



23.04.2016



Методы электронной микроскопии



Томск, ТПУ, ИПР, ГЭГХ

ПЛАН ЛЕКЦИИ

1. Введение в электронную микроскопию
2. История развития
3. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)
4. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)
5. Электронный микрозондовый анализ ЭМЗА
6. Пробоподготовка

1. Введение в электронную микроскопию

Электронная микроскопия – совокупность методов исследования с помощью электронных микроскопов микроструктуры тел (вплоть до атомно-молекулярного уровня), их локального состава и локализованных на поверхностях или в микрообъёмах тел электрических и магнитных полей (микрочастиц).

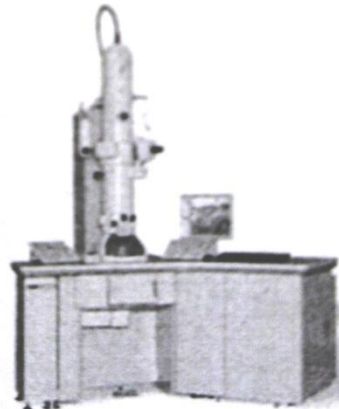
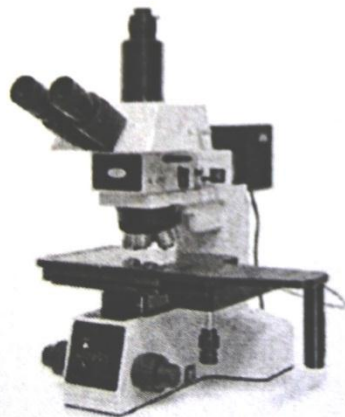
Что такое микроскопия?

Микроскопия (образовано словами микро - мелкий, маленький и скоп - вижу, смотрю) — изучение объектов с использованием микроскопа.

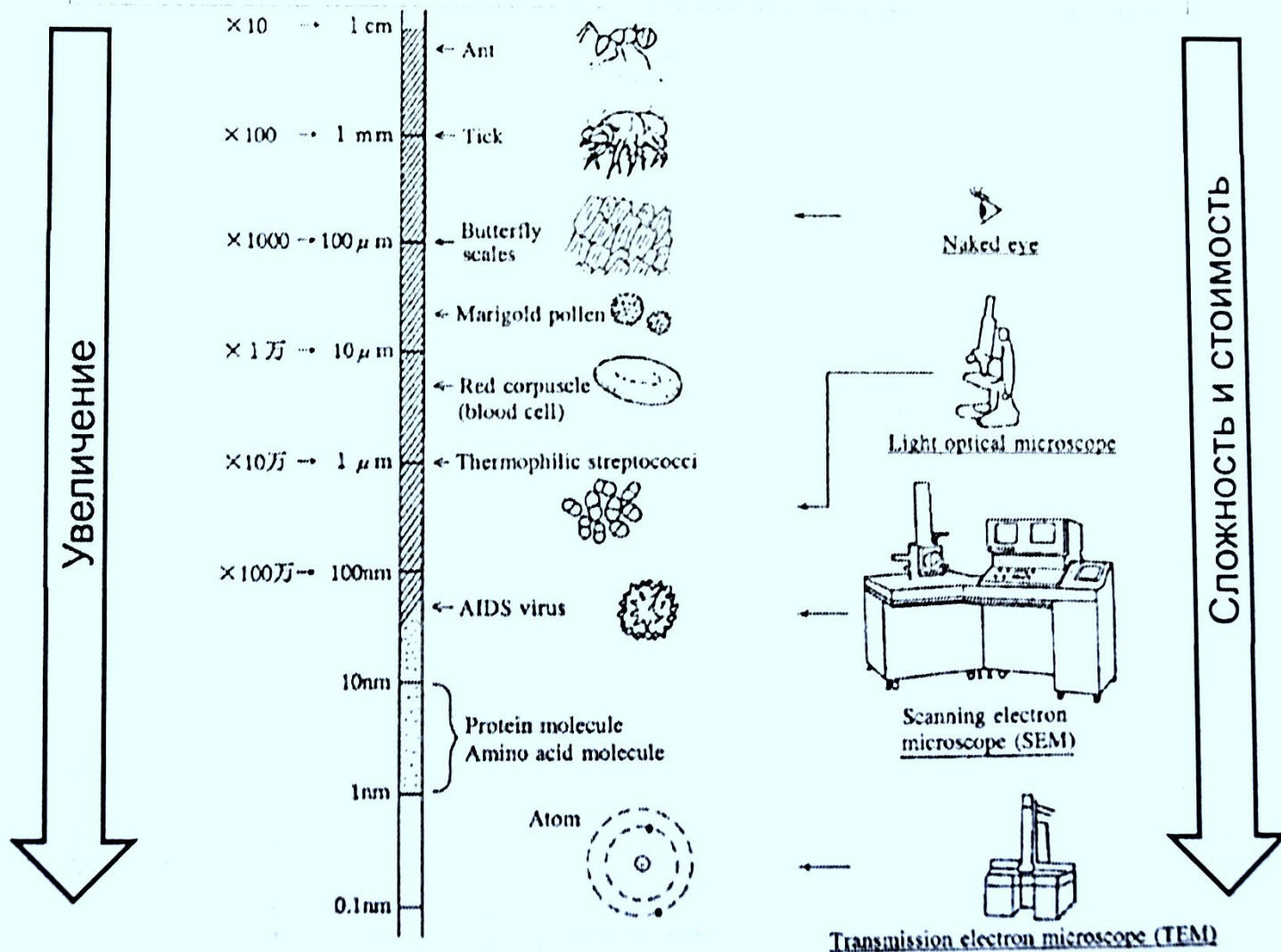
Микроскоп – прибор, предназначенный для получения увеличенных изображений, а также измерения объектов или деталей структуры, невидимых или плохо видимых невооружённым глазом. Микроскоп представляет собой совокупность линз.

Микроскопия *подразделяется* на несколько видов:

- оптическая микроскопия
- электронная микроскопия
- сканирующая зондовая микроскопия
- другие.



Место РЭМ в микроскопических исследованиях



Электронная микроскопия

Электронный микроскоп — прибор, позволяющий получать изображение объектов с максимальным увеличением до миллиона раз, благодаря использованию вместо светового потока пучка электронов с энергиями 30÷200 килоэлектронвольт (кЭв) и более. Разрешающая способность электронного микроскопа в 1000÷10000 раз превосходит разрешение светового микроскопа и для лучших современных приборов может составлять несколько ангстрем.

Виды электронной микроскопии:

- *Трансмиссионная микроскопия* (пучок электронов, пройдя через образец, фокусируется на экране или пластинке.)
- *Растровая (сканирующая) микроскопия* (в основе лежит телевизионный принцип развертки тонкого пучка электронов по поверхности образца).

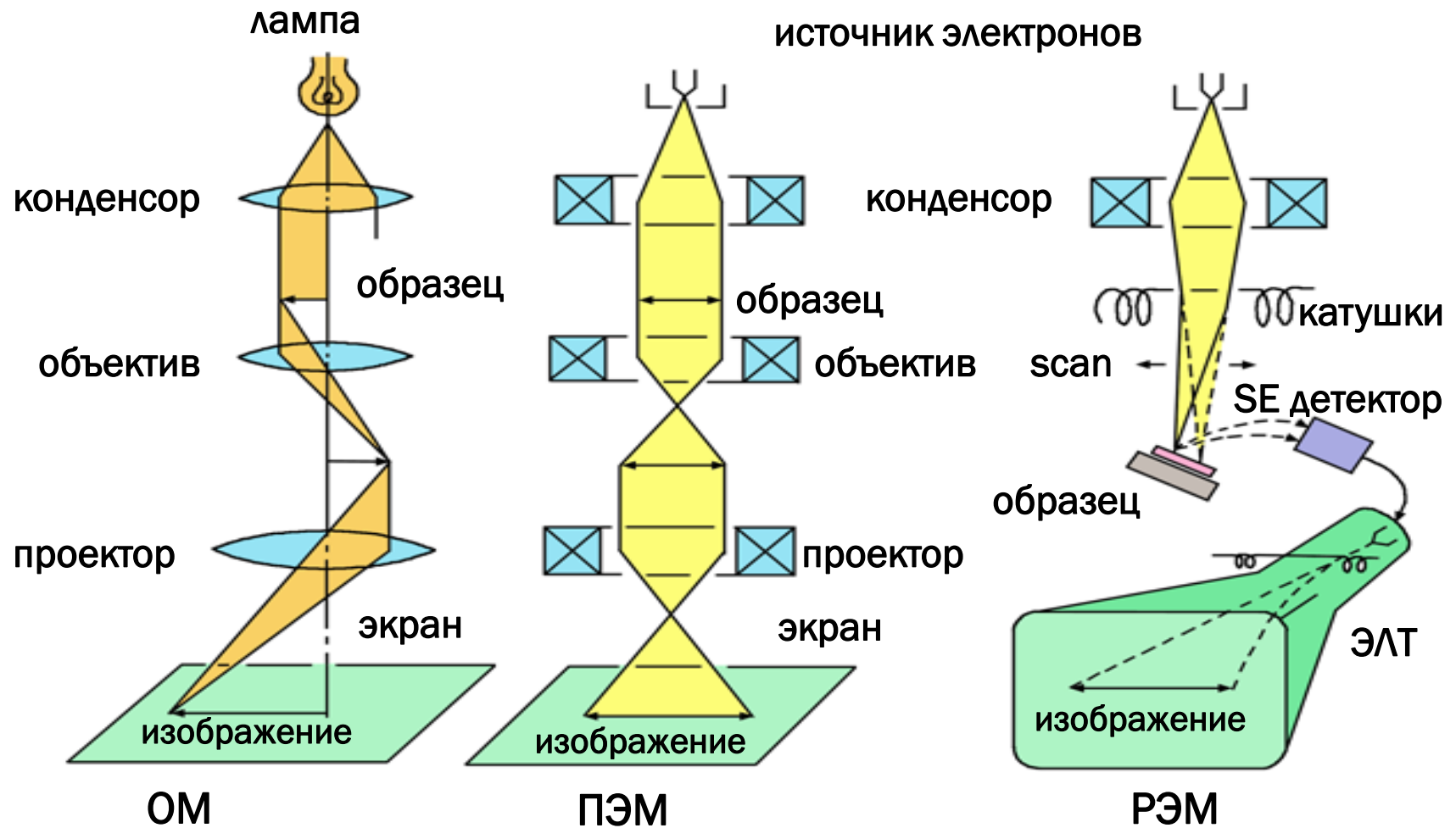
По принципу действия и способу исследования объектов различают несколько типов: **просвечивающие, отражательные, эмиссионные, растровые, теневые** электронные микроскопы.

Наиболее распространены микроскопы просвечивающего и растрового типа, обладающие высокой разрешающей способностью и универсальностью.

Основные виды электронной микроскопии:

- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)
- Растровая электронная микроскопия (РЭМ)
- Электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА)

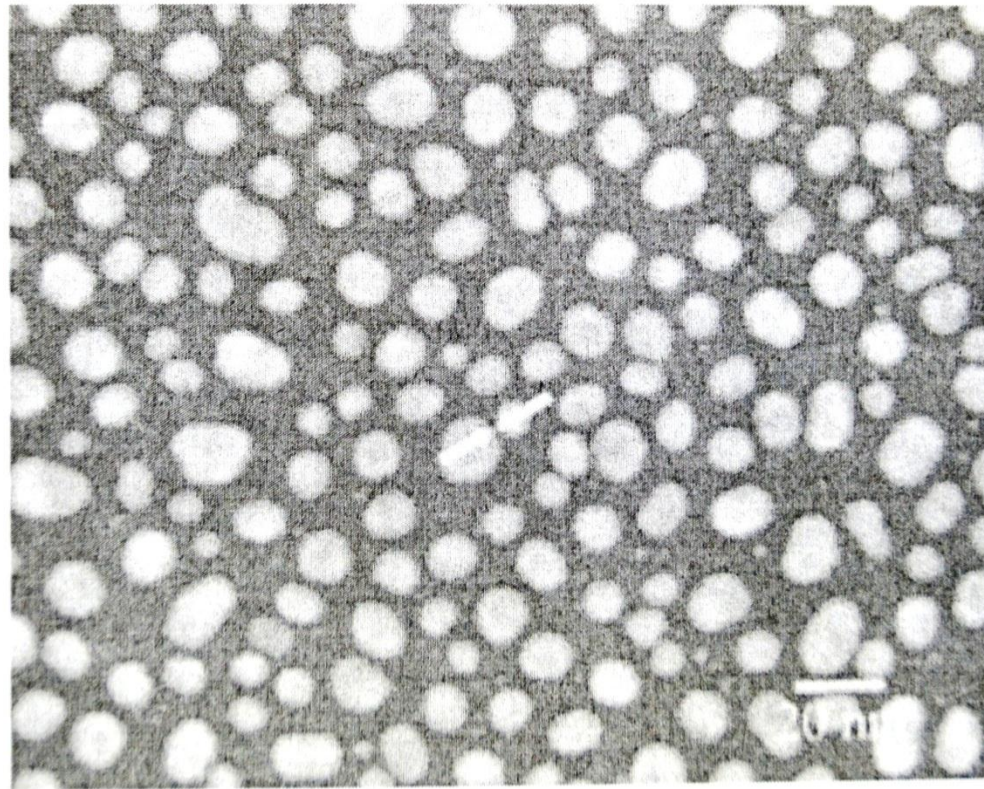
Различия оптической, просвечивающей и растровой электронной микроскопии



Разрешающая способность в микроскопии

Главной характеристикой любого оптического прибора является разрешающая способность. Это относится и к РЭМ.

Разрешающая способность микроскопа - это способность микроскопа выдавать чёткое раздельное изображение двух близко расположенных точек объекта



Частицы золота на углеродной подложке. Расстояние между наиболее близкими частицами около 1 нм

Почему электронный микроскоп дает такое пространственное разрешение?

- Важна длина волны опорного излучения.

В оптической микроскопии используются волны видимого света (λ – 380-780 нм), в то время как в электронной микроскопии используются значительно более короткие волны ($\lambda \sim 0.0025$ нм при ускоряющем напряжении 200kV).

- Длина волны в электронном микроскопе на 5 порядков меньше, чем длина волны видимого света и примерно на два порядка меньше, чем обычный размер атома, поэтому с помощью обычного света нельзя «увидеть» атомы – «не разрешаются детали мельче, чем половина длина волны излучения»

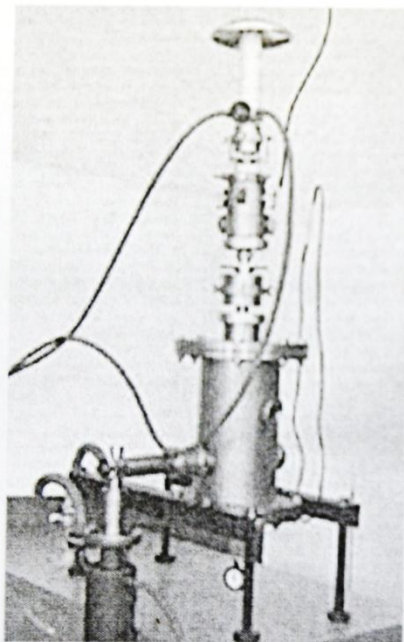
- Длина волны электронов зависит от ускоряющего напряжения

По разрешающей способности электронные микроскопы разделяют на три класса:

Класс микроскопа	Пространственное разрешение
первый	0,2–1,5 нм (2–15 А)
второй	2–3 нм (20–30 А)
третий	5–15 нм (50–150 А).

2. История развития

История становления и развития растровой электронной микроскопии



Кнолл и Руска - первый просвечивающий электронный микроскоп, 1927 - 1931.

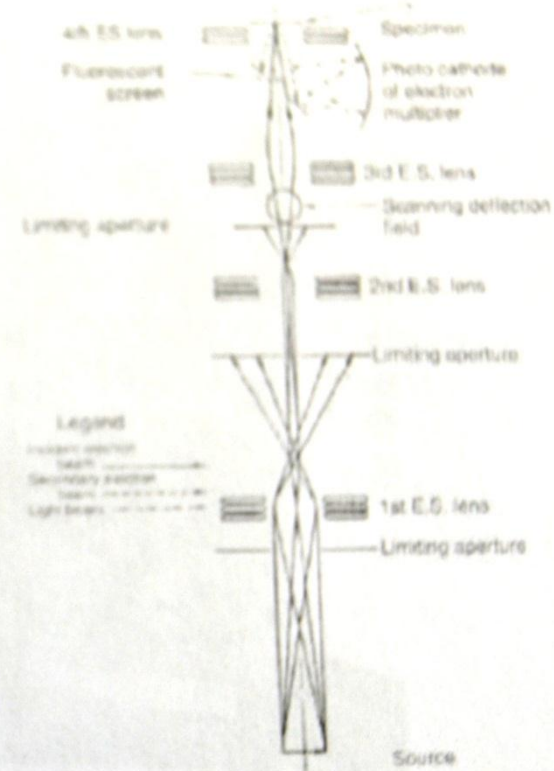
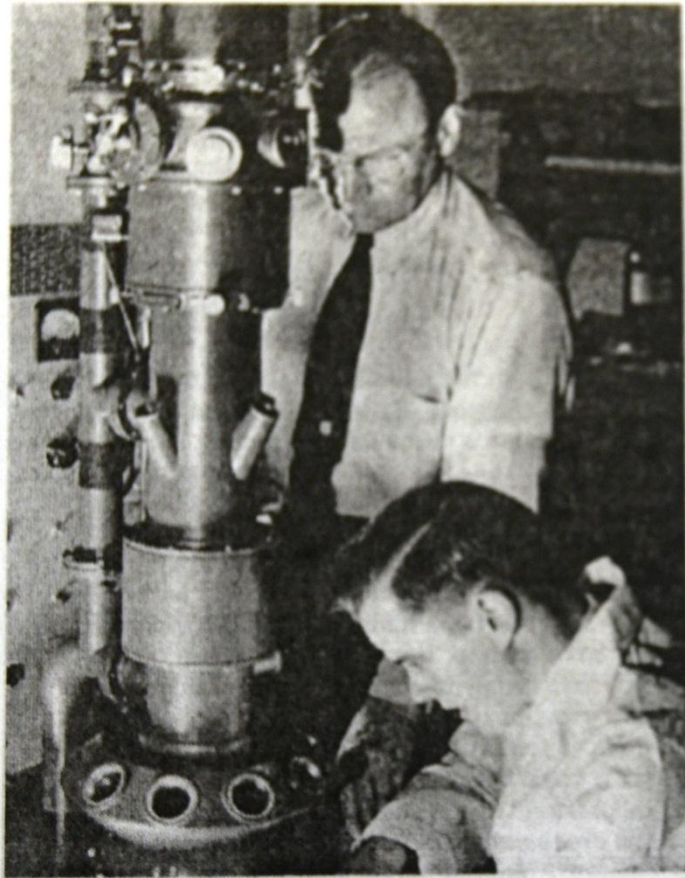


Первый практический ПЭМ, на экспозиции в немецком музее в Мюнхене, Германия, 1933

Увеличение 400х

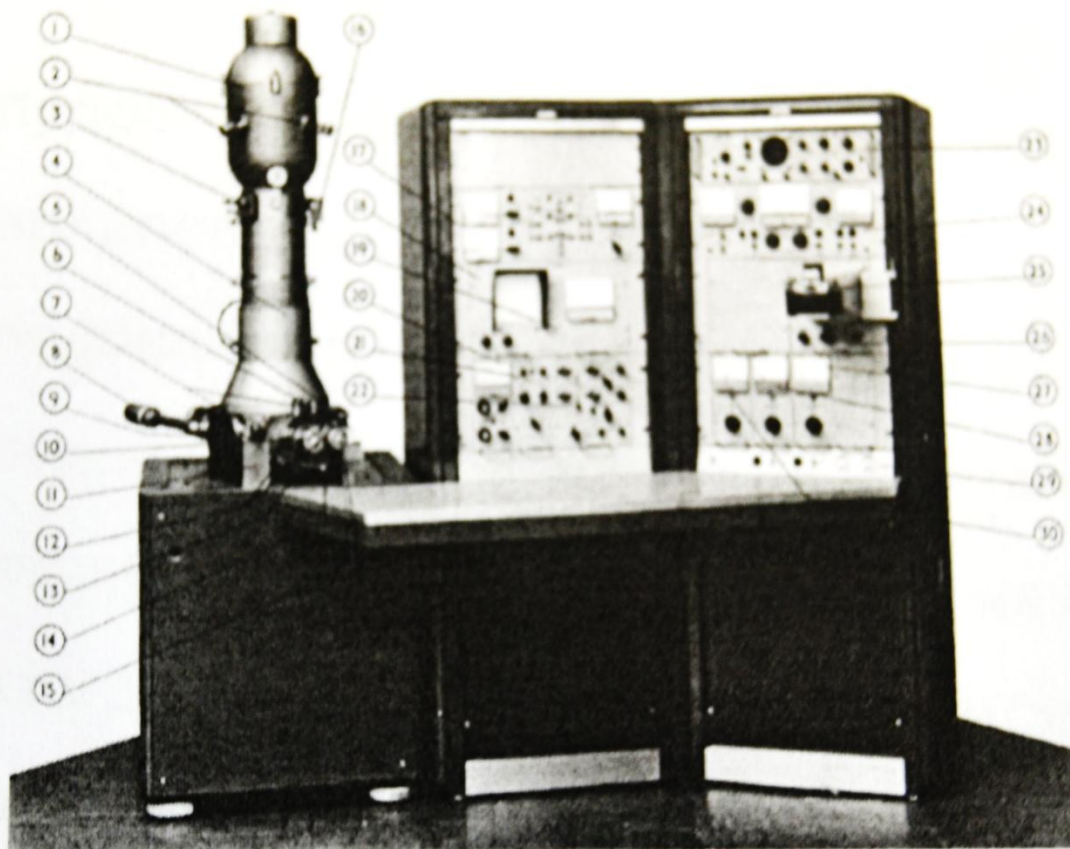
8

История становления и развития растровой электронной микроскопии

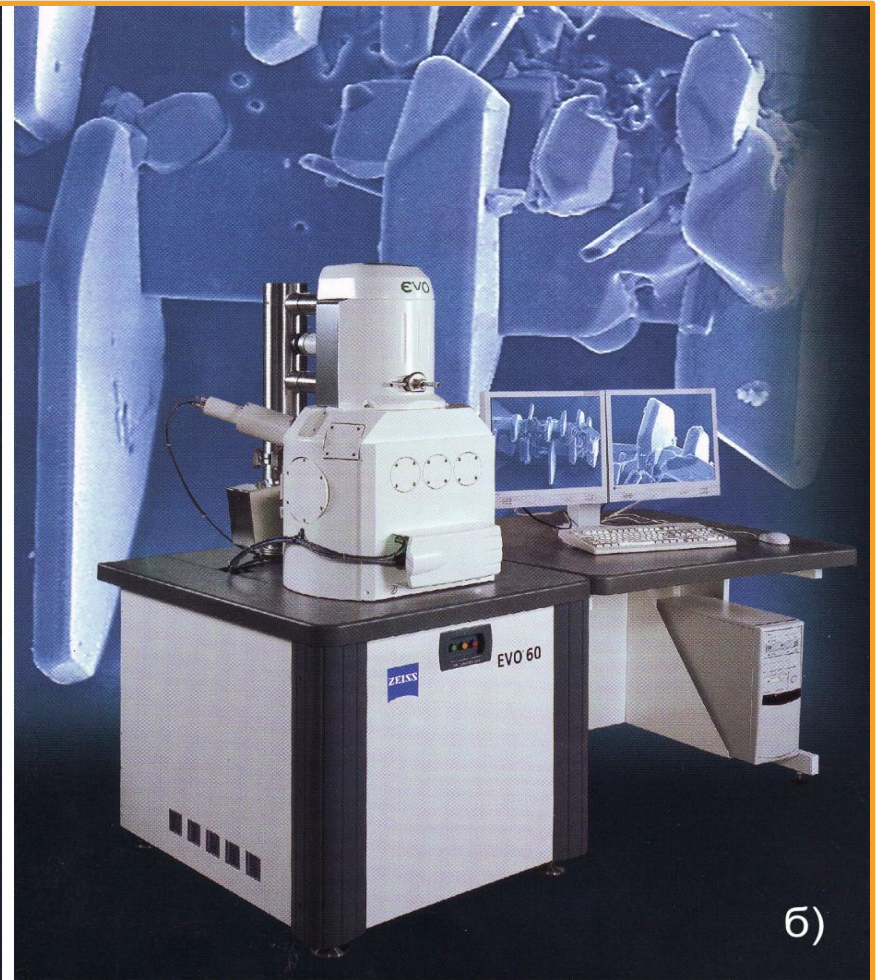
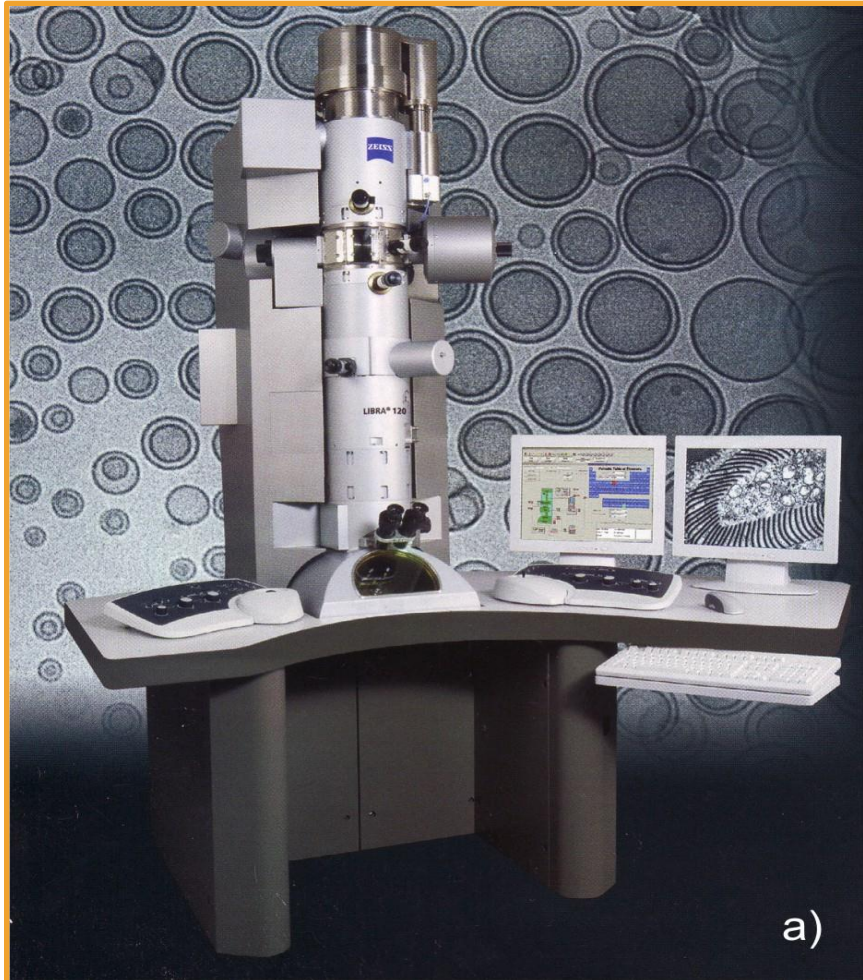


1942. русский физик и инженер Владимир Зворыкин - сканирующий электронный микроскоп, позволяющий анализировать поверхность

История становления и развития растровой электронной микроскопии



1965. Cambridge Instrument Co. и JEOL - первый коммерческий сканирующий электронный микроскоп — Stereoscan



Электронные микроскопы фирмы Karl Zeiss:
а)– просвечивающий; б)– растровый.

3. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет решать широкий круг минералогических задач, и этот круг расширяется по мере развития метода.
- В ПЭМ, в зависимости от решаемых задач, используются различные методы: суспензии, реплики, ионное травление, ультрамикротомирование, декорирование, прямое наблюдение плоских сеток и др.

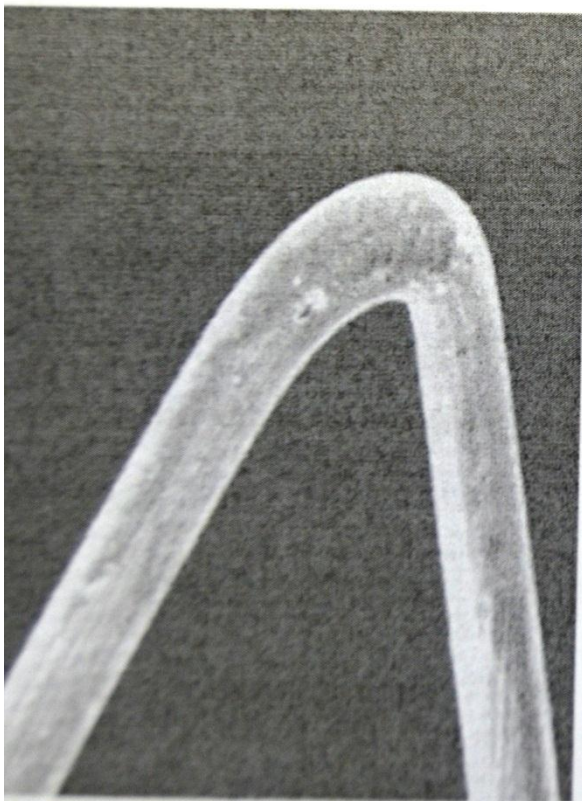
Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) во многом схож со световым микроскопом. Отличие между ними в том, что для освещения образцов в ПЭМ используется не свет, а пучок электронов.

В состав просвечивающего электронного микроскопа входят: электронный прожектор, ряд конденсорных линз, объективная линза и проекционная система, которая соответствует окуляру, но проецирует действительное изображение на экран.

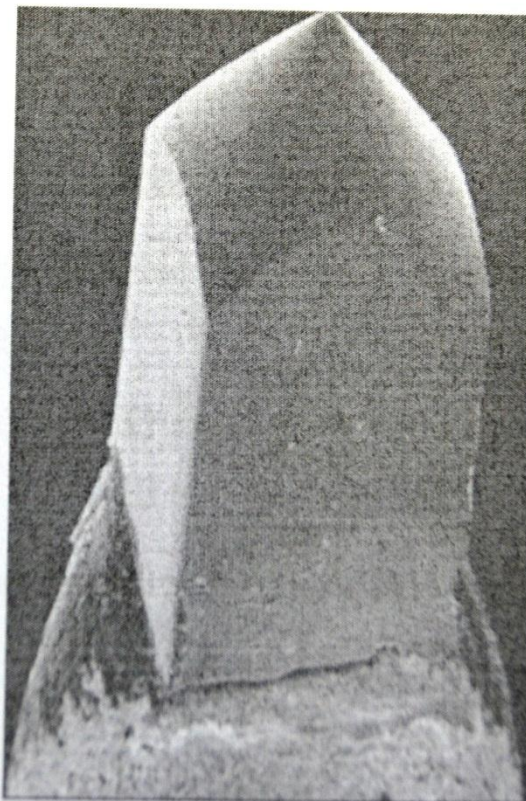
Источником электронов является нагреваемый катод из вольфрама или гексаборида лантана.

Варианты катодов

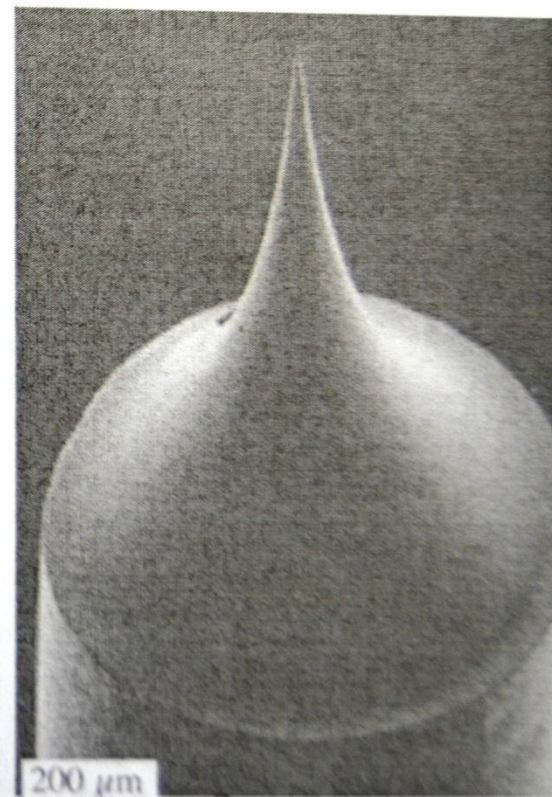
W



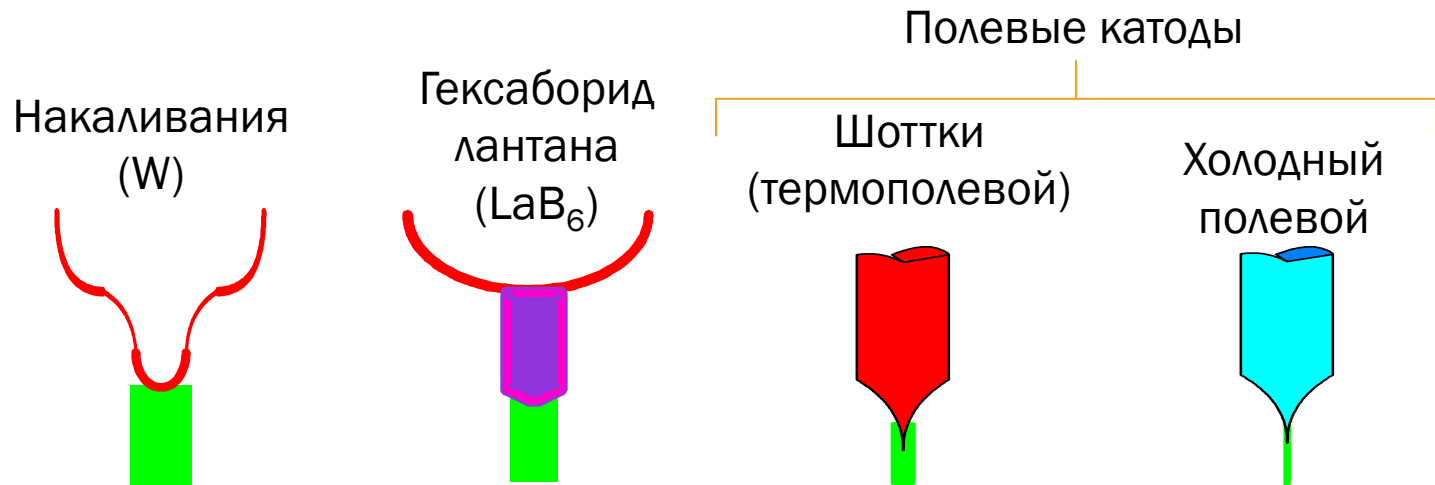
LaB₆



FE (W, покрытый ZnO)



Типы катодов



Температура	3000	1800	1800	RT
Разброс E	<2 эВ	<1.5 эВ	<0.8 эВ	<0.2 эВ
Яркость	$5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2\text{sr}$	$5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2\text{sr}$	$5 \times 10^8 \text{ A/cm}^2\text{sr}$	$2 \times 10^9 \text{ A/cm}^2\text{sr}$
Ток пучка	100 нА	100 нА	200 нА	10 нА
Срок службы	<100 ч	1 год	1-2 года	>3 лет
Вакуум	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}

Современный просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ)

Характеристики

- ❑ Разрешение: 0.204 nm
(кристаллографическая решетка золота)
- ❑ Увеличение: x50 - x600.000
- ❑ Ускоряющее: 40-120 kV

Возможности

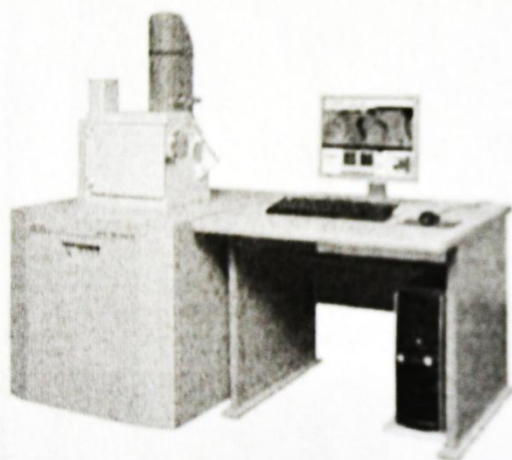
- ❑ Широкое поле обзора
- ❑ Высокий контраст
- ❑ Специальная конструкция линзы для биологических образцов



4. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

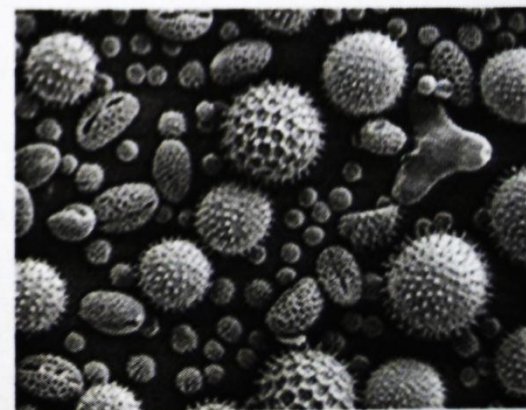
- Растровый электронный микроскоп (РЭМ) широко используется в научно-исследовательских лабораториях.
- По своим техническим возможностям он сочетает в себе качества как светового (СМ), так и просвечивающего электронного (ПЭМ) микроскопов, но является более многофункциональным.

Растровая электронная микроскопия



Растровый электронный микроскоп (РЭМ, англ. Scanning Electron Microscope, SEM) — прибор класса электронный микроскоп, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким (несколько нанометров) пространственным разрешением, также информации о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв. Основан на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым веществом.

Современный РЭМ позволяет работать в широком диапазоне увеличений приблизительно от 10 крат (то есть эквивалентно увеличению сильной ручной линзы) до 1 000 000 крат, что приблизительно в 500 раз превышает предел увеличения лучших оптических микроскопов.



ВОЗМОЖНОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ РЭМ

Области геологии	Возможности и характеристики РЭМ
Описательная петрология	Петрологическое описание и классификация пород
Идентификация минералов	Определение состава минералов
Экспериментальная петрология	Исследование фазовых отношений и элементного равновесия сосуществующих фаз
Геотермобарометрия	Для оценки температуры и давления, при которых сформировалась порода
Зональность	Изучение зональности в минеральных зернах
Модальный анализ	Объемные соотношения фракций минералов в породах
Локализация редкоземельных фаз	С помощью автоматической поисковой процедуры и рентгеновского сигнала могут быть обнаружены зерна редкоземельных фаз

- В основе РЭМ лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и детектирование (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений.
- Сигналами для получения изображения в РЭМ служат **вторичные, отраженные и поглощённые электроны**.
- Принцип действия РЭМ основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом. В результате взаимодействия электронов с образцом (веществом) генерируются различные сигналы.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ HITACHI S-3400N

Hitachi S-3400N
стандартный SEM,
последнего поколения



Характеристики РЭМ Hitachi S-3400N

Разрешающая способность

Разрешающая способность при использовании детектором вторичных электронов:

- 3,0 нм (ускоряющее напряжение 30 кВ, при работе с высокой степенью разрежения)
- 10 нм (ускоряющее напряжение 3 кВ, при работе с высокой степенью разрежения)

Разрешающая способность при использовании детектором обратно рассеянных электронов:

- 4,0 нм (ускоряющее напряжение 30 кВ, при работе с низкой степенью разрежения)

Степень увеличения

- От 5 до 300 000 (степень увеличения оптического микроскопа до 1000 - 1200)

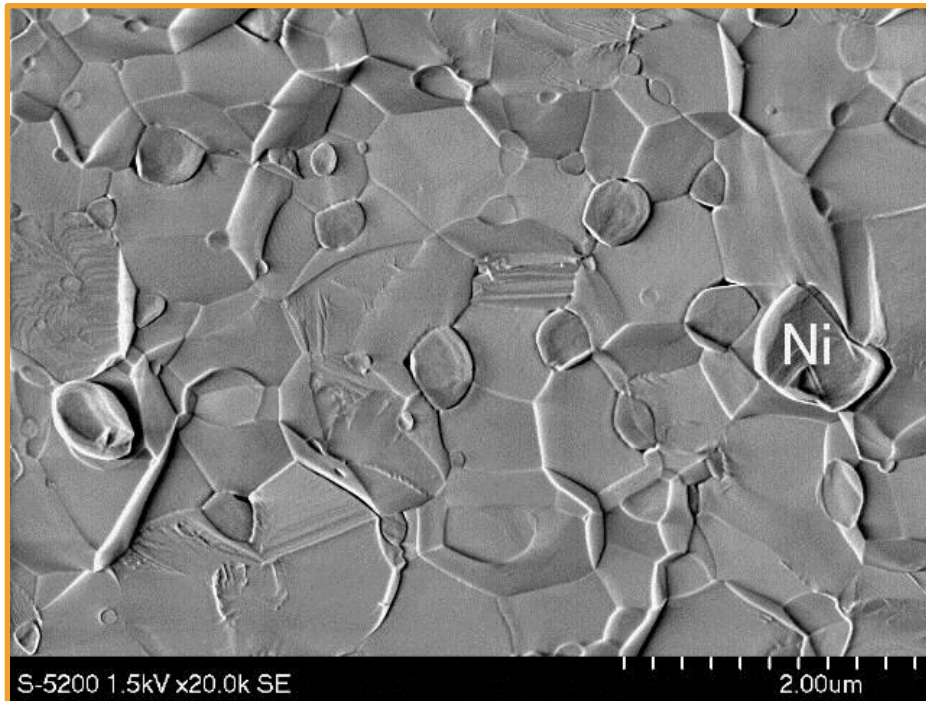
Вакуумная система

- Управление созданием разрежения: полностью автоматическое
- Достижимая степень разрежения: $1,5 \times 10^{-3}$ Па
- Диапазон настраиваемой степени разрежения: от 6 до 270 Па (22 дискретных уровня)

Общие характеристики сигналов, зависящих от выбора типа детектора

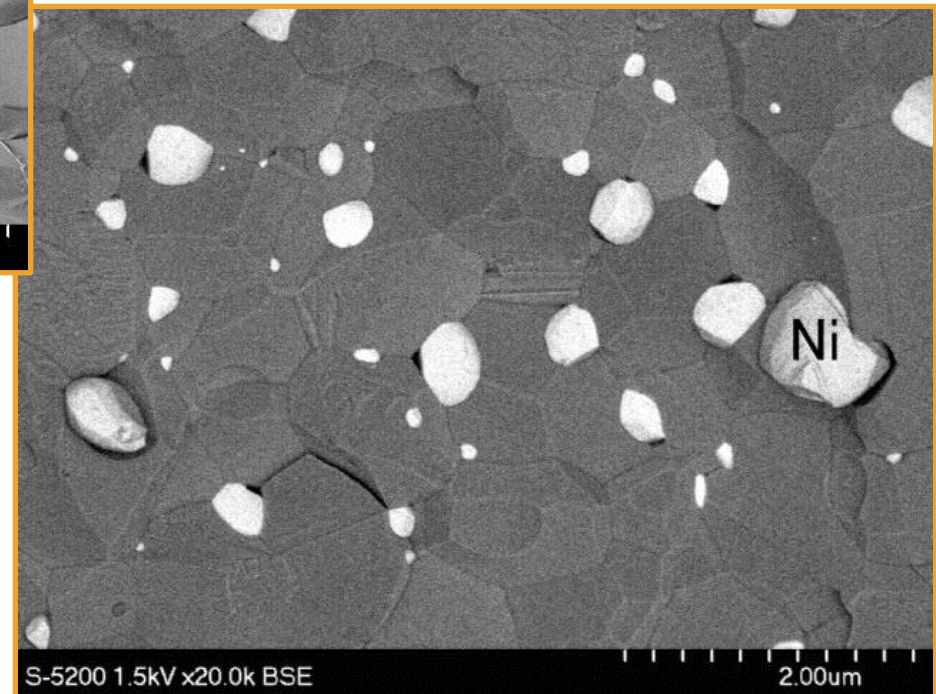
Тип детектора	Характеристики	Область применения
SE (детектор вторичных электронов)	Предоставление информации о поверхности с высокой разрешающей способностью Высокий контраст границ Детектор чувствителен к заряду образца Детектор не пригоден для работы с низкими степенями разрежения	Детектор выгоден для морфологических исследований поверхности образцов
BSE (детектор обратно рассеянных электронов)	Предоставление композиционной информации с высокой чувствительностью Детектор менее чувствителен к заряду образца Более малый контраст границ Детектор дает возможность работы с низкими степенями разрежения	Детектор выгоден для исследований проводящих поверхностей, не требующих контрастного показа границ; предоставляет композиционную информацию; снижено влияние имеющихся на образце поверхностных зарядов

Изображение получаемое при разных типах детекторов



Pure SE (SE)

Low Voltage BSE (BSE-H)



5. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) с электронным зондом (электронный микрозондовый анализ ЭМЗА)

- Представляет собой метод химического анализа небольшой области **твёрдого образца**, в которой рентгеновское излучение возбуждается сфокусированным пучком электронов.
- Чаще используется термин «электронно-зондовый микроанализ» или ЭЗМА.
- Рентгеновский спектр содержит линии, которые характеризуют присутствие данного элемента в пробе, поэтому качественный анализ легко проводится после идентификации линий по длинам волн (или по энергиям фотонов).

- С помощью **электронно-зондового микроанализа** возможно **определение элементного состава локального участка исследуемого вещества**.
- Электронно-зондовый микроанализ позволяет обнаружить присутствие в объеме порядка $0,1\text{-}2\text{ мкм}^3$ практически всех элементов периодической системы.
- **Погрешность определений достигает 1 %** (относительная доля), а **предел обнаружения достигает 50 ppm** (массовая доля 0,005 %), в отдельных случаях можно достичь и более низких значений. **Пространственное разрешение** (поперечная локальность) **ограничено примерно 1 мкм** из-за рассеяния электронного зонда в образце.
- С его помощью можно проводить **количественный химический анализ** шлифов и аншлифов из сплавов, минералов, шлаков, органических и неорганических соединений на все элементы без разрушения исходного образца.
- Абсолютная чувствительность электронно-зондового микроанализа гораздо меньше, чем чувствительность методов эмиссионного спектрального или рентгеновского флуоресцентного анализа.

- **Современные электронно-зондовые микроанализаторы** – это сложные вакуумные приборы, состоящие из электронно-оптической системы (электронная пушка и электромагнитные линзы), оптического микроскопа и устройства для сканирования распределения элементов по поверхности объекта (рентгеновский спектрометр).
- Рентгеновские спектрометры улавливают возникшее в образце рентгеновское излучение, а специальные приставки автоматически регистрируют интенсивность линий и все параметры процесса.



*Микроанализаторы
(Oxford instruments)*

ТИПЫ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОМЕТРОВ

В настоящее время существуют рентгеновские спектрометры двух типов.

Старые, классические спектрометры с **волновой дисперсией (ВД или ВС)**, использующие условие отражения от кристалла Брэггов-Вульфа и спектрометры с **энергетической дисперсией (ЭД)** созданные на базе полупроводникового детектора.

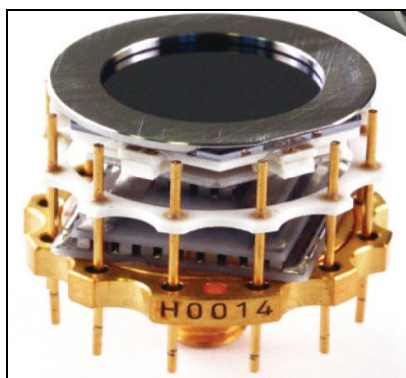
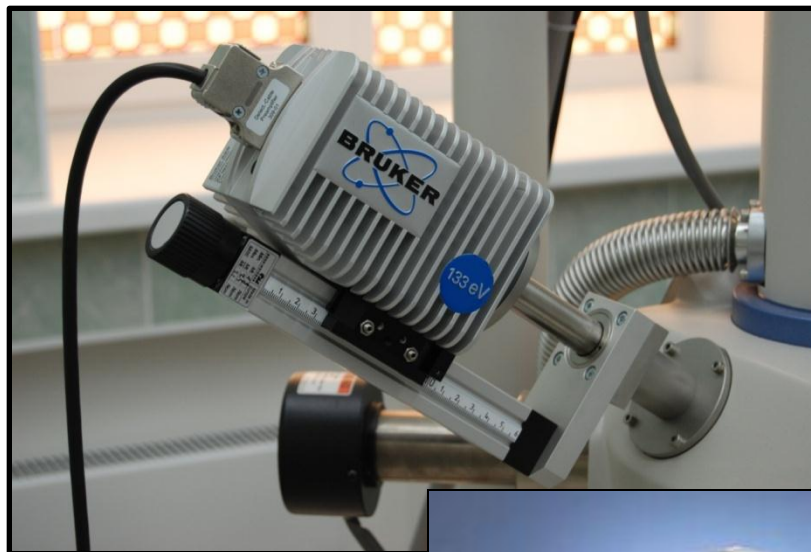
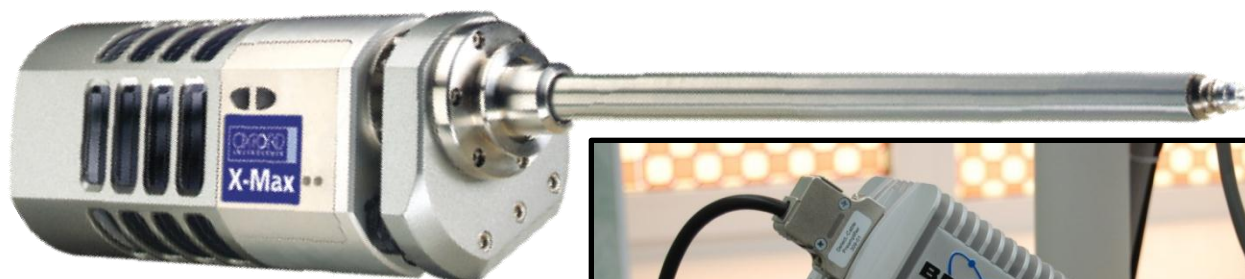
ТИПЫ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОМЕТРОВ

- Методы ВДС и ЭДС по отдельности не являются универсальными для решения всех задач рентгеновского микроанализа
- **ВДС** обладает хорошим спектральным разрешением и чувствительностью, но это относительно медленный последовательный метод
- **ЭДС** – высокоскоростной метод одновременного анализа, очень гибкий в применении

ВОЛНОДИСПЕРСИОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ (WDS)



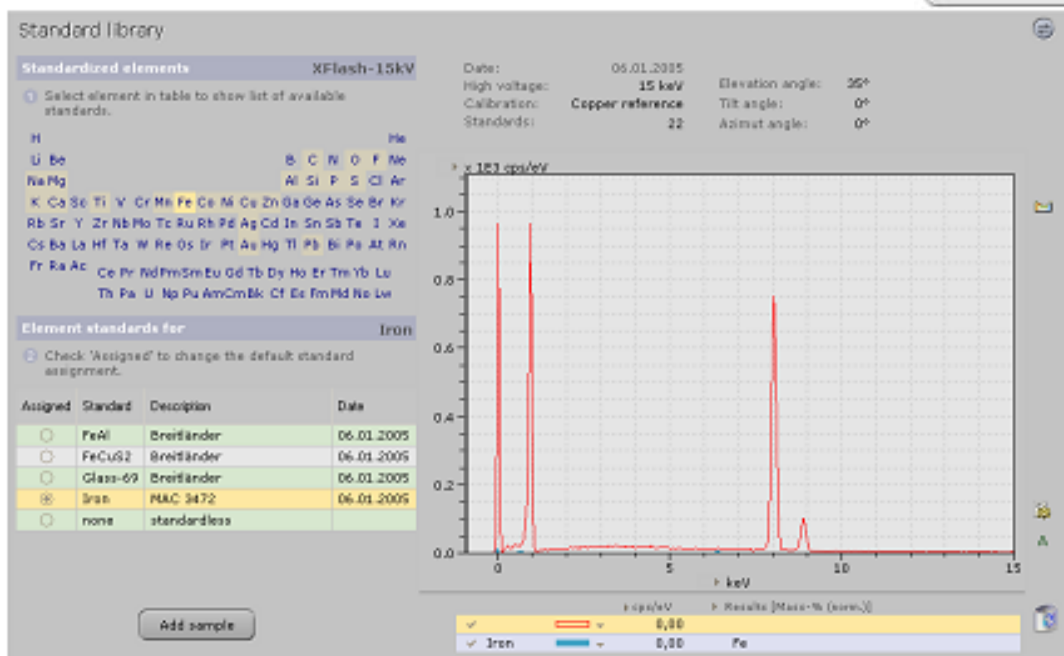
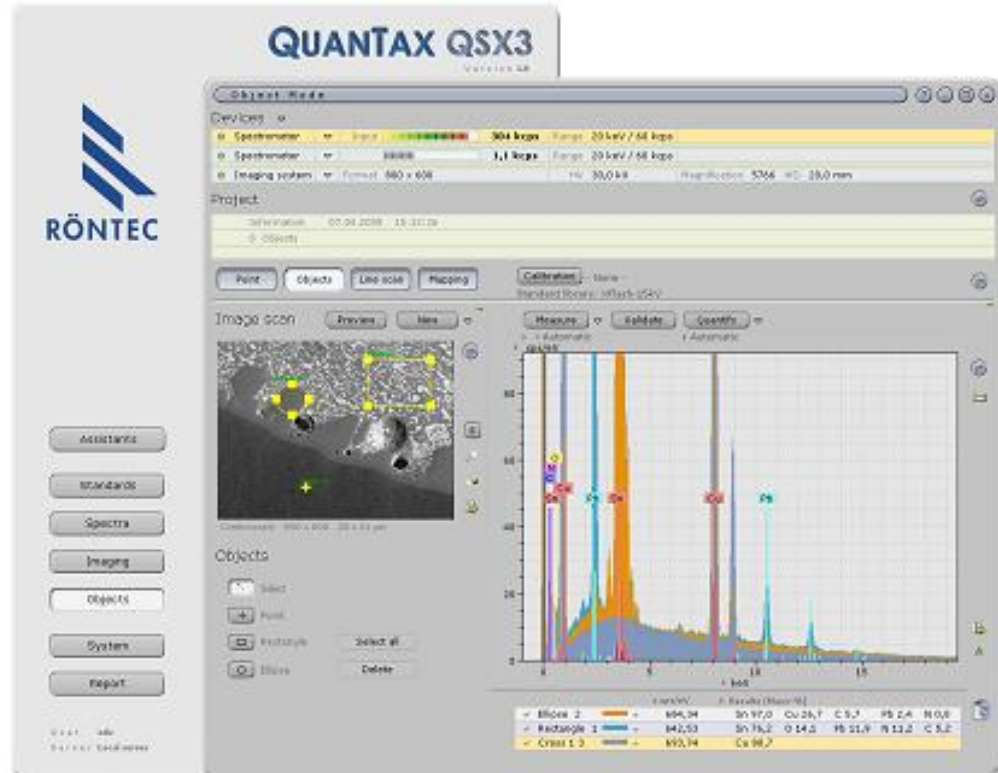
ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ (EDS)



ОСНОВНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОМЕТРОВ

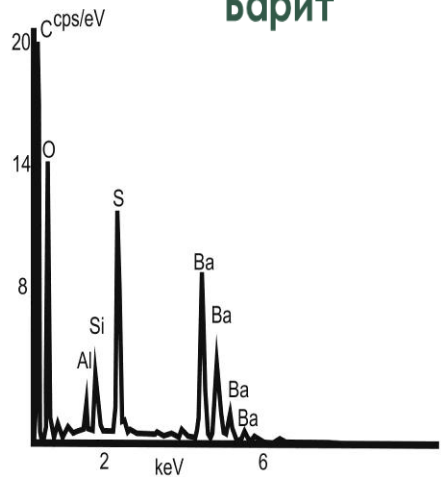
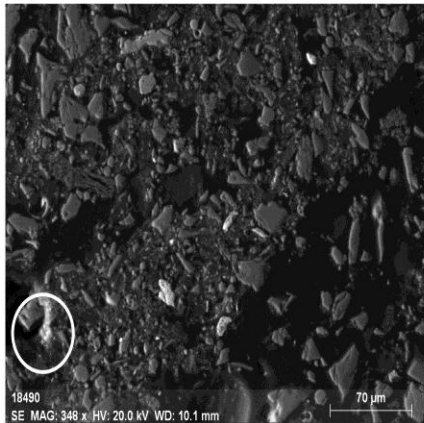
- 1. Качественный анализ в точке**
- 2. Количественный анализ в точке**
- 3. Линейный профиль концентраций**
- 4. Картирование элементного состава**

АНАЛИЗ В ТОЧКЕ



РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ПРОБ ТВЕРДОГО ОСАДКА СНЕГА ЗОНЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЭЦ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ЗАВОДА

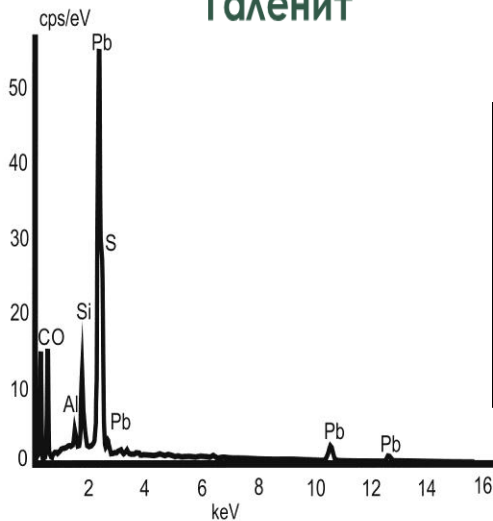
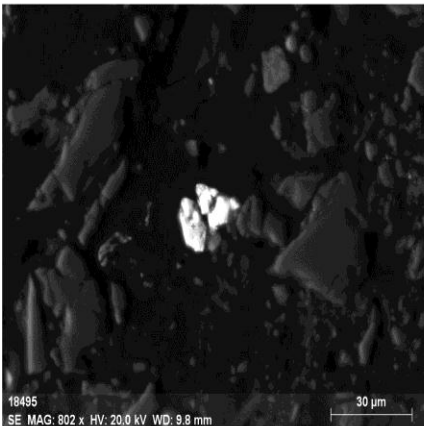
Барит



Element	AN	series	Net	[wt.%]	orm. wt.%	orm. at.%	(1 Sigma)
Carbon	6	K-series	48759	44,5	39,5	56,9	5,3
Oxygen	8	K-series	50278	31,2	27,7	29,9	3,7
Sodium	11	K-series	2460	0,5	0,4	0,3	0,1
Aluminium	13	K-series	12407	1,3	1,2	0,8	0,1
Silicon	14	K-series	182245	14,5	12,8	7,9	0,6
Sulfur	16	K-series	35270	3,8	3,4	1,8	0,2
Chlorine	17	K-series	1514	0,2	0,2	0,1	0,0
Potassium	19	K-series	4034	0,5	0,4	0,2	0,0
Calcium	20	K-series	6265	0,8	0,7	0,3	0,1
Iron	26	K-series	1550	0,4	0,4	0,1	0,0
Barium	56	L-series	63655	15,1	13,3	1,7	0,4
			Sum:	112,8	100	100	

а

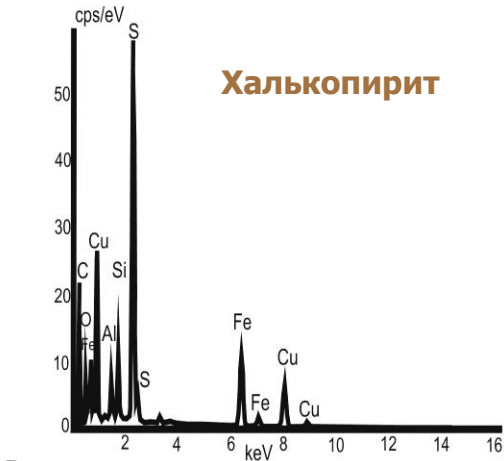
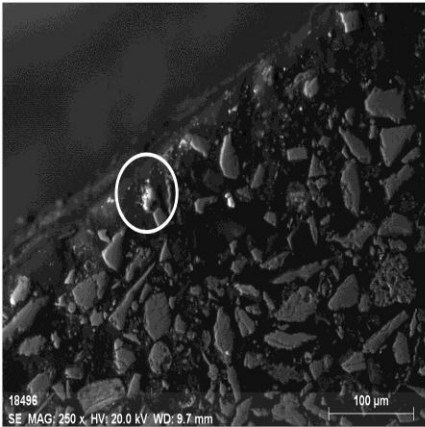
Галенит



Element	AN	series	Net	[wt.%]	orm. wt.%	orm. at.%	Error in %
Carbon	6	K-series	11262	21,8	22,0	39,8	3,0
Oxygen	8	K-series	12652	38,0	38,3	52,1	5,2
Aluminium	13	K-series	2238	0,5	0,5	0,4	0,1
Silicon	14	K-series	11900	1,9	1,9	1,5	0,2
Sulfur	16	K-series	23108	4,0	4,1	2,8	0,3
Lead	82	L-series	8990	33,0	33,2	3,5	1,1
			Sum:	99,2	100	100	

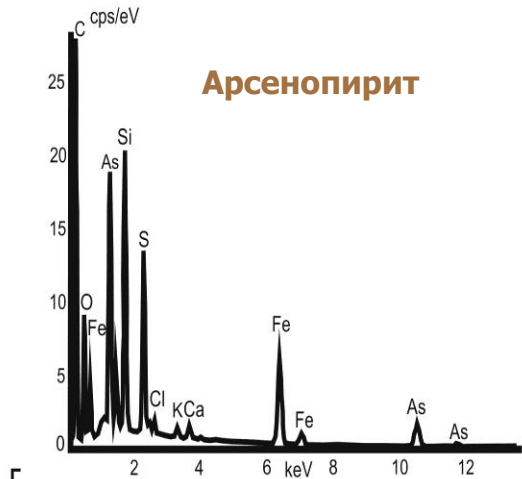
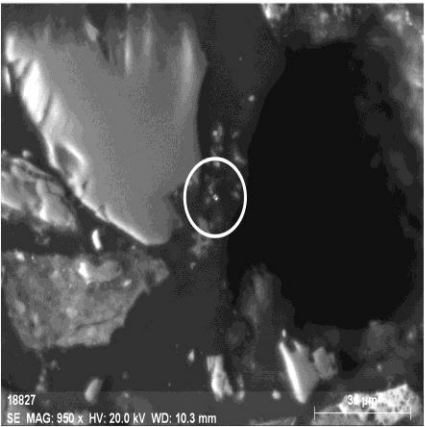
б

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ПРОБ ТВЕРДОГО ОСАДКА СНЕГА ЗОНЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ОПЫТНО- ПРОМЫШЛЕННОГО ЗАВОДА



Element	AN	series	Net	[wt.%]	prm. wt. %	prm. at. %	(1 Sigma)
Carbon	6	K-series	62478	70,0	56,2	74,6	8,1
Oxygen	8	K-series	17664	17,1	13,7	13,6	2,2
Magnesium	12	K-series	1608	0,2	0,2	0,1	0,0
Aluminium	13	K-series	30815	3,3	2,7	1,6	0,2
Silicon	14	K-series	68518	5,5	4,4	2,5	0,3
Sulfur	16	K-series	76827	7,4	5,9	2,9	0,3
Chlorine	17	K-series	2631	0,3	0,2	0,1	0,0
Potassium	19	K-series	3204	0,4	0,3	0,1	0,0
Calcium	20	K-series	4483	0,7	0,5	0,2	0,0
Iron	26	K-series	31211	9,0	7,2	2,1	0,3
Copper	29	K-series	20278	10,8	8,7	2,2	0,3
			Sum:	124,6	100	100	

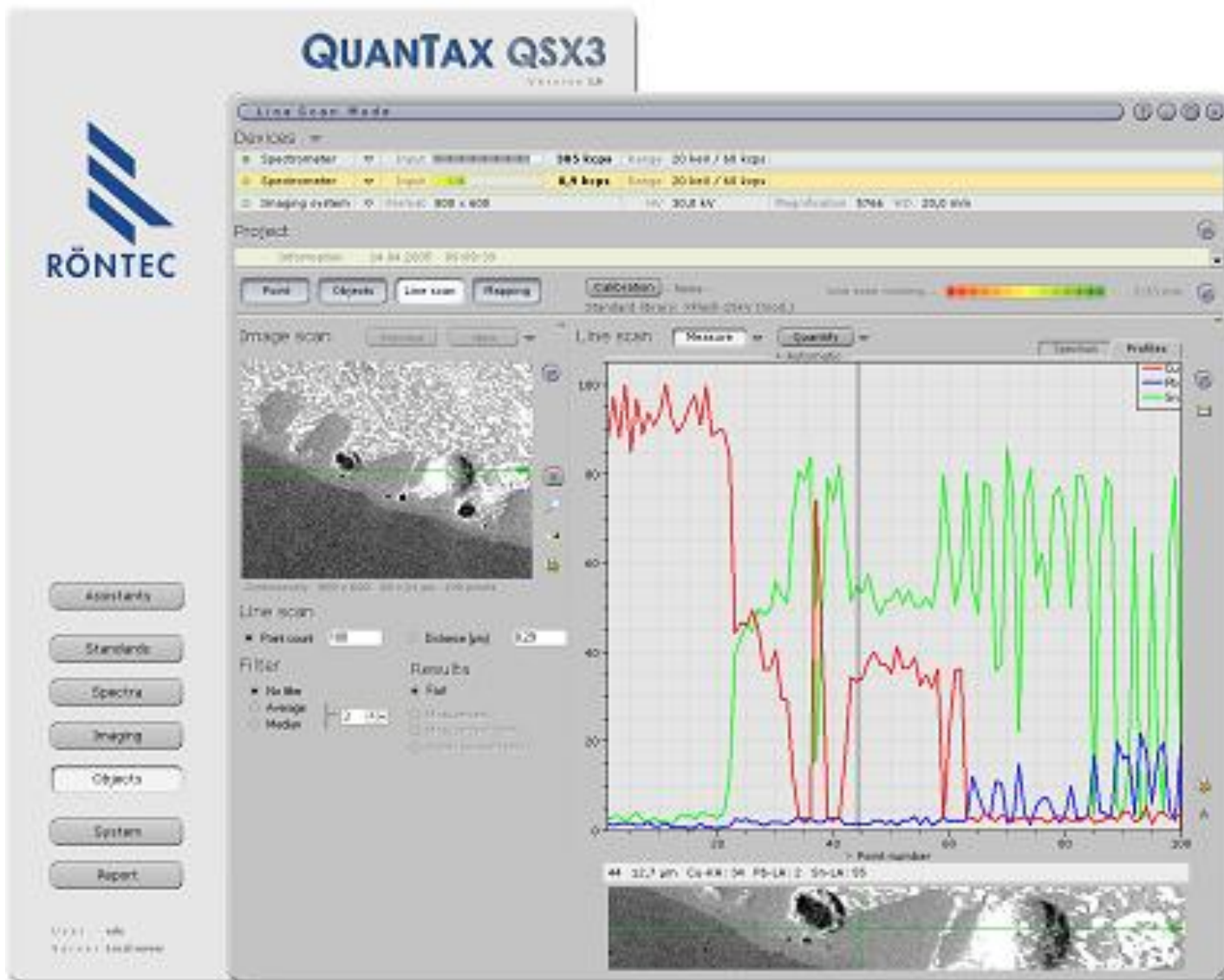
В



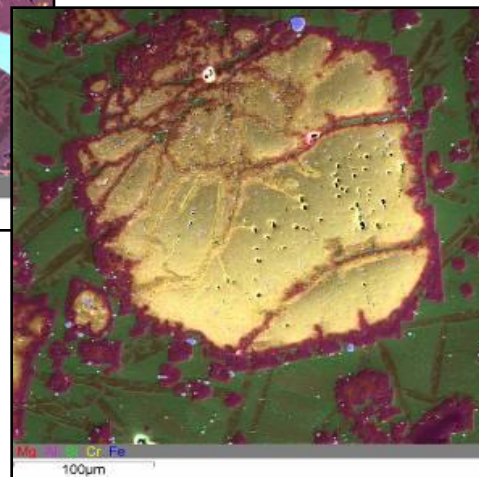
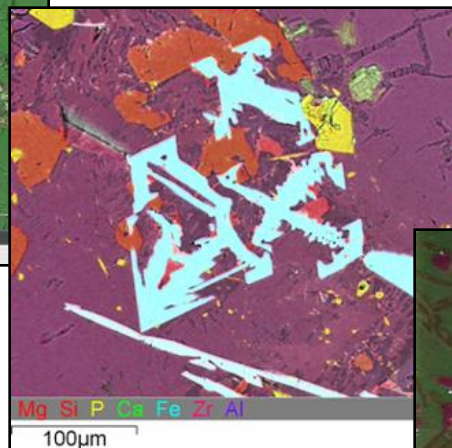
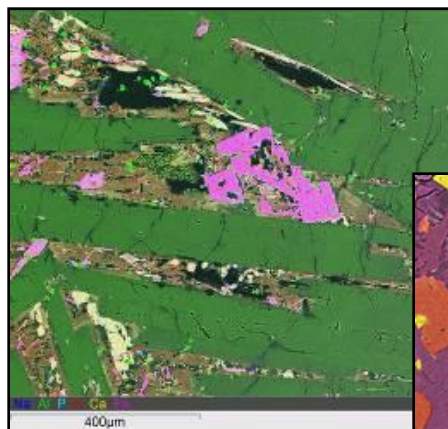
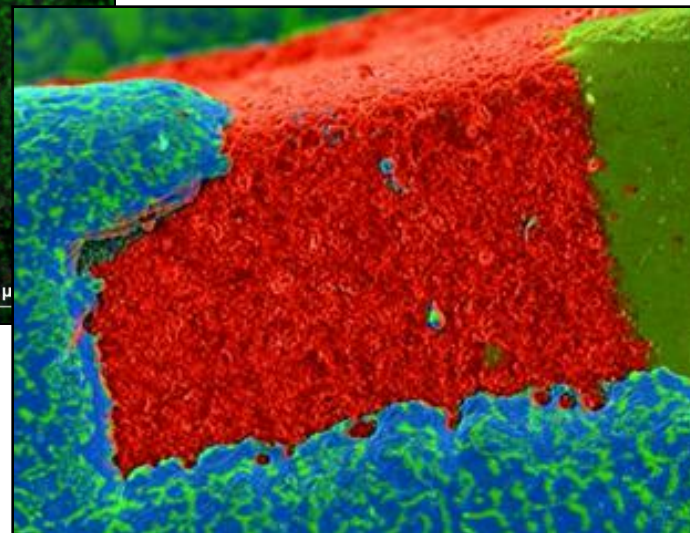
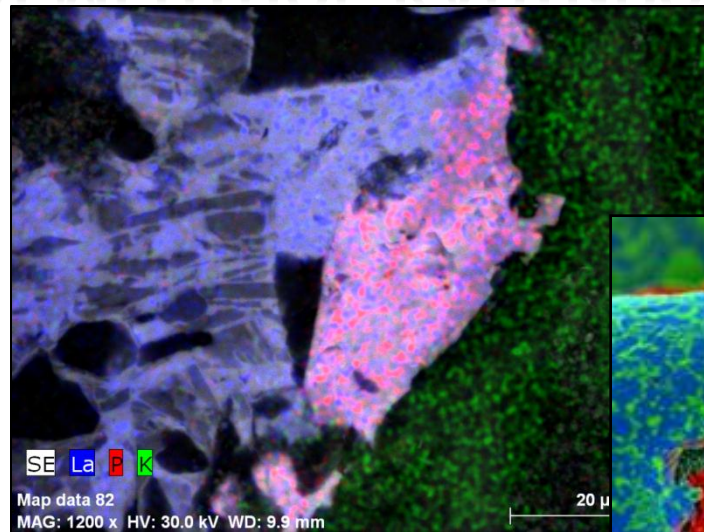
Element	AN	series	Net	[wt.%]	prm. wt. %	prm. at. %	(1 Sigma)
Carbon	6	K-series	75844	79,5	61,8	79,2	9,1
Oxygen	8	K-series	15455	16,7	13,0	12,5	2,2
Sodium	11	K-series	1090	0,2	0,2	0,1	0,0
Aluminium	13	K-series	9031	1,1	0,9	0,5	0,1
Silicon	14	K-series	48063	4,6	3,6	2,0	0,2
Sulfur	16	K-series	35001	3,9	3,0	1,5	0,2
Chlorine	17	K-series	2731	0,3	0,3	0,1	0,0
Potassium	19	K-series	1598	0,2	0,2	0,1	0,0
Calcium	20	K-series	2787	0,4	0,3	0,1	0,0
Iron	26	K-series	27597	9,0	7,0	1,9	0,3
Arsenic	33	K-series	9078	12,7	9,8	2,0	0,4
			Sum:	128,6	100	100	

Г

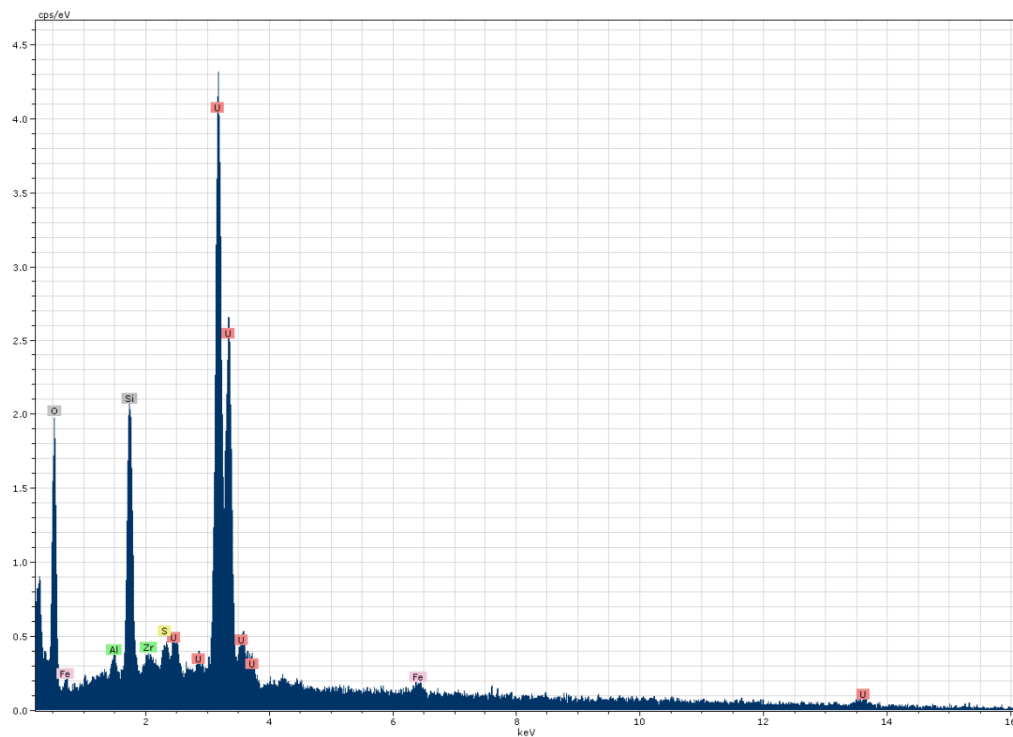
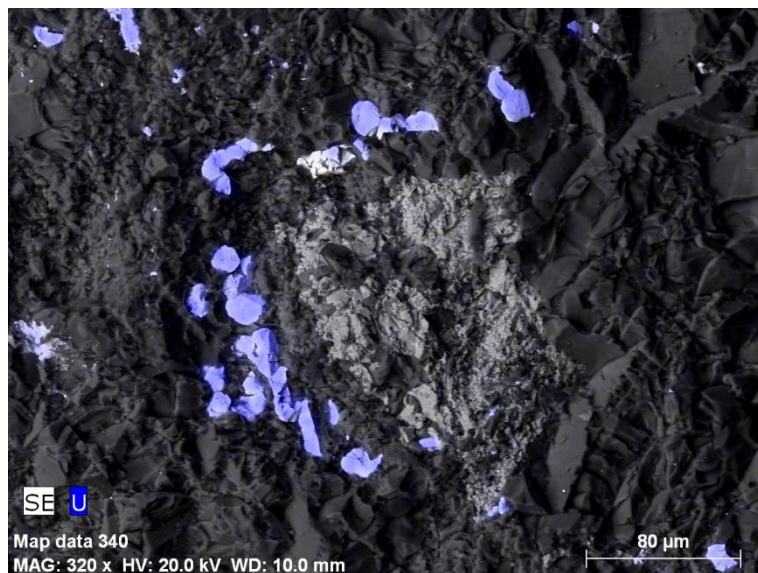
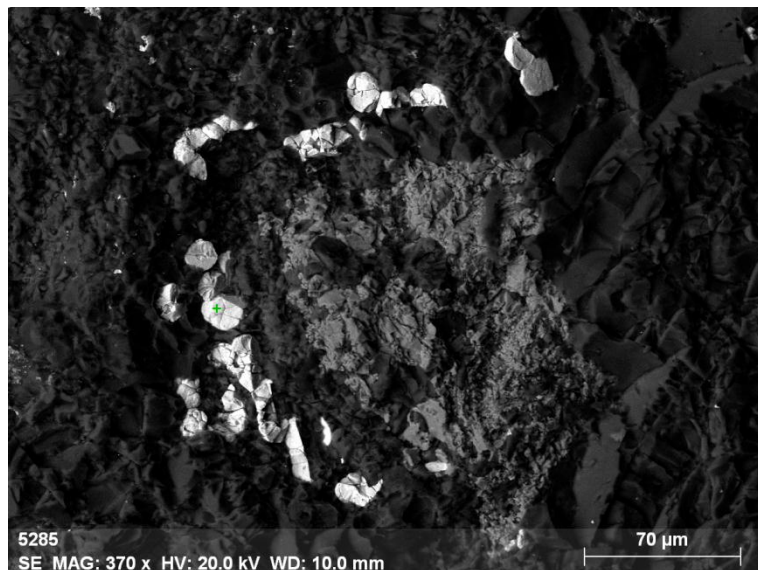
ЛИНЕЙНЫЙ ПРОФИЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ



ЭЛЕМЕНТНОЕ КАРТИРОВАНИЕ



ЭЛЕМЕНТНОЕ КАРТИРОВАНИЕ



ЭЛЕМЕНТНОЕ КАРТИРОВАНИЕ

