

ВОЗМОЖНОСТИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ МИНЕРАЛОВ

Запорожец М.А.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, г. Москва, zaporozhets_m.a@mail.ru

Метод просвечивающей электронной микроскопии является прямым методом определения размерных параметров кристаллитов с наивысшей разрешающей способностью и позволяет исследовать материалы в широком диапазоне. Электронно-микроскопическое изображение имеет двумерный характер и отражает ее проекцию на направление падения электронного пучка. Трехмерная форма кристаллитов может быть восстановлена из нескольких проекций при различной ориентировке образца относительно пучка электронов, что достигается наклоном образца в держателе электронного микроскопа (метод электронной томографии). Просвечивающий электронный микроскоп может работать в различных режимах: дифракционном (светлое и темное поле), сканирования, высокого разрешения.

Одним из наиболее важных и уникальных методик просвечивающей электронной микроскопии является режим высокого разрешения, который позволяет получать изображение атомной структуры вещества в виде чередования пятен высокой и низкой интенсивности. Такой режим экспериментально реализуется, если выбирается объективная диафрагма большого размера или объективная диафрагма вообще не вводится, что позволяет пропускать несколько дифракционных пучков для формирования изображения. При варьировании дефокусировки объективной линзы на краю тонкой части образца наблюдается изображение атомной структуры.

Очень важным развитием метода просвечивающей электронной микроскопии последнего времени является применение корректоров сферической аберрации объективной линзы микроскопа как в режиме на просвет, так и в режиме сканирования, что позволяет повысить разрешающую способность просвечивающего микроскопа до субнанометрового диапазона, а также дает возможность реализовать ряд новых возможностей. В частности, применение корректора дает возможность получать изображения кристаллической решетки углеродных структур с высоким контрастом без ее разрушения. Корректор зонда, применяемого в растровой просвечивающей электронной микроскопии, позволяет сформировать электронный зонд диаметром менее 0.1 нм. Такой корректор особенно эффективен для получения изображения с помощью высокоуглового кольцевого темнопольного детектора. Этот детектор регистрирует неупруго рассеянные электроны, интенсивность которых пропорциональна Z^2 . В отличие от обычной методики высокого разрешения, использование методики Z-контраста существенно облегчает расшифровку неизвестных структур. Положения атомов в последнем случае совпадает со светлыми пятнами на изображении, и не возникает необходимости в моделировании изображения для расшифровки структуры и определения положения атомов.

Для исследования в электронном микроскопе требуется приготовление образца по специальным процедурам, в ходе которых может изменяться исходная структура материала, например, его окисление кислородом воздуха, разрушение структуры при ультразвуковом перемешивании и т.д. В процессе электронно-микроскопического исследования образец подвергается радиационному облучению электронами с энергией в сотни кэВ, что может вызвать разрушение структуры наночастиц, изменение их размеров и формы. Эти изменения в структуре образцов, вносимые самой процедурой электронно-микроскопического исследования, принято называть артефактом. Поэтому при электронно-микроскопическом исследовании обязательно отслеживается возможность наличия артефактов, в случае их появления применяются дополнительные процедуры по их минимизации.

Кроме получения информации о размере и форме кристаллитов, необходимо знание их фазового состава. Эта задача требует получения информации о кристаллической структуре и химическом составе образца. Структура и состав могут однозначно зависеть друг от друга в том случае, если какая-либо из фаз с определенной кристаллической структурой имеет фиксированный элементный состав. Но они могут быть и взаимно независимы, когда при изменении химического состава наблюдается одна и та же структура или одному химическому составу соответствуют фазы с различной кристаллической структурой (явление полиморфизма). Поэтому всегда важно, чтобы исследования структуры сопровождались изучением состава. Информация об элементном составе может быть получена с помощью методов аналитической просвечивающей электронной микроскопии: рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия, спектроскопия характеристических потерь энергий электронов. Эти методы реализуются в электронном микроскопе, оборудованном специальными приставками для регистрации сигналов взаимодействия электронного пучка с веществом.

Исследование дефектов структуры является прерогативой метода просвечивающей электронной микроскопии (кроме оценки концентрации точечных дефектов по тепловым факторам рассеяния в рентгеновской дифракции). Дефекты могут быть различной природы: линейные, двумерные, объемные, с наличием поля деформации (дислокации) или без такового (двойниковые границы, дефекты упаковки). Дефекты кристаллической структуры вызывают рассеяние анализирующего излучения (рентгеновских лучей или электронов) под углом, отличным от точного брэгговского. Это рассеяние дает вклад в фоновую составляющую профиля рентгеновской дифракции или картины электронной дифракции. Поэтому изучение дефектов кристаллического строения по брэгговским дифракционным пикам не представляется возможным. Дефекты визуализируются на электронно-микроскопических изображениях. На картинах электронной дифракции наличие в структуре дефектов отражается в присутствии дополнительных особенностей между дифракционными пятнами в виде тяжей, дуг и т.д. Изучение природы дефектов структуры наночастиц может проводиться как методами дифракционной электронной микроскопии (если наночастицы имеют большие размеры), так и в режиме высокого разрешения для наночастиц малого и среднего размера.

Главное отличие применения просвечивающей электронной микроскопии для исследования минералов в сравнении с другими структурными методами (рентгенофазовый анализ, электронография, малоугловое рассеяние) является возможность прямого визуального наблюдения формы, возможность исследования внутренней и внешней структуры даже одной изолированной частицы среди множества других, а также возможность непосредственного сопоставления структуры частиц с их составом, если электронный микроскоп оборудован аналитическими приставками. Метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет проводить анализ многокомпонентных минералов, выделяя и индивидуально исследуя их составляющие. Получение информации о топологии и составе наночастиц, а также начальное представление об их кристаллической структуре, может быть проведено с помощью электронного микроскопа достаточно экспрессно. Немаловажно, что информация, полученная с помощью электронного микроскопа, наглядна для визуальной демонстрации неспециалистам и широкой аудитории. Все это делает метод просвечивающей электронной микроскопии незаменимым инструментом для исследования минералов.

Литература

1. Томас Г., Горинж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. Москва: Наука, 1983.
2. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Москва: Техносфера, 2006.
3. Williams D.B., Carter C.B. Transmission electron microscopy. NY: Springer, 2009.