КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ НА БАЗЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В СОВРЕМЕННЫХ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

УДК 620.187.2, 620.187.3, 620.187.5, 537.534.35
ВАК 01.04.07

Боков С.А., к.т.н., sambusa@inbox.ru

Для визуализации структуры, анализа состава и определения свойств материалов в современных исследовательских центрах применяют сложные комбинированные решения на базе аналитической электронной микроскопии. Сочетание растровой и просвечивающей электронной микроскопии вкупе с широким спектром дополнительного оборудования позволяет кардинально расширить области анализа и проводить независимые исследования без необходимости поиска удаленных решений. Передовые разработки в этой области рассмотрены в данной статье.

ВВЕДЕНИЕ

Электронные микроскопы получили широкое распространение еще в первой половине XX века, когда растровые (РЭМ) и просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) были довольно примитивны, но уже тогда служили продвинутым средством для исследования простых образцов (металлографические шлифы, порошки, тонкие фольги). Это достигалось благодаря уникальным свойствам электронного пучка. Он позволял визуализировать особенности структуры исследуемых материалов с большей разрешающей способностью, чем световая микроскопия (длина волны электрона, при 200 кэВ порядка 0,027 Å, что значительно меньше межатомного расстояния). Электронный пучок при взаимодействии с кристаллической решеткой образца генерировал целый спектр полезных сигналов (характеристическое рентгеновское излучение, упругое и неупругое рассеивание, вторичные электроны, обратноотраженные электроны, дифракция, и др.) [1].

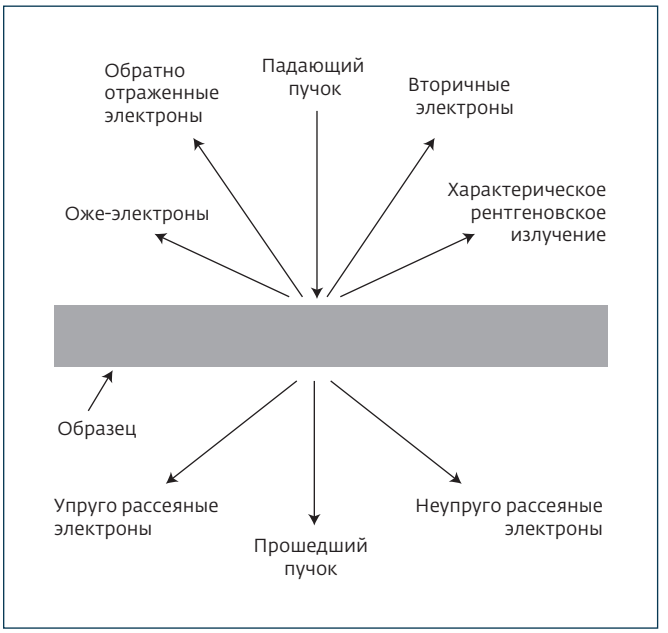

Рис.1. *Полезные сигналы, генерируемые электронным пучком при взаимодействии с образцом [1]*

Развитие приборостроительной промышленности дало толчок в создании высокочувствительных детекторов и анализаторов, способных считывать эти сигналы и использовать их для получения информации о структурно-фазовом состоянии материала, его составе и кристаллической структуре фаз, а также исследовать химическое состояние (рис.1).

Более подробно области применения подобных детекторов с учетом спецификации электронных микроскопов приведены в табл.1.

Из табл.1 видно, что, несмотря на обилие возможностей анализа сигналов, получаемых при облучении электронами образца, объединить все эти достоинства в одном приборе не удается ввиду того, что их формирование связано с условиями взаимодействия на отражение или при прохождении электронами образца насквозь.

В реалиях современной науки это создает необходимость оснащения лабораторий сразу несколькими приборами с целью создания инструментальной платформы, позволяющей осуществлять сквозные исследования объектов в широком диапазоне масштабирования визуализируемых объектов.

Ярким примером эффективности такого решения на территории России является исследовательский центр Сколковского института науки и технологий. Интегрированные решения на базе линейки электронных микроскопов Thermo Fisher Scientific (ранее известной как FEI), объединенных в формате высокотехнологичного Цен-

DOI: 10.32757/2619-0923.2021.5.19.26.37

Табл.1. *Детекторы для анализа полезных сигналов, генерируемых электронным пучком при взаимодействии с образцом и области их применения с учетом спецификации микроскопов*

Сигнал	Используемый детектор/метод	Область применения	Тип прибора
Вторичные электроны (SE, secondary electrons)	Детектор вторичных электронов (SED), аксиальный SE -детектор (TLD-SE, T1, ICD), SE-детектор Эверхарта–Торнли (ETD), низковакуумный SE-детектор (LVD), SE-детектор в газовой среде (GSED), катодолюминесцентный детектор (RGB-CLD)	Топографический контраст и морфологический анализ с разрешением до 0,6 нм* в режиме высокого вакуума (HighVac). In situ эксперименты и визуализация в условиях низкого вакуума (LowVac) и естественной среды (ESEM) с разрешением до 1,3 нм*	РЭМ
Обратно рассеянные электроны (BSE, back-scattered electrons)	Аксиальный детектор обратно рассеянных электронов (TLD-BSE, T2, ICD), высококонтрастный направленный твердотельный BSE-детектор (DBS, BSED), встроенный в линзу аналитический детектор в газовой среде (DBS/GAD), датчик для работы в просвечивающем режиме РЭМ (STEM и WetSTEM), система анализа картин дифракции отраженных электронов (EBSD)	Фазовый контраст и анализ включений с разрешением до 0,6 нм в режиме HighVac на поверхности и в тонких фольгах. Визуализация включений в жидкостях и в условиях инертных сред с разрешением до 2,5 нм*. Анализ кристаллографических текстур по Кикучи-линиям	РЭМ
Характеристическое рентгеновское излучение	Рентгеновский энергодисперсионный детектор (EDS), рентгеновский волнодисперсионный детектор (WDS)	Элементный анализ по преимущественно тяжелым элементам, от B до U. Латеральное разрешение от 1 мкм (РЭМ) и 0,1 нм (ПЭМ)	РЭМ и ПЭМ
Оже-электроны	Оже-спектроскопия (AES)	Элементный анализ легких элементов на поверхности, от Li. Латеральное разрешение до 10 нм	РЭМ
Упруго рассеянные электроны	Цифровая ПЗС-камера (CCD), оптические изображения на люминофорном экране, просвечивающий режим РЭМ, включая кольцевой темнопольный (ADF) и высокоугольный ADF (HAADF) режимы STEM	Визуализация дефектов и включений тонких фольг (светлое и темное поле), кристаллографический анализ (SAED, CBED, LACBED) области от 1 нм, прямое атомарное разрешение решеток (HRTEM) с разрешением до 0,06 нм (с коррекцией), получение изображений в фазовом контрасте (STEM), Лоренцева микроскопия	ПЭМ
Неупруго рассеянные электроны	Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (EELS)	Высокоразрешающий анализ легких элементов (от Li), определение химического состояния вещества	ПЭМ

* Характеристики указаны для линейки оборудования Thermo Fisher Scientific.

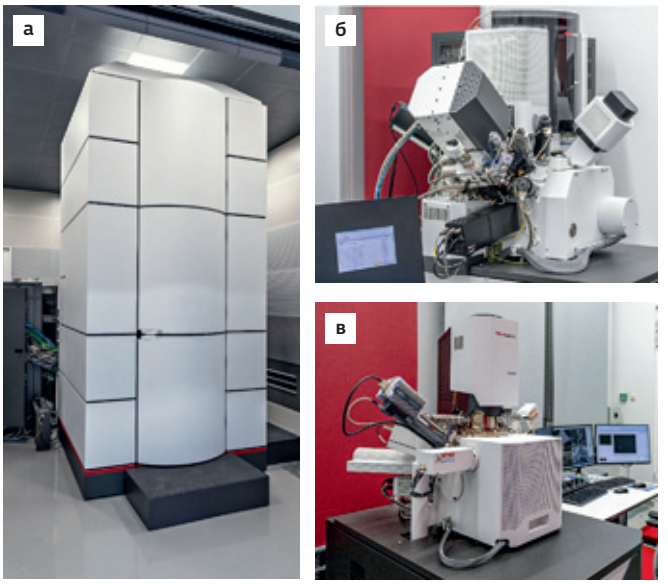

Рис.2. *Комплекс оборудования аналитической электронной микроскопии TFS (Thermo Fisher Scientific) на базе Центра коллективного пользования "Визуализация высокого разрешения" Сколковского института науки и технологий: а – просвечивающий электронный микроскоп Titan Themis Z, б – растровый электронный микроскоп Helios G4 Plasma FIB Uxe, в –растровый электронный микроскоп Quattro S [2]*

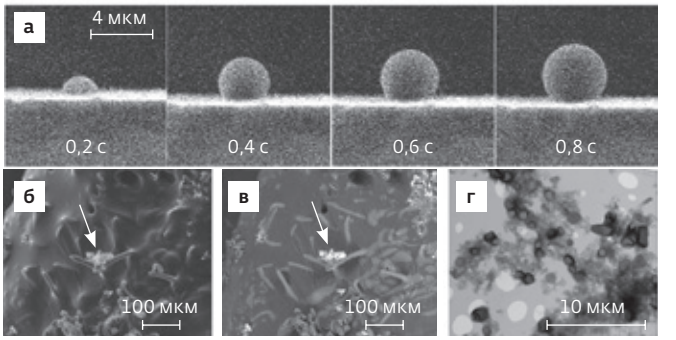

Рис.3. *Растровая электронная микроскопия в условиях искусственно созданной среды (Environment Scanning Electron Microscopy – ESEM): а – визуализация зарождения и роста одиночной микрокапли на поверхности подложки во вторичных электронах, помещенной в условия тройной точки росы (детектор ETD, прибор FEI Quanta 200), б – стигматическая ткань табака во вторичных электронах в условиях влажной среды в низком вакууме (газовый детектор GSED, прибор FEI Quanta 600), в – стигматическая ткань табака в обратно рассеянных электронах в условиях низкого вакуума (детектор BSED, прибор FEI Quanta 600) [3, 4], г –частицы с инкапсулированным лекарственным средством (детектор BF-STEM, прибор FEI Quanta 200) [5]*

тра коллективного пользования, представляют собой инструмент с возможностью проведения аналитических исследований в области физики, химии, биологии и микроэлектроники любой сложности (см. рис.2).

Потенциал использования оборудования в данном случае огромен и сильно зависит от оснащения каждого отдельно взятого прибора. Поэтому разбирать детально все возможные варианты изучения генерируемых сигналов и визуализации не представляется возможным в формате статьи. Кроме того, многие стандартные решения хорошо известны современному исследователю. В статье основное внимание будет уделено инновационным методикам, доступным благодаря развитию оснащения современных электронных микроскопов и их совместному применению в рамках единой исследовательской системы, что позволяет в значительной степени повысить качество и количество получаемой от образца информации и вывести на новый уровень возможности пробоподготовки.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ РЭМ

В современных лабораториях растровые электронные микроскопы, как правило, используются для визуализации простых образцов в виде порошковых проб, металлографических шлифов или сколов, полученных, например, в ходе испытаний. Такие приборы обычно оснащены минимальным набором детекторов для анализа топографии, фазового контраста, а также элементного состава и дают возможность проводить исследования с разрешением в пределах нескольких нанометров только для поверхности образцов.

Информативность исследований существенно повысило комплектование микроскопов детекторами EBSD (см. табл.1) для анализа кристаллографических текстур путем съемки картин линий Кикучи и последующей реконструкции стереографических проекций. Этот метод нашел свое применение главным образом в металлургии для анализа процессов деформации и формирования текстур в металлах и сплавах.

В значительной степени возможности приборов расширились за счет внедрения новых детекторов и вакуумных систем усовершенствованной конструкции, а также столиков с охлаждением/нагревом. Электронные колонны современных РЭМ позволяют размещать детекторы вторичных и обратно отраженных электронов непосредственно внутри колонны или линзы, что позволяет работать в условиях, далеких от высокого вакуума, внутри камеры прибора без существенных потерь в разрешающей способности. Современные РЭМ

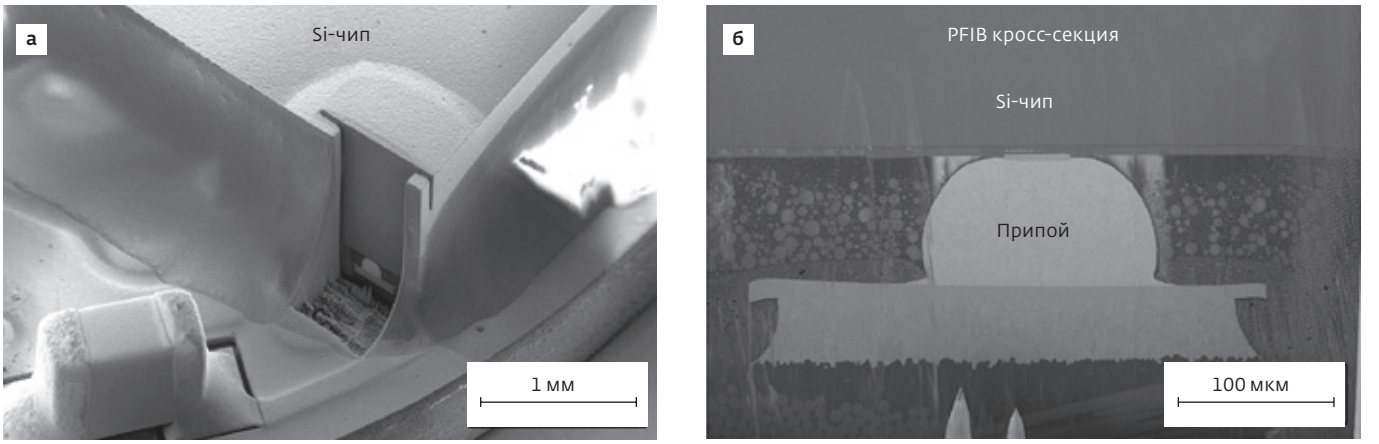

Рис.4. *Использование PFIB в изготовлении кросс-секций для анализа паяных контактов в затворных чипах: а – кросс-секция кремниевого слоя на глубину более 1 мм, б – паяный контакт (solder) при большем увеличении. Прибор FEI Vion™ Plasma [6]*

одинаково успешно применяются для работы с твердыми и жидкими образцами в условиях искусственно созданной среды (рис.3).

Прорывным толчком в развитии потенциала РЭМ стало внедрение двулучевых систем, оснащенных, помимо колонны с электронным пучком для получения информации о структуре материала, дополнительной колонной фокусированного ионного пучка (FIB), расположенной под углом. Такой прибор уже представляет собой многофункциональный лабораторный комплекс, способный обрабатывать образцы ионным пучком для полировки поверхности и приготовления поперечных сечений. Он может применяться для пробоподготовки тонких ПЭМ-образцов со сложной микро- и наногетерогенной структурой, которая разрушается при использовании классической пробоподготовки, а также в работе с химически неустойчивыми образцами, которые требуют исключения контакта с окружающей средой во избежание окисления. Такие комплексы могут быть оснащены дополнительно газовыми инжекционными системами (GIS). Это позволяет не только вытравливать материал образца по заданному шаблону, но и напылять проводящие и изоляционные материалы на его поверхности. Такой подход применяется в нанолитографии, при разработке архитектур компонентов современной микро- и наноэлектроники.

Для облучения в ионных пушках часто используются источники на основе ионов Ga+. В последние несколько десятилетий их применение было в основном безальтернативным и удовлетворяло требованиям качества проводимых исследований. Однако с развитием отрасли наноматериалов обнаружилось, что ионы Ga+ способны приводить к повреждению целостности тонких структур образцов, а также вступать

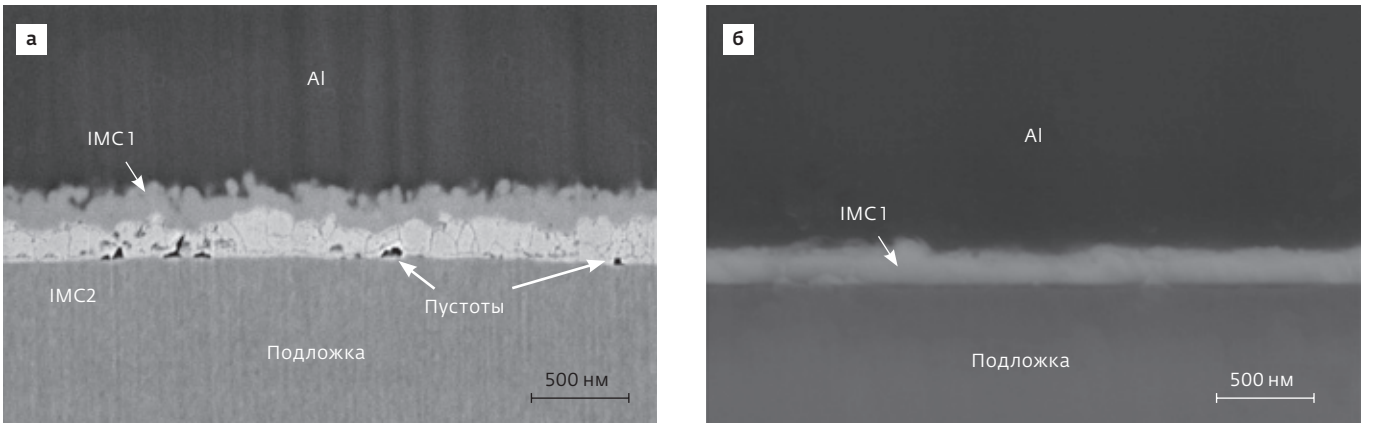

Рис.5. *Визуализация интерметаллидных включений на границе покрытие–субстрат: а – увеличенное изображение PFIB кросс-секции (глубиной более 250 мкм) проволочного контакта, четко различаются два слоя интерметаллидов (IMC1 и IMC2), б – аналогичный образец, изготовленный механическим способом, виден только один слой, пустоты затерты. Прибор FEI Vion™ Plasma [6]*

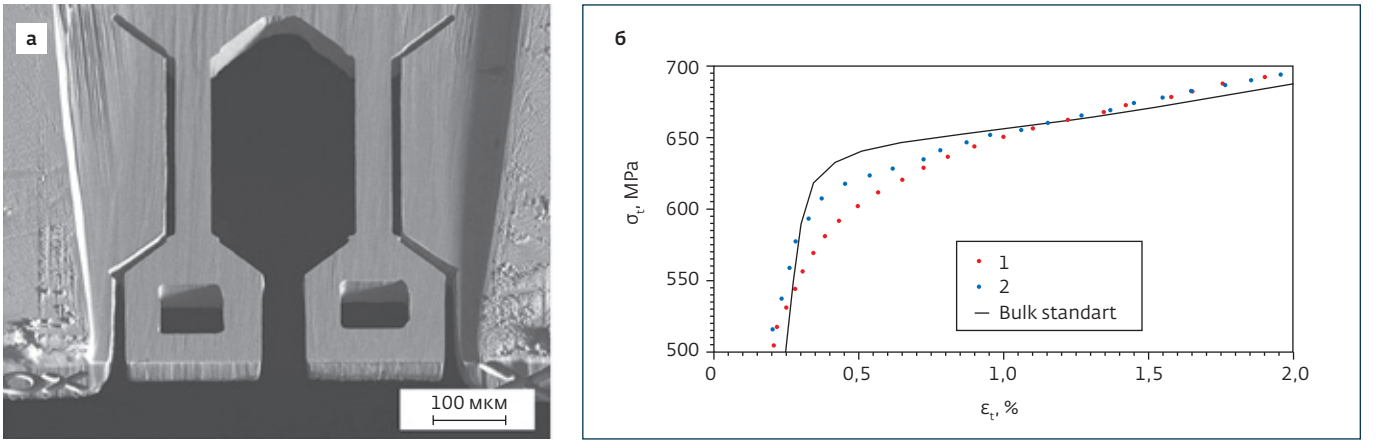

Рис.6. *Приготовление микрообразцов для испытаний в РЭМ: а – вид образцов во вторичных электронах, полученных резкой по технологии PFIB из плоской заготовки толщиной 100–150 мкм, б – кривые зависимости напряжения течения (σ_t, MPa) от степени пластической деформации (ε_t, %) двух приготовленных образцов в сравнении с массивным стандартом (bulk standard). Заметно снижение уровня напряжений для области упругопластического перехода. Прибор FEI Helios G3 PFIB DualBeam ™ [7]*

в реакцию с некоторыми элементами в составе решеток обрабатываемых материалов. Решить эту проблему и существенно повысить характеристики FIB систем удалось с внедрением плазменных ионных источников (PFIB), которые работают по принципу получения ионов из плазмы инертных газов, например Xe или Ar. Благодаря своей инертности ионы Xe+/Ar+ не вступают в реакцию с атомами в объеме, а за счет высоких токов эмиссии PFIB позволяют работать на недостижимом для стандартных FIB систем масштабе (кросс-секции размером более 1 мм).

Еще одним преимуществом плазмы является отсутствие механического переноса материала, присущего шлифовке-полировке при изготовлении поперечных шлифов образцов, в составе которых есть тонкостенные включения или многослойные компоненты. Пример на рис.5 показывает возможность изготовления больших сечений с наноразмерными слоями интерметаллидных включений, лежащих на значительных глубинах, которые не могут быть разрешимы в РЭМ при механической пробоподготовке.

Современные РЭМ также оснащаются в качестве дополнительной опции испытательными столиками и способны проводить механические испытания тонких (менее 1 мм) образцов с нагрузкой в несколько граммов и очень высокой чувствительностью к нагружению. Такие столики являются отличным решением для исследования процессов развития микропластической деформации и разрушения материалов на микроуровне с параллельной визуализацией. Однако как провести подобные испытания для коммерческих изделий, например катаного листа из стального сплава? Самым распространенным способом изготовления образцов для испытаний под нагрузкой является токарная обработка или электроэрозионная резка. Последняя позволяет соблюсти точность в масштабе 100–150 мкм, но из-за высокого соотношения объема заготовки и площади испытательной базы шероховатость поверхности остается достаточной для зарождения трещин в ходе испытаний, что вызывает необходимость увеличения размера испытательной детали или ее полировки. PFIB позволяет изготовить микрообразцы с наивысшим уровнем точности и минимальной шероховатостью (рис.6). При этом по завершении испытаний в камере в условиях высокого вакуума всегда остается возможность дальнейшей пробоподготовки пучком в зонах с разной степенью деформации и последующим изготовлением кросс-секций и ПЭМ-образцов в области разрушения или вдали от нее.

Столики многих РЭМ являются многокоординатными и способны производить перемещение и наклон образцов с высокой точностью, что позволяет проводить пробоподготовку в различных плоскостях, а продвинутая система управления пучком электронной и ионной колонны дает возможность проводить трудоемкие операции в автоматическом режиме.

К таким операциям можно отнести исследования по технологии послойного анализа и объемной реконструкции (Auto Slice&View FEI) и приготовления ПЭМ-образцов (AutoTEM FEI). Автоматизация осуществляется в перемещении как пучков, так и столика с образцом. Наклон и перемещение необходимы, чтобы разместить исследуемую поверхность под оптимальным углом к используемому детектору после каж-

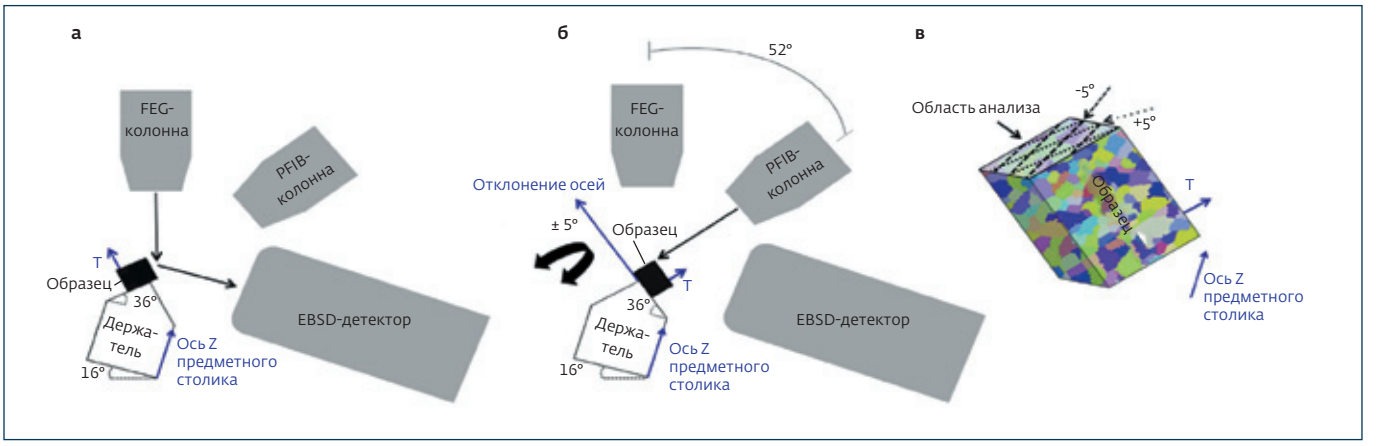

Рис.7. *Схема EBSD 3D-анализа: а – взаимное расположение электронной и ионной колонн, а также EBSD-детектора при картировании поверхности, колонна PFIB неактивна, б – расположение образца при резке для удаления поверхностного слоя на картируемой поверхности. Образец разворачивается на 180°, EBSD-детектор неактивен, в – схематичное изображение траекторий полета ионов при покачивании образца во время резки [8]*

дого среза тонкого слоя образца. Рассмотрим в качестве примера EBSD-анализ, о котором было упомянуто ранее. Благодаря системе встроенных гониометров и оснащению PFIB исследователи получают уникальную возможность создавать трехмерные реконструкции кристаллической структуры образца. Это достигается за счет поочередного картирования поверхности образца после удаления ионным пучком слоя заданной толщины. Схематически процедура отображена на рис.7, а примеры результатов – на рис.8. Стоит отметить колоссальное преимущество в исследуемых объемах PFIB в сравнении со стандартным решением на базе FIB (рис.8а). Качество поверхности поперечных сечений также не уступает Ga+ источникам благодаря применяемой методике покачивания образца вдоль нормальной относительно плоскости резки оси на угол ±5°. Это создает условия, в которых ионы падают под острым углом на поверхность образца под переменной азимутальной ориентировкой, что исключает образование борозд и обеспечивает высокое качество полировки (рис.7в).

Так как данные формируются в виде набора двумерных снимков либо карт разориентировок зерен, как в случае с 3D EBSD, снятых последовательно слой за слоем, то непосредственно 3D-визуализация достигается за счет цифровой обработки массива данных. Объемные модели строятся в специализированном ПО, таком как Avizo (рис.9). Созданная цифровая модель образца является интерактивным цифровым объектом, из которого можно извлечь любое заданное вир-

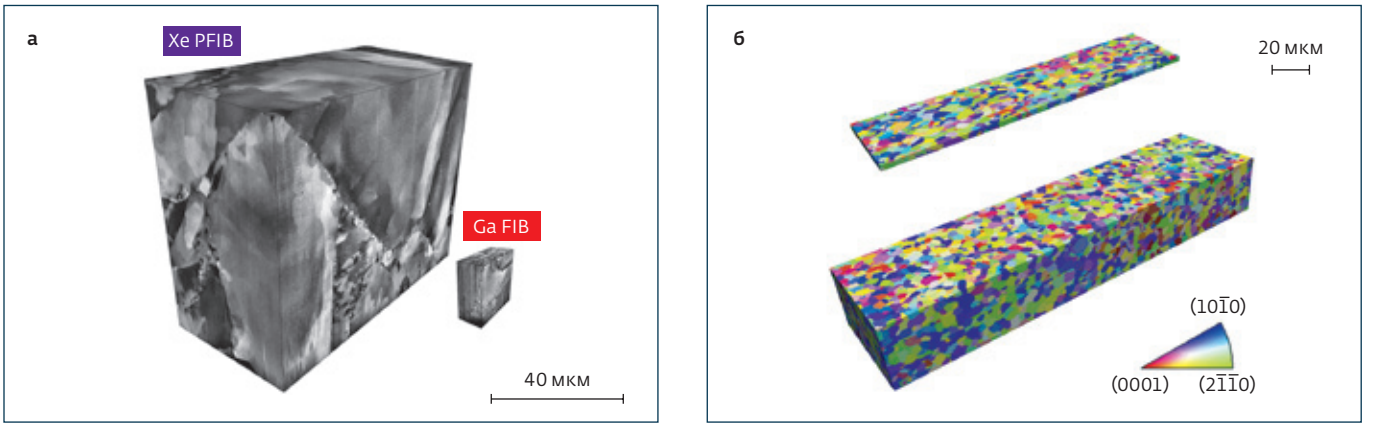

Рис.8. *Пример получаемых данных методом EBSD 3D-анализа: а – наглядное сравнение анализируемых объемов для Ga FIB и Xe PFIB в виде трехмерной реконструкции (прибор FEI Helios PFIB Dual Beam), б – трехмерная карта ориентировок образца, полученная при послойном картировании и реконструкции с использованием Xe PFIB [8, 9]*

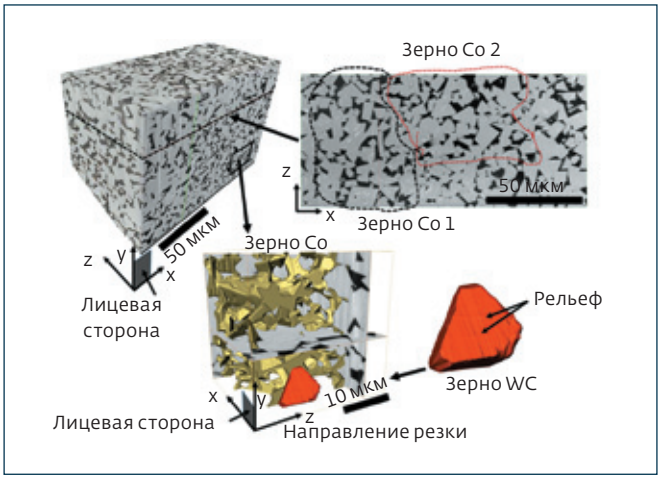

Рис.9. *Результат виртуального анализа с использованием ПО Avizo: а – реконструированный объем образца композита WC-11% Co объемом 150x120x80 мкм, полученный с использованием Xe PFIB, б – виртуальное сечение вдоль пунктирной линии параллельно плоскости XZ, демонстрирующее, что контрастность зерен WC и Co сохраняется в остальных проекциях, в – реконструкция выделенного объема, красным выделено зерно карбида вольфрама WC, золотистым – развитая паутинная структура одиночного зерна кобальта Co [9]*

туальное сечение структуры образца. Кроме того, при использовании различных инструментов фильтрации изображений возможно выделение объектов, природа образования которых отличается от остального объема материала, например фазовые включения или отдельные зерна разной морфологии с отличным контрастом.

Помимо автоматизации и точного позиционирования области резки и просмотра, приборы, оснащенные микроманипуляторами, позволяют извлекать микрообъемы образцов с их поверхности для дальнейших исследований. Ярким примером является изготовление образцов для экспериментов in situ с нагревом методом ПЭМ. В данном случае для реализации методики используют также системы подачи газовых смесей (газовые инжекционные системы ГИС/GIS), содержащие активный компонент (углерод, вольфрам, платина и др.) в составе углеводородной основы, осаждаемый под действием ионного пучка или электронов. Это позволяет "приварить" подготовленный объем образца к подводимой тонкой вольфрамовой игле, находящейся в камере микроскопа и способной перемещать этот объем на небольшие расстояния с целью транспортировки объектов от образца к вспомогательным держателям в виде нагревательных чипов (Микроэлектромеханические системы, МЭМС), используемых в ПЭМ. Основные этапы процесса отражены на рис.10. Результаты исследований методом ПЭМ приготовленного образца показаны на рис.11,

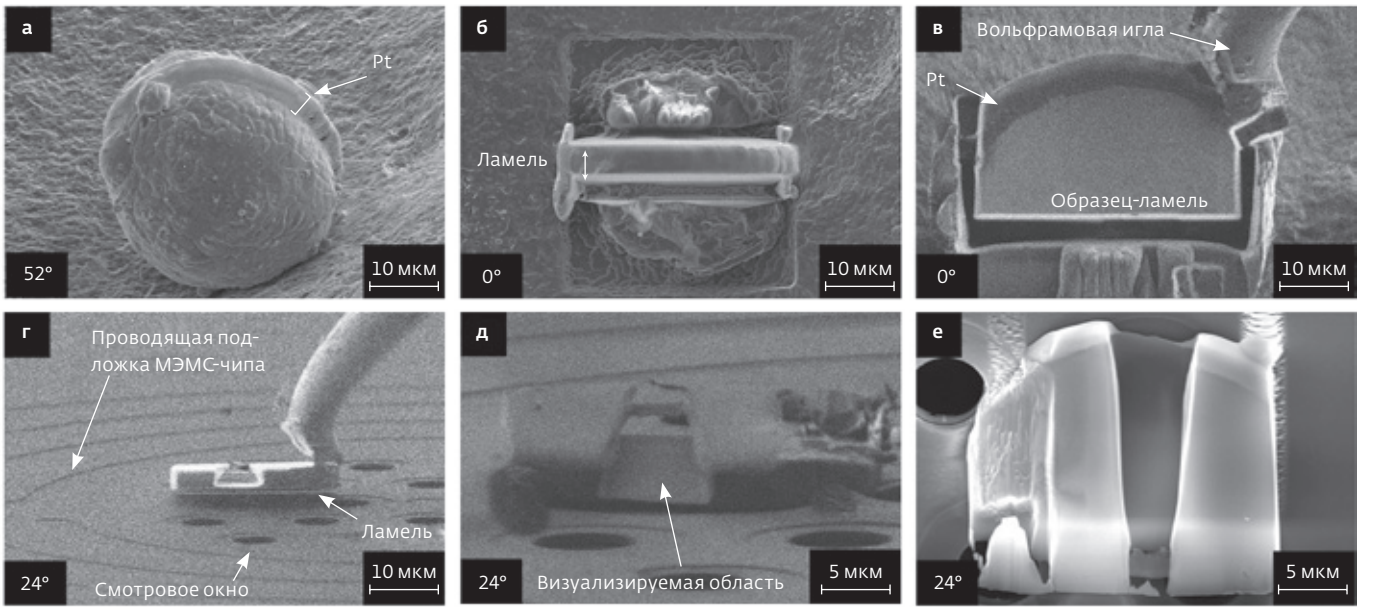

Рис.10. *Основные этапы изготовления образца для in situ исследований в ПЭМ: а – порошковая частица сплава Al5056 с нанесенным защитным слоем из платины, б – обрезанная по обе стороны от защитного покрытия ламель (вид сверху), в – извлечение ламели, представляющей собой серединное сечение исходной частицы порошка Al5056, г – размещение ламели на МЭМС-чипе, д – вид предутоненной зоны в области анализа, е – финальное утончение ламели. Прибор FEI Helios с PFIB и Ga FIB системами [10]*

HORIBA
Scientific

РАМАНОВСКИЙ МИКРОСКОП

LabRAM Soleil

РЕВОЛЮЦИЯ В КАРТИРОВАНИИ

Запатентованная технология SmartSampling™ в 100 раз увеличивает скорость получения изображений без потери высокого пространственного разрешения

ООО "Хориба" I info@horiba.ru I +7 495 221 8771 I Алтуфьевское шоссе, д. 13, к. 5 I horiba.ru

HORIBA
Scientific

Winner of the 2018 Pittcon Today
GOLD Excellence Award

Two in One!

Duetta™

Новое решение HORIBA Scientific: абсорбционный спектрометр и флуориметр в одном приборе

- Измерение поглощения и флуоресценции в УФ-ВИД-БИК диапазоне 250 – 1000 нм со сверхбыстрым построением матриц возбуждения – излучения
- Получение спектров флуоресценции в мгновение ока < 300 миллисекунд
- Скоростная идентификация веществ < 1 минуты
- Новое программное обеспечение EzSpec™ для сенсорных экранов

ООО "Хориба" I info@horiba.ru I +7 495 221 8771 I Алтуфьевское шоссе, д. 13, к. 5 I horiba.ru

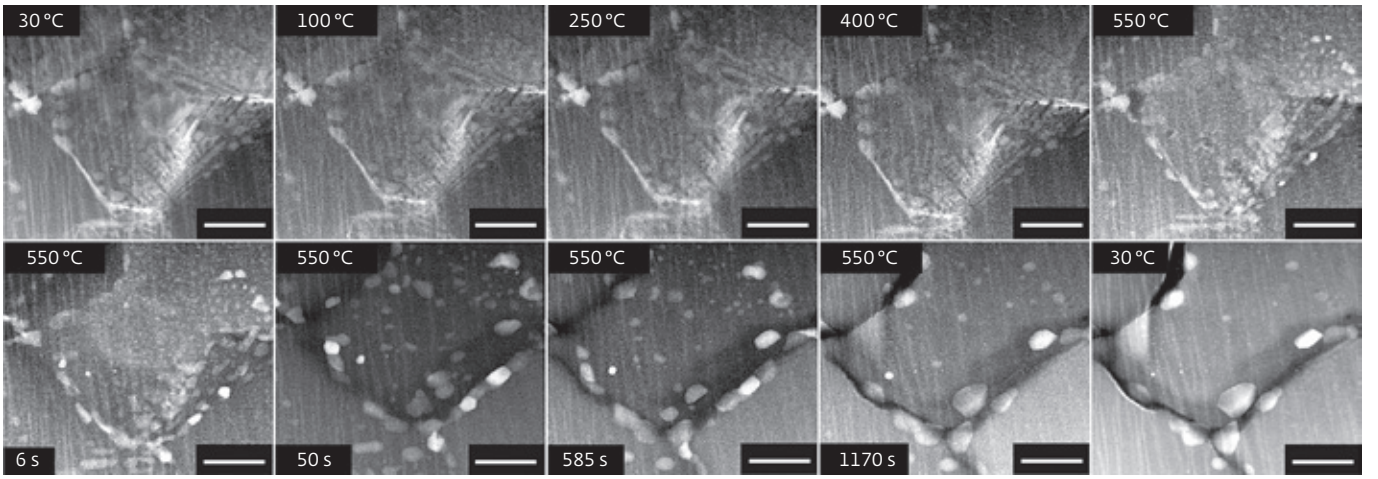

Рис.11. *Структура ламели, изготовленной из частицы порошка сплава Al5056 при нагреве в ПЭМ. Показана серия снимков, сделанных после нагрева и с выдержкой при некоторых температурах. Все масштабные маркеры соответствуют 500 нм [10]*

где наглядно видно, как растут выделения дисперсной фазы в алюминиевом сплаве. Нагрев осуществляется за счет контакта ламели с проводящими дорожками на МЭМС-чипах, через которые пропускается ток и осуществляется резистивный нагрев, передаваемый образцу (рис.10г).

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ПЭМ

Принципиальным отличием просвечивающего электронного микроскопа от растрового является возможность работы с тонкими образцами (100 нм и менее) и сигналами, формирующимися при прохождении образца пучком электронов насквозь (см. рис.1). Помимо этого, важно понимать, что, в отличие от РЭМ, в работе ПЭМ принципиальное значение имеют характеристики электронного пучка, облучающего образец, и его стабильность. Как правило, настройки микроскопа, работающего на просвет, в большей степени направлены на корректировку параметров работы линз и источника электронов. Это позволяет свести к минимуму проявления хроматической и сферической аберрации, а также исключить искажения изображения при сканировании, наклоне пучка, его перемещении, фокусировке и работе в режимах,

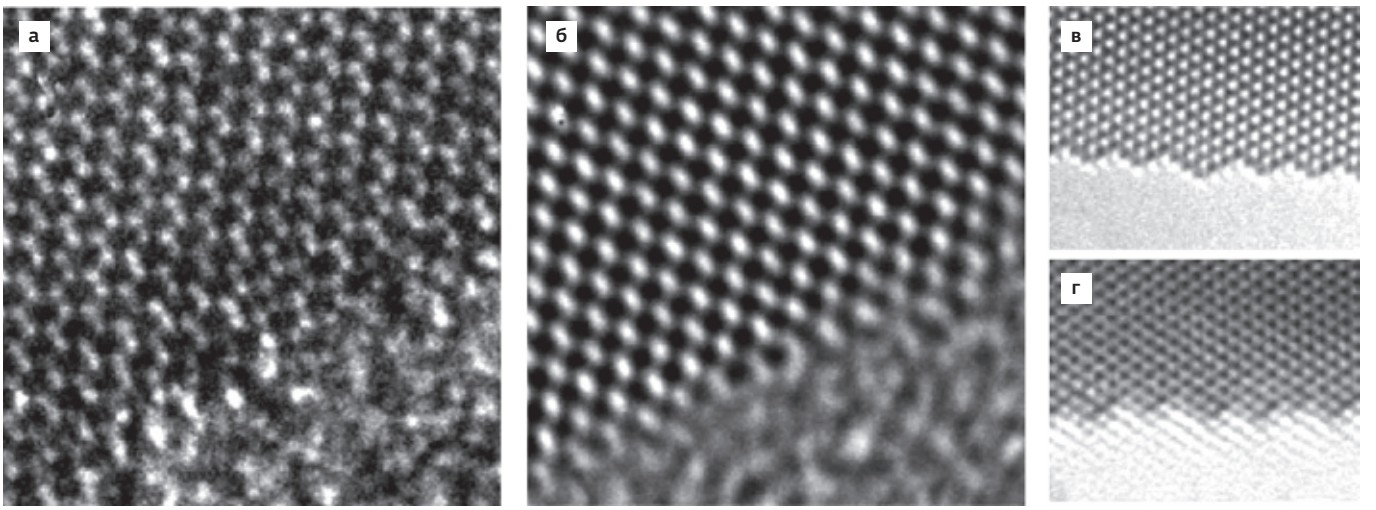

Рис.12. *Высокоразрешающий снимок HRTEM атомной структуры кристаллов золота, полученный с использованием коррекции и без: а – картина прямого разрешения атомарной решетки золота, полученная без коррекции и монохроматизации, в узлах решетки наблюдается по одному атому, б – идентичный снимок с включенной коррекцией и монохроматизацией, отчетливо разрешаются два атома в узлах решетки вместо одного, в и г – сравнение аналогичных снимков у края кристалла, показано, как делокализованное изображение решетки накладывается на основное и затрудняет интерпретацию снимка. Прибор FEI Tecnai F20ST [11]*

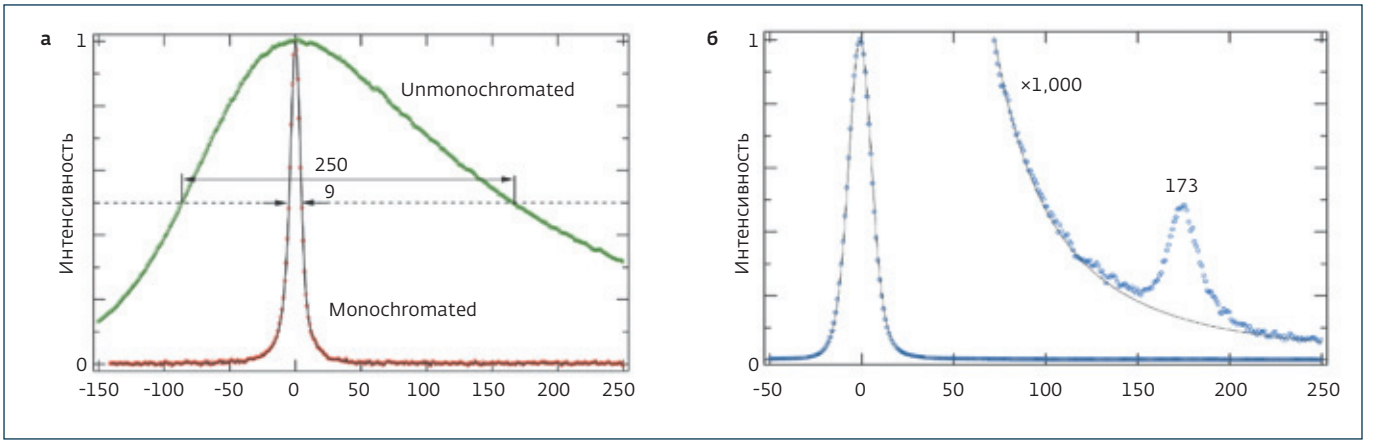

Рис.13. *Получение колебательных сигналов в ПЭМ: а – картина сравнения ZLP в спектре EELS с использованием монохроматора (красный) и без (зеленый), б – ZLP на образце гексагонального нитрида бора EELS с монохроматизацией, на котором в области энергий 173 еВ наблюдается пик фононов BN. Прибор TFS Themis Z [12]*

совмещенных с внешними датчиками анализа сигнала (EELS, EDX, HAADF/ADF).

Подавляющее число методов работы с образцами в ПЭМ за исключением, например, EDS/EDX, основано на фиксации и анализе:

- интерференционных картин взаимодействия прошедших и дифрагированных электронов (DF/BF TEM, SAED, LACBED, CBED);
- изменения энергии электронов на выходе из образца (EELS);
- фазы колебания волны (HRTEM);
- отклонения траектории полета электронов (STEM), которые записываются на фоточувствительную камеру (CCD) или детектор (HAADF/ADF/EELS).

Если в РЭМ качество изображений или спектров в основном зависит от набора и качества детекторов, анализирующих сигналы, исходящие от образца в ходе взаимодействия электронов и кристаллической решетки на его поверхности, то в ПЭМ определяющую роль играет состояние электронного пучка, падающего на образец.

Современные ПЭМ в значительной степени автоматизированы и оснащены необходимым набором улучшений, позволяющих оптимизировать характеристики пучка и добиться наивысшей разрешающей способности, которая только может быть достигнута на сегодняшний день.

Например, применение корректоров зонда (Cs) и монохроматоров (Cc) позволяет свести сферическую и хроматическую аберрацию к минимуму. Это существенно повышает разрешающую способность приборов и позволяет исследовать атомные структуры материалов на новом уровне (рис.12).

Во многом ПЭМ, как и РЭМ, привлекает исследователей возможностью совмещать одновременно режим работы с изображениями и спектральный анализ (EDX, WDS, EELS). Долгое время это позволяло исследовать тонкие структуры материалов и прицельно (по наведению пучка) получать информацию об элементном составе интересующих зон размером вплоть до нескольких нанометров. С появлением фильтров неупругого электронного туннелирования (EELS) возможности ПЭМ в значительной степени расширились, позволяя исследовать легкие элементы в составе образцов. Однако источники электронов, используемые в ПЭМ, долгое время не могли обеспечить исследования на уровне, хотя бы близком к тому, который достигается в приборах, где неупругое взаимодействие электронов (колебательная спектроскопия) используется для исследования химического состояния вещества, а также химических связей различного типа (рамановское рассеивание, фотоэлектронная спектроскопия и др.).

Разброс в энергии электронов в пучке приводит к значительному уширению пика нулевых потерь энергий (Zero loss peak – ZLP), отображаемом в EELS спектрометрах, из-за чего оснащенные ими ПЭМ использовались лишь для идентификации легких элементов, начиная от Li. С появлением монохроматоров возможности ПЭМ вплотную приблизились к колебательной спектроскопии. Современные монохроматоры позволяют снизить разброс энергий с гигантских 250 еВ до предельно низких 9 еВ, благодаря чему открываются ранее скрытые за широким "хвостом" ZLP колебательные сигналы (рис.13).

Использование монохроматоров позволяет проводить спектральный анализ элементов на уровне ато-

марного разрешения. Современное аппаратно-программное обеспечение дает возможность параллельной регистрации спектров как EDS, так и EELS, включая запись изображения с наложением карт распределения элементов (рис.14) и анализ элементного состава образцов в самом широком диапазоне элементов, начиная с Li и заканчивая U.

Ранее исследователи были ограничены в анализе кристаллографической структуры материала из-за невозможности получить картину дифракции в параллельном пучке (SAED) от участка диаметром меньше 200 нм из-за ограничений селективных апертур, минимальный размер которых достигал 10 мкм. Тем не менее существовали методы работы в сходящемся пучке (CBED, LACBED), однако, несмотря на возможность изучать таким образом кристаллическую решетку с точностью по d_{hkl} до 0,001 нм (LACBED Tanaka) от объектов размером ≥1 нм, их выраженная чувствительность к качеству приготовления фольги, изгибам решетки, вызванным короблением образца в виде тонкой фольги при ее утонении, и наличию таких дефектов, как дислокации, пористость, поверхностные загрязнения на образце, делала данные методики пригодными по большому счету для работы с толстыми (более 120–150 нм) образцами [14].

На современных ПЭМ благодаря внедрению источников электронов с полевой эмиссией (FEG), а также оснащению Cs и Cc корректорами работа с атомарным разрешением стала рутинным занятием. Получить информацию о кристаллической структуре материала, одновременно визуализируя его атомарную структуру в просвечивающем или сканирующем режимах (HRTEM и HRSTEM соответственно), стало настолько же просто, как работать с классическими методиками визуализации BF/DF-TEM или SAED (рис.15).

Методом ПЭМ возможно исследование широкого набора материалов: металлов, полимеров, порошков, диэлектриков, молекулярных структур и др. Необходимо понимать, что передовые мето-

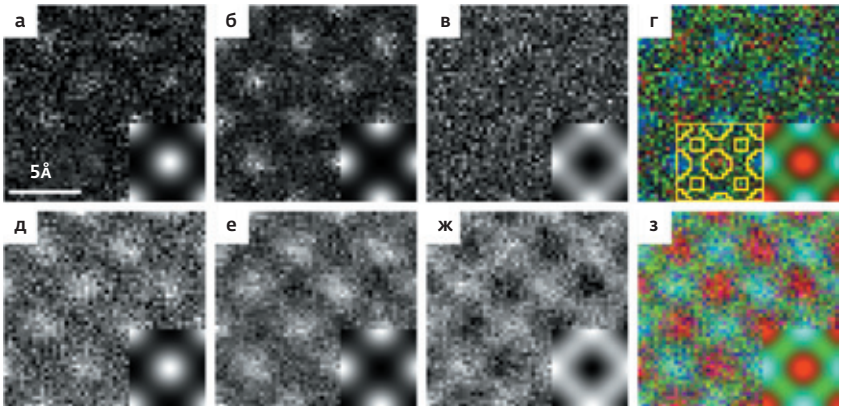

Рис.14. *Элементное картирование в ПЭМ с атомарным разрешением для кристалла SrTiO3 в оси зоны {001}. EDS/EDX: а – Sr, б – Ti, в – O, г – цветная карта наложения всех элементов (Sr – красный, Ti – голубой, O – зеленый). EELS: д – Sr, е – Ti, ж – O, з – цветная карта наложения всех элементов (цвета аналогичны EDS). Прибор FEI Titan 300-80 [13]*

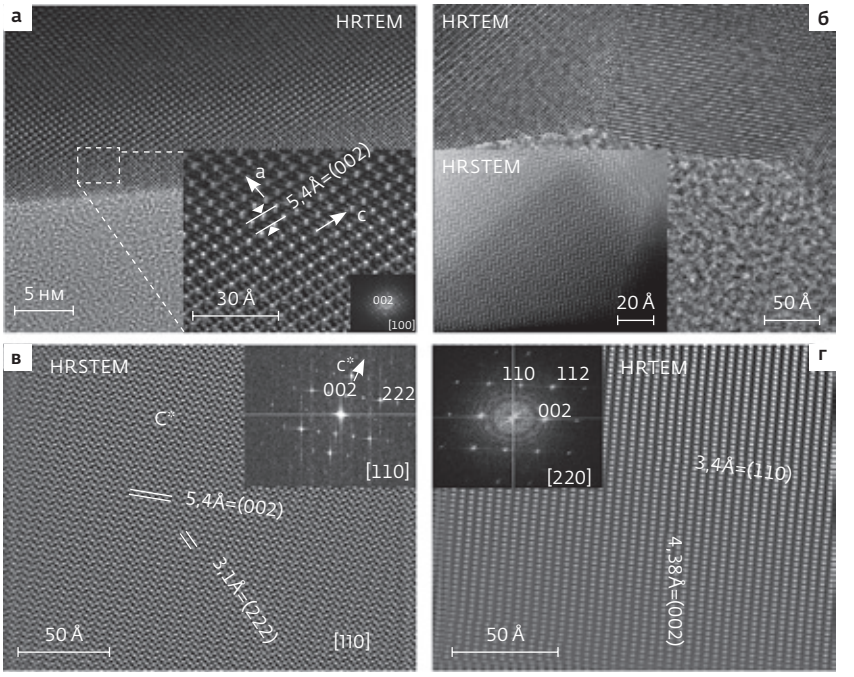

Рис.15. *Анализ кристаллической структуры фаз кубической Ia3 и моноклинной c2/m симметрии Gd2O3, допированного Eu: а – HRTEM изображение решетки образца, врезкой показаны увеличенный участок решетки и SAED дифракция в зоне [100], разрешается плоскость (002) кубической фазы, б – HRTEM- и HRSTEM-снимки, позволяющие определять изменение в ориентации плоскостей и локальных границ между кристаллитами для идентификации доменов, в – HRSTEM-снимок кристаллической решетки домена и соответствующая ему фурье-картина (врезка), разрешаются плоскости (002) и (222) кубической фазы, г – HRSTEM снимок домена и соответствующая ему фурье-картина (врезка), плоскости (002) и (110) соответствуют моноклинной фазе. Прибор TEM Titan 80-300 [15]*

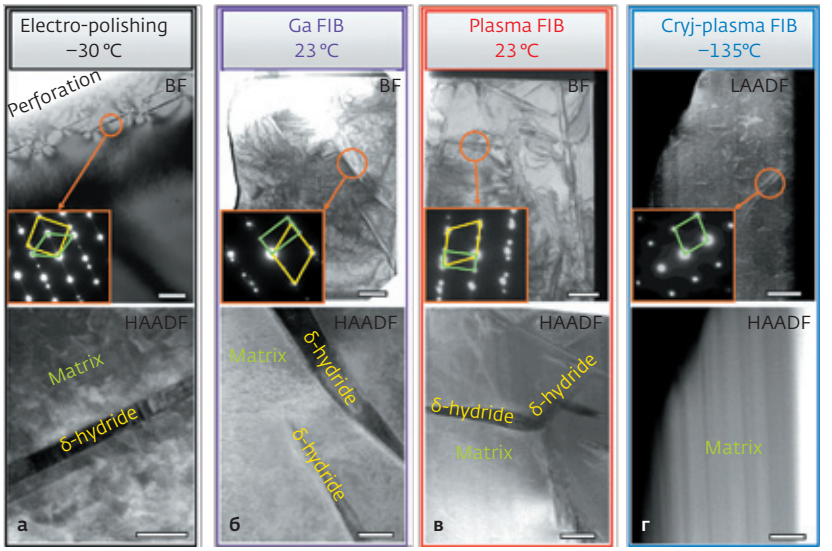

Рис.16. *ПЭМ изображения структуры образца титана, приготовленного для исследований различными методами: а – электрополировка тонких дисков, б – изготовление ламели ионным пучком на основе Ga FIB при комнатной температуре, в – изготовление ламели ионным пучком на основе Plasma FIB при комнатной температуре, г – изготовление ламели ионным пучком на основе Plasma FIB при низкой температуре. Пробоподготовка при низких температурах – FEI Helios Plasma FIB, ПЭМ визуализация - FEI Titan Themis 80–300 [16]*

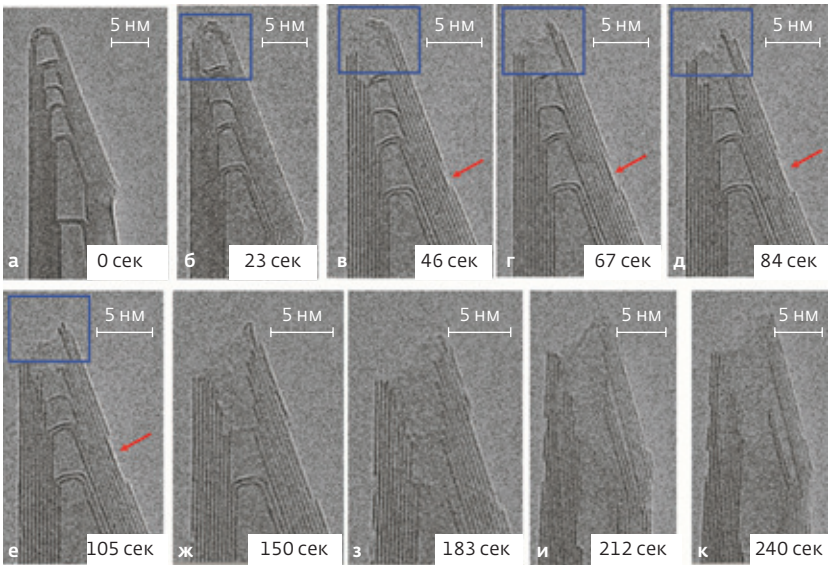

Рис.17. *Диссоциация крышки и боковой стенки углеродной нанотрубки под воздействием пучка электронов при давлении 0,7 мбар в атмосфере кислорода. Крышка нанотрубки начала разрушаться через 23 секунды и полностью открылась через 46 секунд. Боковые стенки также были повреждены (красная стрелка на 46, 67, 84 и 105-й секундах), как и внутренние стены (105, 150, 183, 212 и 240 секунд). Прибор FEI 300 kV ETEM Equipment [17]*

дики в работе ПЭМ часто недостижимы при отклонении от высоких стандартов изготовления образца. Его главный критерий – это толщина. Она должна находиться в пределах от 100 до 30 нм. За редким исключением толщину образцов намеренно делают больше 100 нм. Однако даже при стабильности в соблюдении критерия толщины часто возникает проблема качества поверхности образца и стабильности его структурно-фазового состояния. Из-за предельно малых толщин соотношение объема к поверхности сильно изменяется, и поверхностные дефекты могут сильно искажать наблюдаемую структуру образца, а некоторые методы также приводят к термическому или гальваническому воздействию, что может приводить к нежелательным реакциям или полиморфным превращениям в объеме образца. На рис.16 приведены примеры фольги титанового образца, полученные утончением металла различными способами.

На снимках в верхнем ряду, полученных методами светлого поля (BF) и STEM (HAADF) при малом увеличении видны включения игольчатой морфологии. Картины дифракции электронов SAED на врезках верхнего ряда снимков и изображения, полученные в режиме z-контраста STEM-HAADF, на нижнем ряду снимков подтверждают присутствие включений гидрида титана (δ-hydride) во всех случаях, кроме фольги, полученной методом PFIB при низких температурах (рис.16г). Приведенный пример говорит о необходимости сопровождения работы ПЭМ возможностями, реализованными на платформе РЭМ или иного оборудования, способного обеспечить качественную пробоподготовку.

Для некоторых материалов чаще стоит задача фундаментальных исследований их природных свойств, обусловленных физическими и химическими процессами, а также окружающей средой их применения. Это нанопорошки, ультрамелкоразмерные диспергированные вещества, углеродные нанотрубки, выращенные нанокристаллические комплексы и др.

Для них размерный лимит по толщине легко достижим в силу физико-химических особенностей их получения. Современное оснащение просвечивающих микроскопов дает возможность помещать образцы в искусственно созданные среды, что позволяет визуализировать процессы на их поверхности на атомарном уровне (рис.17).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные примеры передовых методов визуализации и анализа материалов на базе электронной микроскопии подводят современного ученого-исследователя к достаточно сложному выбору. Задачи, решаемые средствами современных электронных микроскопов, часто выходят за рамки узкой специализации большинства лабораторий. Это подводит к необходимости создания центров коллективного пользования или контрактных лабораторий, оснащенных приборами как на базе РЭМ, так ПЭМ платформ, с использованием дополнительного оборудования и специальных решений в области визуализации, спектрального анализа и пробоподготовки. Так современные научно-исследовательские группы, независимо от области наук, в которой они работают, получат возможность исследовать структуру и свойства интересующих их материалов. Комплектация таких лабораторий может быть ограничена минимальным набором оборудования при сохранении возможности работы как в высоком, так и в низком вакууме с наилучшей разрешающей способностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Williams D.B.** et al., Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science. Springer US. New York, 1996. P. 775. https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-76501-3
2. https://www.skoltech.ru/research/tsentr-kollektivnogo-polzovaniya-vizualizatsiya-vysokogo-razresheniya/
3. **Rykaczewski K.** Microdroplet Growth Mechanism during Water Condensation on Superhydrophobic Surfaces / Langmuir. 2012. 28, 20. P. 7720–7729. https://doi.org/10.1021/la301618h
4. **Stabentheiner E.**, **Zankel A.** & **Pölt P.** Environmental scanning electron microscopy (ESEM) – a versatile tool in studying plants // Protoplasma. 2010. 246. P. 89–99. https://doi.org/10.1007/s00709-010-0155-3
5. **Zahava Barkay, Ilia Rivkin, Rimona Margalit.** Three-dimensional characterization of drug-ncapsulating particles using STEM detector in FEG-SEM // Micron. 2009. 40, 4. P. 480–485. https://doi.org/10.1016/j.micron.2008.12.003
6. **Altmann S.F.**, **Klengel J.** Schischka and M. Petzold, "Defect analysis using high throughput plasma FIB in packaging reliability investigations // 2013 IEEE 63rd Electronic Components and Technology Conference. 2013. P. 1940–1945. https://doi.org/10.1109/ECTC.2013.6575843
7. **Smith A.**, **Donoghue J.**, **Garner A.** et al. On the Application of Xe+ Plasma FIB for Micro-fabrication of Small-scale Tensile Specimens // Exp Mech. 2019. 59. P. 1113–1125.
8. https://doi.org/10.1007/s11340-019-00528-w
9. **Kelly M.N.**, **Glowinski K.**, **Nuhfer N.T.**, **Rohrer G.S.** The five parameter grain boundary character distribution of α-Ti determined from three-dimensional orientation data // Acta Materialia. 2016. 111. P. 22–30. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.029
10. **Burnett R.T.L.**, **Kelley B.**, **Winiarski L.**, **Contreras M. Daly A.**, **Gholinia M.G.**, **Burke P.J.** Withers. Large volume serial section tomography by Xe Plasma FIB dual beam microscopy // Ultramicroscopy.2016. 161. P. 119–129. https://doi.org/10.1016/j.ultramic. 2015.11.001
11. **Vijayan S.**, **Bedard B.A.**, **Gleason M.A.** et al. Studies of thermally activated processes in gas-atomized Al alloy powders: in situ STEM heating experiments on FIB-cut cross sections // J Mater Sci. 2019. 54. P. 9921–9932. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03562-0
12. **Freitag B.** et al. Breaking the spherical and chromatic aberration barrier in transmission electron microscopy // Ultramicroscopy.2015. 102. P. 209–214. https://doi.org/10.1016/j.ultramic. 2004.09.013
13. **Krivanek O.**, **Lovejoy T.**, **Dellby N.** et al. Vibrational spectroscopy in the electron microscope // Nature. 2014. 514. P. 209–212. https://doi.org/10.1038/nature13870
14. **Kothleitner G.** et al. Quantitative Elemental Mapping at Atomic Resolution Using X-Ray Spectroscopy // Phys. Rev. Lett. 2014. 112, 8. P. 085501. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.085501
15. **Morniroli J.P.** Large-angle convergent-beam electron diffraction (LACBED): Applications to crystal defects, Monograph of the French Society of Microscopies, SFμ, Paris, 2002.
16. https://doi.org/10.1201/9780367806361
17. **Gomez-Villalba E.S.**, **Sourty B.**, **Freitag O.**, **Milosevic M.E.** Rabanal. TEM–STEM study of europium doped gadolinium oxide nanoparticles synthesized by spray pyrolysis // Advanced Powder Technology. 2013. 24, 5. P. 864–870. http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2013.03.011
18. **Chang Y.**, **Lu W.**, **Guénolé J.** et al. Ti and its alloys as examples of cryogenic focused ion beam milling of environmentally-sensitive materials // Nat Commun. 2019.