

**А.Г. Держипольский<sup>1</sup>, Д.А. Меленевский<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> ООО «НОВАЦИИ», Киев

<sup>2</sup> Институт физики НАН Украины, Киев

## **ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ВЧЕРА И СЕГОДНЯ: РАСШИРЯЯ ГРАНИЦЫ ПОЗНАВАЕМОГО**



*Представлен краткий обзор основных этапов развития электронной микроскопии. Главное внимание уделено передовым достижениям в технике просвечивающей электронной микроскопии и описанию современных микроскопов с коррекцией аберраций 5-го порядка, позволяющих получать изображения с субангстремным пространственным разрешением.*

*Ключевые слова: просвечивающая электронная микроскопия, коррекция аберраций, атомное разрешение, идентификация отдельных атомов.*

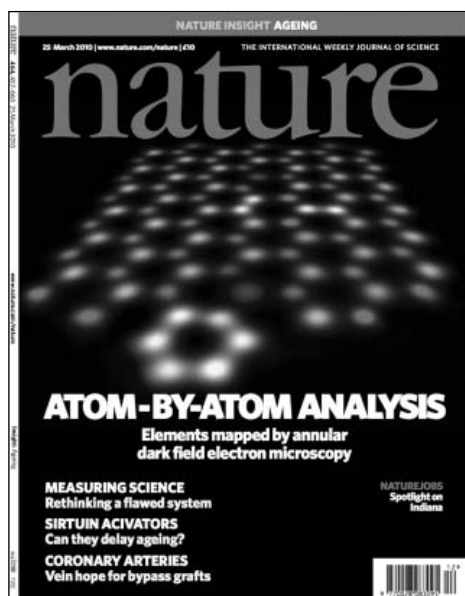
Познавая окружающий мир, человек то и дело сталкивается с границами познаваемого. И каждый раз, желая преодолеть или хоть немного расширить эти границы, человек вооружается новым инструментом. Причем каждая новая граница требует все более сложного и изощренного инструмента. Так, первым инструментом в познании микромира — того, что было недоступно для невооруженного глаза, — стал оптический микроскоп. Развиваясь и усложняясь с течением времени, оптическая микроскопия достигла своей границы — дифракционного предела. Оказалось, что сколь бы совершенным ни был микроскоп, невозможно создать изображение объектов, размеры которых меньше длины волны оптического излучения. Так появился новый инструмент познания микромира — электронный микроскоп. Заменяв оптическое излучение пучком ускоренных электронов, удалось отодвинуть дифракционный предел на несколько порядков вниз по шкале размеров. Более того, увеличи-

вая ускоряющее напряжение, можно было все дальше и дальше отодвигать дифракционный предел, ведь при этом уменьшается длина волны ускоренных электронов. Таким образом, о дифракционном пределе можно было временно забыть. Следующим ограничением стал сам исследуемый образец. Дело в том, что размер области исследуемого материала, с которой взаимодействует зондирующий электронный пучок, растет с ростом ускоряющего напряжения, и после некоторого значения уже становится гораздо больше размера зонда. Чтобы использовать преимущества высокого ускоряющего напряжения, пришлось уменьшить толщину образца настолько, чтобы ускоренные электроны могли пройти его напролет, ограничив тем самым размер области взаимодействия. Так появилась просвечивающая электронная микроскопия. К этому моменту граница познания микромира приблизилась к размерам атомов.

И вот теперь настала пора снова вспомнить о дифракционном пределе. Но не потому, что его снова нужно было отодвинуть, а потому, что он еще не был достигнут. А значит, у про-



**Рис. 1.** Просвечивающий электронный микроскоп Nion UltraSTEM 200, установленный в центре CNRS Orsay, Франция



**Рис. 2.** Обложка журнала Nature с опубликованной статьей об исследовании монослоев нитрида бора с идентификацией каждого атома. Фото на обложке: полностью расшифрованное изображение монослоя BN с цветовым обозначением атомов. Кроме регулярной структуры BN видны включения атомов С и О

свечивающей электронной микроскопии остался еще неиспользованный потенциал. Электронная оптика, как оказалось, далеко не совершенна. Если сравнить электронную оптику с обычной, то, как отмечено в [1], при таком же качестве оптики в обычном микроскопе мы видели бы с ним не намного лучше, чем без него. То есть, электронная оптика, конечно, способна сфокусировать пучок ускоренных электронов в очень маленькое пятно, но все еще существенно больше того, каким оно может быть с точки зрения дифракционного предела. Такие погрешности линз в оптике называются *абберациями*. Они подробно описаны и классифицированы. В обычных оптических системах абберации давно уже умеют исправлять или даже сразу изготавливать оптические элементы, лишённые аббераций. Что же касается электронной оптики, то здесь дело обстоит совсем иначе. Первые упоминания о необходимости коррекции аббераций в просвечивающих электронных микроскопах встречаются еще в 1930–1940-х гг. Однако тогда считалось, что практически коррекция аббераций электронной оптики представляется настолько сложной, что ее невозможно реализовать. И только в начале 1990-х *О. Криванеку* (Ondrej Krivanek) и *Н. Деллби* (Niklas Dellby) удалось обосновать возможность практической реализации коррекции аббераций, а к 1997 году и сконструировать прототип корректора сферических аббераций первого поколения [2].

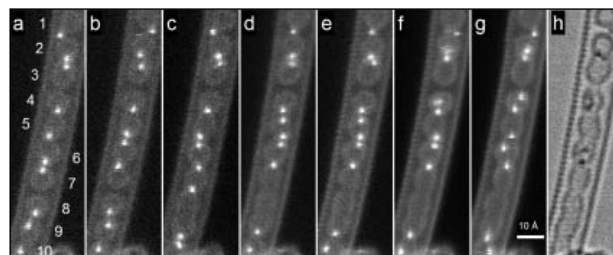
После создания прототипа корректора аббераций его авторами была основана компания Nion (Nion Co., Washington, USA, [www.nion.com](http://www.nion.com)), специализирующаяся на исследованиях, разработке и конструировании различных устройств электронной оптики. Первым проектом компании была разработка корректора аббераций второго поколения для просвечивающего электронного микроскопа VG. Работа продолжалась, и в 2002 г. были опубликованы научные результаты, полученные уже с серийной моделью корректора второго поколения, установленного на электронном микроскопе VG. Эти резу-

льгаты впервые в истории электронной микроскопии продемонстрировали непосредственно интерпретируемое субангстремное пространственное разрешение [3].

Естественным ходом развития событий стала разработка компанией Nion собственной модели электронного микроскопа. При этом был учтен весь громаднейший опыт разработки устройств электронной оптики, все преимущества и недостатки других просвечивающих электронных микроскопов, собственные идеи и разработки. Поскольку разработка велась с «нуля» и только на протяжении последних 10 лет, то новый микроскоп оказался не отягощен «историческим багажом», свойственным другим производителям. Результатом этой работы стал микроскоп беспрецедентного качества и возможностей с очень гибкой, полностью модульной конструкцией электронной оптики, высокоэффективной детектирующей системой и высокоточным 5-осным предметным столиком.

Сегодня компания Nion предлагает две модели микроскопов — Nion UltraSTEM 100 и Nion UltraSTEM 200 — с ускоряющим напряжением соответственно 100 и 200 кВ и пространственным разрешением соответственно  $<1 \text{ \AA}$  и  $<0,8 \text{ \AA}$ . Обе модели могут также работать при пониженных ускоряющих напряжениях (60 и 100 кВ) для исследования образцов из легких элементов. В этих микроскопах используется специально разработанный корректор аберраций  $C_3/C_5$  третьего поколения, который полностью исправляет аберрации вплоть до 5 порядка [4, 5] и позволяет работать с большими углами сходимости и большими токами освещающего электронного пучка. В состав корректора входит 16 квадрупольных и 3 комбинированных квадрупольно-октупольных линзы, что почти в два раза больше элементов, чем в корректоре второго поколения.

Базовый аналитический арсенал микроскопов Nion составляют: детектор светлого поля (BF — Bright Field), кольцевой детектор темного поля (HAADF — High Angle Annular Dark Field) и высокоэффективный спектрометр не-



**Рис. 3.** Наблюдение за движением атомов эрбия, заключенных в углеродные наноподы  $C_{82}$  внутри одностеночных углеродных нанотрубок. Серия изображений, полученных в темном поле с интервалом 5 мин плюс одно изображение в светлом поле

упруго рассеянных электронов (EELS — Electron Energy Loss Spectrometer). При необходимости микроскопы могут быть дооборудованы и другими типами детекторов, например энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDX — Energy-Dispersive X-ray).

Весь внутренний объем микроскопа постоянно поддерживается под высоким вакуумом ( $10^{-10}$ – $10^{-9}$  Торр) и разделен на секции, каждая из которых откачивается собственным ионизационным насосом и надежно отделена (по вакууму) от остальных секций. Это, с одной стороны, предохраняет образцы от загрязнения во время анализа, а с другой — обеспечивает нормальное функционирование микроскопа даже при не очень глубоком вакууме в камере образца ( $10^{-5}$  Торр). Предметный столик, обеспечивающий точность позиционирования менее 0,5 нм в диапазоне  $\pm 1,5$  мм, сопряжен с автоматизированным хранилищем образцов, которое также поддерживается под вакуумом. Все операции с микроскопом, в том числе и смена образца, могут производиться удаленно, без присутствия оператора.

Перечисленные свойства и характеристики микроскопов Nion — далеко не исчерпывающее описание. Полное описание можно найти в работе [6]. Мы лишь отметим, что функциональность и характеристики микроскопов Nion позволяют решать интереснейшие исследовательские задачи, такие, как построение элементных карт образцов с атомным разрешением [7],

идентифікація кожного атома в образці [8], відстежування окремих атомів і спостереження за ними [9], безпосереднє спостереження структури молекул і кристалів, ідентифікація єдиного атома речовини [10] і багато інше. Без перебільшення можна сказати, що просвічуючі електронні мікроскопи Nion з корекцією аберацій є обладнанням третього тисячоліття і знаменують нову еру в електронній мікроскопії.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Aberration correction past and present* // Phil. Trans. R. Soc. A. — 2009. — vol. 367. — № 1903. — P. 3637–3664.
2. *Krivanek O.L., Dellby N., Spence A.J. et al.* Aberration correction in the STEM // In: Inst. Phys. Conf. Ser. 153 (Proceedings 1997 EMAG meeting) Ed. Rodenburg JM, 35. — University of Cambridge, 2–5 September. — 1997.
3. *Batson P.E., Dellby N. and Krivanek O.L.* Sub-ångstrom resolution using aberration corrected electron optics // Nature. — 2002. — № 418. — P. 617.
4. *N. Dellby et al.* Optimized quadrupole-octupole  $C_3/C_3$  corrector for STEM // CPO7 proceedings. — 2006. — P. 97.
5. *Krivanek O.L. et al.* Aberration Correction in STEM (Chapter in Handbook of Charged Particle Optics, Jon Orloff, ed., CRC Press). — 2008.
6. *Krivanek O.L. et al.* An electron microscope for the aberration-corrected era // Ultramicroscopy Volume 108, Issue 3, February 2008. — P. 179–195.
7. *Muller D.A., Fitting Kourkoutis L., Murfitt M. et al.* Atomic-Scale Chemical Imaging of Composition and Bonding by Aberration-Corrected Microscopy // Science 319. — 2008. — P. 1073.
8. *Krivanek O.L., Chisholm M.F., Nicolosi V. et al.* Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark field electron microscopy // Nature. — 2010. — 464. — P. 571–574.
9. *Krivanek O.L., Dellby N., Murfitt M.F. et al.* Gentle STEM: ADF imaging and EELS at low primary energies // Ultramicroscopy. — 110. — P. 935–945.
10. *Varela M., Findlay S.D., Lupini A.R. et al.* (2004) Spectroscopic Imaging of Single Atoms Within a Bulk Solid // Phys. Rev. Lett. — 92. — P. 095502.

*А.Г. Держипольський, Д.А. Меленевський*

ПРОСВІЧУЮЧА ЕЛЕКТРОННА  
МІКРОСКОПІЯ ВЧОРА І СЬОГОДНІ:  
РОЗШИРЮЮЧИ ГРАНИЦІ ПІЗНАВАННЯ

Подано короткий огляд основних етапів розвитку електронної мікроскопії. Головну увагу приділено передовим досягненням в техніці просвітлюючої електронної мікроскопії та опису сучасних мікроскопів з корекцією аберацій 5-го порядку, що дозволяють отримувати зображення із субангстремним розділенням.

*Ключові слова:* просвітлююча електронна мікроскопія, корекція аберацій, атомне розділення, ідентифікація окремих атомів.

*A. Derzhypolskyi, D. Melenevskyi*

TRANSMISSION ELECTRON  
MICROSCOPY PAST AND PRESENT: PUSHING  
THE LIMITS OF COGNITION

The paper gives a brief review of the principal milestones of development of electron microscopy. Main attention is paid to the most advanced achievements in technique of transmission electron microscopy. Described are the state-of-the-art microscopes with 5<sup>th</sup> order aberration correction giving images with sub-ångstrom spatial resolution.

*Key words:* transmission electron microscopy, aberration correction, atomic resolution, single atom identification.

Стаття надійшла до редакції 04.01.12.