

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

А. В. Мохов

ИГЕМ РАН, г. Москва, avm@igem.ru

Современные просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) можно разделить на три группы по их основному назначению: биологические, высокого разрешения и универсальные.

Биологические ПЭМ имеют ускоряющее напряжение 100–120 кВ, их оптическая система оптимизирована для достижения наивысшего контраста, на них мало используется микродифракция и редко устанавливаются энергодисперсионные спектрометры (ЭДС) для анализа элементного состава. Катод зачастую вольфрамовый. Но надо заметить, что этот класс приборов постепенно исчезает: биологи и медики переключаются на универсальные микроскопы.

Высокоразрешающие микроскопы, самая модная сегодня категория, оснащаются полевыми или термополевыми катодами, обеспечивающие очень высокую плотность пучка. Кроме того, зачастую в оптическую схему встраиваются дополнительные системы линз для коррекции аберраций пучка. Ускоряющее напряжение от 200 кВ и выше, разрешение по решётке менее 1 Å, по точкам 1–2 Å. Приборы, как правило, оснащаются ЭДС.

К универсальным приборам чаще относят микроскопы с ускоряющим напряжением 200, реже 300 кВ и катодом из гексаборида лантана. Он обеспечивает разрешение по решётке порядка 1.2–1.5 Å и по точкам 2–4 Å. Гониометр таких микроскопов обычно обеспечивает достаточно большие углы наклонов образца для эффективного использования микродифракции, относительно большое межполюсное пространство обеспечивает применение специализированных держателей, например, для нагрева или для охлаждения образца. ЭДС является чуть ли не обязательной опцией.

Приборы всех групп могут быть оснащены самыми разными системами регистрации изображения и дифракционных картин. Это могут быть цифровые видеокамеры с очень разными характеристиками, могут быть фотопленки или заменяющие их изображающие пластинки многократного использования. Кроме того, на ПЭМ часто устанавливают детектор для регистрации спектра потерь энергии, позволяющий регистрировать наличие легких элементов и, иногда, фиксировать валентные сдвиги в спектре. Сканирующий блок для реализации растрового на просвет режима является стандартным оснащением современных микроскопов.

Очень перспективным устройством, дополнительно устанавливаемом на ПЭМ, является блок прецессии пучка в дифракционном режиме. С его помощью значительно увеличивается количество получаемой информации, и частично нивелируются динамические эффекты.

Так каким должен быть ПЭМ, предназначенный для изучения минералов? Тут надо учитывать особенности этого класса объектов. Минеральные пробы на микроуровне практически не бывают монофазными и, кроме того, большое количество минералов неустойчивы к нагреву в вакууме: это водо- и гидроксилсодержащие минералы с катионами в полостях кристаллических ячеек и другие.

Таким образом, отпадают приборы с высокой плотностью пучка, способной сильно нагревать образец за время экспозиции, т.е. приборы с полевыми и термополевыми катодами. Что поделать – приходится жертвовать сверхвысоким разрешением, но и разрешения ПЭМ универсального класса вполне хватит. Кроме того, учитывая много-

фазность проб, обязательным оснащением прибора для минералогических исследований должен быть ЭДС для проверки состава в каждой точке, выбранной для исследований.

Тут мы подходим и к вопросу о пробоподготовке минералогических образцов. Существует три способа приготовления препаратов для просвечивающих микроскопов из минералогических образцов.

Первый – метод реплик, когда на поверхность образца наносится органическая пленка, которая после растворения образца сохраняет отпечаток его поверхности, передавая особенности морфологии и, иногда, сохраняя в себе микрофрагменты самого образца, пригодные для анализа в ПЭМ (реплика с извлечением). Этот метод практически перестал использоваться с развитием сканирующей электронной микроскопии, более адекватной выполнению морфологических исследований.

Второй – метод суспензий, самый простой и распространенный. Тонкоизмельченная проба (ее надо очень мало) взбалтывается в микропробирке. Полученная суспензия дополнительно дробится ультразвуком и одна капля суспензии наносится на сеточку-подложку внешним диаметром 3 мм, на которой она высыхает. Полученная сеточка с препаратом и исследуется в ПЭМ.

Третий – метод ионного утонения, требующий наличия дополнительного оборудования. Этот метод хорош тем, что в препарате сохраняются все контакты между фазами, такие же, как и в минералогических шлифах. При таком способе подготовки из предварительно механически утоненного шлифа вырубается 3-х мм шайба с интересующей зоной для изучения, после чего на специальном оборудовании с помощью ионных пушек шайба утоняется до отверстия в ее центре. Из-за того, что утоненная зона имеет форму конуса, изучаться в ПЭМ может только небольшая площадь вокруг полученного отверстия. Правда есть устройство с пленочной маской, позволяющее получать увеличенную зону для изучения, но так прибор существенно дороже обычной системы ионного утонения.

Последнее время входят в обиход приборы с резкой образца ионами галлия (FIB), однако они очень дороги и обладают существенным недостатком: мощный пучок ионов галлия глубоко, до 50 Å, внедряется в образец по месту резки, что может существенно исказить результаты изучения образца.

К числу задач, решаемых ПЭМ при минералогических исследованиях, традиционно относится однозначная диагностика присутствующих в образце фаз на основе определения качественного и количественного элементного анализа, набора микродифракционных картин, позволяющих определить параметры элементарной ячейки и изображения в проходящих электронах, получаемых с участка размером вплоть до 50 Å.

Но это далеко не все, что можно решать с помощью современных ТЭМ. На основе всей совокупности его возможностей, и, в первую очередь, микродифракции, можно уточнять положение атомов в структуре минеральных фаз. При хороших дифракционных картинах, изображениях с субатомным разрешением и наличием соответствующего программного обеспечения можно решить структуру даже для нового соединения. Надо отметить, что программное обеспечение для обработки, моделирования и решения структур, обработки и моделирования картин высокого разрешения, а также базы структурных данных по минералам в стандартные комплектации ПЭМ не входят и их надо приобретать отдельно.

Таким образом, просвечивающий электронный микроскоп является мощнейшим инструментом для структурных минералогических исследований, но, надо отдавать себе отчет, что решение любой задачи требует длительных съемок на приборе с последующей скрупулезной обработкой данных, причем такой цикл может повторяться многократно, прежде чем будут получены удовлетворительные результаты. Этот дорогостоящий прибор может и должен применяться для решения самых актуальных задач наноминералогии.