



Методы электронной микроскопии



21.11.2013

Томск, ТПУ, ИГНД, ГЭГХ

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).

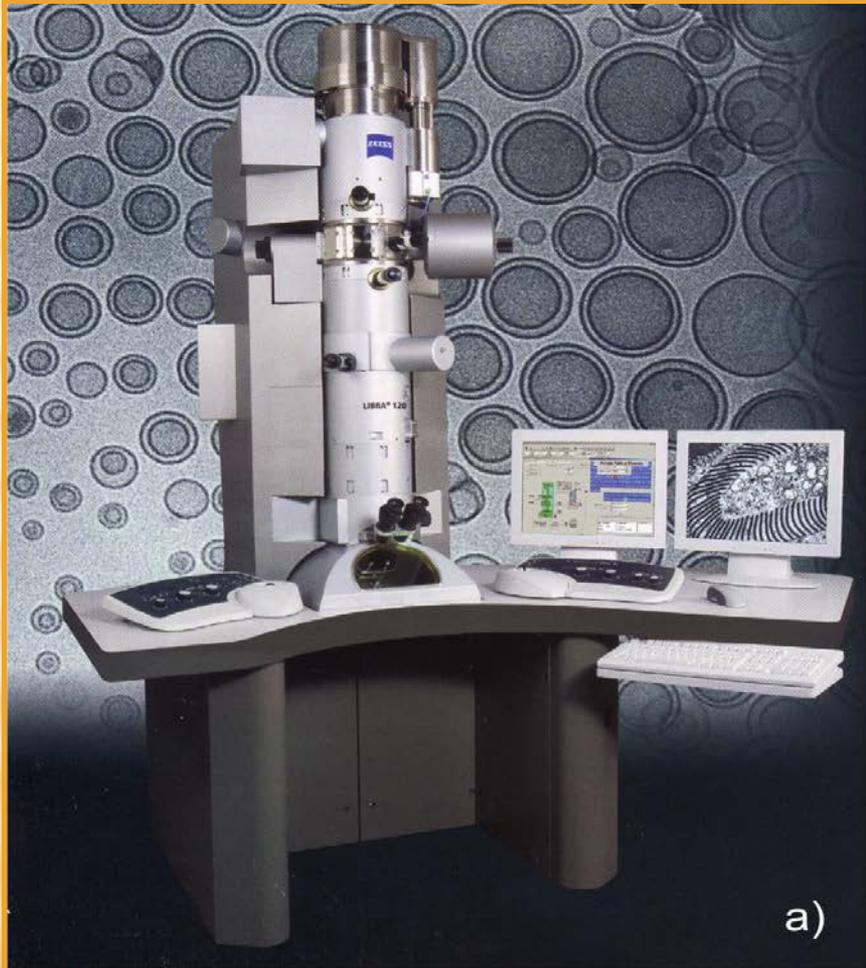
Электронный микроскоп – это прибор, который дает возможность получать сильные увеличения объектов, используя для их освещения электроны. Электронный микроскоп позволяет видеть такие мелкие детали, которые не разрешимы в световом (оптическом) микроскопе и широко применяется в научных исследованиях строения вещества.

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.

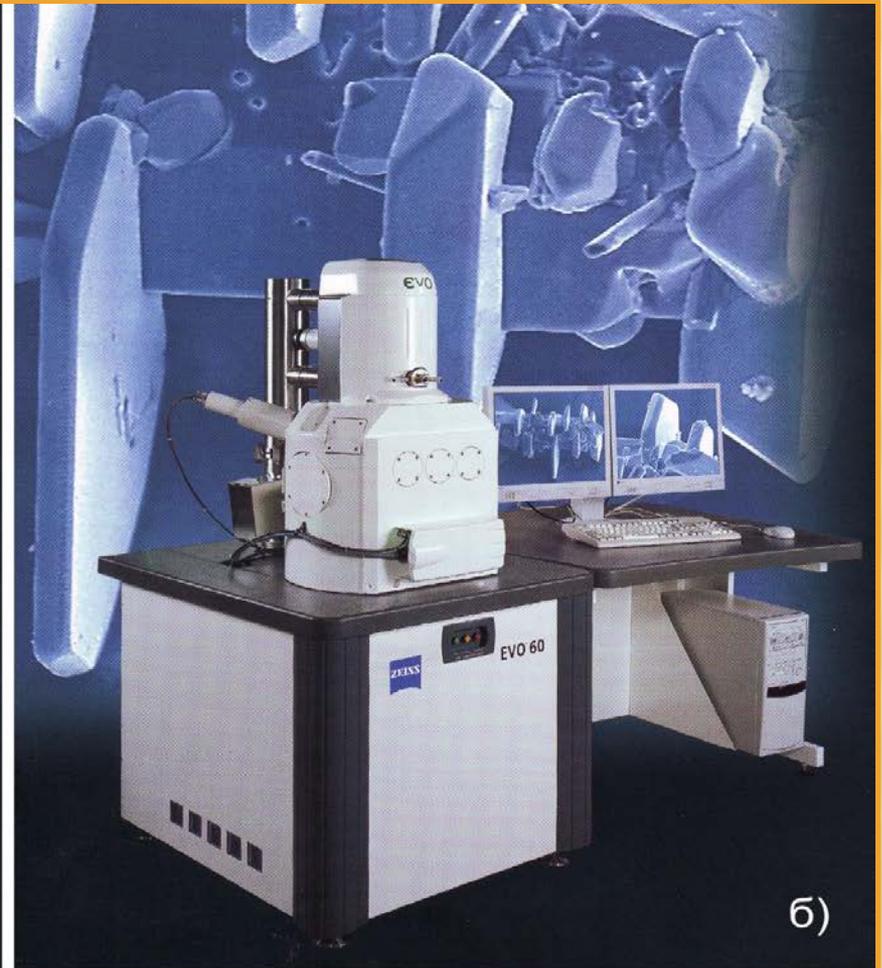
Первый электронный микроскоп

Эрнст Руска, 1931 г.
Увеличение 400х





а)



б)

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

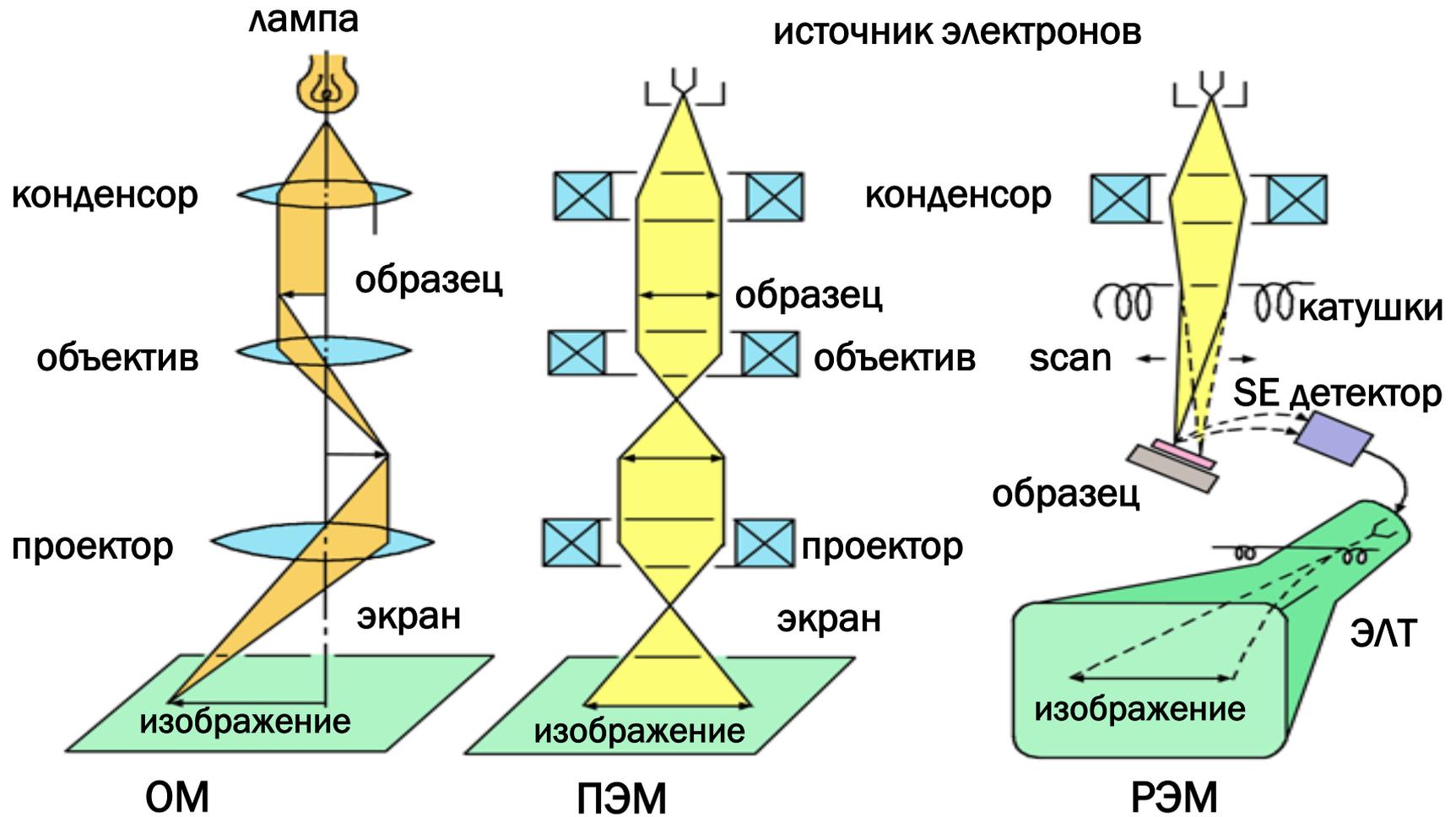
По разрешающей способности электронные микроскопы разделяют на три класса:

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).

Основные виды электронной микроскопия:

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

Различия оптической, просвечивающей и растровой электронной микроскопии



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 обычного 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 обычно является нагреваемый катод из вольфрама или гексаборида лантана.

Современный просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ)

Характеристики

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

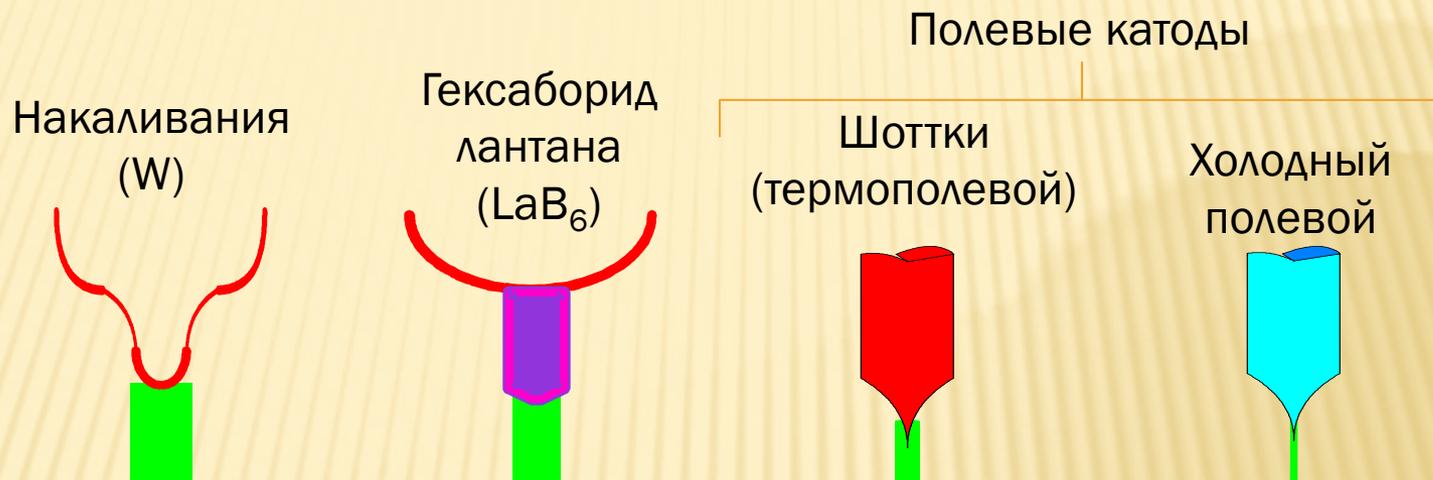
Возможности

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



Hitachi H-7650 TEM

Типы катодов



Температура	3000	1800	1800	RT
Разброс E	<2 эВ	<1.5 эВ	<0.8 эВ	<0.2 эВ
Яркость	5×10^5 А/см ² sr	5×10^6 А/см ² sr	5×10^8 А/см ² sr	2×10^9 А/см ² 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}

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.

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

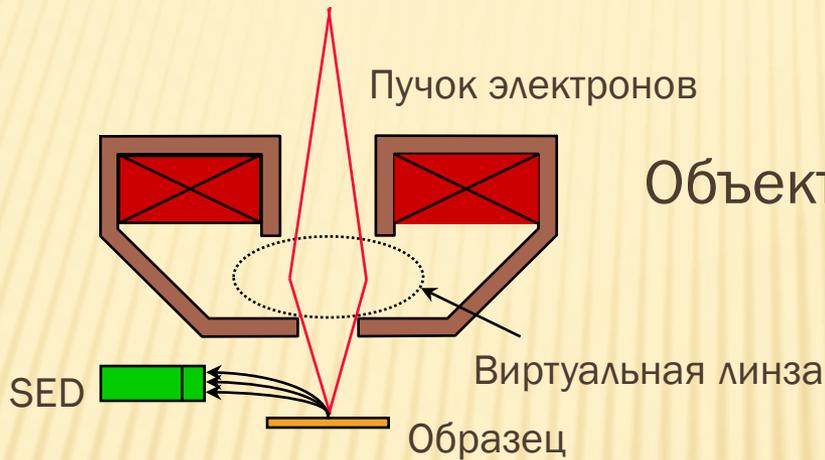
- В основе РЭМ лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и детектирование (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений.
- Сигналами для получения изображения в РЭМ служат вторичные, отраженные и поглощённые электроны.
- Принцип действия РЭМ основан на использовании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

ДИЗАЙН ЭЛЕКТРОННОЙ ОПТИКИ

Out-lens

S-3400

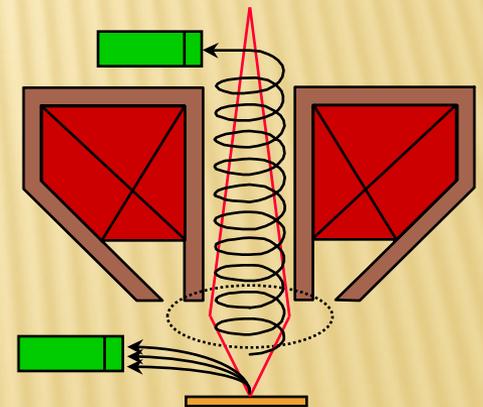
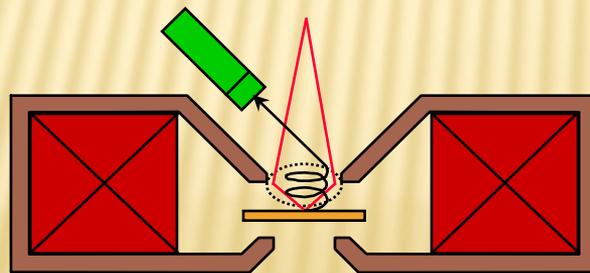
Разрешение 3 нм



In-lens

S-5500

Разрешение 0.4 нм



Semi-in-lens

S-4800

Разрешение 1 нм

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ HITACHI S-3400N

Hitachi S-3400N
стандартный SEM,
последнего поколения



Характеристики РЭМ Hitachi S-3400N

Разрешающая способность

Разрешающая способность при пользовании 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 пользовании 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)

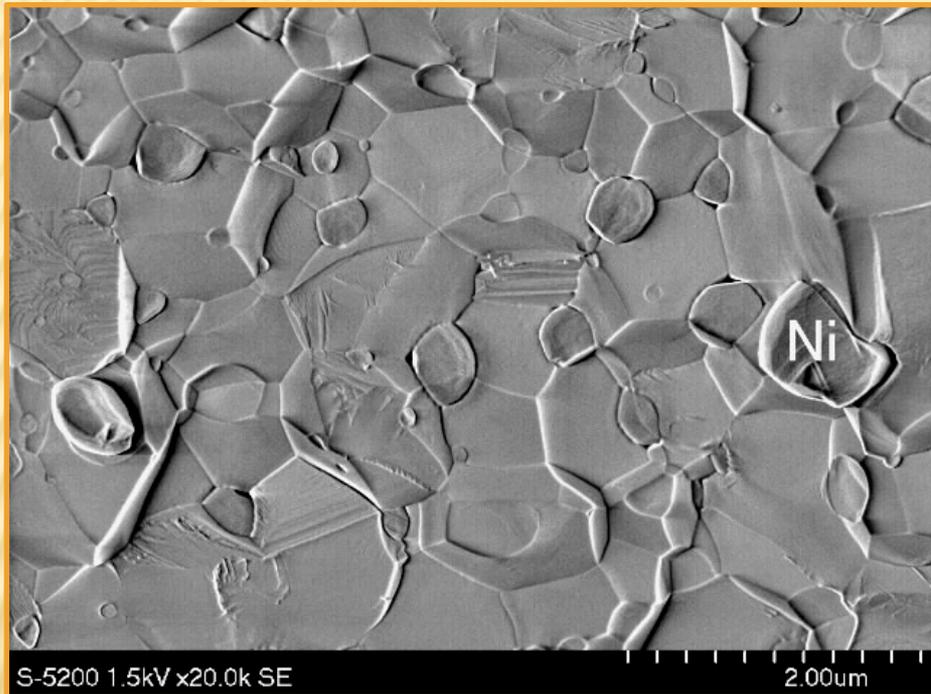
Вакуумная система

- 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

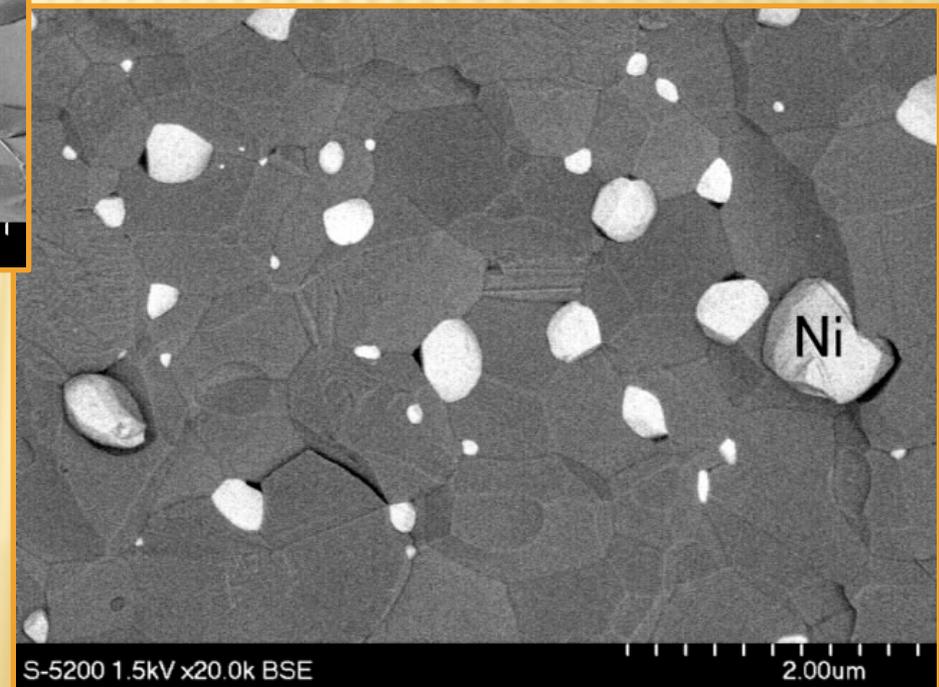
Тип детектора	Характеристики	Область применения
SE (детектор вторичных электронов)	<p>Предоставление информации о поверхности с высокой разрешающей способностью</p> <p>Высокий контраст границ</p> <p>Детектор чувствителен к заряду образца</p> <p>Детектор не пригоден для работы с низкими степенями разрежения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

Изображение получаемое при разных типах детекторов



Pure SE (SE)

Low Voltage BSE (BSE-H)



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

- Представляет собой метод химического анализа небольшой области твердотельного 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 $0,1-2 \text{ мкм}^3$ практически всех элементов периодической системы.
- Погрешность определений достигает **1 %** (относительная доля), а предел обнаружения достигает **50 ppm** (массовая доля **0,005 %**), хотя 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

ТИПЫ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОМЕТРОВ

- ВД спектрометры, работают в «последовательном» режиме, то есть измеряется интенсивность какой-то одной рентгеновской линии. ВД спектрометр имеет, примерно на порядок, лучшее спектральное разрешение, однако в ЭД спектрометре весь спектр набирается быстрее и в виде более удобном для интерпретации характеристических линий.
- РЭМ обычно комплектуются (в качестве дополнительного оборудования) ЭД спектрометрами, хотя иногда на них устанавливают один (реже два) ВД спектрометр.
- На электронный микрозонд обычно устанавливают несколько ВД спектрометров (как правило, не менее трех, чтобы охватить весь диапазон анализируемых элементов). В последнее время их часто доукомплектовывают ЭД спектрометром.

ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ (EDS)



ВОЛНОДИСПЕРСИОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ (WDS)



ОСНОВНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

- Качественный анализ в точке
- Количественный анализ в точке
- Линейный профиль концентраций
- Картирование элементного состава

АНАЛИЗ В ТОЧКЕ



QUANTAX QSX3

Object Mode

Devices

- Spectrometer: 304 kcps, Range: 20 keV / 54 kcps
- Spectrometer: 1.1 kcps, Range: 20 keV / 54 kcps
- Imaging system: Format: 640 x 608, Magnification: 50x, FOV: 28.0 mm

Project

Information: 00.04.2008 - 13:31:29

File | Object | Live view | Mapping | Calibration

Image scan

Objects

- Select
- Find
- Rectangle
- Circle
- Select all
- Delete

Element	Area	Height	Count	Rate	Std. Dev.
Element 1	104.34	147.0	147.0	0.24	0.08
Element 2	147.0	147.0	147.0	0.24	0.08
Element 3	147.0	147.0	147.0	0.24	0.08

Standard library

Standardized elements XFlash-15kV

Select element in table to show list of available standards.

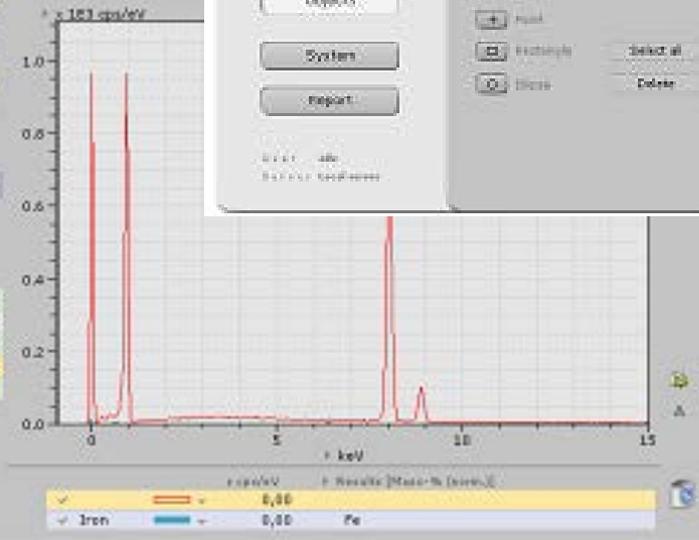
Element	Standard	Description	Date
<input type="checkbox"/>	FeAl	Breitlander	06.01.2005
<input type="checkbox"/>	FeCu2	Breitlander	06.01.2005
<input type="checkbox"/>	Glass-09	Breitlander	06.01.2005
<input checked="" type="checkbox"/>	Iron	MAC 3472	06.01.2005
<input type="checkbox"/>	none	standardless	

Element standards for Iron

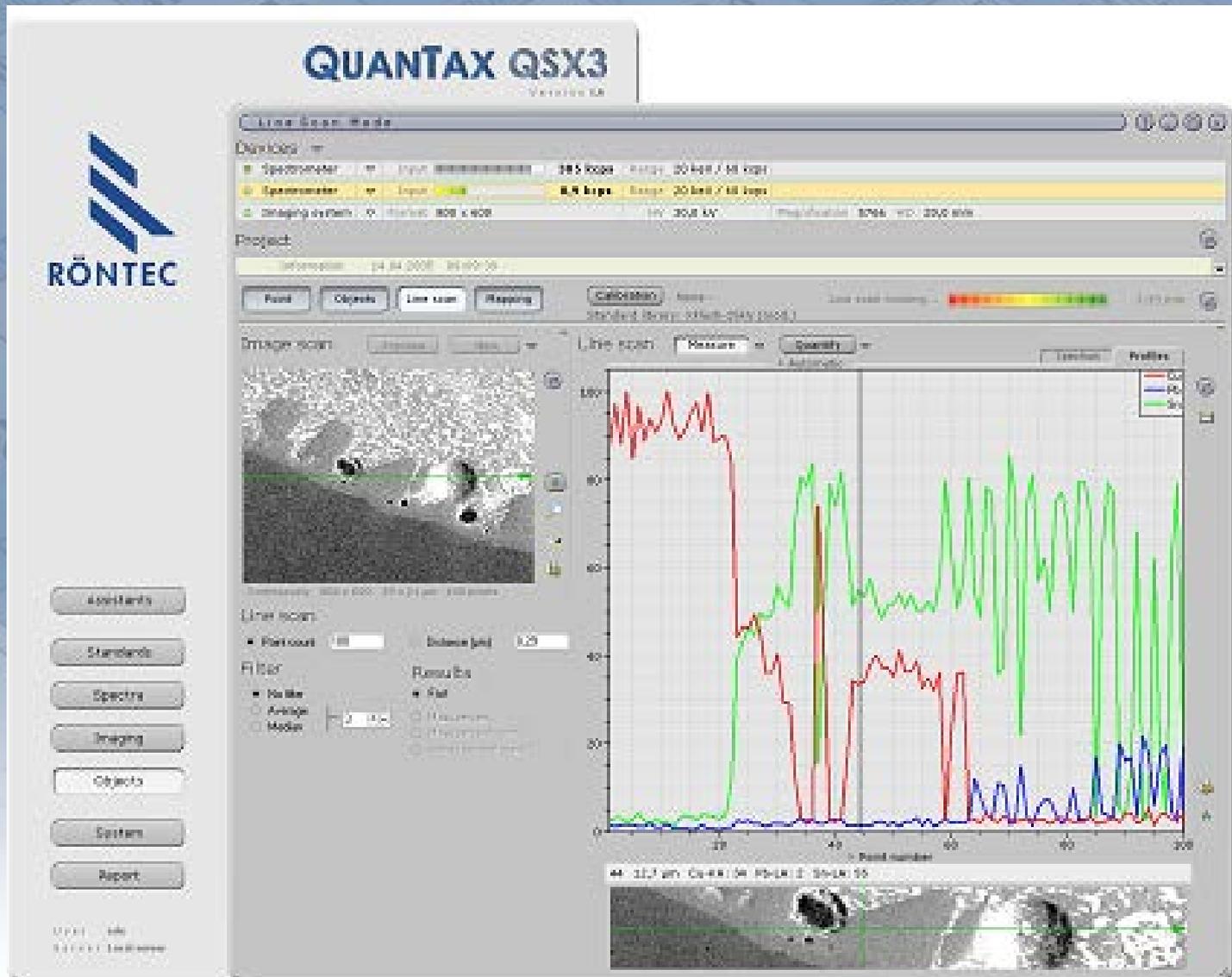
Check 'Assigned' to change the default standard assignment.

Assigned	Standard	Description	Date
<input type="checkbox"/>	FeAl	Breitlander	06.01.2005
<input type="checkbox"/>	FeCu2	Breitlander	06.01.2005
<input type="checkbox"/>	Glass-09	Breitlander	06.01.2005
<input checked="" type="checkbox"/>	Iron	MAC 3472	06.01.2005
<input type="checkbox"/>	none	standardless	

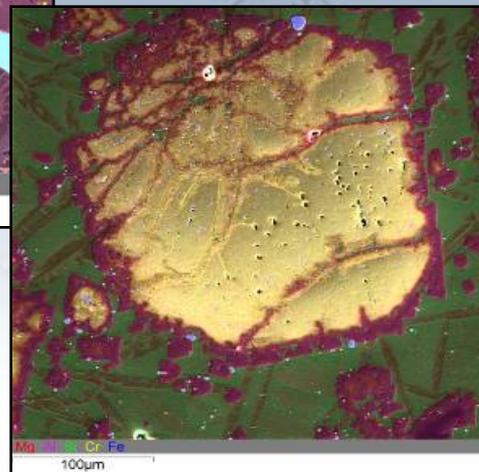
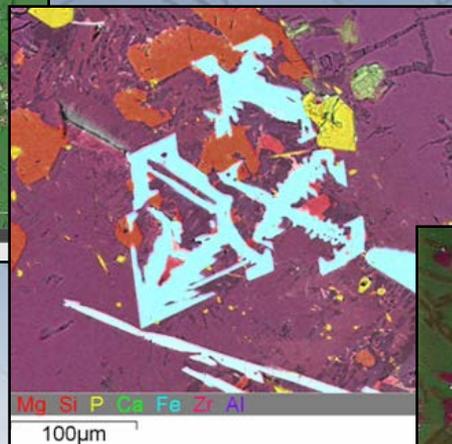
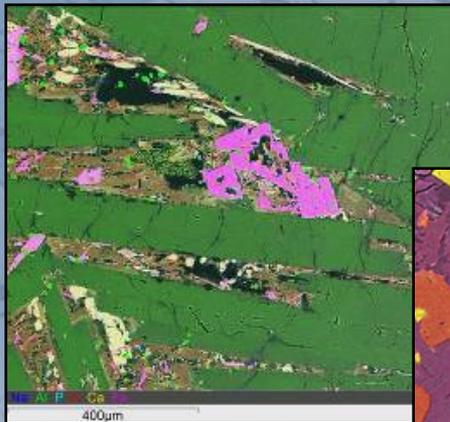
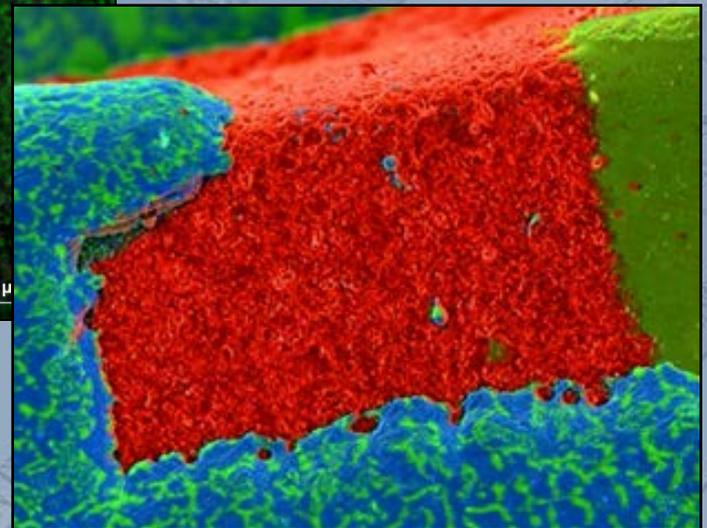
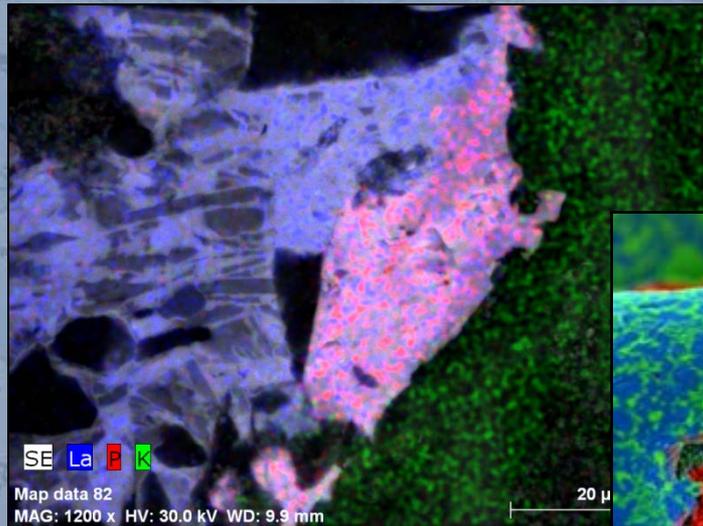
Add sample



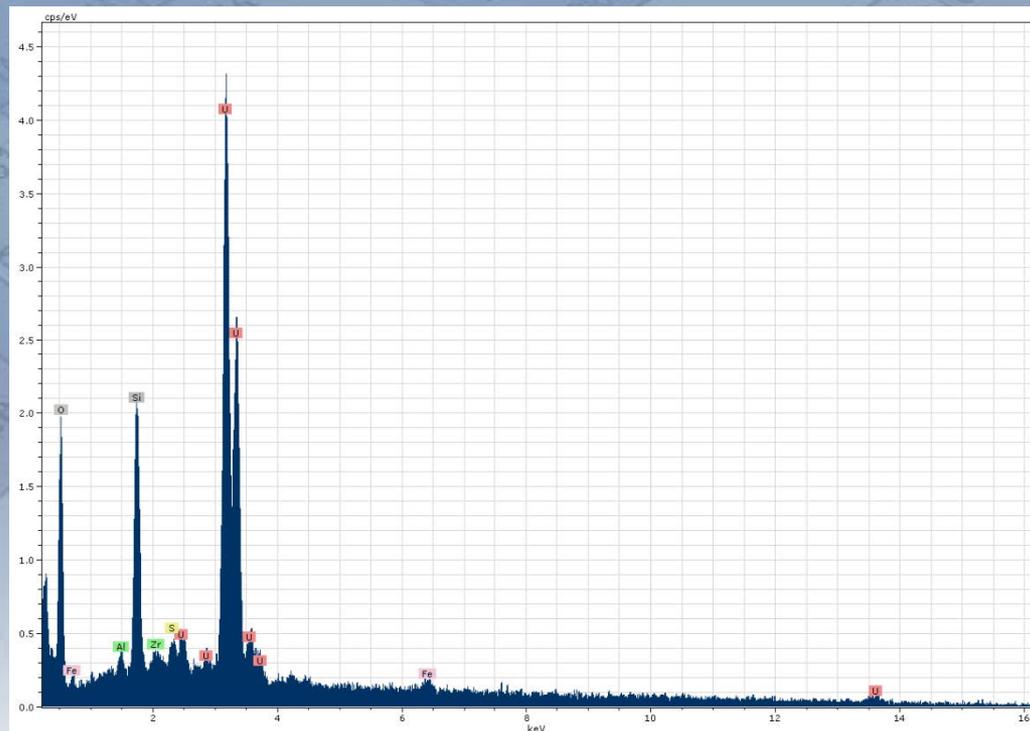
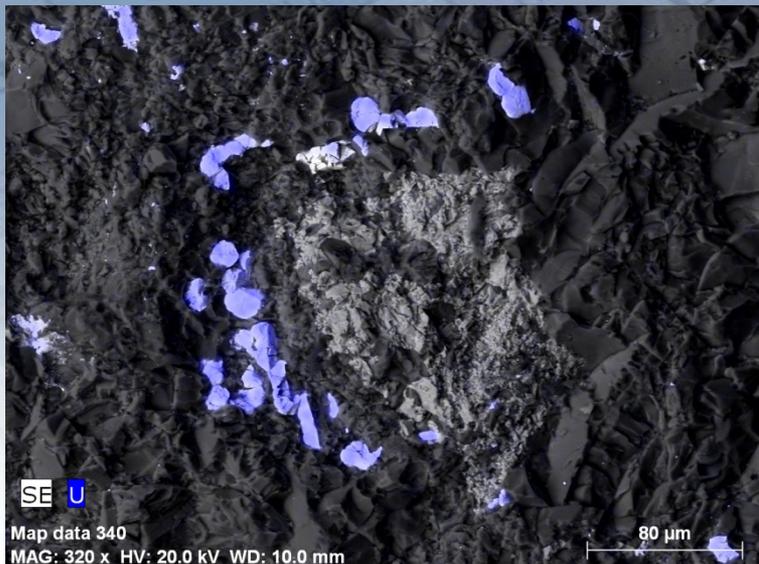
ЛИНЕЙНЫЙ ПРОФИЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ



ЭЛЕМЕНТНОЕ КАРТИРОВАНИЕ



ЭЛЕМЕНТНОЕ КАРТИРОВАНИЕ



ЭЛЕМЕНТНОЕ КАРТИРОВАНИЕ

