

ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Кафедра металловедения

М.А. Гервасьев

Для определения структуры и ориентации кристаллов, кроме рентгеновских лучей, можно использовать электроны. Как и все элементарные частицы, электроны могут вести себя как волны и подвергаться дифракции на кристаллических решетках. На этом явлении основан принцип работы трансмиссионного (просвечивающего) электронного микроскопа. Изображение в нем получается точно так же, как и в оптическом микроскопе с использованием видимого света (рис. 2.43).

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) широко применяют при исследовании металлов и сплавов благодаря ряду достоинств: высокой разрешающей способности; возможности изучения структуры в объеме образца (а не плоского сечения шлифа, как в световой микроскопии); наглядному изображению структуры образца при увеличениях в десятки и сотни тысяч раз; возможности наблюдения различных дефектов кристаллического строения, таких как дислокации, вакансионные скопления, дефекты упаковки и пр.

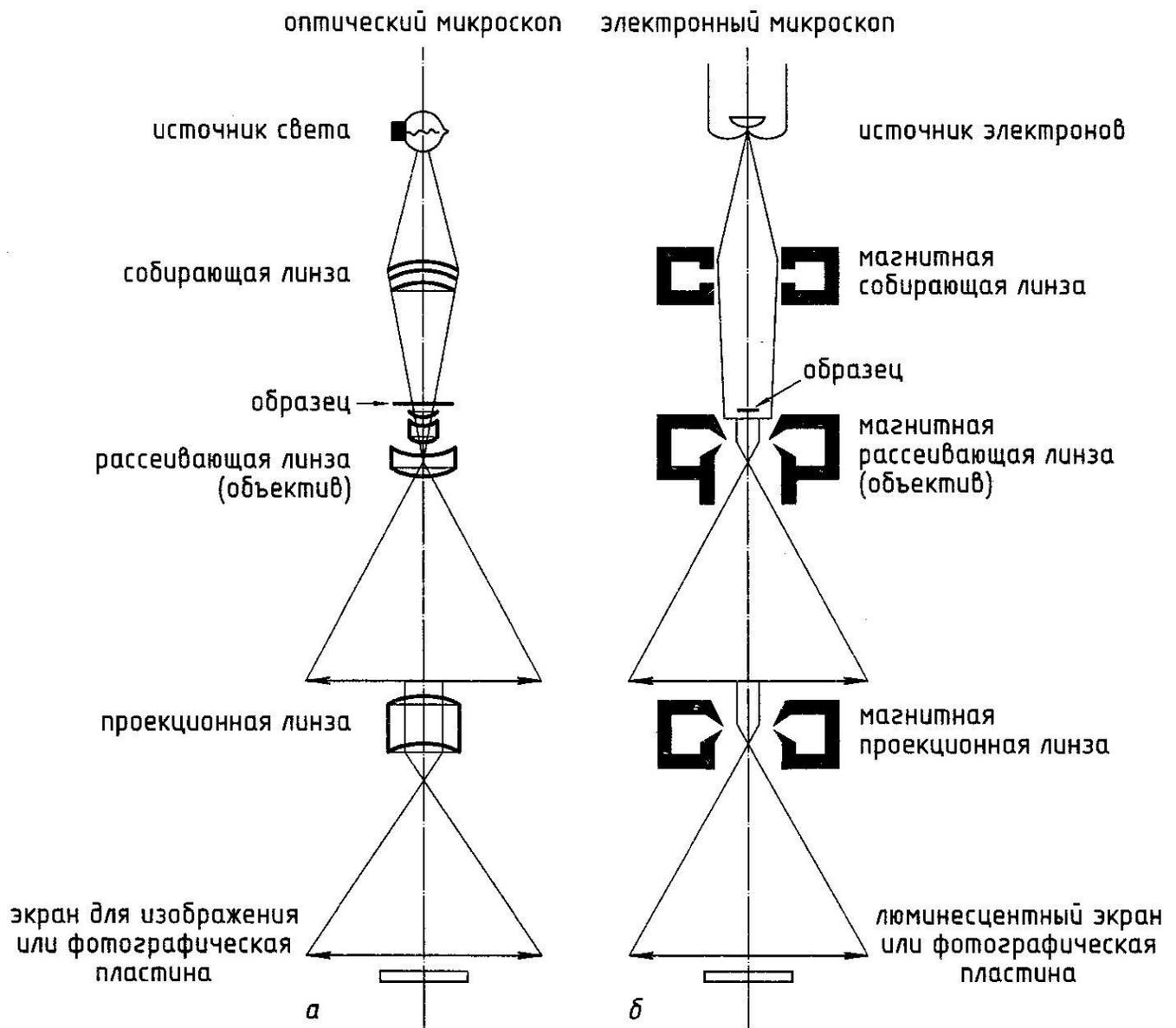


Рис. 2.43. Сравнение схем и путей лучей в оптическом (*a*) и электронном (*б*) микроскопах

Одной из наиболее важных характеристик микроскопа является его разрешающая способность. Теоретически предельное разрешение любого микроскопа сопоставимо с длиной волны излучения, используемого для формирования изображения (например, разрешение светового микроскопа составляет около 0,5 мкм, поскольку белый свет содержит волны длиной 0,4—0,7 мкм).

Длина электронных волн составляет тысячные доли нанометра и, следовательно, в ПЭМ можно было бы ожидать разрешения деталей, размеры которых меньше атомных. Однако реально размеры разрешаемых деталей объекта на несколько порядков больше длины волны быстрых электронов в связи с неустраняемыми дефектами — абберациями электромагнитных линз. При ускоряющем напряжении 100 кВ предельное разрешение составляет около 0,2 нм. Реально у микроскопов с таким ускоряющим напряжением заводы-изготовители обычно гарантируют разрешение 0,4—0,7 нм. Для решения большинства металловедческих задач (в том числе выявления таких мельчайших деталей структуры, как дислокации или зоны Гинье—Престона) вполне хватает разрешения на уровне 1—2 нм, что существенно облегчает эксплуатацию и обслуживание микроскопа, поскольку не требует использования его предельных возможностей.

Для улучшения разрешающей способности необходимо уменьшать длину волны, т. е. повышать ускоряющее напряжение. Повышение напряжения дает еще один положительный эффект — увеличивается толщина просвечиваемого электронами образца. В настоящее время уже стали «обычными» микроскопы с ускоряющим напряжением 200...300 кВ и разрешением до 0,12 нм.

Важнейшая особенность современных ПЭМ — возможность не только формировать изображения микроструктуры, но и работать в режиме электронографа (режим микродифракции), что позволяет проводить фазовый анализ микроучастков размером до 1 мкм (вычисляя набор d/n по аналогии с рентгеновским фазовым анализом) и определять кристаллографические характеристики изучаемых участков образца (тип решетки Бравэ, периоды решетки, пространственную ориентировку кристаллической решетки изучаемого участка образца, плоскости скольжения и векторы Бюргерса дислокаций и пр.).

Современные ПЭМ снабжены различными приспособлениями, позволяющими изучать изменение структуры образцов в процессе их нагрева, охлаждения или деформации непосредственно в колонне микроскопа.

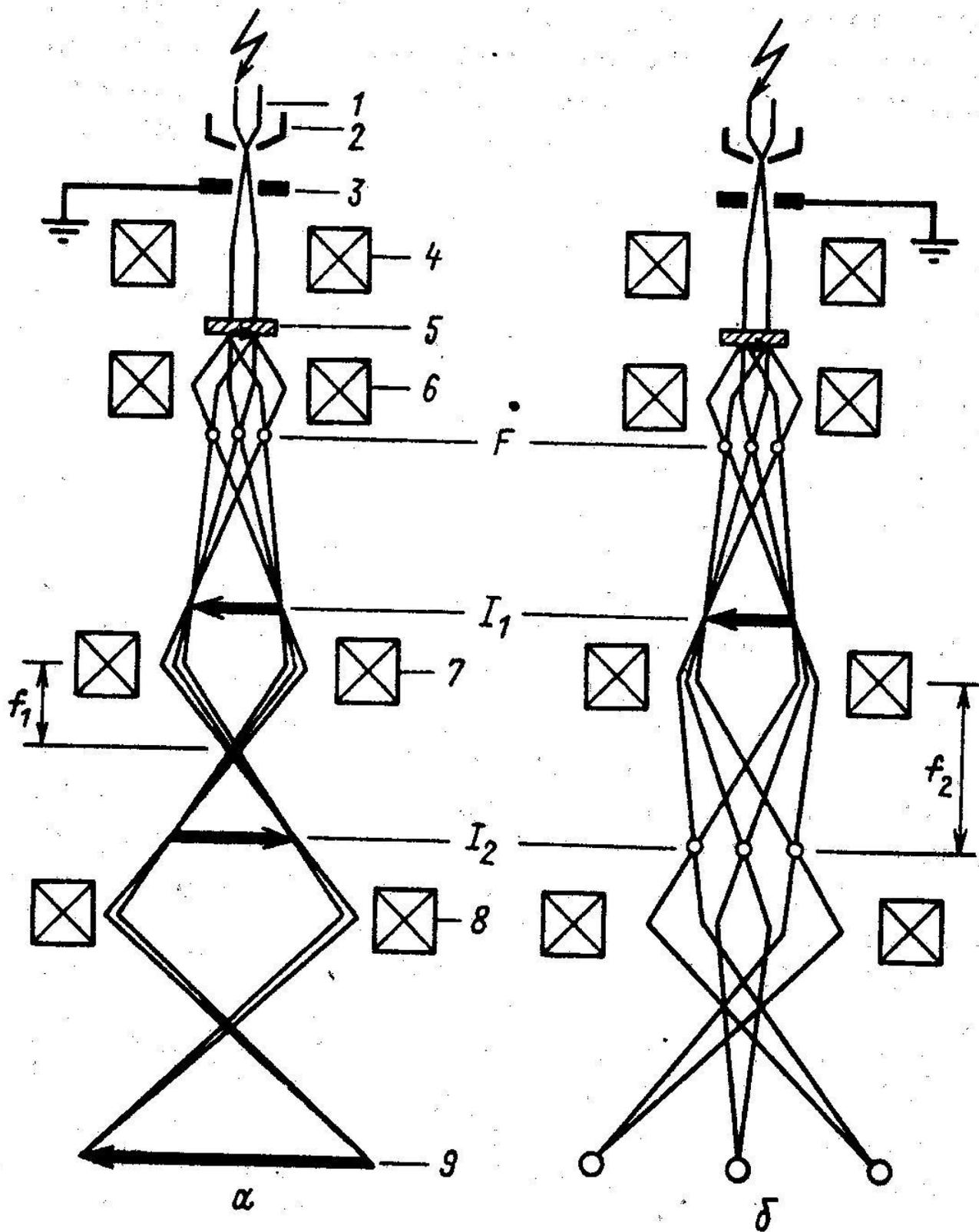


Рис. 28.3. Схемы хода лучей в ПЭМ в двух режимах:
a — получения изображения структуры; *б* — получения дифракционной картины;
 1 — катод; 2 — фокусирующий колпачок; 3 — анод; 4 — конденсорная линза; 5 — образец; 6 — объективная линза; 7 — промежуточная линза; 8 — проекционная линза; 9 — плоскость экрана

Современный ПЭМ работает в двух режимах: на экране микроскопа можно наблюдать либо изображение микроструктуры образца, либо картину дифракции прошедших через образец электронов. Для удобства рассмотрения различий в этих режимах предположим, что образец 5 представляет собой монокристалл. Тогда часть проходящих через него электронов дифрагирует на кристаллической решетке в соответствии с условием Вульфа—Брэгга, в результате чего первоначальный пучок разделяется на ряд закономерно отклоненных пучков. При этом все параллельные лучи, вышедшие из разных точек образца под одинаковыми вульф-брэгговскими углами (т. е. отраженные от одного семейства (hkl) кристаллографических плоскостей), фокусируются объективной линзой 6 в ее задней главной фокальной плоскости F , где формируется дифракционная картина. Если в этой плоскости расположить фотопластинку, можно зафиксировать *электронограмму*, на которой каждый рефлекс соответствует определенному семейству плоскостей. Лучи, вышедшие из одной точки образца под разными углами, фокусируются в другой плоскости, где возникает промежуточное изображение объекта I_1 .

Для получения на конечном экране изображения микроструктуры или дифракционной картины необходимо, чтобы на экран сфокусировалась либо плоскость I_1 (см. рис. 28.3, а), либо плоскость F (см. рис. 28.3, б). Это достигается изменением фокусного расстояния (либо f_1 , либо f_2) промежуточной линзы 7 путем изменения силы тока в ее обмотке.

Если в плоскость I_1 ввести *селекторную диафрагму*, выделяющую любую интересующую исследователя часть изображения (например, частицу второй фазы), можно получить электронограмму от этого выбранного небольшого участка образца. Такая методика получения электронограмм называется *микродифракцией* (поскольку использует дифракцию от микроучастка). Возможность работы в режиме микродифракции позволяет, например, получить электронограмму от одного зерна в поликристаллическом образце, провести фазовый анализ микроучастков размером до 1 мкм, связать выявляемые особенности структуры образца с его кристаллографическими характеристиками (например, определить взаимную ориентировку кристаллических решеток частиц и матрицы).

Контраст в изображении кристаллического вещества имеет дифракционную природу, т. е. возникает благодаря дифракции электронных волн на кристаллической решетке. Апертурная диафрагма \mathcal{Z} не пропускает дифрагированные лучи (рис. 28.4). Следовательно, интенсивность прямого пучка лучей $I_{\text{пр}}$, вышедшего из образца в направлении первичного пучка и прошедшего через диафрагму, равна разности интенсивностей первичного пучка I_0 и дифрагированных лучей $I_{\text{д}}$ (если не учитывать пренебрежимо малых потерь на поглощение).

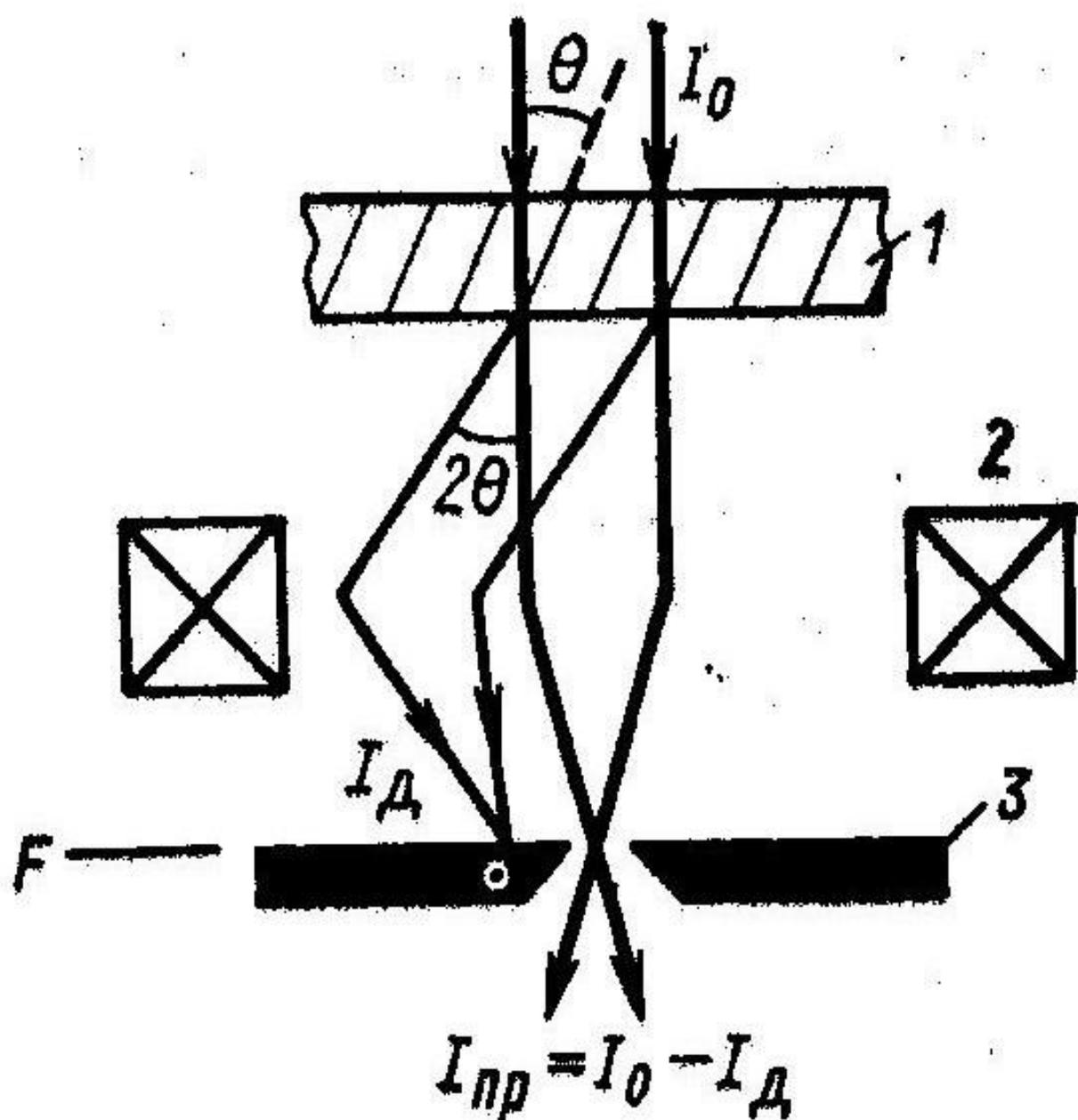


Рис. 28.4. Формирование дифракционного контраста в ПЭМ:

1 — образец; 2 — объективная линза; 3 — апертурная диафрагма в задней фокальной плоскости

Области образца с разной взаимной ориентировкой (зерна, субзерна, двойники) можно различить благодаря разной ориентации их относительно первичного пучка электронов: в одних областях дифракция не происходит, и они на экране выглядят светлыми; в других, где выполняется условие Вульфа—Брэгга, лучи дифрагируют и выглядят такие области темными (рис. 28.5, а). При очень малых отклонениях $\Delta\theta$ от положения, соответствующего точному выполнению условия Вульфа—Брэгга, дифракция электронов также происходит, но интенсивность дифрагированных лучей с увеличением $\Delta\theta$ резко уменьшается. Поэтому на экране наблюдаются не только одинаково темные и одинаково светлые, но и «полутоновые» изображения участков, ориентировка которых близка к вульф-брэгговскому положению. При наклоне образца меняется его ориентировка относительно первичного пучка и, следовательно, изменяется контраст в изображении разных участков.

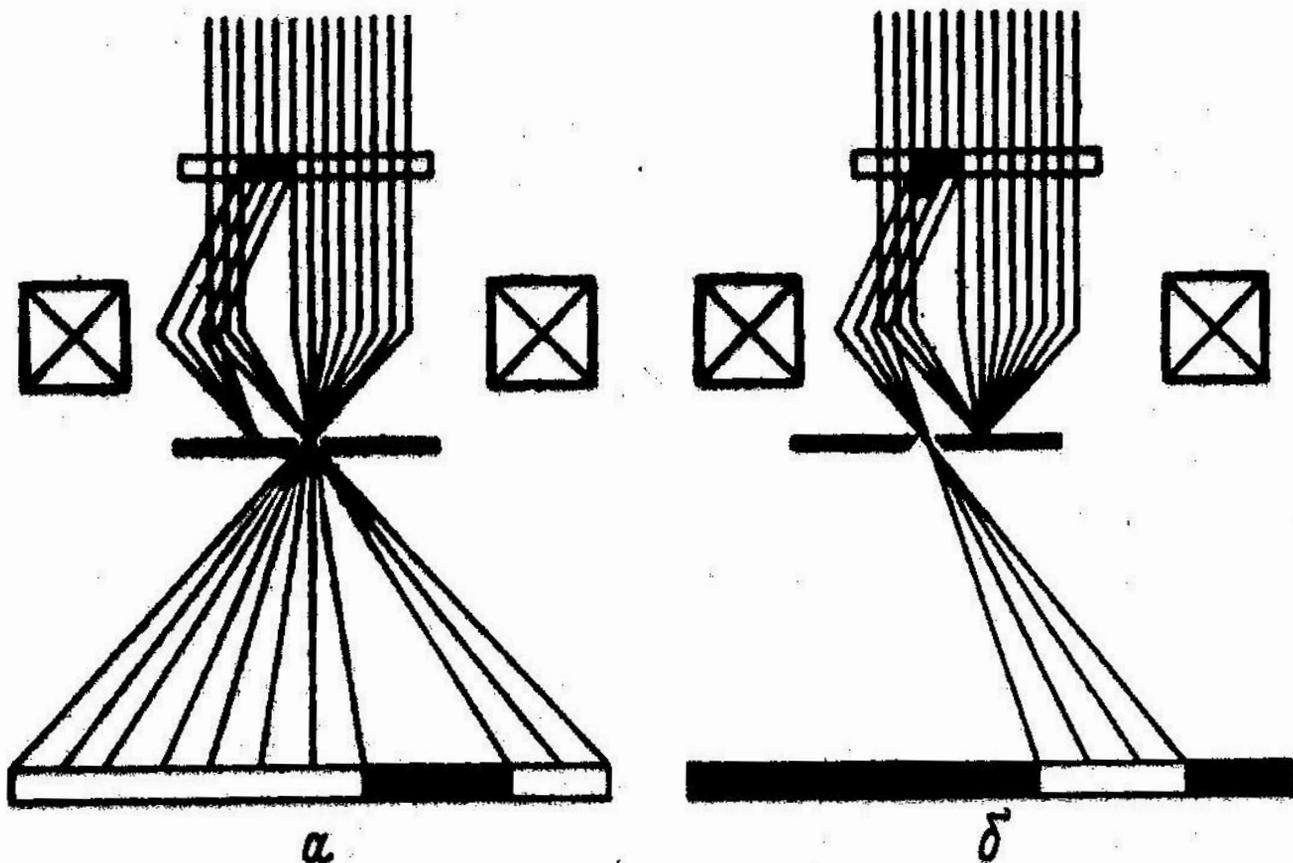


Рис. 28.5. Схемы получения светопольного (а) и темнопольного (б) изображений в ПЭМ

Благодаря дифракционной природе контраста в ПЭМ можно наблюдать особенности структуры, связанные с искажениями

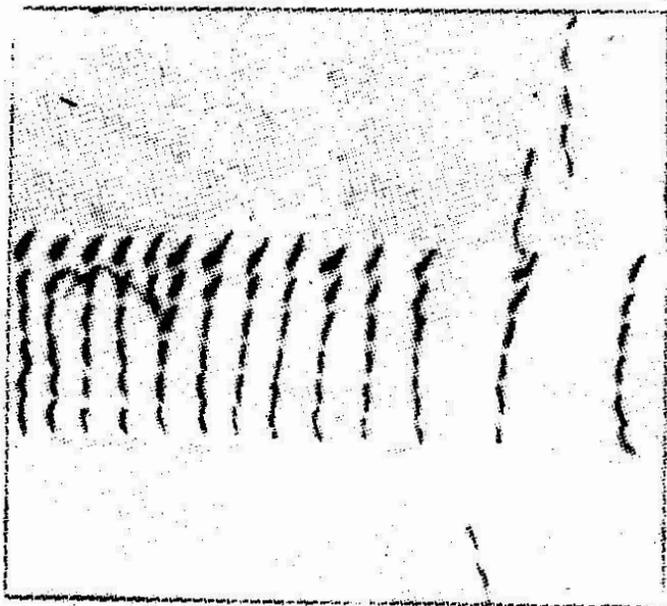


Рис. 28.6. Скопление дислокаций в плоскости скольжения у барьера в сплаве Ni—Fe (сравни с рис. 1.26) (Ю. О. Меженный)

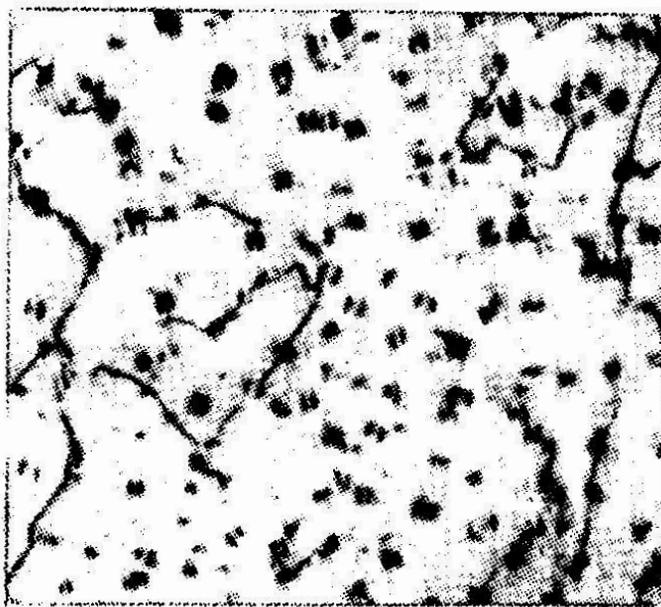


Рис. 28.7. Частицы хрома в состаренном сплаве Cu—0,4 % Cr. Контраст типа зерен кофе возникает в результате искажений решетки у границ между частицей и матрицей

кристаллической решетки: дислокации, зоны Гинье—Престона и пр. (рис. 28.6, 28.7). Действительно, если для участков с искаженной решеткой (где атомные плоскости отклонены от положений, характерных для идеальной решетки) выполняется условие Вульфа—Брэгга, в них происходит дифракция электронов (в отличие от окружающего объема с идеальным строением), что приводит к контрасту в изображении, как показано

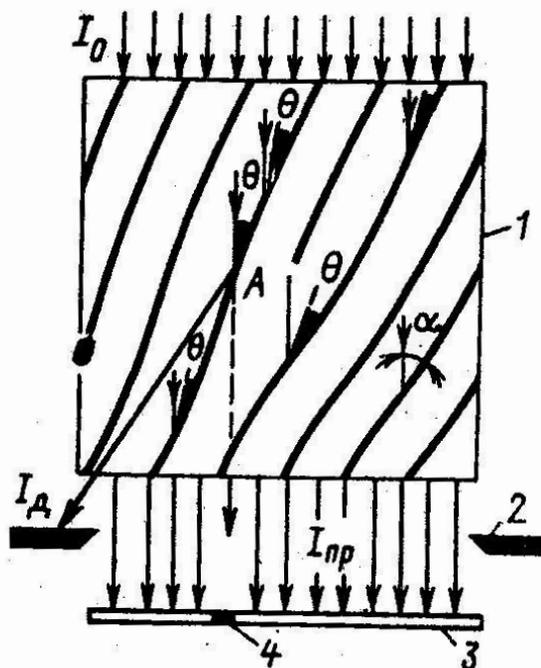


Рис. 28.8. Формирование контраста в изображении краевой дислокации:

1 — образец; 2 — апертурная диафрагма; 3 — экран; 4 — изображение дислокации

на рис. 28.8 на примере краевой дислокации. (На участке A выполняется условие Вульфа—Брэгга в отличие от остального объема, где $\alpha > \theta$, вследствие чего интенсивность лучей, прошедших через участок A меньше, чем прошедших через остальной объем).

Если через апертурную диафрагму пропустить дифрагированный пучок (соответственно, прямой пучок будет задержан) на экране возникает *темнопольное изображение*: область образца, от которой получен дифрагированный пучок, будет выглядеть светлой, а остальная часть образца — темной (см. рис. 28.5, б). В противоположность этому изображение, полученное в прямом пучке, называется *светлопольным*.

Таким образом, можно сформулировать следующее определение: *изображение в ПЭМ есть увеличенная картина распределения интенсивности выхода электронов из нижней поверхности образца в направлении прямого (светлое поле) или дифрагированного (темное поле) пучка.*

В ПЭМ можно исследовать образцы двух видов: реплики и тонкие металлические фольги.

Репликами называют тонкие пленки — слепки из прозрачного для электронов материала, копирующие поверхностный рельеф образца. Материалом реплик служит, как правило, лак или углерод. Чаще употребляют углеродные реплики, как более прочные и стойкие под пучком электронов. Углеродные реплики готовят в специальных вакуумных установках, напыляя на поверхность образца атомарный углерод, который получается при горении электрической дуги между двумя угольными электродами.

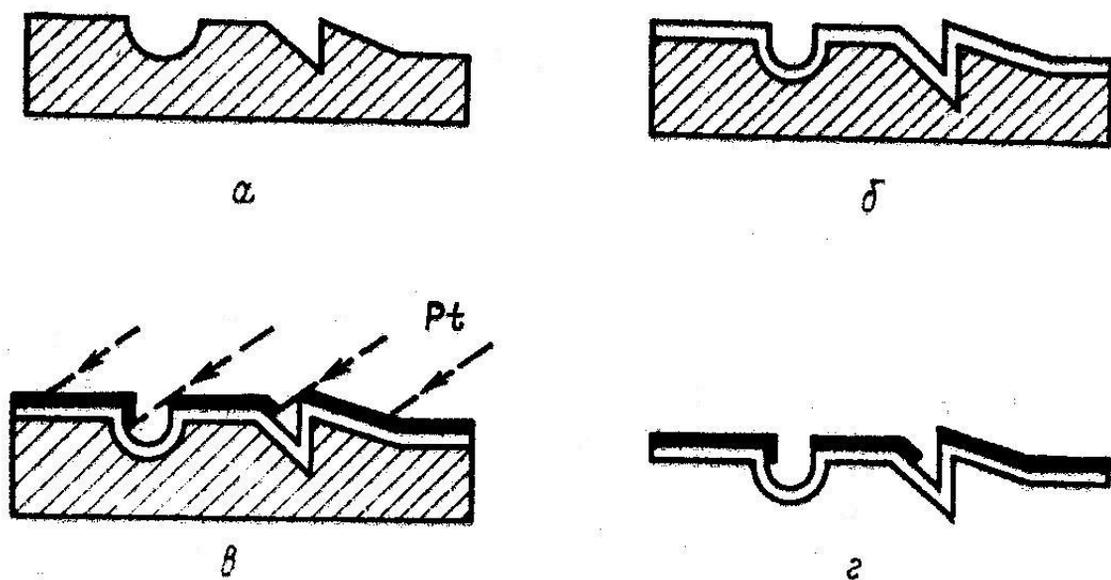


Рис. 28.9. Получение углеродной реплики:

а — исходный образец; б — то же, с нанесенным слоем углерода; в — оттенение косым напылением металла; г — отделенная от образца реплика

Исследование *тонких металлических фольг* имеет перед репликами то преимущество, что позволяет прямо наблюдать внутреннюю структуру образца. Чем толще исследуемый участок образца, тем более полные сведения можно получить о его структуре, которая, к тому же, приближается к структуре массивного образца. Однако с увеличением толщины увеличивается и путь электронов в образце, а следовательно, возрастает вероятность их рассеяния и поглощения. Поэтому существует предельная толщина образца, прозрачного для электронов. При ускоряющем напряжении 100 кВ прозрачными для электронов являются фольги толщиной порядка 0,1 мкм, причем с увеличением атомного номера элемента, входящего в состав образца, предельная толщина уменьшается.

Приготовление столь тонкой фольги представляет определенные трудности. Наиболее распространен способ электролитического растворения заготовок толщиной около 0,1 мм. Заготовку помещают в специальный зажим — токоподвод, защищающий ее края от растворения, погружают в электролит и прикладывают разность потенциалов между заготовкой-анодом и катодом, выполненным обычно из нержавеющей стали. В результате электрохимической реакции происходит постепенное растворение заготовки до тех пор, пока в каком-либо ее участке не образуется отверстие. Края отверстия имеют клиновидное сечение и наиболее близкая к краю часть клина оказывается прозрачной для электронов.

Электроннограмма от монокристалла состоит из отдельных пятен (по аналогии с лауэграммой в рентгенографии), от поликристалла — из колец (рис. 28.10). Каждый рефлекс (пятно) на электроннограмме от монокристалла возникает при отражении от определенного семейства параллельных кристаллографических плоскостей (hkl). Каждое кольцо на электроннограмме от поликристалла соответствует отражению от определенной совокупности плоскостей $\{hkl\}$.

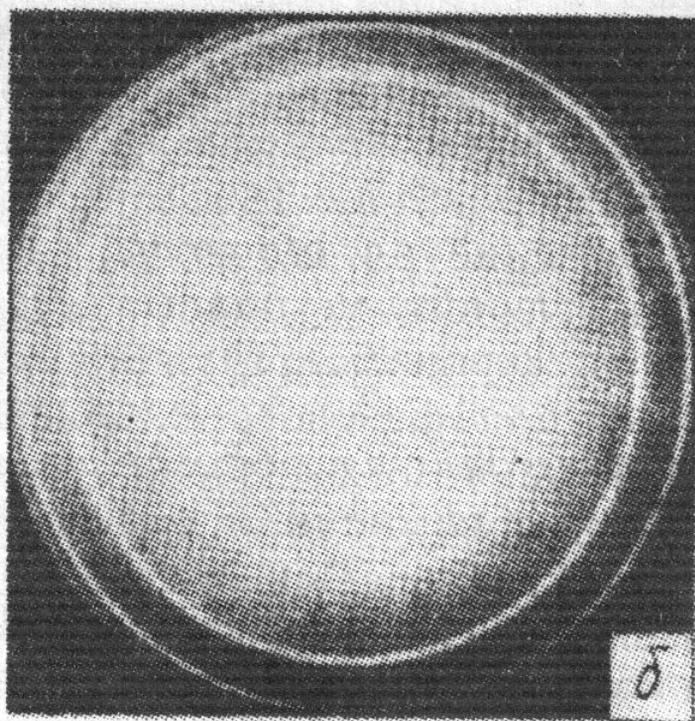
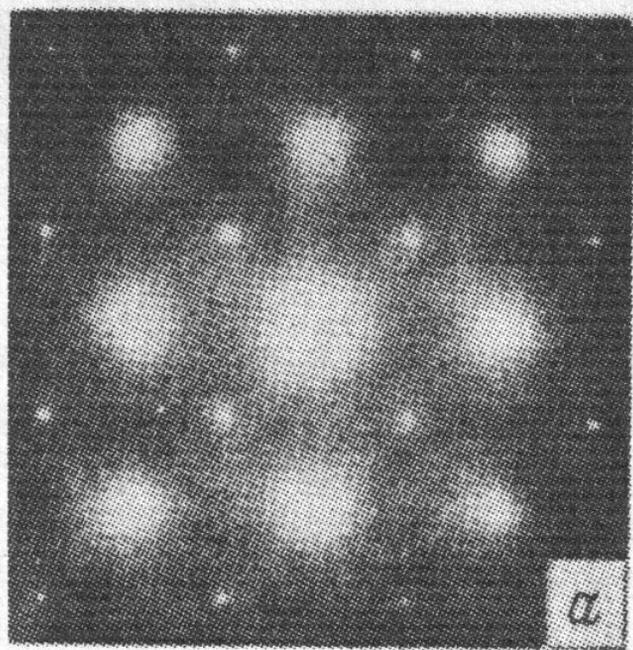


Рис. 28.10. Электроннограммы от монокристалла TiNi (а) и поликристаллической пленки MgO (б)

Основная информация, извлекаемая из расчета электронограмм поликристаллов, — значения межплоскостных расстояний d_{hkl} , рассчитывая которые, проводят качественный фазовый анализ. При съемке монокристалла можно помимо этого определить различные характеристики, связанные с его ориентировкой в пространстве.

Чтобы вывести формулу для расчета межплоскостных расстояний, воспользуемся приведенной на рис. 28.11 схемой, иллюстрирующей дифракцию электронов от семейства кристаллографических плоскостей с межплоскостным расстоянием d в соответствии с условием Вульфа—Брэгга, которое запишем в виде $2 \sin \theta = \lambda/d_{hkl}$. Из схемы следует, что $\operatorname{tg} 2\theta = R/L$.

Поскольку длина электронной волны составляет лишь тысячные доли нанометра, углы дифракции θ не превышают двух-трех градусов. Ввиду малости θ можно полагать $\operatorname{tg} 2\theta \approx 2\theta \approx 2 \sin \theta$. Поэтому $\lambda/d_{hkl} = R/L$, или

$$\lambda L = R d_{hkl}. \quad (28.1)$$

Таким образом, если известны значения λ и L , можно, измерив по электронограмме R , вычислить d_{hkl} . Практически для расчета необходимо знать величину произведения λL , называемую *постоянной электронографа*. Для ее определения снимают электронограмму с эталонного вещества, для которого значения d_{hkl} известны с большой точностью, и, измерив соответствующие R , вычисляют λL .

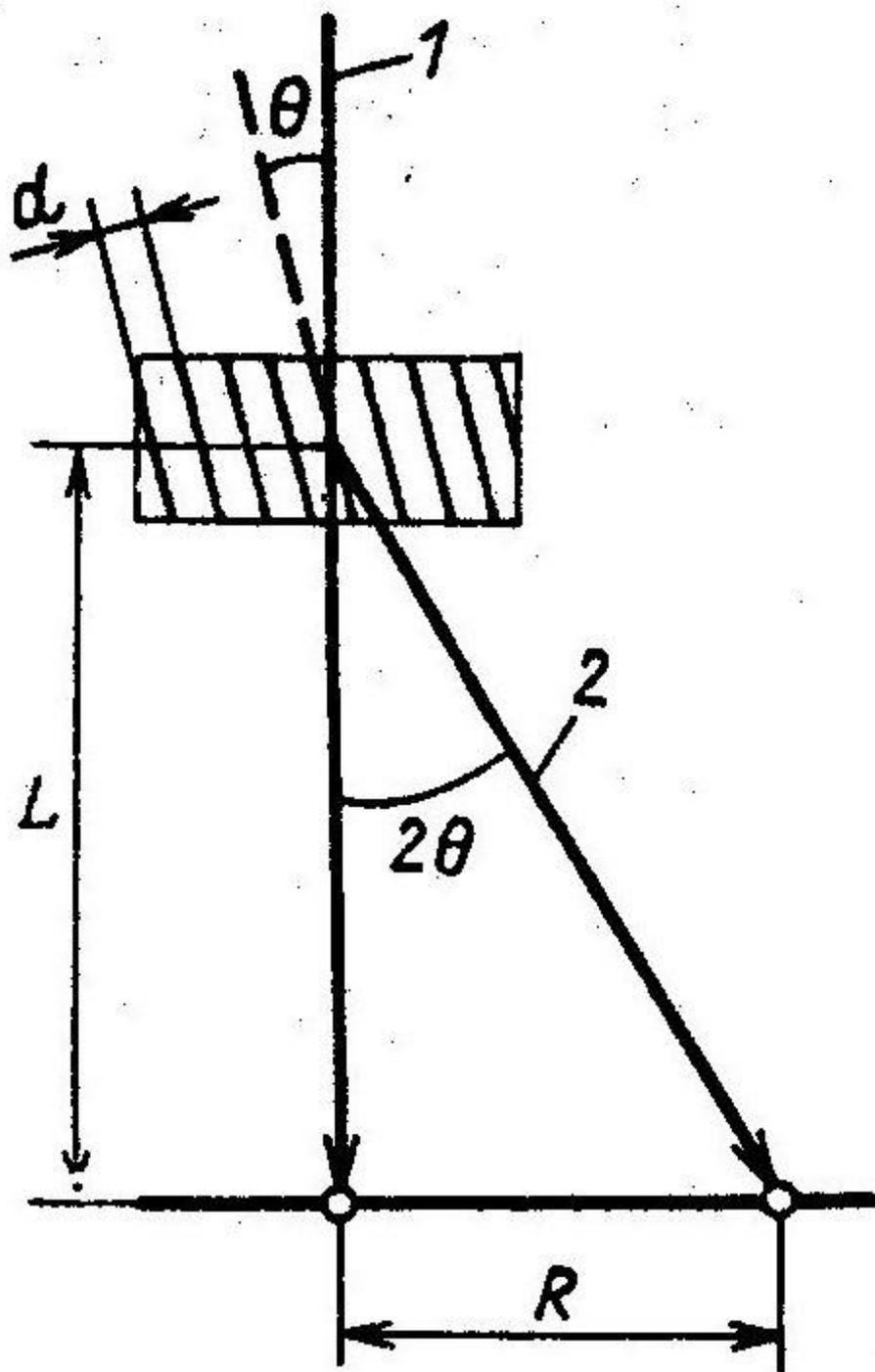


Рис. 28.11. Схема к выводу формулы для расчета электрограмм:
 1 — первичный пучок; 2 — дифрагированный пучок