащая в известной кристаллографической плоскости или в известном направлении и пересекающая обе поверхности фольги, то толщина $t = W \operatorname{tg} \beta$, где W – ширина проекции детали на плоскость фольги; β – угол между плоскостью фольги и плоскостью или направлением детали.

Известны следующие структурные детали:

- следы скольжения, полученные при движении дислокации в фольге под пучком;
- дефекты упаковки (в ГЦК кристаллах – в плоскости $\{111\}$); геликоидальные дислокации, лежащие вдоль направлений $\langle 110 \rangle$;
- пластинчатые выделения со строгим (плоским) габитусом.

Непременным условием приведенного способа является строго горизонтальное положение фольги и получение с данного участка фольги примерно симметричной микродифракционной картины. Только в этом случае можно считать, что плоскость фольги приблизительно совпадает с плоскостью, нормальной к индицируемой оси зоны.

Измерение длин проекций одиночных дислокации. Необходимо найти такой участок фольги, на котором хорошо разрешаются одиночные, сравнительно прямые дислокации, выходящие на обе поверхности фольги. При одном и том же увеличении получают ряд снимков от таких участков и тщательно измеряют длину проекции каждой дислокации на плоскость фольги. Полученный набор

длин проекций l_i (желательно иметь не менее 50 измерений) позволяет оценить толщину фольги одним из двух способов:

- строят гистограмму длин проекций отрезков дислокации и определяют, какой длине l_0 отвечает максимум распределения, толщина фольги связана с l_0 соотношением $t = 2^{1/2} \cdot l_0$;

- из ряда измеренных длин проекций находят среднюю длину проекции $\langle l \rangle$ и максимальную длину проекции l_{\max} .

При случайном положении дислокации отношение $\langle l \rangle / l_{\max}$ есть некоторая функция от параметра $c = l_{\max} / t$. Поэтому по графикам находят безразмерный параметр c и вычисляют среднюю толщину фольги: $\langle t \rangle = l_{\max} / c$

Планирование эксперимента. Задача планирования – найти необходимое число измерений, позволяющих не превышать выбранную величину ошибки. При определении плотности дислокаций в планирование эксперимента входит определение шага секущих h^* и необходимого числа снимков M (на практике вместо случайных одиночных секущих длиной T используют квадратную сетку секущих, в этом случае h – шаг этой сетки. Чтобы метод случайных секущих не вносил собственной погрешности в определении плотности дислокации, шаг секущих должен быть не больше удвоенной толщины фольги, т. е. $h \leq 2t_{\max}$.

Для нахождения требуемого числа снимков при выбранной априорной ошибке в определение плотности V_p (V_p – вариация плотности дислокации) необходимо задать величины:

n_0 – среднее число дислокации на одном снимке (часто n_0 можно оценить визуально по какому-либо снимку);

$\langle p \rangle$ – среднюю вероятность видимости дислокации;

q – число возможных векторов Бюргерса для данного образца.

Для ОЦК решетки $4 \geq q \geq 2$, для ГЦК решетки $6 \geq q \geq 2$.

Задавая из опыта числовые значения указанных величин, можно определить требуемое число кадров M :

для точечного метода ρ подсчитывают по формуле

$$M = [1/n_0 + (1 - \langle p \rangle)q\langle p \rangle] V_{\text{ртеор}}^2,$$

а для линейного метода ρ подсчитывают по формуле

$$M = [q\langle p \rangle + (1 - \langle p \rangle)n_0 + V_{\text{ртеор}}^2 n_0 q \langle p \rangle] (n_0 q \langle p \rangle)^{-1} V_{\text{ртеор}}^2,$$

где V_t – вариация толщины фольги.

Контрольные вопросы

1. В чем различия в получении изображения в электронном и в оптическом микроскопах?
2. Пояснить конструкцию электронных линз. В чем различия электростатических и электромагнитных линз?
3. Чем определяется предельное разрешение изображения, получаемое в ПЭМ?
4. Перечислить ограничения для исследуемых объектов, связанные с применением электронного пучка.
5. В чем отличие термоэмиссионного и автоэмиссионного катодов?
6. Пояснить назначение оптической колонны микроскопа.
7. Пояснить особенность конструкции предметного столика электронного микроскопа.
8. Пояснить необходимость получения высокого вакуума для работы микроскопа.
9. Обосновать принципиальное ограничение для увеличения изображения в просвечивающем электронном микроскопе.
10. Чем отличается изображение, полученное в ПЭМ и РЭМ?
11. Чем определяется яркость и наблюдаемого рефлекса?
12. В чем наблюдается разность в дифракционных картинах для аморфных и кристаллических объектов?
13. Как влияет толщина объекта и его атомный номер на изображение, получаемое в просвечивающем электронном микроскопе?
14. Как можно получить изображение поверхности объекта в ПЭМ?
15. Перечислить назначение основных узлов ПЭМ.
16. Вывести формулу зависимости длины волны электронов от ускоряющего напряжения.
17. Как определить ориентацию кристалла по точечной электронограмме?
18. Как определить ориентацию любого из двух близко расположенных кристаллов по точечной электронограмме?
19. Пояснить оптические схемы формирования изображения и дифракционной картины в ПЭМ.
20. Пояснить назначение ограничивающих диафрагм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Практические методы в электронной микроскопии/Под ред. О.М. Глоэра. – Л.: Машиностроение, 1980.
2. Томас Г., Гортндж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. – М.: Наука, 1983.
3. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в материаловедении. – М.: Metallurgia, 1973.
4. Калинин Б.А., Солонин М. И., Волков Н.В. Физические методы исследования структуры твердых тел. Методы электронной микроскопии: Уч. пособие. – М: МИФИ, 2005.

Редактор *Е.Н. Кочубей*

Подписано в печать 7.11.2007. Формат 60×84 1/16
Объем 3,0 п.л. Уч. изд. л. 3,0. Тираж 200 экз.
Изд. № 4/31. Заказ № 0-635
Московский инженерно-физический институт
(государственный университет). 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.
Типография издательства «Тривант», г. Троицк Московской обл.