

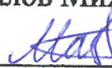
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИКИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА
«ОСОБЕННОСТИ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И
ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО МИКРОАНАЛИЗА ПРИ АСТРОБИОЛОГИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЯХ МЕТЕОРИТОВ»

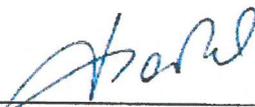
Выполнила студентка
409 группы
Диденко Алиса Романовна



Научный консультант:
мл. н. с. ЛРБ ОИЯИ
Капралов Михаил Игоревич



Научный руководитель:
доц. кафедры ФЭЧ, к.ф.-м. н.
Фотина Ольга Владиленовна



Допущена к защите _____ (дата)

Зав.кафедрой, д.ф.-м.н.,
академик РАН В.А. Матвеев

подпись зав.кафедрой

Москва

2020г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
Актуальность.	4
Научная проблема.	4
Задачи.	4
Цель.	5
Ожидаемые результаты.	5
Новизна данной работы и научная значимость.	5
Глава 1. Растровая электронная микроскопия.....	6
1.1. Принцип работы сканирующего электронного микроскопа.....	6
1.1.1. Электронно-оптическая система.....	7
1.1.2. Система сканирования.	10
1.2. Взаимодействия пучка электронов с образцом и генерация сигналов.	10
1.2.1. Упругое рассеяние.....	10
1.2.2. Неупругое рассеяние.....	11
1.3. Детектор электронов.....	14
1.3.1. Принцип работы детектора вторичных электронов.....	14
1.4. Рентгеновский энергодисперсионный спектрометр, рентгеноспектральный микроанализ.	16
1.4.1. Принцип работы ЭДС.	17
Глава 2. Проблемы, возникающие при получении изображения и микроанализе.	19
Глава 3. Физическое обоснование проблем и методы их устранения.....	19
Глава 4. Эксперименты и результаты.....	22
ВЫВОДЫ.....	26
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	26
ЛИТЕРАТУРА.....	27

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ЭДС – рентгеновский энергодисперсионный спектрометр

РЭМ – растровый электронный микроскоп

SE (secondary electrons) – вторичные электроны

BSE (backscattered electrons) – обратно рассеянные электроны

AE (auger electrons) – оже-электроны

РС (ПК) – персональный компьютер

ЭЛТ – электронно-лучевая трубка

АЦП – Аналого-цифровой преобразователь

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность.

Метод электронной сканирующей микроскопии имеет широкое применение в самых разных сферах деятельности человека: в науке, в машиностроении, в металлургии, в медицине, в криминалистике и т.д. Не исключением являются и астробиологические исследования.

В настоящее время астробиология - это активно развивающаяся наука, которая рассматривает жизнь как глобальное космическое явление. Она изучает происхождение, эволюцию, и распространенность жизни во Вселенной. Астробиологи стремятся к более полному пониманию земной жизни для того, чтобы оптимизировать её поиски на других планетах. Так, человечеству уже известны новые границы условий существования живых организмов (экстремофилов) на Земле, обнаруживаются окаменелости микроорганизмов в метеоритах, известно о широкой распространенности органических молекул в космосе.

Важным направлением астробиологических исследований является поиск и изучение окаменелых микроорганизмов (микрофоссилий) в метеоритах, в частности микрофоссилий, ряд которых является представителями эукариотической формы жизни. Для этого используются сканирующие электронные микроскопы, которые позволяют получать изображение образцов и проводить элементный анализ микрообъем вещества. В частности, в секторе астробиологии (ЛРБ ОИЯИ) эксплуатируется сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) с термоэмиссией и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС).

Научная проблема.

При исследовании метеоритов возникает ряд проблем, связанных с тем, что они являются нетипичными образцами. Микроскоп VEGA 3, как и многие другие СЭМ, рассчитан для работы с гладкими, гомогенными и проводящими образцами, а метеориты: рельефные, негомогенные и непроводящие. Это усложняет их изучение, оказывая значительное влияние на качество и точность результатов.

Задачи.

1. Исследовать непроводящие образцы при разных параметрах пучка: интенсивность, угол падения, поворот.

2. Оценить эффективность метода напыления как решения проблемы зарядки непроводящих образцов посредством сравнения данных до и после напыления.
3. Оценить возможности поиска углерода через энергодисперсионный анализ и влияние наложения пиков характеристического излучения золота и углерода на результат микроанализа без использования стандарта.

Цель.

Найти способы преодоления основных трудностей бактериально-палеонтологического изучения метеоритов и применить изученные методы для получения качественного изображения поверхности и однозначно интерпретируемого элементного анализа образца.

Ожидаемые результаты.

Изложить универсальную методику работы на микроскопе TESCAN VEGA3 с рельефными, негомогенными, заряжающимися напыленными и ненапыленными образцами, позволяющую получать наиболее возможно качественные и точные результаты.

Новизна данной работы и научная значимость.

Применительно к астробиологии это первая работа по оптимизации микроскопа для изучения метеоритов. Представленные методы помогут при решении задач астробиологии по поискам микрофоссилий в метеоритах.

Глава 1. Растровая электронная микроскопия.

Основными необходимыми составляющими метода сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа являются электронно-оптическая система, детектор вторичных электронов и детектор рентгеновского излучения.

1.1. Принцип работы сканирующего электронного микроскопа.

Схема сканирующего электронного микроскопа показана на рисунке 1. Основная часть электронного микроскопа – вакуумированная электронно-оптическая система, которая на рисунке отмечена жирной пунктирной рамкой. Давление в камере для образца обычно составляет около 10^{-4} Па, что позволяет электронам пучка перемещаться от катода к образцу при небольшом взаимодействии с молекулами остаточного газа. РЭМ содержит электронную пушку с катодом (C) и анодом (A), пары электромагнитных катушек отклонения луча в направлении X и Y (Defl.X,Y), электромагнитные линзы (OL), апертуру конденсатора (ConA) и объектива (OA), платформы для образцов (O) и детекторы (Det). Электронная консоль содержит источники питания для ускоряющего напряжения и электромагнитных линз, генератор сканирования, усилители для сигналов и мониторы для отображения и записи изображений [1].

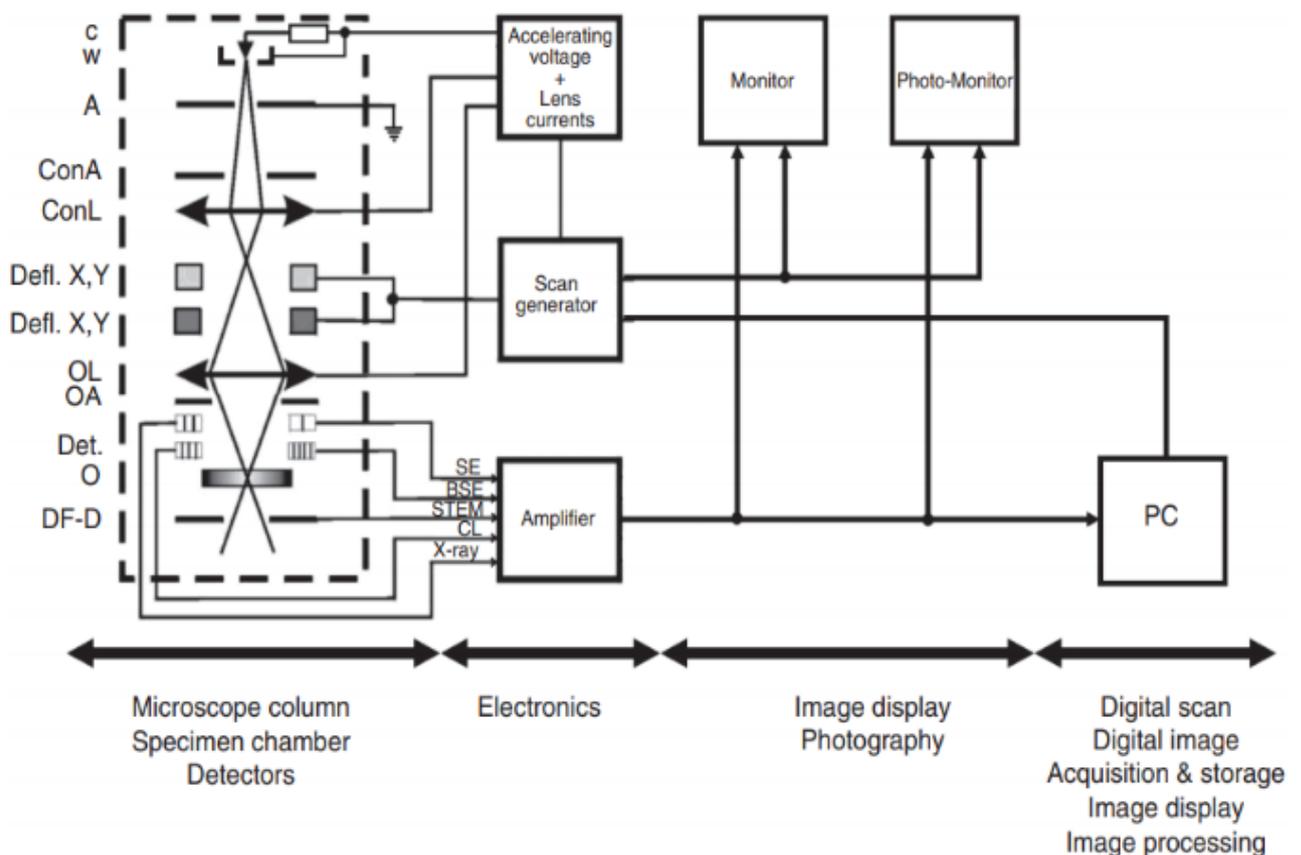


Рис.1. Схематическое изображение РЭМ.

1.1.1. Электронно-оптическая система.

Электронно-оптическая система состоит из триодной электронной пушки, электромагнитных линз и катушек отклонения (рис.3).

Электронная пушка.

На рисунке 2 изображена схема электронной пушки. Электронная пушка обеспечивает микроскоп электронным пучком регулируемого тока и энергии. Триодная пушка, основанная на термоэлектронной эмиссии из вольфрамовой V-образной проволоки (“Cathode”), нагреваемой от приложенного напряжения U_H . Катод заключен в цилиндр Венельта (“Wehnelt”) — полый цилиндрический электрод [2].

Цилиндр Венельта позволяет менять интенсивность электронного пучка в электронно-лучевых приборах. Используется для предварительной фокусировки электронного пучка и управления его интенсивностью. Внутри цилиндра помещён испускающий электроны катод. В центре дна отверстие, которое иногда называют апертурой. Управление интенсивностью выходящего электронного пучка производится изменением напряжения на цилиндре относительно накаливаемого катода. Так ток эмиссии контролируется смещением цилиндра Венельта, который окружает нить накала. При увеличении потенциала цилиндра относительно потенциала катода поток выходящих электронов увеличивается, при снижении соответственно — снижается. Отрицательное смещение Венельта обеспечивается падением напряжения, вызванным током эмиссии через резистор R_W . Таким образом ток эмиссии контролируется цилиндром Венельта.

Распределение электростатического поля внутри триодной пушки оказывает фокусирующее действие на испускаемые электроны, создавая точку фокусировки пучка (“Crossover”).

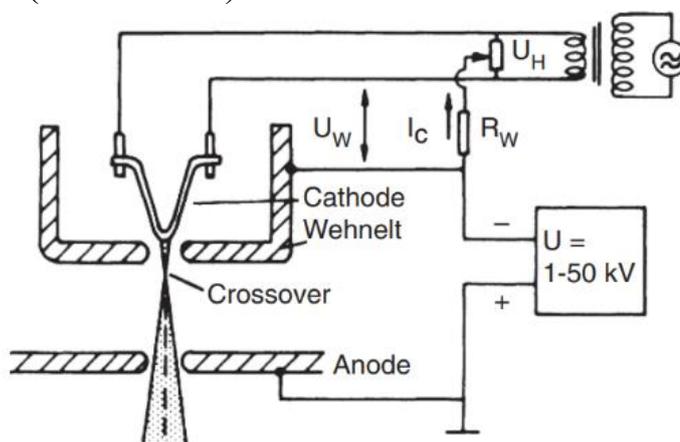


Рис.2. Схематическое изображение термоэлектронной триодной пушки.

При тепловом возбуждении электроны преодолевают работу выхода Φ вольфрамового острия, и ток с плотностью j_c испускается по закону Ричардсона:

$$j_c = AT_c^2 e^{-\Phi/(kT_c)} \approx 1,8 \text{ Acm}^{-2},$$

где k - постоянная Больцмана; $\Phi = 4.5 \text{ eV}$ для вольфрама [2].

Устройство электронно-оптической системы.

Известно, что пучок электронов может быть сфокусирован как электростатическим, так и магнитным полем. Система электромагнитных линз и катушек отклонения изображена на рисунке 3. Электроны, выходящие из электронной пушки (1) в виде расходящегося пучка, фокусируются электромагнитными линзами (2) (катушек больше, чем изображено на рисунке).

Линзы состоят из катушек с большим числом витков проволоки W , намотанных на мягкий железный сердечник, который имеет очень маленький точно обработанный воздушный зазор. Ток в катушке генерирует магнитное поле, которое в осевом отверстии образует колоколообразное распределение поля на оптической оси с радиальной и осевой компонентами поля. При изменении тока, проходящий через катушку меняется напряженность магнитного поля, а, следовательно, и фокусное расстояние объектива.

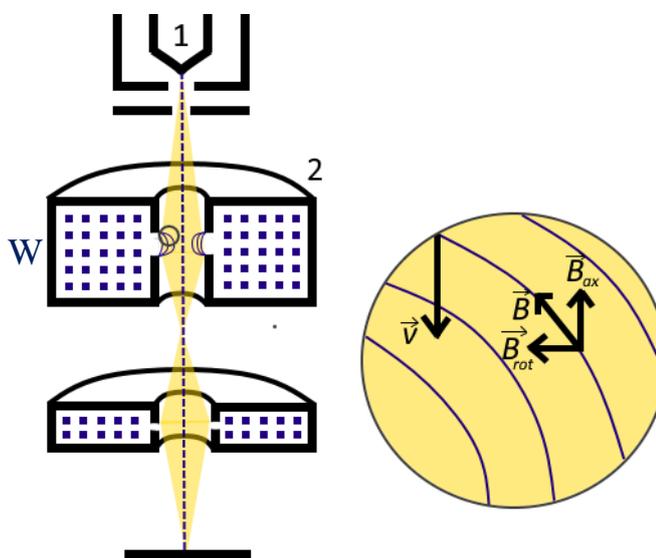


Рис.3. Схематическое изображение системы электромагнитных линз и катушек отклонения.

Магнитодвижущая сила в катушке или электромагните может выражаться через напряжённость магнитного поля H в магнитопроводе и длину средней линии магнитопровода L или через количество витков в обмотке W и токе протекающем по обмотке I :

$$F_m = HL = WI$$

Тогда напряжённость магнитного поля H зависит от регулируемого тока I как:

$$H = \frac{W}{L} I.$$

Напряжение и напряженность магнитного поля связаны соотношением:

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}.$$

Ключом к пониманию воздействия магнитного поля \vec{B} на электроны является направление силы Лоренца – силы, с которой магнитное поле действует на заряженную частицу, движущуюся со скоростью \vec{v} . Сила $F = e v B \cdot \sin(\alpha)$ перпендикулярна как направлению движения (\vec{v}), так и магнитному полю (\vec{B}). Угол α – угол между направлениями векторов \vec{v} и \vec{B} . В векторной записи:

$$\vec{F} = e[\vec{v} \times \vec{B}].$$

Типичная электромагнитная линза предназначена для обеспечения магнитного поля практически параллельно направлению движения электронов. Электрон, попадающий в линзу (рис.3), испытывает воздействие магнитного поля B , которое удобно разделить на компоненты: B_{ax} вдоль оси микроскопа и B_{rad} в радиальном направлении. Первоначально B_{ax} не влияет на электрон, который параллелен его направлению движения, но испытывает небольшую силу величины $e v B_{rad}$. Эта сила заставляет электрон перемещаться по спирали вдоль линзы. Но как только он начинает движение по спирали появляется компонента скорости v_{circum} перпендикулярная плоскости бумаги, что влечет к появлению аксиальной компоненты $e v_{circum} B_{ax}$. Таким образом, спиральная траектория следует все более и более меньшему радиусу, т.к. для электронов пучка *сила Лоренца всегда направлена к центральной оси*, и в результате параллельный пучок электронов, попадающих в линзу, сходится к точке так же, как свет фокусируется стеклянной линзой [4].

Внеосевые электроны движутся благодаря силе Лоренца вдоль винтовых траекторий, поскольку радиальная составляющая поля приводит к вращению вокруг оптической оси. Электроны, появляющиеся в разных направлениях от точки перед объективом, фокусируются в точке изображения позади объектива. Главные плоскости линзы совпадают с ее оптическим центром, и можно использовать формулы для тонких легких оптических линз. По аналогии со световой оптикой сила электромагнитной линзы может быть охарактеризована ее фокусным расстоянием f . Используя формулы тонких линз, можно записать:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{l} + \frac{1}{q}, \quad M = \frac{l}{q},$$

где q - расстояние от объекта – “кроссовер”, l – расстояние до изображения, M – увеличение [5].

Если $l < 2f$, то $M < 1$ (ухудшенное изображение объекта). При $l \gg 2f$ для каждой из двух или трех линз можно получить сильное увеличение.

Разрешение микроскопа Tescan VEGA3 5-9нм.

1.1.2. Система сканирования.

Сканирование производится дискретными областями по двумерному X-Y-растру, в результате чего устанавливается однозначное соответствие между положениями пучка на образце и пикселями на экране. Усиленный сигнал от детектора выводится в высококачественную электронно-лучевую трубку, и минимальный размер пятна, который может быть получен на такой ЭЛТ, обычно составляет 0-1 мм (100 мкм) [6].

1.2. Взаимодействия пучка электронов с образцом и генерация сигналов.

Когда электроны пучка попадают в образец, они взаимодействуют с атомами образца. Это взаимодействие приводит либо к упругому, либо к неупругому рассеянию падающих электронов.

Одна из основных особенностей СЭМ заключается в том, что любое излучение от образца может использоваться для обеспечения сигнала для модуляции ЭЛТ и, таким образом, обеспечения контраста в изображении. Каждый сигнал является результатом определенного взаимодействия между падающими электронами и образцом и может дать нам различную информацию об образце. На данном микроскопе используется сигнал вторичных электронов и характеристического рентгеновского излучения.

Для использования информации, которую может предоставить СЭМ, в полной мере, необходимо понимание режимов его работы и влияния параметров электронного пучка на разрешение изображения, контрастность изображения, силу сигнала и отношение сигнал/шум, а также взаимодействие электронов с образцом.

1.2.1. Упругое рассеяние.

Экспериментально установлено, что 30% электронов пучка рассеивается мишенью. Упругое рассеяние электрона обусловлено его взаимодействием с электрическим полем положительно заряженного ядра и приводит только к отклонению электрона пучка (рассеянные), то есть после события рассеяния траектория электрона имеет направление, отличное от направления рассеяния.

Потери кинетической энергии малы. Для сканирующей электронной микроскопии необходимо знать упругое рассеяние электронов на большие углы.

1.2.2. Неупругое рассеяние.

Процессы, обусловленные неупругим рассеянием [7]:

- 1) возбуждение плазмонов – волн в свободном электронном газе, существующем между ионами в твердом теле;
- 2) возбуждение электронов проводимости, приводящее к эмиссии медленных вторичных электронов (слабо связанных электронов зоны проводимости с кинетической энергией 0-50 эВ);
- 3) ионизация внутренних оболочек, последующая релаксация возбужденных состояний приводит к эмиссии характеристического рентгеновского излучения (при высвобождении сильно связанного электрона атома) и появлению оже-электронов;
- 4) возбуждение фононов (колебания решетки).

На данном микроскопе используется сигнал вторичных электронов и характеристического рентгеновского излучения. Оба они являются следствием неупругого взаимодействия. На рисунке 4 изображена область взаимодействия, называемая по своей форме «грушей» взаимодействия.

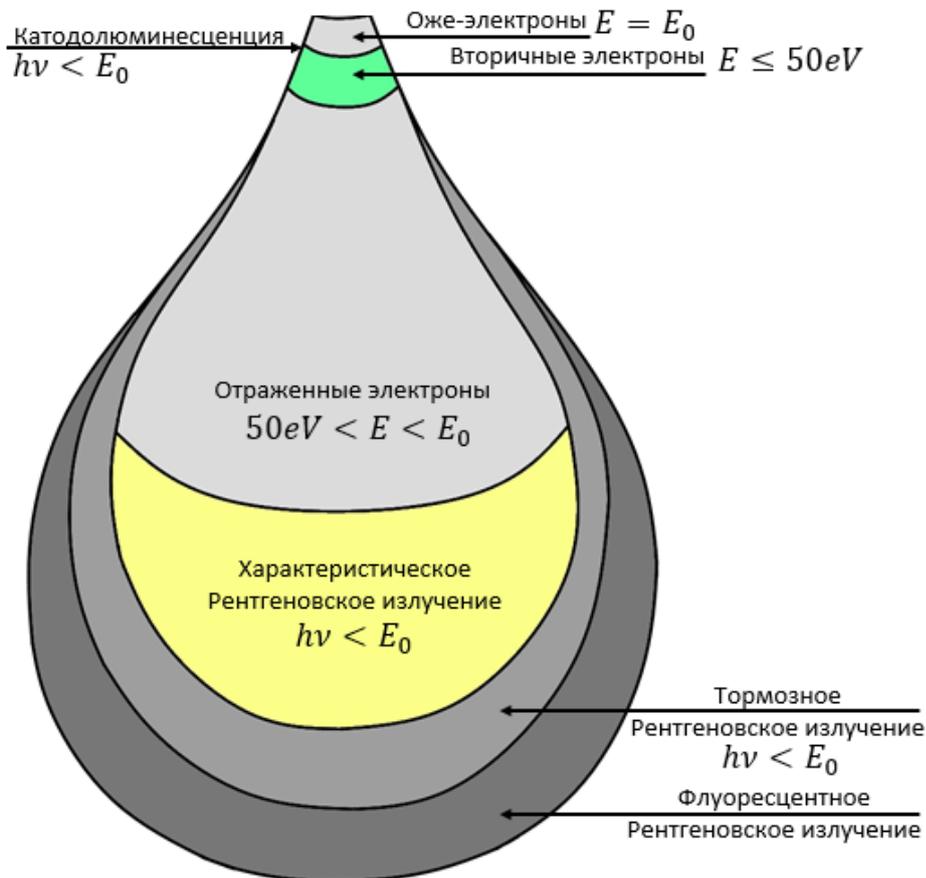


Рис.4. «Груша» взаимодействия при бомбардировке электронами с энергией E_0 .

Сигнал вторичных электронов особенно чувствителен к рельефу поверхности и позволяет получать изображение образца. К эмиссии медленных вторичных электронов (слабо связанных электронов зоны проводимости с кинетической энергией 0-50 эВ) приводит возбуждение электронов проводимости при неупругом рассеянии.

Также важное практическое значение имеет сигнал, представляющий из себя рентгеновское излучение. Не имея зависимости от межатомных связей, этот сигнал является надежным средством элементного анализа. Рентгеновский квант с характерной энергией испускается при переходе электрона с выше расположенного уровня на более несшее вакантное место, освободившееся после выбивания электрона (вероятнее всего нижняя внутренняя К-оболочка) свободной быстрой частицей (электрон пучка).

Вторичные электроны.

Вторичные электроны генерируются неупругим рассеянием электронов пучка вдоль их траекторий внутри образца. Первичные электроны, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов объекта, передавая им часть своей энергии. Происходит ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец и быть выявлены в виде вторичных электронов. Это явление получило название вторичной электронной эмиссии. В потоке вторичных электронов, покидающих поверхность твердого тела, наблюдаются три группы электронов, обусловленных различной природой их образования (рис.5).

К первой группе электронов (I) относятся упруго отраженные от поверхности мишени первичные электроны. Они обладают теми же энергиями, что и падающие на поверхность твердого тела первичные электроны, поэтому данную группу сравнительно нетрудно выделить из общего потока вторичных электронов.

Ко второй группе (II) относятся неупруго отраженные от поверхности первичные электроны, а к третьей группе (III) – истинно вторичные электроны (SE). Именно электроны с малой энергией до 50 эВ выходят из участков образца очень близких к поверхности (рис.4). При энергиях первичных электронов $E_0 \geq 100 - 200$ эВ условно отождествляют вторичные электроны с энергией $E \geq 50$ эВ (BSE) с неупруго отраженными, а электроны, имеющие энергию $E < 50$ эВ (SE) – с истинно вторичными электронами. При таком отождествлении, естественно, пренебрегают быстрыми истинно-вторичными электронами и медленными неупруго отраженными электронами [8].

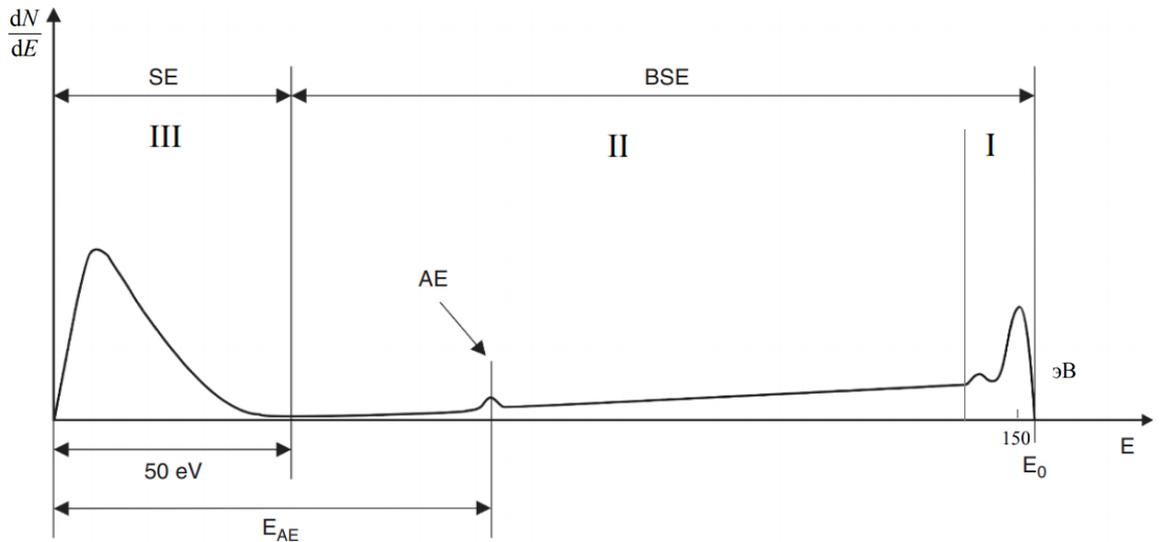


Рис.5. Энергетический спектр вторичных электронов, испускаемых с поверхности в результате ее бомбардировки быстрыми электронами с энергией $E_0 \approx 150$ эВ. SE – вторичные электроны, BSE – обратно рассеянные электроны, AE – оже-электроны.

При уменьшении энергии первичных электронов E_0 число упруго отраженных первичных электронов увеличивается, т. е. высота пика I возрастает, а пика III падает.

Генерация рентгеновского излучения.

Возможны два механизма образования:

- 1) торможение электрона пучка в кулоновском поле атома, состоящего из ядра и слабо связанных электронов, дает непрерывный спектр (рис.6);
- 2) взаимодействие электрона пучка с электронами внутренних оболочек, которое может привести к выбиванию связанного электрона, покидающего атом в возбужденном состоянии с вакансиями на электронной оболочке. Приводит к испусканию рентгеновского кванта (рис.6, характеристическое излучение) с характерной энергией (энергия перехода электрона между уровнями в атоме, рис.7) или к освобождению оже-электрона [7].

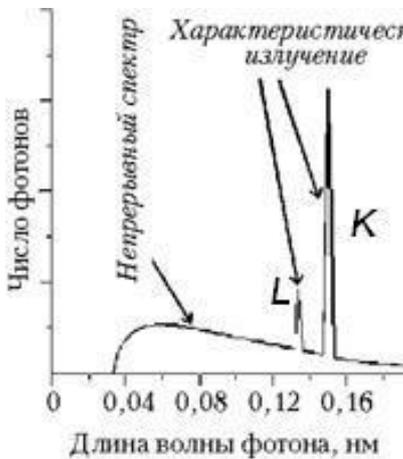


Рис.6

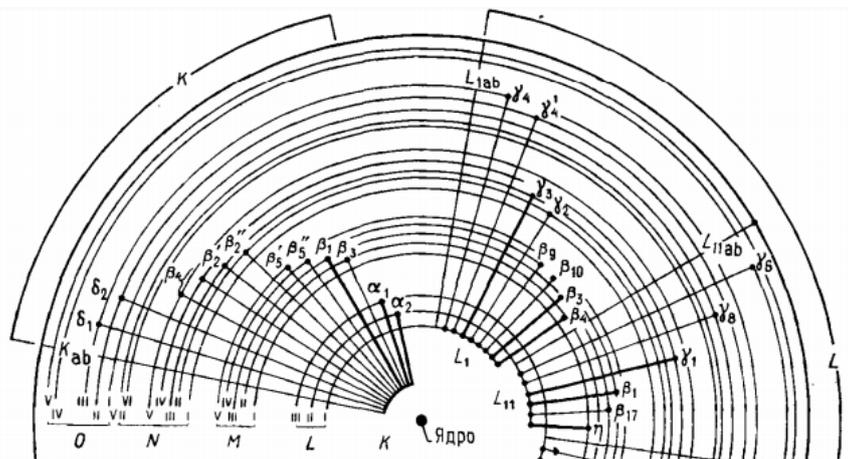


Рис.7

1.3. Детектор электронов.

Покидающие образец электроны состоят из двух классов с сильно различающимися свойствами:

- 1) вторичные электроны, эммитируемые со средней энергией 3-5эВ,
- 2) отраженные электроны с энергиями $0 \leq E \leq E_0$.

В Лаборатории радиационной биологии используется детектор вторичных электронов, позволяющий получить изображение поверхности образца для его дальнейшего изучения.

1.3.1. Принцип работы детектора вторичных электронов.

Детектор вторичных электронов использует тот факт, что вторичные электроны, попадая в поле созданное для фокусировки первичного пучка, спирально восходят в магнитном поле линзы из-за осевой составляющей скорости радиусу (сила Лоренца всегда направлена от центральной оси). Вторичный электрон (SE) должен отклоняться от оси, чтобы быть зарегистрированным детектором (ETD), расположенным сбоку над линзой (Рис.8).

Клетка Фарадея, схематически изображенная пунктиром на рисунке 8 (реальное фото на рис.9) выполняет функцию коллектора: на неё подаётся положительный потенциал около 200 В, который притягивает вторичные электроны с низкими энергиями, но практически не оказывает влияния на основной электронный луч. Если бы не было клетки Фарадея, то это напряжение оказало бы значительное влияние на основной луч, сильно отклонив его [9].

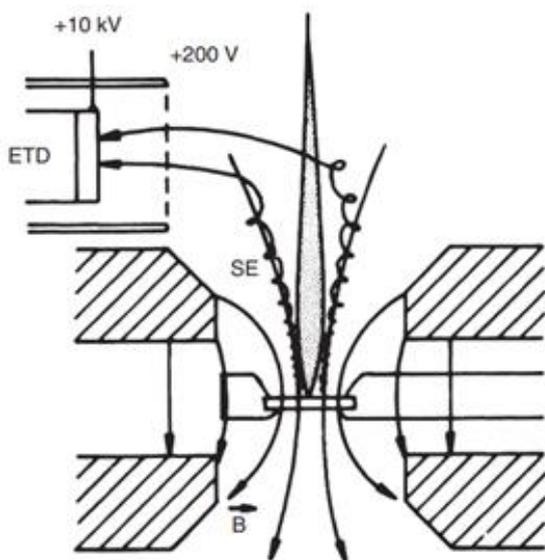


Рис.8. Схематическое изображение магнитного обнаружения «через линзу» вторичных электронов (SE). ETD – детектор Эверхарта - Торнли.



Рис.9. Клетка Фарадея.

Регистрация заряженных частиц (в том числе и сцинтиляционным методом) основана на явлении ионизации или возбуждении атомов, которое они вызывают в веществе детектора (рис.10). Это возбуждение снимается посредством испускания большого числа гамма-квантов низкой энергии (фотонов флюоресценции). Рожденные фотоны по светопроводу попадают на фотокатод фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), на котором происходит фотоэффект с вылетом электронов. При фотоэффекте все фотоэлектроны имеют энергию, равную разности энергий гамма-кванта и энергии ионизации атома для данной оболочки:

$$E_e = E_\gamma - I$$

Поскольку вероятность фотоэффекта на К-оболочке составляет не менее 80% суммарной вероятности фотоэффекта, большая часть фотоэлектронов имеет одинаковую энергию.

Освободившиеся электроны попадают в электронно-оптическую систему фотокатод-диноды (рис.10). Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) – это фотоэлектрический приемник излучения, преобразующий световой сигнал в электрический. Он состоит из откаченного небольшого баллончика с окошком, через которое попадает свет на фотокатод. В баллон впаяны электроды, между которыми приложено напряжение. Фотоэлектроны, эммитируемые на первый электрод (динод), вызывая эмиссию вторичных электронов. Большинство вторичных электронов после ускорения попадают на следующий динод, где процесс повторяется. Вторичные электроны с последнего из динодов собираются на аноде. В результате сила тока на выходе ФЭУ будет пропорциональна интенсивности падающего на фотокатод излучения (числу электронов, падающих на сцинтиллятор) [10].

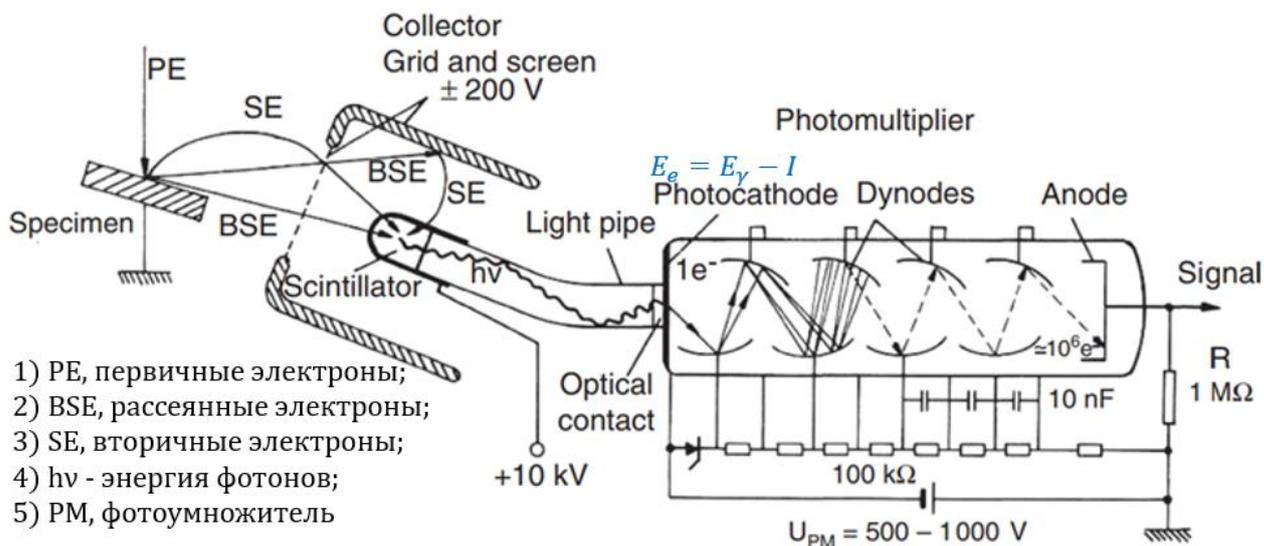


Рис.10. Схематическое изображение детектора регистрации вторичных электронов (SE).

1.3.2. Формирование изображения.

Для каждого пикселя аналоговый сигнал, поступающий от детектора, интегрируется в течение заданного времени. Мощность этого сигнала и, следовательно, яркость соответствующей точки на экране (рис.11) при использовании вторичных электронов определяется топографическим

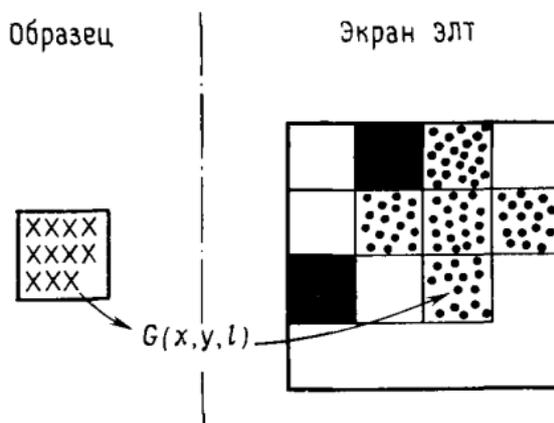


Рис.11.

контрастом. Полный коэффициент вторичной электронной эмиссии изменяется в зависимости от угла наклона. На наклонных поверхностях образуется больше вторичных электронов, чем в плоскостях, перпендикулярных пучку. Так как мы склонны интерпретировать изображения по светооптической аналогии, в РЭМ наиболее сильным сигналам сопоставляются более светлые участки [6].

1.4. Рентгеновский энергодисперсионный спектрометр, рентгеноспектральный микроанализ.

Под рентгеноспектральным микроанализом понимают определение элементного состава микрообъемов по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению. Исследуемый объект подвергается воздействию высокоэнергетического электронного пучка, который и вызывает рентгеновское излучение. Приставка «микро-» перед словом анализ означает, что метод позволяет исследовать микрообъем вещества, а не макроскопический фрагмент.

Тормозное рентгеновское (торможение полем атомов) излучение имеет непрерывный спектр с энергией от нуля до энергии падающего электрона и является нежелательным фоном [7].

Характеристическое рентгеновское излучение возникает при релаксации возбужденного электронного состояния в атоме. Энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, которые в свою очередь характерны. Рентгеновское излучение дает дискретный линейчатый спектр. Такое характеристическое излучение несет информацию о внутреннем строении атома [7].

Правильная идентификация всех элементов, содержащихся в образце, является необходимой частью элементного анализа.

1.4.1. Принцип работы ЭДС.

Энергетический дисперсионный спектрометр представляет интенсивность излучения J как функцию энергии E . Энергия кванта излучения задается как [12]

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad h = 6,625 \cdot 10^{-34} (\text{Дж} \cdot \text{с}) - \text{постоянная Планка}, \quad c = 2,99793 \cdot 10^8 (\text{м/с}) - \text{скорость света.}$$

Непрерывный спектр. Максимально возможная энергия E_X определяется энергией E_0 , которая соответствует мгновенной остановке электрона при одном столкновении. Согласно Крамерсу (1923) интенсивность непрерывного спектра I_C , излучаемого в интервале энергий с шириной dE_X , задается как

$$I_C(E_X)dE_X = kZ(E_0 - E_X)/E_X \cdot dE_X$$

k – представляет постоянную Крамерса, которая меняется в зависимости от атомного номера [12].

Характерный рентгеновский спектр, состоящий из пиков при дискретных энергиях, накладывается на непрерывный рентгеновский спектр. Пики возникают только при возбуждении соответствующего атомного уровня энергии, а их положения не зависят от энергии падающих электронов. Мозли подробно изучил линейные спектры и обнаружил, что общий вид рентгеновского спектра одинаков для всех элементов. На рисунке 12 представлена зависимость $\sqrt{1/\lambda} \cdot 10^{-4} (\text{см}^{-1/2})$, где λ – длина волны характерного гамма-кванта, от величины заряда ядра Z . Энергия характерной рентгеновской линии зависит от атомных оболочек, участвующих в переходе, приводящем к излучению этой линии. Рентгеновские линии могут быть классифицированы последовательно в соответствии с оболочкой, в которой произошла ионизация, например, К-, L-, М-оболочка. Квантовые энергии ряда задаются законом Мозли [7].

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad m = 1, 2, 3, \dots, \quad n = m + 1, m + 2, \dots$$

Для К-серии $\sigma \approx 1$; $m = 1$. Для К-серии $\sigma \approx 7,5$; $m = 2$. Для М-серии $m = 3$.

$R = 109737,42 \text{ см}^{-1}$ – постоянная Ридберга, Z – порядковый номер химического элемента, ν и λ – частота и длина волны испускаемого фотона, σ – постоянная экранирования, которая учитывает экранирование заряда ядра электронами внешних оболочек, $(Z - \sigma)$ – эффективный заряд ядра, n – главное квантовое число .

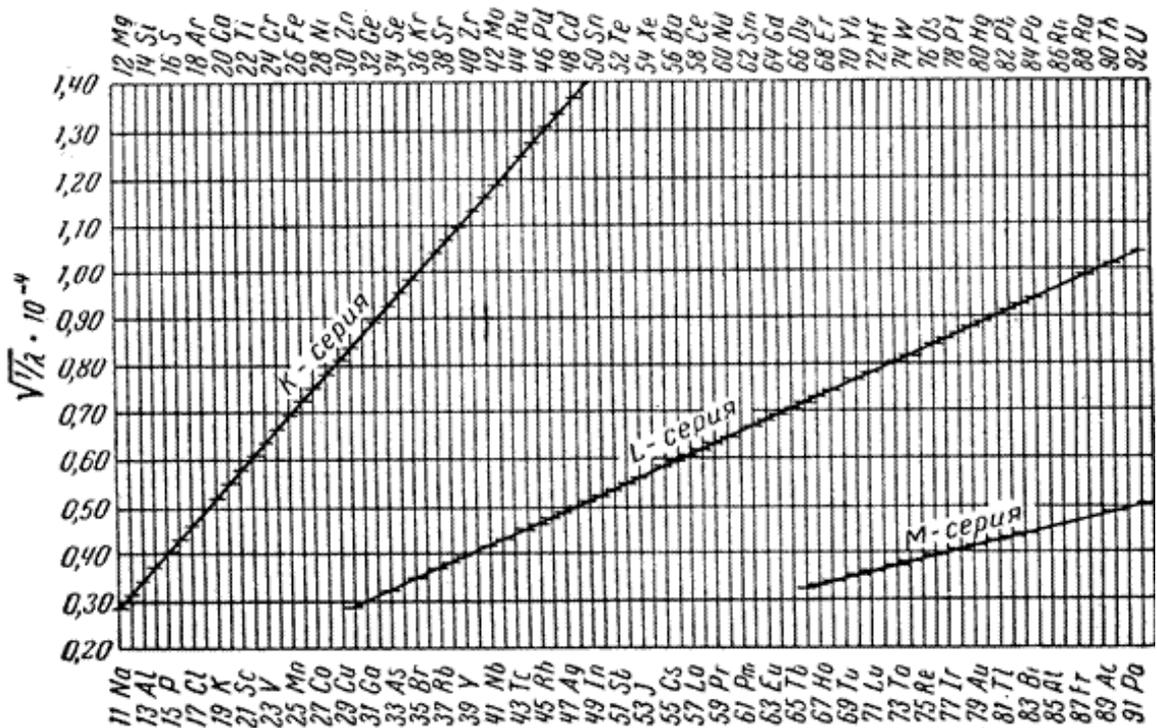


Рис.12. диаграмма Мозли.

Водород ($Z=1$), гелий ($Z=2$), литий ($Z=3$) и бериллий ($Z=4$) не излучают рентгеновские лучи по причине малой энергии атомов в возбужденном состоянии.

Устройство детектора.

Основой спектрометра служит полупроводниковый детектор, который удерживается в таком положении, чтобы на него падало как можно больше рентгеновских лучей, испускаемых образцом. Каждое поступающее рентгеновское излучение возбуждает несколько электронов в зоне проводимости

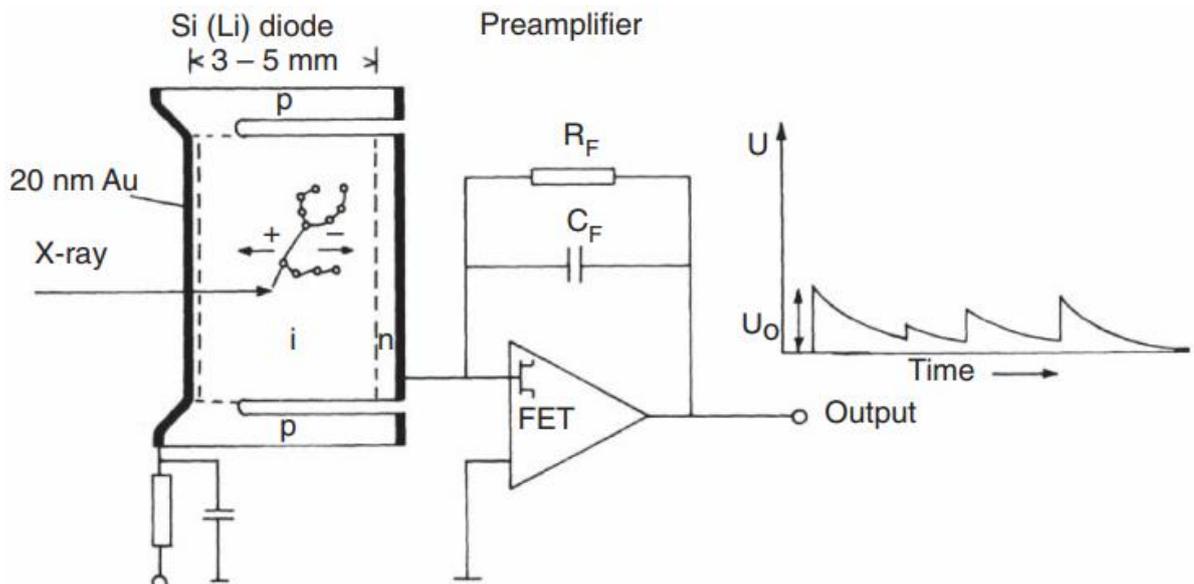


Рис.13. Схема рентгеновского диода, соединенного с полевым транзистором (FET) с резистивной обратной связью.

полупроводника, оставляя одинаковое количество положительно заряженных дырок во внешних электронных оболочках (рис.13). Энергия, необходимая для каждого из этих возбуждений, составляет 3–8 эВ; следовательно, число генерируемых пар электрон-дырка пропорционально энергии детектируемого рентгеновского фотона. Для разделения электронов и дырок между металлическими контактами (Au) приложено напряжение смещения. Величина регистрируемого импульса тока пропорциональна энергии фотона. Течение этого тока длится короткий промежуток времени (менее 1мкс) и обычно называется импульсом. Импульсы распределяются по каналам анализатора, каждый из которых представляет свою энергию рентгеновского излучения. Таким образом, анализатор эффективно собирает гистограмму энергий всех рентгеновских лучей, поступающих на детектор [11, 12].

В итоге, оператору выводится спектр. Положение пика на шкале энергий – информация о том, что за элемент присутствует в анализируемом объеме. Высота пика – информация об относительном количестве элемента.

Глава 2. Проблемы, возникающие при получении изображения и микроанализе.

- рельефная поверхность;
- зарядка электронами первичного пучка непроводящих поверхностей;
- трудность определения элементов с атомным номером менее 11, в частности азота и углерода;
- дрейф изображения при высоких энергиях пучка из-за зарядки;
- наложение пиков энергетических линий характеристического излучения разных элементов;
- появление паразитного углеродного сигнала со слоя напыления.

Глава 3. Физическое обоснование проблем и методы их устранения.

1. Для получения достоверных результатов количественного анализа образец должен иметь плоскую полированную поверхность, расположенную перпендикулярно электронному пучку. Трудность анализа рельефного образца возникает из-за экранирования сигнала областями с высотой большей, чем высота зоны интереса и большой погрешности для сигнала рельефного образца.

Решением этой проблемы являются ручное управление наклоном и поворотом столика относительно детектора.

2. Для получения четкого изображения образец должен обладать хорошей электрической проводимостью. К артефактам, связанным с недостаточной электропроводностью образца, относятся:

1) Накопление заряда на локальных участках образца. (рис.14)

- 2) Дрейф области сканирования из-за электростатического отталкивания между электронами первичного пучка и электронами, скопившимися на поверхности образца вследствие отсутствия канала оттока заряда. (рис.15)

Решение для (1) и (2): напыление образца проводящим материалом и/или использование проводящего углеродного клея.

- 3) Ретуширование тонкой структуры поверхности образца (рис.16). Первая из возможных причин – электроны первичного пучка не достигают поверхности образца из-за электронного облака на образце. Вторая – размер пучка превышает размеры рельефных элементов поверхности.

Решение: Быстрое сканирование с наложением кадров.

- 4) Измерение линейного размера из-за дрейфа образца, вызванного накоплением заряда (рис.17).

Решение: Быстрое сканирование с наложением кадров, уменьшение величины интенсивности пучка, работа в низком вакууме, напыление тонкого проводящего слоя углерода.

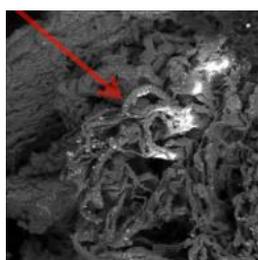


Рис.14.

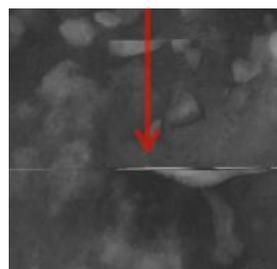
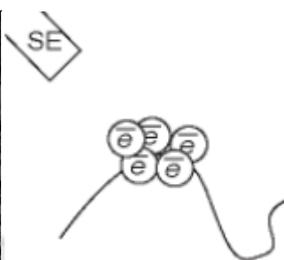


Рис.15.

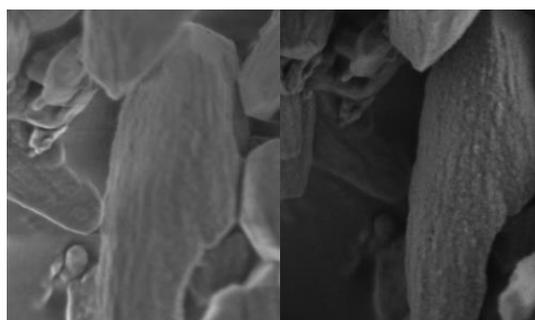
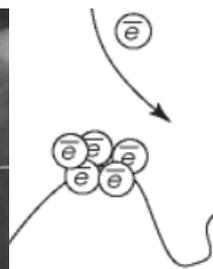


Рис.16. Слева ретуширование есть, справа – нет.

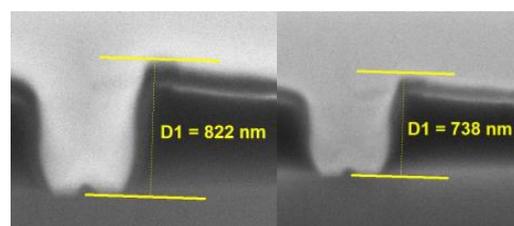


Рис.17. Слева заряд накапливается, справа – нет.

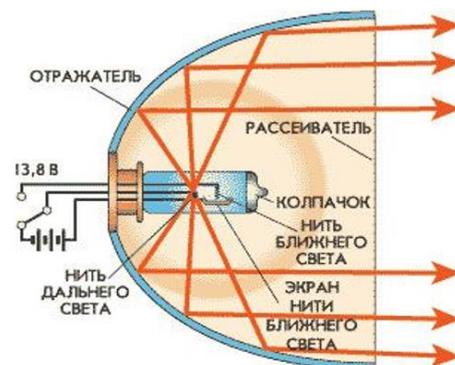
Общим вспомогательным решением является использование BSE-детектора. Напыление образцов приводит к новым трудностям: элемент материала напыления изменяет долю данного элемента в образце, причем значение такого изменения зависит от толщины покрытия. Еще более серьезная проблема возникает при напылении тяжелыми элементами (золото, серебро), экранирующими сигнал от легких элементов. К числу таких относится азот, определение которого очень важно при изучении метеоритов.

3. Значительные затруднения при микроанализе вызывает смещение изображения при высоких энергиях пучка. Пока единственным практикуемым методом является использование размытого засвеченного, но не сместившегося изображения.
4. При количественном анализе возникают следующие трудности:
- Наличие взаимного наложения пиков К линий легких элементов и L и M линий тяжелых снижает точность количественного анализа и усложняет работу оператора, который должен применять знания о типичном составе образца и учитывать характеристические линии элементов всего спектра данного образца.
 - При ускоряющем напряжении 20 кВ наблюдается сильное поглощение рентгеновского излучения на малых энергиях и возрастает неопределенность определения интенсивности низкоэнергетичных пиков. При наклоне поверхности образца на несколько градусов и использовании ускоряющего напряжения 20 кВ – интенсивность низкоэнергетичных пиков может изменяться более чем на 10% из-за коэффициентов в математической модели программного обеспечения. При рельефе или наклоне получаемый результат содержит качественную, а не количественную информацию об элементном составе.
 - Возможно появление паразитного углеродного сигнала, который при скорости счета превышающей несколько тысяч импульсов/с ошибочно принимается за K_{α} пик кислорода. Этот сигнал можно учитывать, как тонкое напыление углеродом.

Пункты 1 – 4 содержат методы, многократно проверенные практикой. В следующем пункте изложена идея метода, ожидающая практической проверки.

5. Проблему экранирования, обозначенную выше в пункте 1, из теоретических соображений можно решить, применив знания линейной оптики и принципа работы автомобильных фар (рис.18).

В зависимости от положения источника света на большой оси эллипса, отраженные лучи могут выходить параллельно (рис.19.а), фокусироваться (рис.19.б) или расходиться (рис.19.в). Исследуемые образцы метеоритов часто имеют крайне малые размеры (меньше 1см), поэтому можно закрепить такой образец на отражающей поверхности так, чтобы собранный сигнал от экранированной области попадал в детектор рентгеновских лучей (рис.20).



Работа фары в режиме дальнего света.

Рис.18.

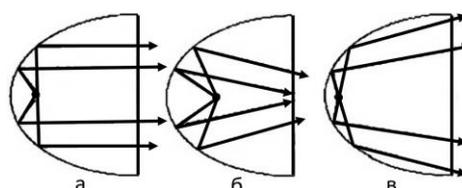


Рис.19. а – источник света в фокусе, б – источник света впереди фокуса, в – позади.

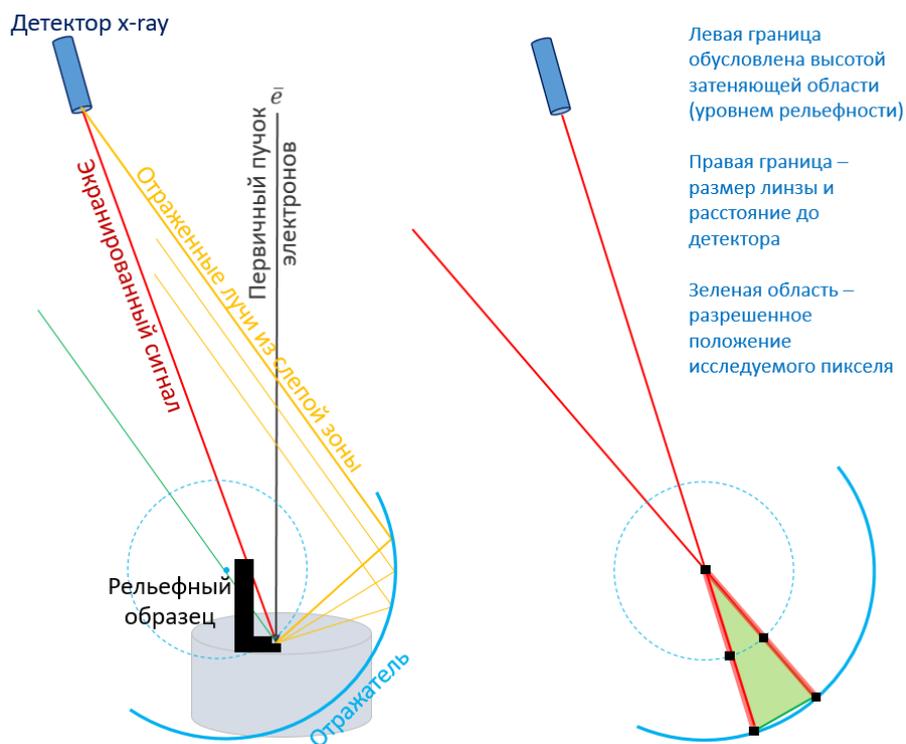


Рис.20.

Глава 4. Эксперименты и результаты.

Общие рекомендации при проведении анализа.

Ускоряющее напряжение выбирают в диапазоне от 10 до 25 кВ с учетом следующих критериев:

1. Для спектральных линий, характеризующихся энергией 8–10 кэВ ускоряющее напряжение должно быть не менее 20 кВ;
2. Для спектральных линий, характеризующихся низкой энергией 1–3 кэВ рекомендуется использовать низкие ускоряющие напряжения, например 10 кВ.

При напряжении 10 кВ невозможен анализ элементов с атомными номерами от $Z = 24$ (Cr) до $Z = 29$ (Cu) с использованием излучения К-серии, поскольку спектральные линии серии К возбуждаются в недостаточной степени;

50000 зарегистрированных импульсов по всему спектру считается достаточным. Типичные условия для детектора из Si (Li): скорость счета достигает 10000 импульсов при мертвом времени менее 35%; для кремниевых дрейфовых детекторов скорость счета может быть значительно выше.

Результаты.

С целью изучить влияние тяжелого напыления на возможность обнаружения легких элементов были проведены замеры на границе напыления. Образец –

человеческий волос. Его состав известен заранее (дается в процентах): 49,6 – углерод; 23,2 – кислород; 16,8 – азот; 6,4 – водород; 4,0 – сера.

Ниже для сравнения проведен ряд спектров (рис.21), полученных на границе напыления золотом (Au). Начальному 49-му спектру соответствует точка с толстым слоем напыления, конечному 63-му спектру соответствует значение близкое к отсутствию напыления.

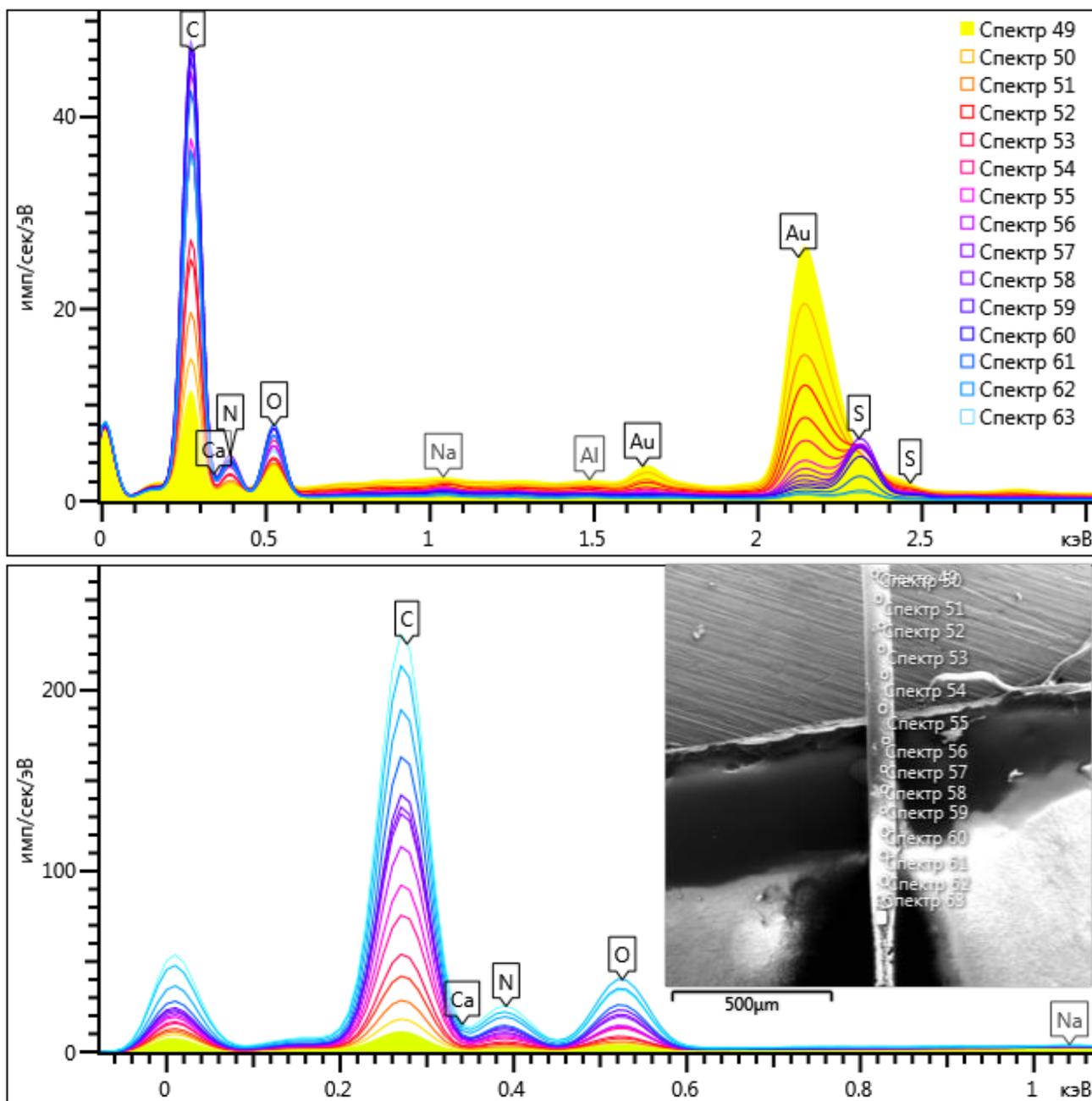


Рис.21. Наглядное представление зависимости сигнала легких элементов от напыления золотом.

Для получения более качественных результатов микроанализа образца, содержащего легкие элементы, необходимы калибровка по кремнию и напыление углеродом или бериллием (легкими элементами).

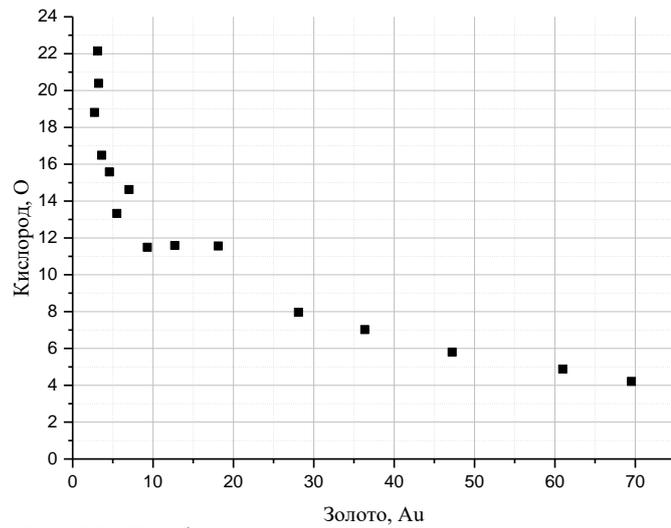


Рис.22. График зависимости доли сигнала кислорода от доли напыления золотом.

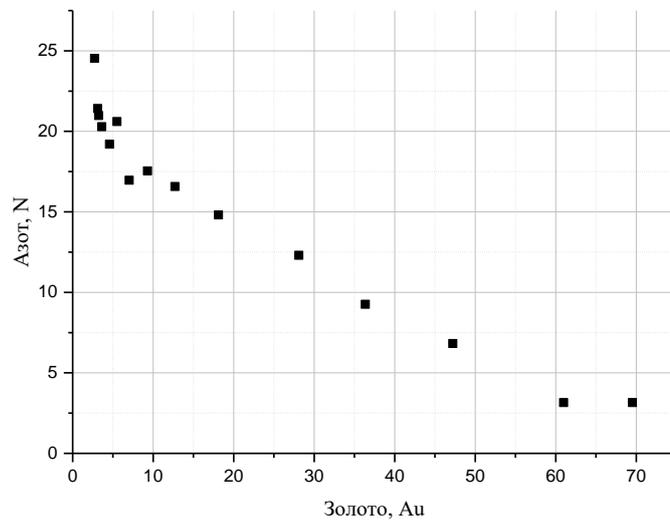


Рис.23. График зависимости доли сигнала азота от доли напыления золотом.

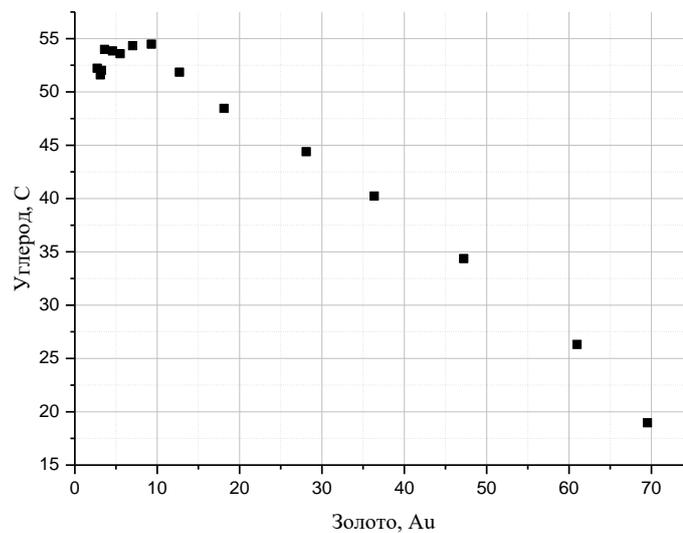


Рис.24. График зависимости доли сигнала углерода от доли напыления золотом.

На графиках выше (Рис.22, 23 и 24) представлена качественная зависимость сигнала трех легких элементов от уровня сигнала напыленного золота. Так, например, при долях золота меньше 10% (от общей доли сигнала) для кислорода ($z=8$) наблюдается гиперболическая зависимость ($\sim \frac{1}{n}$), для азота ($z=7$) наблюдается обратная линейная зависимость ($\sim n$), а для углерода ($z=6$) – квадратичная ($\sim n^2$).

Из общего опыта работы с разными образцами сделан вывод: чем легче элемент, тем хуже доходит сигнал даже при малом слое напыления золотом.

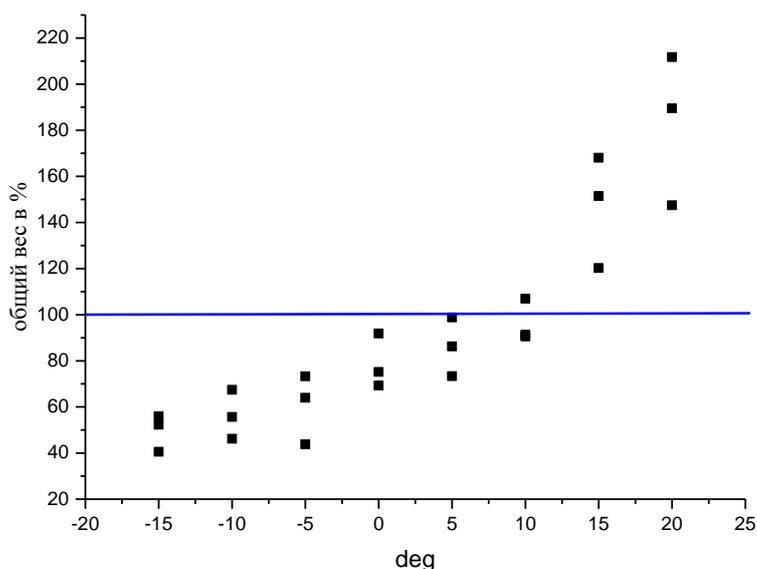
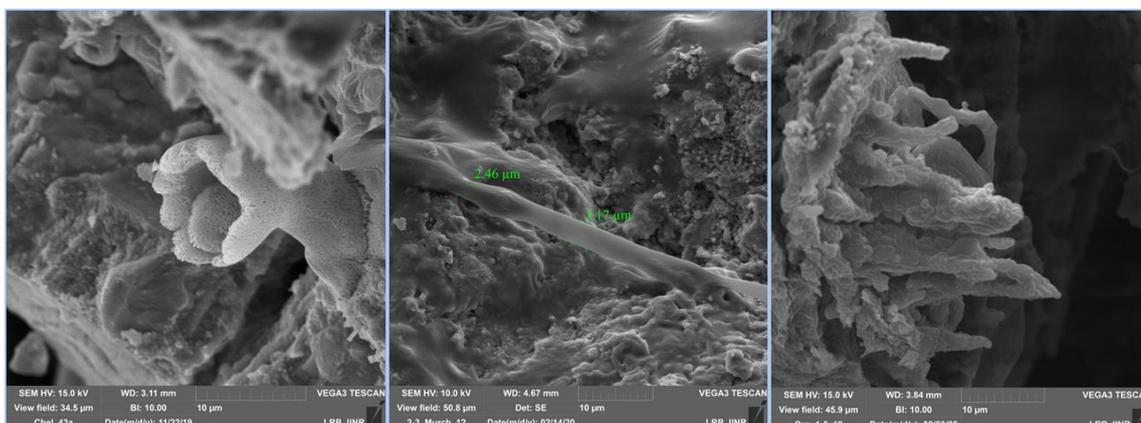


Рис.25. Наглядное представление зависимости общей доли сигнала от угла наклона образца.

С целью опытным путем определить зависимость детектируемого уровня сигнала от угла наклона образца был проведен эксперимент, данные которого представлены на рисунке 25. Из графика видно, что для данного рельефного участка оптимальным является наклон в интервале значений от 0 до 5 deg. При углах меньше 0 значительная часть фотонов детектором не регистрировалась, а при углах больше 5 происходила засветка.

В процессе овладения навыками работы оператора получено большое количество снимков различных образцов. Примеры представлены ниже.



ВЫВОДЫ

1. На теоретической основе изложено физическое обоснование проблем. На практической и теоретической основе найден ряд методов оптимизации бактериально-палеонтологического изучения метеоритов с помощью методов СЭМ и ЭДС.
2. Показаны на практике достоинства и недостатки метода напыления. Тонкий слой напыления – оптимальное решение.
3. На примере азота, углерода и кислорода показана возможность обнаружения легких элементов через энергодисперсионный анализ, даже при тонком слое напыления золотом. На качественном уровне выявлена зависимость сигнала легких элементов от толщины слоя напыления золотом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проверенные на практике и описанные методы по оптимизации послужат полезным материалом при изучении метеоритов, а идейно представленный метод станет следующим шагом на пути повышения качества результатов элементного анализа. Снимки, полученные в ходе приобретения навыков работы на электронном микроскопе, также имеют научную значимость для лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Reichelt R. Scanning Electron Microscopy // Springer, New York, NY. -2007. -P.139-143.
- [2] Reichelt R. Scanning Electron Microscopy // Springer, New York, NY. -2007. -P.143-144.
- [3] Peter J. Goodhew Electron Microscopy and Analysis / Peter J. Goodhew, John Humphreys, Richard Beanland // Taylor & Francis, London and New York. -3rd edition. -2001. -P.27-29.
- [4] Peter J. Goodhew Electron Microscopy and Analysis / Peter J. Goodhew, John Humphreys, Richard Beanland // Taylor & Francis, London and New York. -3rd edition. -2001. -P.4-7.
- [5] Гвоздовер Р.С. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ в 2-х книгах / перевод с английского Гвоздовер Р.С. и Комоловой Л.Ф. под редакцией канд. физ.-мат. наук Петрова В.И.// Москва «Мир» -1984. -С.98-108, С.144-148.
- [6] Гвоздовер Р.С. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ в 2-х книгах / перевод с английского Гвоздовер Р.С. и Комоловой Л.Ф. под редакцией канд. физ.-мат. наук Петрова В.И.// Москва «Мир» -1984. -С.21-97.
- [7] Reichelt R. Scanning Electron Microscopy // Springer, New York, NY. -2007. -P.163-195.
- [8] Reichelt R. Scanning Electron Microscopy // Springer, New York, NY. -2007. -P.152-155.
- [9] Reichelt R. Scanning Electron Microscopy // Springer, New York, NY. -2007. -P.149-151.
- [10] Peter J. Goodhew Electron Microscopy and Analysis / Peter J. Goodhew, John Humphreys, Richard Beanland // Taylor & Francis, London and New York. -3rd edition. -2001. -P.174-181.
- [11] Reichelt R. Scanning Electron Microscopy // Springer, New York, NY. -2007. -P.246-252.
- [12] ГОСТ Р ИСО 22309-2015 Национальный стандарт Российской Федерации, микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектроскопии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше // ГОСТ Р ИСО 22309-2015.
- [13] Aztec 3.0 Руководство пользователя // Oxford Instruments NanoAnalysis.
- [14] Старцева А. Основные физические принципы рентгеноспектрального микроанализа с помощью энергодисперсионного спектрометра // отдела исследований ООО «Тескан».