

Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова
Химический факультет
Кафедра общей химии

К.Б.Калмыков, Н.Е.Дмитриева

**СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
И РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Методическое пособие
для студентов химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
*(на примере сканирующего электронного
микроскопа LEO EVO 50 XVP)*

Москва 2017 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
I. ВВЕДЕНИЕ	2
II. ОСНОВЫ ТЕОРИИ МЕТОДА	3
§1. Формирование электронного зонда.	3
§2. Взаимодействие электронного зонда с образцом.	3
2.1. Вторичные электроны	4
2.2. Обратно рассеянные (отраженные) электроны.	5
2.3. Характеристическое рентгеновское излучение.	6
2.4. Эмиссия фонового тормозного рентгеновского излучения.	9
§3. Качественный рентгеноспектральный микроанализ.	9
3.1. Стандарты.	10
3.2. Зона генерации рентгеновского излучения (локальность).	11
3.3. Определение интенсивностей пика и фона.	12
3.4. Матричные поправки.	13
3.4.1. Поправка на поглощение.	14
3.4.2. Поправка на атомный номер.	15
3.4.3. Поправка на флуоресценцию.	15
3.4.4. Метод коррекции ХРР.	15
§4. Эффекты, влияющие на точность количественного анализа.	17
4.1. Состояние поверхности, пористость.	17
4.2. Микронеоднородность.	17
4.3. Наложение пиков.	17
4.4. Программные ошибки.	21
III. СКАНИРУЮЩИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП LEO EVO 50 XVP, ЭНЕРГО - ДИСПЕРСИОННЫЙ ДЕТЕКТОР INCA – energy 450.	22
§1. Получение изображения. Работа с программой.	23
1.1. Загрузка образцов.	23
1.2. Выбор параметров для создания изображения.	24
1.3. Оптимизация изображения.	28
1.4. Выбор детектора для получения изображения.	31
§2. Количественный анализ.	34
2.1. Выбор параметров.	35
2.1.1. Выбор ускоряющего напряжения.	35
2.1.2. Ток зонда.	35
2.1.3. Рабочее расстояние.	36
2.2. Анализатор.	36
2.2.1. Количественная оптимизация.	37
2.2.2. Набор спектра, количественный анализ.	38
2.2.3. Стандартизация прибора, оптимизация профиля.	39
2.3. Навигатор POINT&ID.	41
2.4. Картрирование.	42
2.5. Отчеты.	42
IV. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ.	42
V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	47
VI. Контрольные вопросы и задачи.	50
VII. Список литературы	50
ПРИЛОЖЕНИЕ	51

I. ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий электронная микроскопия нашла свое применение в различных областях науки и производства. Сегодня сканирующие электронные микроскопы (СЭМ) широко применяются в традиционных исследованиях материалов электронной и полупроводниковой индустрии, а также биологии, химии и других естественных науках. Современные СЭМ имеют ряд преимуществ перед традиционной световой микроскопией и другими аналитическими методами:

- Улучшенные возможности разрешения.
- Высокая глубина фокуса.
- Меньший объем работы, связанной с подготовкой образца.
- Простая интерпретация изображения благодаря эффекту трехмерного восприятия.
- Использование различных контрастирующих методов для создания изображения.

Все это делает СЭМ уникальным инструментом для анализа различных материалов.

Развитие инструментов с возможностью VP-режима (от **Variable Pressure**) сильно расширило возможности применения СЭМ. Если ранее к исследуемым методом СЭМ образцам предъявлялись достаточно жесткие требования по электропроводности, пористости, стабильности под действием электронного луча и др., то в настоящее время загрязненные, влажные, сильно газящие или непроводящие образцы можно с легкостью наблюдать под микроскопом без каких либо повреждений и специальной подготовки (предварительная дегазация, нанесение электропроводящих покрытий и т.п.). Конструкция современных СЭМ позволяет уменьшать энергию и ток электронного луча до таких величин, пока не будет получено равновесие между абсорбируемым и испускаемым зарядом на образце. Подобная процедура дает возможность наблюдать непроводящие и полупроводниковые объекты. Уменьшенная энергия электронного луча позволяет электронам проникать не так глубоко в материал. Это дает возможность получать поверхностно-специфичное изображение образца. Применение низких ускоряющих напряжений стало необходимым для полупроводниковых производств и в разработках новых материалов.

Во время сканирования поверхности электронным лучом вторичные продукты образуют так называемую зону возбуждения, которая используется для последующего анализа. Для получения изображения чаще всего используются сигналы, произведенные вторичными электронами и обратно отраженными электронами. Кроме этого, для идентификации состава материала часто используется анализ спектра рентгеновского излучения, возникающего в результате торможения электронов. Для анализа используются энерго-дисперсионные и волновые спектрометры. Если в результате взаимодействия электронного луча с поверхностью образца происходит испускание энергии в оптическом диапазоне, полученный сигнал может быть записан с помощью катодолюминесцентного детектора. Информация, полученная с помощью анализа спектра светового излучения, может также применяться для получения характеристик материала. Электрический ток, протекающий по образцу, тоже может быть использован для получения изображения. В случае исследования достаточно тонких образцов, электроны, прошедшие через образец, могут быть также использованы для получения изображения с помощью специального детектора.

Таким образом, большое количество информации может быть получено с помощью использования различных систем детектирования. В зависимости от задачи и анализируемого образца, следует определить подходящий источник сигнала и соответствующий ему детектор. В данном пособии будут рассмотрены вопросы получения изображения с помощью детекторов вторичных электронов, обратно отраженных электронов, а также исследования состава образца с использованием энергодисперсионного детектора на примере сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50XVP, оснащенного детектором INCA – energy 450.

II. ОСНОВЫ ТЕОРИИ МЕТОДА

§1. Формирование электронного зонда.

Рассмотрим принципиальную схему сканирующего электронного микроскопа на примере LEO EVO 50 XVP (Karl Zeiss, Германия), оснащенного энерго - дисперсионным анализатором INCA - energy 450 (Oxford Instruments, Англия). На рис. 1 представлена вакуумная камера (11) электронного микроскопа в разрезе.

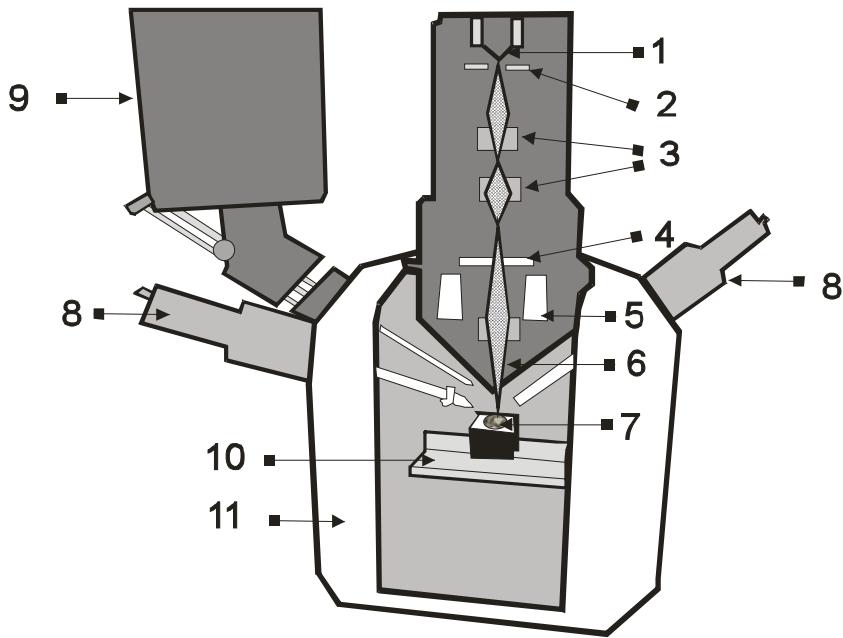


Рис. 1 Вакуумная камера электронного микроскопа EVO 50.

В верхней части колонны прибора (рис. 1) находится катод (1), который представляет собой нагревательный элемент из гексаборида лантана (чаще из вольфрама). При нагреве катода до высоких температур происходит эмиссия электронов. Ниже находится кольцеобразный анод (2). При подаче ускоряющего напряжения, а прибор позволяет задавать энергию электронам в диапазоне 200 В – 30 кВ, между катодом и анодом возникает поток электронов, который можно фокусировать магнитными линзами (3), перемещать отклоняющими линзами (4), обрезать по диаметру с помощью различных аппертурных диафрагм и т.п. В результате образуется пучок электронов (электронный зонд), диаметром около 10 нм, который попадает на образец (7), помещенный на моторизованный столик (10), имеющий 5 независимых осей перемещения: две горизонтальные, вертикальная, вращение и наклон. Электронный зонд взаимодействует с приповерхностным участком образца глубиной приблизительно в несколько микрон. Глубина взаимодействия зависит как от ускоряющего напряжения, так и от плотности материала. В результате такого взаимодействия происходит испускание вторичных электронов, обратно - рассеянных (отраженных) электронов и характеристического рентгеновского излучения. На рис. 1 показаны детекторы вторичных электронов (8) и детектор характеристического рентгеновского излучения (9).

§2. Взаимодействие электронного зонда с образцом

При бомбардировке электронами образца возникают различные виды эмиссии: отраженных первичных электронов, вторичных электронов, фотоэлектронов малых

энергий, Оже – электронов, рентгеновского излучения, длинноволнового электромагнитного излучения в видимой, УФ- и ИК- областях спектра (рис.2).



Рис 2. Типы сигналов, генерируемых электронным зондом:

Объем зоны взаимодействия пучка электронов с образцом непосредственно определяет пространственное разрешение и глубину, на которой можно выполнить анализ. Он зависит от плотности материала образца и ускоряющего напряжения (рис. 3).

В нашем случае, прибор позволяет получать изображения во вторичных и отраженных электронах, а также осуществлять набор спектров характеристического рентгеновского излучения материала образца.

2.1. Вторичные электроны

Вторичная электронная эмиссия – это испускание электронов поверхностью твёрдого тела. Изменение уровня сигнала от эмиссии вторичных электронов связано как с изменениями в топографии поверхности образца, так и с вариациями состава материала образца, что делает их регистрацию чрезвычайно мощным способом наблюдения поверхности. 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 в виде вторичных электронов. Это электроны внешней оболочки атомов, освобожденные в результате неупругого взаимодействия с электронами падающего пучка. Они характеризуются малой энергией до 50 эВ, с максимумом интенсивности около 10 эВ, и поэтому выходят из очень близких к поверхности участков образца. Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет 5 - 50 нм. В пределах этого слоя рассеивание электронов пренебрежимо мало, поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность определяется, прежде всего, диаметром первичного зонда. Вторичные электроны обеспечивают максимальную в сравнении с другими сигналами разрешающую способность. Поэтому они являются в СЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта.

Детектируемый сигнал вторичных электронов генерируется двумя процессами. Вторичные электроны 1 (secondary electrons SEI) генерируются при проникновении электронов пучка в образец. Детектируются те из них, которые вышли с небольшой глубины под поверхностью образца, вторичные электроны с более глубоких уровней не достигают поверхности. Вторичные электроны 2 (SEII) – это электроны, генерируемые

упруго отраженными электронами, прошедшими через поверхностный слой образца. Поэтому вторичные электроны 2 содержат информацию о характеристиках распределения отраженных электронов, как по площади, так и по глубине. В результате сигнал SEII обладает худшим пространственным разрешением по сравнению с сигналом компонента SEI. Эффективность эмиссии вторичных электронов зависит как от материала, так и от возможности покинуть образец, что определяется работой выхода самого материала. В результате даже на плоском образце, где топографический контраст минимален, различия в уровне сигнала могут быть связаны с участками разного химического состава.

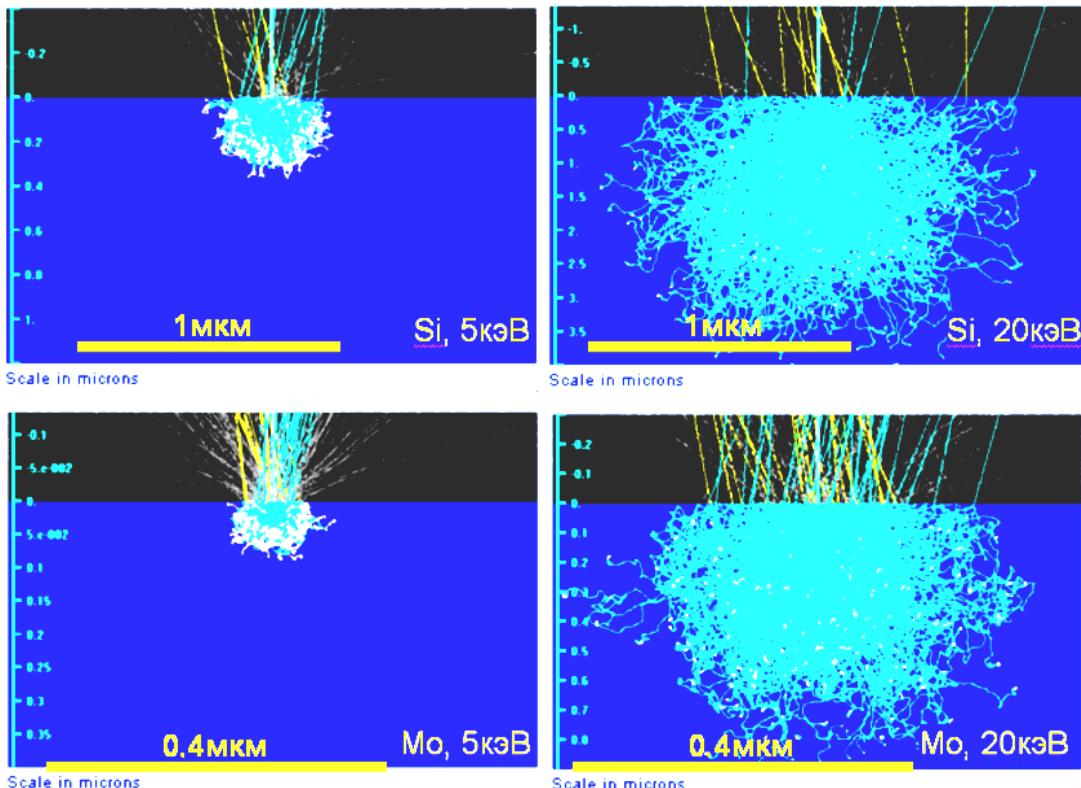


Рис.3. Зависимость размера сечений областей взаимодействия электронного зонда от плотности материала и ускоряющего напряжения. Расчет методом Монте-Карло при ускоряющих напряжениях 5 и 20 кВ на примере кремния (плотность 2.33 г/см³) и молибдена (плотность 10.2 г/см³).

2.2. *Обратно рассеянные (отраженные) электроны*

В отличие от вторичных электронов, они не образуются в образце, а представляют собой электроны первичного пучка, рассеянные на большие ($>90^\circ$) углы в результате однократного упругого отражения или в результате многократного отражения на малые углы. В конечном итоге первичные электроны, испытав ряд взаимодействий с атомами образца и теряя при этом энергию, изменяют траекторию своего движения и покидают поверхность образца. Их энергия равномерно распределяется в широком диапазоне от значения первичной энергии пучка и практически до нуля, в зависимости от количества и типа столкновений. Доля обратно рассеянных электронов, покидающих образец, определяется коэффициентом обратного рассеяния η , который, в свою очередь, является функцией атомных номеров элементов, входящих в состав образца.

Для элементов с большим атомным номером существует более высокая вероятность того, что электрон будет отражен на большой угол при однократном взаимодействии, при этом его энергия остается близкой к начальной энергии. Образцы, содержащие элементы с малыми атомными номерами, преимущественно генерируют отраженные электроны, претерпевшие многократные взаимодействия и имеющие большие энергетические

потери. Эффективность отражения возрастает с атомным номером, создавая основу для дифференциации между разными фазами. Сигнал отраженных электронов чувствителен также к локальной топографии, кристаллографии, а также к структуре магнитного поля материала.

В горизонтальном образце угловое распределение обратно рассеянных электронов симметрично. В наклонном образце оно асимметрично, а выход электронов выше, так как им требуется меньше упругих столкновений для изменения первоначальной траектории на траекторию выхода (рис. 4).

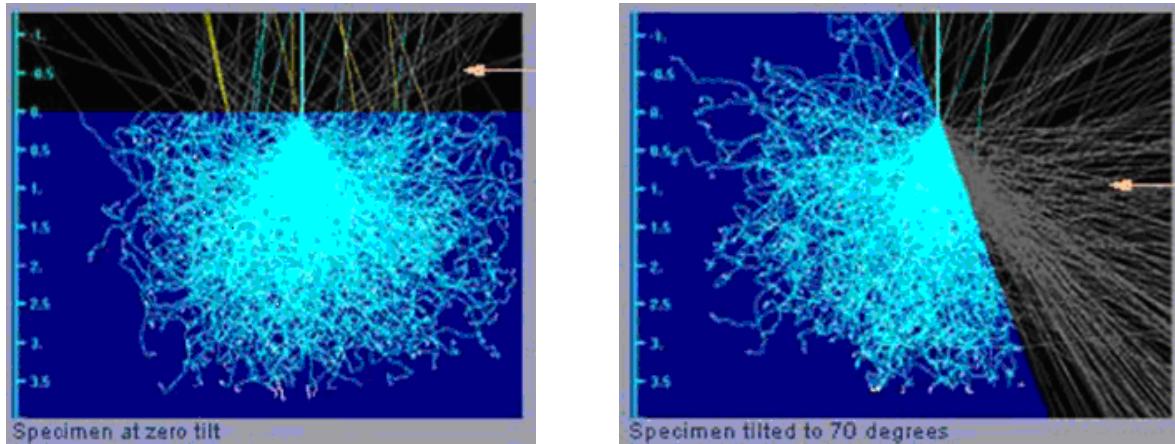


Рис 4. Генерирование обратно рассеянных электронов и область взаимодействия электронов пучка с образцом в горизонтальном и наклонном образце.

2.3. Характеристическое рентгеновское излучение.

Для рассмотрения основных закономерностей в рентгеновских эмиссионных спектрах воспользуемся упрощенными представлениями об атоме как о слоистой системе сферических оболочек (модель Бора). Отрицательно заряженные электроны связаны с положительно заряженным ядром посредством электростатического взаимодействия. Электроны в атоме находятся на определенных стационарных дискретных орбитах – уровнях, концентрически расположенных вокруг ядра (рис. 5).

Расположение этих энергетических уровней задается набором квантовых чисел, характеризующих определенный уровень энергии, угловой момент и спин электрона. Главное квантовое число (n) – это целочисленная величина, характеризующая оболочку атома. В рентгеновском микроанализе $n = 1$ – это К-оболочка (уровень), $n = 2$ – L-оболочка, $n = 3$ – M-оболочка.

l – это число, соответствующее орбитальному угловому моменту, оно может принимать значения от 0 до $n - 1$. Электрон также имеет спин, s , который может принимать значения $\pm 1/2$. Может произойти магнитное сцепление между спином и орбитальным угловым моментом. Суммарный угловой момент $j = s + l$ (табл. 1). В присутствии внешнего магнитного поля орбитальный угловой момент может принять различные направления, обозначаемые m_j .

Атом может бесконечно долго оставаться в равновесном состоянии с минимальной энергией, а флуоресценция или вторичное излучение происходят вследствие перехода атома под влиянием тех или иных воздействий в возбужденное состояние с большей энергией.

В электронно-зондовом микроанализе такое состояние возникает в результате неупругого взаимодействия ускоренных электронов пучка с атомами мишени, при этом возврат атома в исходное (невозбужденное) состояние может происходить за счет испускания характеристического рентгеновского излучения.

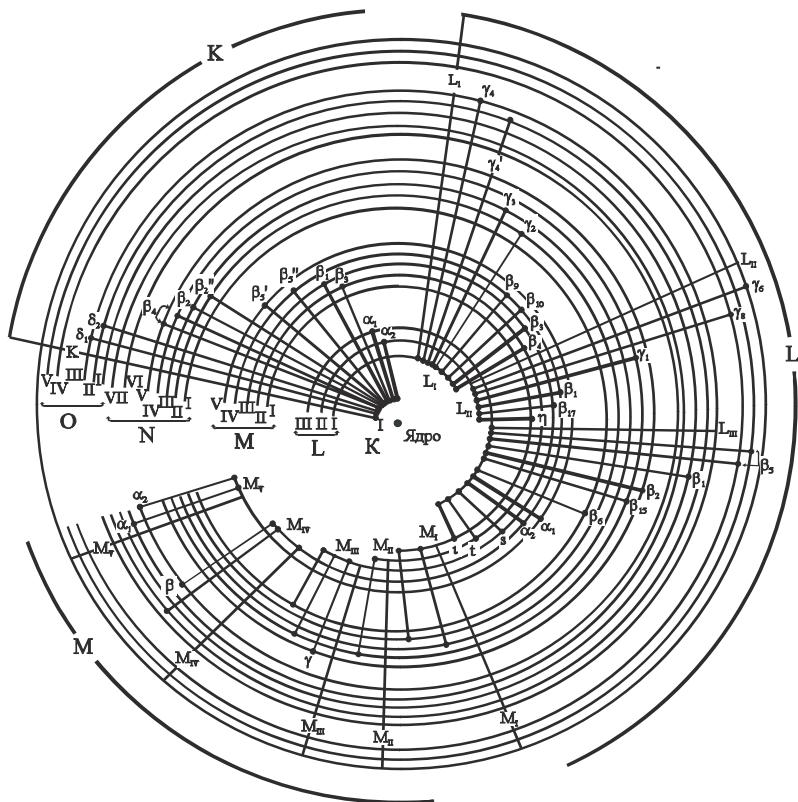


Рис.5. Модель атома, показывающая электронные переходы, которые приводят к K-, L- и M- сериям рентгеновских спектров.

Таблица 1.

Принятые обозначения при описании энергетических уровней атомов.

Оболочка	n	l	j	Обозначение в спектроскопии	Допустимое число электронов в оболочке
K	1	0	1/2	1s	2
L	2	0	1/2	2s	2
L	2	1	1/2	2p	2
L	2	1	3/2	2p	4
M	3	0	1/2	3s	2
M	3	1	1/2	3p	2
M	3	1	3/2	3p	4
M	3	2	3/2	3d	4
M	3	2	5/2	3d	6
N	4	0	1/2	4s	2
N	4	1	1/2	4p	2
N	4	1	3/2	4p	4
N	4	2	3/2	4d	4
N	4	2	5/2	4d	6
N	4	3	5/2	4f	6
N	4	3	7/2	4f	8
O	5	0	1/2	5s	2
O	5	1	1/2	5p	2
O	5	1	3/2	5p	4
O	5	2	3/2	5d	4
O	5	2	5/2	5d	6

Характеристическое рентгеновское излучение, по Бору-Косселью, обусловлено переходами электронов между внутренними и внешними оболочками атома.

Когда электрон высокой энергии взаимодействует с атомом, он может выбить один из электронов внутренней оболочки. В результате атом перейдет в ионизированное, или возбужденное состояние, с вакансией ("дыркой") в оболочке. Минимальная энергия, необходимая для выбивания электрона с определенного уровня, известна под названием "критическая энергия ионизации E_c " или "энергия края поглощения рентгеновского излучения". Таким образом, для того чтобы произошел такой переход в возбужденное состояние, энергия падающего электрона должна быть больше либо равна критической энергии. Критическая энергия имеет величину, строго определенную для любого конкретного уровня электронной оболочки атома – K, L, M, N . Соответственно, и края поглощения называются K, L или M . Переход в нормальное состояние происходит, когда один из электронов внешней оболочки заполняет данную вакансию. Величина изменения энергии определяется уникальной для каждого химического элемента электронной структурой атома.

Высвобождение энергии при переходе атома в нормальное состояние происходит двумя способами, а именно: путем испускания Оже-электрона (a) либо - излучения фотона флуоресценции (w). Выход флуоресценции определяет вероятность того, что вместо Оже - электрона мы получим излучение рентгеновского фотона: $w = 1-a$. Вероятность выхода Оже - электрона (a) выше вероятности излучения фотона (w) для легких элементов и снижается у более тяжелых элементов – для любой оболочки. Например, для K -оболочки кремния $w = 0.047$, для K -оболочки кобальта $w = 0.381$, а для K -оболочки молибдена $w = 0.764$.

Ближайшей к ядру является K -оболочка, последующие оболочки расположены дальше от ядра. Для возникновения переходов между внутренними и внешними оболочками атома необходимо в одной из внутренних оболочек создать электронную вакансию – "дырку". Соответствующая дырка может быть заполнена одним из внешних электронов атома. При таком переходе испускается квант энергии в рентгеновском диапазоне. "Дырка" во внутренней оболочке может быть создана за счет соударений электронов, находящихся на этой оболочке, с электронами падающего пучка. В результате происходит выбивание электронов с какого- либо внутреннего слоя, например K или L , а на освободившееся место переходит электрон с одной из внешних оболочек атома. Переход электронов из L -слоя в K -слой (LK -переход) соответствует излучению самой "мягкой" (т.е. с самой низкой энергией), наиболее длинноволновой линии K_{α} . Переход MK соответствует излучению более "жесткой" линии K_{β} , далее следует линия K_{γ} (NK -переход) и т.д. Все линии появляются благодаря тому, что в первоначальном состоянии атом имел вакансию в K -оболочке. Принято все линии ($K_{\alpha}, K_{\beta}, K_{\gamma}$ и т.д.) объединять в так называемую K -серию.

Аналогично если первоначальная дырка образована в L -слое, то переходы электронов с внешних слоев также дадут линии L_{α} (ML - переход), L_{β} (NL -переход) и т. д., которые образуют L -серию.

Если спектр какого-либо элемента содержит линии K, L и M –серий, то линии K серии обладают наибольшей энергией, т.е. располагаются ближе к правому краю спектра по шкале, выраженной в единицах энергии.

По закону Мозли, для рентгеновских линий внутри одной серии существует прямая зависимость энергии излучения от атомного номера химического элемента:

$$E = q (Z - q)^2,$$

где E – энергия, Z – атомный номер эмитирующего атома (q – константа).

Если можно определить энергию или длины волн эмитированного спектра, то можно сделать выводы об элементах, содержащихся в образце. Это основа

рентгеноспектрального анализа. Если по характеристическому спектру определить линии участвующих элементов и измерить их интенсивность, то на этой основе можно выполнить количественный анализ элементов.

Аналогичные процессы внутренней ионизации атомов происходят не только при бомбардировке вещества электронами, но и при облучении рентгеновскими квантами, в том числе квантами, образованными при первичной бомбардировке падающими электронами – вторичная флуоресценция.

Интенсивность какого-либо пика в спектре определяется рядом факторов, но в первую очередь вероятностью генерации рентгеновского фотона в результате данного перехода электрона с одной оболочки на другую. Относительная вероятность генерации рентгеновского излучения при различных энергиях ионизации для данного элемента зависит от величины энергии падающего электрона и сечения ионизации для соответствующей оболочки. Само по себе сечение ионизации можно выразить в терминах перенапряжения U - отношения энергии падающего пучка электронов к критической энергии ионизации для конкретной оболочки. Это означает, что интенсивность каждой линии будет зависеть от соотношения между энергией падающего пучка и критической энергией ионизации для этой линии.

2.4. Эмиссия фонового тормозного рентгеновского излучения.

Эмиссия фотонов рентгеновского излучения фона - тормозного излучения – проявляется, когда электрон падающего пучка испытывает торможение в электрическом поле атома. Электроны, взаимодействуя с отдельными атомами мишени, теряют разное количество энергии. Энергия таких фотонов имеет непрерывное распределение от нуля до величины ускоряющего напряжения электронного зонда, т.е. испускаемый при этом спектр имеет непрерывный характер.

Максимальная энергия фотонов тормозного излучения соответствует энергии электронов пучка, полностью потерявших энергию в результате взаимодействия с полем атома. Значение этой энергии называется «пределом Дуана-Ханта». Если образец не имеет поверхностного заряда, предел Дуана-Ханта равен энергии падающего пучка.

§3. Количественный рентгеноспектральный микроанализ.

Количественный рентгеноспектральный микроанализ - это относительный метод, основанный на сравнении измеренной интенсивности рентгеновских линий, генерируемых в образце, с интенсивностями соответствующих линий в надлежащем стандартном образце известного состава, при известных токах зонда и идентичных прочих аналитических условиях (одинаковое ускоряющее напряжение, одинаковая геометрия установки образца и стандарта, одинаковое состояние поверхности и др.). Содержание элемента рассчитывается из отношения интенсивностей на образце и стандарте с известной концентрацией определяемого элемента в последнем. Для учета различий в составах образца и стандарта вводится поправка на матричные эффекты.

Если какие - либо из этих условий не совпадают, то в случае с энергодисперсионным спектрометром обычно возможно применение дополнительных автоматических поправок. Для волнодисперсионного спектрометра допустимо только различие в точно измеренных токах зонда, а остальные параметры должны быть одинаковы.

Благодаря лучшему спектральному разрешению волнодисперсионные спектрометры способны обеспечить наиболее точный количественный микроанализ, но вместе с тем они требуют от оператора большего внимания и опыта в выборе оптимальных условий анализа, в проведении подготовки образцов (полировка, напыление), выборе подходящих стандартов и т.п. Кроме того, предъявляются повышенные требования к стабильности

используемого электронного микроскопа и возможности точной настройки его параметров (ускоряющего напряжения, тока зонда и др.).

3.1. Стандарты

Стандарты для микроанализа – это материалы, используемые для определения соотношений между интенсивностью спектрального пика и концентрацией элемента в образце. Это могут быть чистые элементы или соединения. Система энергодисперсионного микроанализа Inca Energy поставляется со встроенной базой, в которой записаны готовые данные о стандартах для всех элементов (концентрации и интенсивности, отнесенные к интенсивности кобальта при тех же условиях).

Это позволяет выполнять количественный микроанализ в широком диапазоне условий, не используя собственный набор стандартов, а лишь периодически проводя количественную оптимизацию по одному выбранному чистому элементу. Точность анализа можно улучшить, включив в базу данных собственные измеренные стандартные образцы. Для системы волнодисперсионного микроанализа Inca Wave данный подход неприменим.

Для количественного анализа оператор должен иметь набор стандартов на соответствующие элементы и регулярно проводить их повторные измерения. Высококачественные стандартные образцы – основа для выполнения точного количественного анализа. Это материалы, для которых точно известна концентрация **всех составляющих элементов**. Они должны быть гомогенными на микроуровне, должны быть стабильны под электронным зондом, а также должны иметь плоскую полированную поверхность.

Аналогичную поверхность должны иметь и образцы. Поверхность непроводящих образцов и стандартов обычно напыляют тонким токопроводящим слоем углерода или, реже, металла и заземляют. Для точного количественного анализа материал напыления должен быть одинаковым как для стандарта, так и для образца, а толщина слоя напыления равномерной и также одинаковой. Требование одинаковой толщины особенно важно при анализе легких элементов (табл. 2), для этого образец и стандарт можно напылять одновременно.

Таблица 2.

Влияние толщины слоя напыленного углерода на выход излучения K α (в %) для ряда легких элементов.

Элемент/линия	10 нм	20 нм	40 нм
Ti,K α	99.9940	99.9890	99.9780
Si,K α	99.9030	99.8070	99.6150
Al,K α	99.8490	99.6990	99.4000
Mg,K α	99.7560	99.5120	99.0270
Na,K α	99.5860	99.1750	98.3560
F,K α	98.2950	96.6200	93.3550
O,K α	96.7120	93.5330	87.4840
N,K α	93.3490	87.1400	75.9350

Влияние существенно начинает от фтора и усиливается для более легких элементов, но в случае напыления металлами (например, золотом) эффект выражен значительно сильнее и затрагивает более тяжелые элементы. В связи с этим наиболее универсальным материалом для напыления является углерод.

Рекомендуется по возможности иметь набор из нескольких стандартных образцов для каждого анализируемого элемента, с тем, чтобы можно было выбрать стандарт наиболее близкий по составу к анализируемому образцу. Это поможет снизить величину

поправок на различие в матричных эффектах между образцом и стандартом, снизить влияние различий в химических сдвигах линий и в форме пиков и в конечном счете повысить точность микроанализа.

Необходимо тщательно следить за состоянием используемых стандартов – со временем на их поверхности может нарастать оксидная пленка, поверхность может загрязняться или деградировать. Чтобы исключить влияние этих изменений на результаты количественного анализа, необходимо периодически проводить переполировку, перенапыление проводящим слоем или замену.

3.2. Зона генерации рентгеновского излучения (локальность).

При попадании в образец высокоэнергетические электроны пучка испытывают рассеяние в результате серии взаимодействий с атомами и проходят по некоторой зигзагообразной траектории внутри него. При этом одна часть их будет поглощена объемом образца с практически полной потерей энергии, а другая может выйти из него в виде обратно рассеянных электронов, с частичной потерей или без потерь.

Большая часть возможных траекторий заключена внутри так называемого «объема взаимодействия», форма и размеры которого определяются как атомным номером материала, так и энергией падающих электронов. Характеристическое рентгеновское излучение может возбуждаться в любой точке вдоль этих траекторий, но только при условии, что энергия электрона (или первичного рентгеновского фотона) будет больше энергии края поглощения данной характеристической эмиссионной линии.

Объем материала, в котором образуется рентгеновское излучение, называется объемом зоны генерации. Объем зоны генерации линий более высоких энергий, например линии K-серии (рис. 6), будет меньше и ближе к поверхности, чем таковой для линий меньшей энергии, например L-серии того же элемента. В то же время излучение меньшей энергии легче поглощается материалом образца, в связи с чем эффективный объем генерации излучения, достигшего детектора, может быть и меньше для линий меньшей энергии.

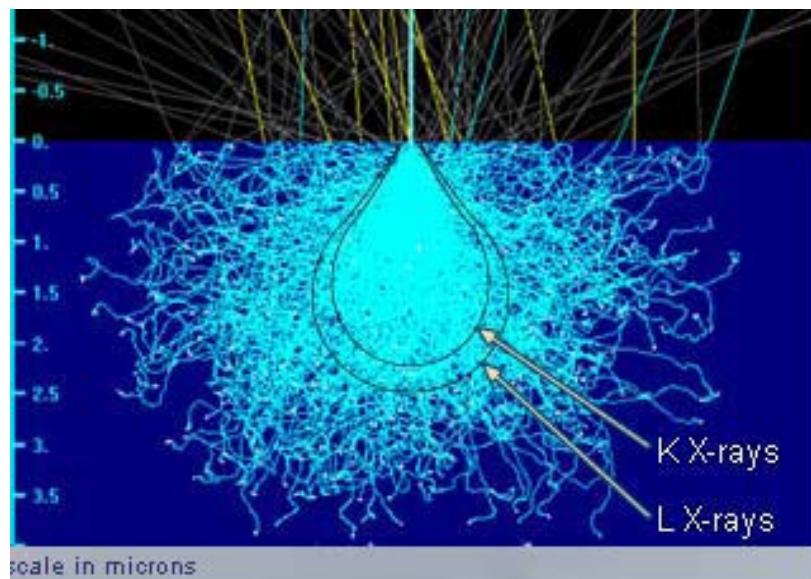


Рис. 6. Сечения зон генерации рентгеновского излучения К и L – серий внутри объема взаимодействия пучка электронов с образцом.

Для описания распределения рентгеновского излучения по глубине Кастен предложил использовать функцию $\phi(\rho z)$ (фи-ро-зет, PhiRhoZ), где ρz это «массовая глубина» с размерностью $\text{г}/\text{см}^2$. Кривая $\phi(\rho z)$ определяется как отношение интенсивности

излучения, генерируемого в тонком слое вещества на глубине z , к интенсивности в изолированном в вакууме слое такой же толщины.

Типичная форма кривой $\phi(\rho z)$ представлена на рис. 7. Вблизи поверхности генерируется больше рентгеновского излучения, чем в изолированной тонкой пленке, т.к. отраженные электроны также способны возбуждать излучение при своем движении вверх, поэтому значение функции там больше единицы. После достижения максимума на некоторой глубине, интенсивность полого понижается до нуля из-за рассеяния и потерь энергии электронами пучка.

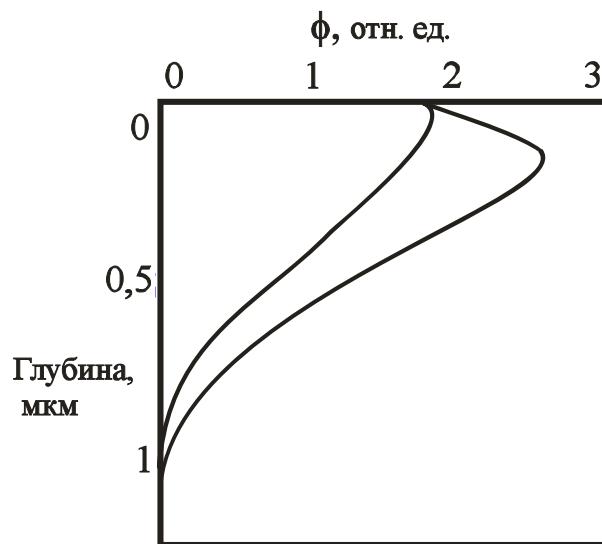


Рис. 7. Функция $\phi(\rho z)$ (фи-ро-зет), представляющая распределение возбужденного рентгеновского излучения по глубине.

Информацию о форме кривой $\phi(\rho z)$ и ее зависимости от различных параметров можно получить экспериментальным путем, либо путем моделирования методом Монте-Карло или с использованием теоретических расчетов. Факторы, определяющие точную форму кривой, связаны с поведением рассеивания и взаимодействий электронов в образце.

3.3. *Определение интенсивностей пика и фона*

Как было показано выше, количественный рентгеноспектральный микроанализ – это относительный метод, основанный на сравнении измеренной интенсивности рентгеновских линий, генерируемых в образце, с соответствующими интенсивностями в стандарте известного состава. Таким образом, для проведения количественных измерений необходимо точно измерить интенсивность аналитической линии элемента. Суммарная интенсивность аналитической линии складывается из двух составляющих – интенсивности непрерывного тормозного излучения (фона) и интенсивности собственно характеристического излучения, поэтому при измерении последнего вклад фона необходимо вычесть.

При измерении интенсивности характеристического рентгеновского излучения используют два типа спектрометров: энерго-дисперсионный (ЭД) и волнодисперсионный (ВД).

ЭД спектрометр получает и анализирует одновременно весь возбуждаемый в образце спектр в широком диапазоне энергий. ВД спектрометр при количественном

анализе позволяет последовательно измерять интенсивности в предварительно заданных позициях спектрометра, т.е. при заданных длинах волн, а при качественном анализе - последовательно сканировать спектр в заданном диапазоне длин волн.

Согласно "аппроксимации Кастена" интенсивность характеристической рентгеновской линии пропорциональна концентрации. Нескорректированная или "какущаяся" концентрация каждого определенного элемента $C^{\text{как}}$ определяется по следующей формуле:

$$C_{\text{обр}}^{\text{как}} = C_{\text{стд}} \left(I_{\text{обр}}^x / I_{\text{стд}}^x \right)$$

где $C_{\text{стд}}$ – весовой процент концентрации элемента в стандарте,
 $I_{\text{обр}}^x$ и $I_{\text{стд}}^x$ – интенсивности на образце и стандарте, соответственно.

Отношение $I_{\text{обр}}^x / I_{\text{стд}}^x$ носит название k -отношение (k -ratio). Здесь предполагается, что измерения на стандарте и образце были выполнены при идентичных условиях – одинаковом токе зонда, геометрии, ускоряющем напряжении и др. Аналогичным образом это предполагает идентичные углы отбора, телесные углы детектора и т.д. Если какие либо из этих условий не совпадают, то в случае с энергодисперсионным спектрометром обычно возможно применение дополнительных поправочных коррекций k . Для волнодисперсионного спектрометра k может отражать только различие в точно измеренных токах зонда, а остальные параметры должны быть одинаковы.

$C^{\text{как}}$ это лишь приблизительная оценка концентрации элемента, и она должна быть скорректирована на матричные эффекты. Тогда I^x , рентгеновская интенсивность, может быть выражена как:

$$I^x = k \cdot C^x \cdot F^x, \text{ где } F^x \text{ представляет собой матричную поправку.}$$

Таким образом, для образца мы получим:

$$I_{\text{обр}}^x = k \cdot C_{\text{обр}}^x \cdot F_{\text{обр}}^x$$

И аналогично для стандарта:

$$I_{\text{стд}}^x = k \cdot C_{\text{стд}}^x \cdot F_{\text{стд}}^x$$

Путем деления этих двух уравнений можно вывести выражение для концентрации элемента в образце:

$$C_{\text{обр}}^x = (C_{\text{стд}}^x \cdot I_{\text{обр}}^x / I_{\text{стд}}^x) \cdot F_{\text{стд}}^x / F_{\text{обр}}^x$$

Поскольку выражение в скобках - это наше первое приближение для состава, $C^{\text{как}}$, мы получим:

$$C_{\text{обр}}^x = C_{\text{обр}}^{\text{как}} \cdot F_{\text{стд}}^x / F_{\text{обр}}^x$$

3.4. Матричные поправки.

Измеренная интенсивность рентгеновского излучения, генерируемого в образце, зависит не только от энергии и числа электронов, попадающих на образец, но также от некоторых свойств самого образца, называемых матричными эффектами. Ими определяется эффективность генерации рентгеновского излучения и поглощения его материалом образца, доля электронов падающего пучка, остающихся внутри образца и не испытавших отражения, а также вклад в генерируемый сигнал от вторичной флуоресценции, возбуждаемой первичным рентгеновским излучением.

Матричные поправки применяются для того, чтобы преобразовать измеренную интенсивность от образца по отношению к стандарту в фактическую концентрацию элемента. Для их правильного применения необходимо иметь информацию обо всех элементах в образце и стандарте, для расчета взаимных влияний.

3.4.1. Поправка на поглощение

Перед тем как попасть в спектрометр, рентгеновское излучение проходит некоторый отрезок пути внутри образца. Часть излучения поглощается материалом образца, соответственно, не все генерированные рентгеновские лучи, описываемые кривой $\varphi(pz)$, будут зарегистрированы. Поэтому, если обозначить измеренную интенсивность как I , а сгенерированную на определенной глубине z как I_0 , то соотношение между ними будет описываться следующим выражением:

$$I = I_0 \exp(-\mu rt)$$

где μ - массовый коэффициент поглощения,

ρ - плотность,

t - путь, пройденный рентгеновским квантом до выхода с поверхности образца.

Значение массового коэффициента поглощения является функцией энергии рентгеновского кванта и состава материала, через который квант проходит. Поэтому степень поглощения будет различна для разных рентгеновских линий. Рентгеновское поглощение вносит наиболее значительный вклад в величину матричной поправки и его совершенно необходимо учитывать при количественном анализе.

Коррекция на поглощение может быть вычислена с использованием информации о распределении генерации рентгеновских квантов по глубине с помощью кривой $\varphi(pz)$ с учетом пройденного квантом в образце пути до детектора для каждого приращения по глубине. Пройденный путь для глубины z выражается как $z^* \operatorname{cosec}(\psi)$, где ψ - угол выхода (рис. 8).

Общее выражение для коррекции на поглощение обозначается как $f(\chi)$ и описывается как

$$f(\chi) = \int \varphi(pz) \exp(-\chi pz) d(pz) / \int \varphi(pz) d(pz),$$

где $\chi = \mu \operatorname{cosec}(\psi)$.

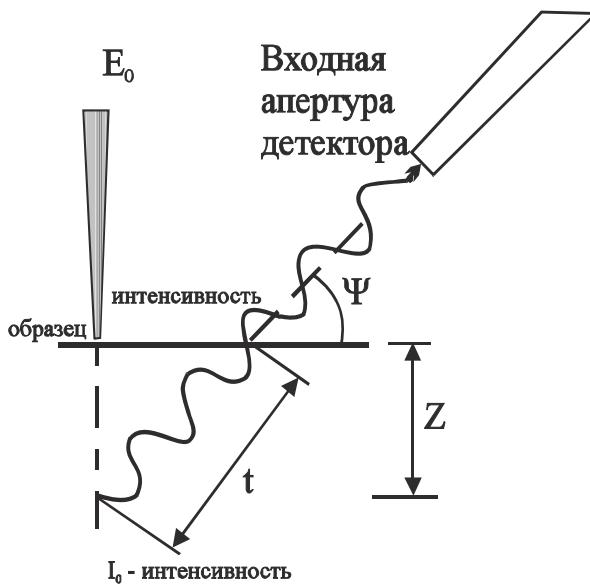


Рис. 8. Схема движения электрона в образце.

В знаменателе выражения находится площадь под кривой $\varphi(pz)$, которая эквивалентна общему числу сгенерированных рентгеновских квантов и используется для нормировки выражения.

Приведенная выше формула подразумевает, что вещество на пути рентгеновского кванта такого же состава, что и вещество, в котором происходила генерация рентгеновских квантов. Длина пути, который проходят рентгеновские кванты из области

взаимодействия с электронами, зависит от угла, под которым расположен детектор, от наклона поверхности образца по отношению к детектору и от топографии поверхности.

3.4.2. Поправка на атомный номер

Атомный номер материала и энергия падающего пучка электронов значительно влияют как на число электронов, испытавших обратное рассеяние и покинувших образец, так и на эффективность, с которой электроны теряют энергию внутри образца. Оба фактора влияют в свою очередь на число рентгеновских фотонов, генерируемых внутри объема взаимодействия на данной глубине и таким образом определяют форму и площадь кривой $\phi(rz)$, описывающей соответствующую суммарную интенсивность излучения.

Величина поправки на атомный номер достигает максимальных значений при расчете концентрации легких элементов в тяжелой матрице.

3.4.3. Поправка на флуоресценцию

Флуоресценция – вторичное возбуждение - возникает в результате ионизации атомных оболочек рентгеновскими фотонами, а не электронами. В результате наблюдается эмиссия характеристических рентгеновских лучей. Их вклад в рентгеновский спектр является дополнительным к рентгеновскому излучению, возникшему под воздействием непосредственно электронов. Поскольку вклад флуоресценции на образце и стандарте обычно различный, необходимо вносить поправку на флуоресценцию. Флуоресценция проявляется только если энергия рентгеновского фотона превышает энергию критического возбуждения. Вклад во флуоресценцию вносит как излучение тормозного фона, так и характеристическое излучение, но доминирует вклад последнего. Обычно поправка на флуоресценцию наименее значительная по сравнению с поправками на атомный номер и поглощение. Тем не менее, в дополнение к влиянию на суммарную интенсивность эмиссии рентгеновских пиков, флуоресценция способствует также появлению случайных пиков из прилежащих участков образца, поскольку «пробег» рентгеновских фотонов в образце намного превышает размер области взаимодействия электронов с образцом. Это может создавать проблемы, когда анализ выполняется в непосредственной близости к границе между фазами. В этом случае рассеянные рентгеновские лучи, распространяясь в латеральном направлении, вызывают флуоресценцию материала по другую сторону границы фаз на существенном расстоянии от точки анализа.

3.4.4. Метод коррекции XPP

В литературе описываются различные приближения для процедур расчета матричных поправок, наиболее распространенные это ZAF и Phi-Rho-Z. Программное обеспечение INCA Energy использует схему коррекции матричных эффектов XPP, разработанную Pouchou и Pichoir. Это подход на основе метода Phi-Rho-Z, в котором используются экспоненциальные функции для описания формы кривой $\phi(rz)$. Поправки на атомный номер и эффект поглощения входят в интегрированную модель для $\phi(rz)$. Метод коррекции XPP был выбран из-за хорошей точности расчетов, в особенности, для случаев сильного поглощения, таких как анализ легких элементов в тяжелой матрице. Более того, метод XPP позволяет вычислять коррекцию матричных эффектов для образца, наклонного по отношению к падающему электронному пучку.

Факторы коррекции зависят от состава образца, а именно его мы и пытаемся определить. То есть, зная состав образца, можно определить факторы коррекции и рассчитать относительную интенсивность характеристического рентгеновского излучения элементов, входящих в образец ($I_{\text{относит.}} = I_{\text{образца}} / I_{\text{стандарта}}$). А наоборот, определив относительную интенсивность излучения элементов образца, рассчитать концентрацию компонентов напрямую невозможно. Как же определить концентрацию элементов исходя из измеренной интенсивности их характеристического излучения?

Первый способ, которым пользовались на начальных этапах развития метода электронно-зондового микроанализа, – это построение градуировочных графиков. Например, нам необходимо определить концентрацию элементов в серии железоникелевых сплавов различного состава. Сначала вычисляем факторы коррекции и относительную интенсивность K_α – линии Fe для образцов заданного состава. То есть, просто подставляем в выражение $I_{Fe} = f(C_{Fe}, C_{Ni})$ массовые концентрации элементов. Например, рассчитываем I_{Fe} для составов Fe80Ni20, Fe60Ni40, Fe40Ni60 и Fe20Ni80, а затем строим градуировочный график (рис. 9). При этом в чистом железе $I_{Fe}=1$, а в чистом никеле $I_{Fe}=0$. Аналогично рассчитываем интенсивность K_α – линии Ni для тех же составов (рис. 9). После этого остается измерить интенсивность K_α – линии Fe в стандарте (чистое железо) и в образце неизвестного состава, рассчитать относительную интенсивность ($I_{\text{относит.}} = I_{\text{образца}} / I_{\text{стандарта}}$) и графически определить массовое содержание железа в образце (рис. 9). Аналогично определяем содержание никеля. Следует отметить, что стандартом может служить не только чистый элемент, но и любой образец известного состава.

В идеале сумма C_{Ni} и C_{Fe} должна быть равна 100%, однако реально этого не происходит вследствие ряда причин: пористость образцов, загрязнение и неровность поверхности, наклон образцов и т.п. Поэтому показатель суммы массовых концентраций элементов является одним из факторов корректности выполненного анализа, чем ближе полученная величина к 100% тем лучше.

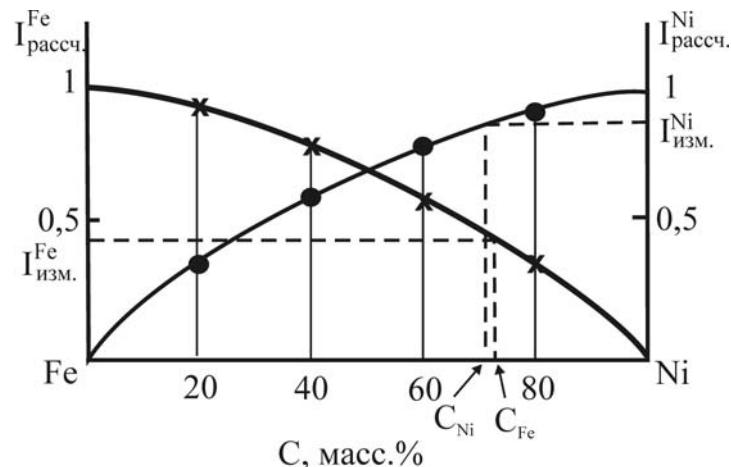


Рис. 9. Градуировочный график системы Fe-Ni.

Метод градуировочных графиков довольно трудоемок из-за сложности функции для расчета факторов коррекции вследствие большого количества параметров: ускоряющее напряжение, ток зонда, концентрации элементов, угол выхода электронов и прочее. Поэтому мы не будем приводить выражения для расчета поправок на атомный номер, поглощение и флюоресценцию. С ростом числа компонентов образца функция усложняется, и данный метод становится практически неприемлемым.

В настоящее время расчет концентраций элементов в образце, исходя из измеренных величин относительной интенсивности характеристического излучения, проводится с помощью итерационных вычислений в автоматическом режиме. При этом используется пакет программ, входящий в программное обеспечение каждого детектора характеристического рентгеновского излучения.

Как проводятся итерационные вычисления? Сначала измеренную величину относительной интенсивности характеристического излучения элемента просто приравнивают к концентрации и получают так называемую "кажущуюся" концентрацию $I_{\text{изм.}} = C_{\text{каж.}}$. Затем рассчитывают факторы коррекции, исходя из значений $C_{\text{каж.}}$, и определяют величину $I' = f(C_{\text{каж.}})$. Значения $I_{\text{изм.}}$ и I' не будут равны, однако величина I'

позволяет скорректировать кажущуюся концентрацию и получить значение $C_{\text{каж.}}^2$, которое используется для определения $I^2=f(C_{\text{каж.}}^2)$. Далее операция повторяется до тех пор, пока не будет получена величина $I^n=f(C_{\text{каж.}}^n)$ равная $I_{\text{изм.}}$. Значение $C_{\text{каж.}}^n$ равно истинной концентрации элемента в образце. Обычно при хорошо подобранных стандартах достаточно 3-4 итерации для определения состава образца. Чем ближе состав стандарта к исследуемой области концентраций, тем меньше итераций надо для расчета, что уменьшает возможные ошибки.

§4. Эффекты, влияющие на точность количественного анализа.

4.1. Состояние поверхности и пористость.

На точность определения состава образца в первую очередь влияет качество пробоподготовки. Образец для электронно-зондового микроанализа должен быть электропроводным, не содержать пор и поверхностных загрязнений, полированным, иметь плоскую поверхность и площадь не более 2-3 мм². Последнее особенно важно при исследовании магнитных образцов, поскольку магнитное поле будет отклонять электронный пучок, изменяя угол выхода электронов, величина которого входит в функцию для расчета поправок.

Низкая электропроводность приводит к накоплению поверхностного заряда, что в свою очередь вызывает расфокусировку электронного луча. В результате измерение будет осуществляться со значительно большей площади, чем планировалось оператором.

На рис. 10 показана схема пористого образца с объемом зоны генерации характеристического излучения. Видно, что даже если выбрать для измерения относительно ровный участок поверхности, зона генерации может захватить пору. В этом случае сумма измеренных весовых концентраций элементов будет значительно отличаться от 100%, а к таким результатам надо относиться с осторожностью.

Качество подготовки поверхности можно проиллюстрировать следующим примером. Перед полировкой образцы обычно запрессовывают в пластик, содержащий порошок меди для обеспечения электропроводности. При шлифовке медь намазывается на поверхность образцов. На рис. 11а показан спектр образца после шлифовки на абразивной бумаге зернистостью 2500. Видно, что в спектре присутствуют пики меди. Измерение состава образца показало, что в разных участках содержание меди составляет от 2 до 10 ат.%. После полировки образца на окиси алюминия линии меди из спектра исчезли (рис. 11б).

4.2. Микронеоднородность.

При исследовании многофазных образцов возникают дополнительные проблемы, которые необходимо учитывать. На рис. 12 представлена схема двухфазного образца с объемом зоны генерации характеристического излучения. Видно, что содержание элементов в точках 1 и 2 будет различным, хотя оператор проводил измерение состава одной и той же фазы. При определении состава фаз в многофазных образцах необходимо особое внимание уделять статистике, проводить измерения в большем количестве точек по сравнению с гомогенными образцами добиваясь совпадающих результатов.

4.3. Наложение пиков.

Значительные ошибки при определении количественного состава образцов происходят из-за наложения характеристических линий одного элемента на спектр другого. Особенно это важно при использовании энергодисперсионного детектора, который имеет более низкую по сравнению с волновым разрешающую способность. Проиллюстрируем это на примере анализа спектров эталонного образца арсенида индия InAs. На рис. 13 показаны спектры InAs полученные при ускоряющих напряжениях 10 и 25 кВ. Спектр мышьяка представлен K и L сериями, причем K линии совпадают с L линиями свинца.

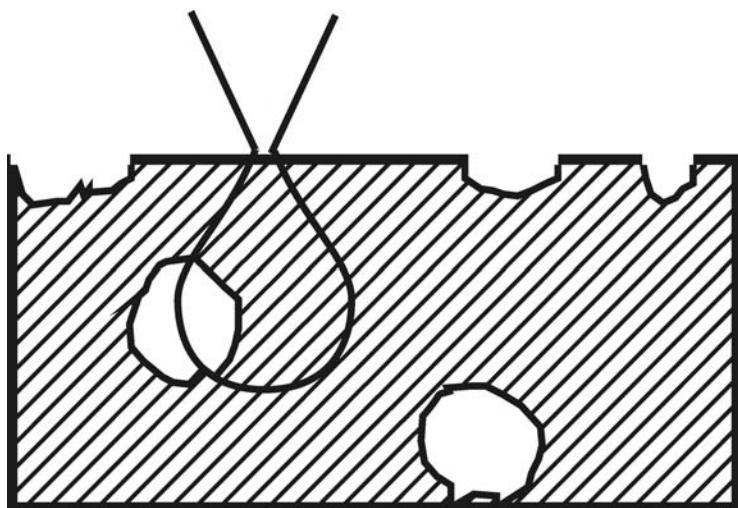


Рис. 10. Схема пористого образца с объемом зоны генерации характеристического излучения.

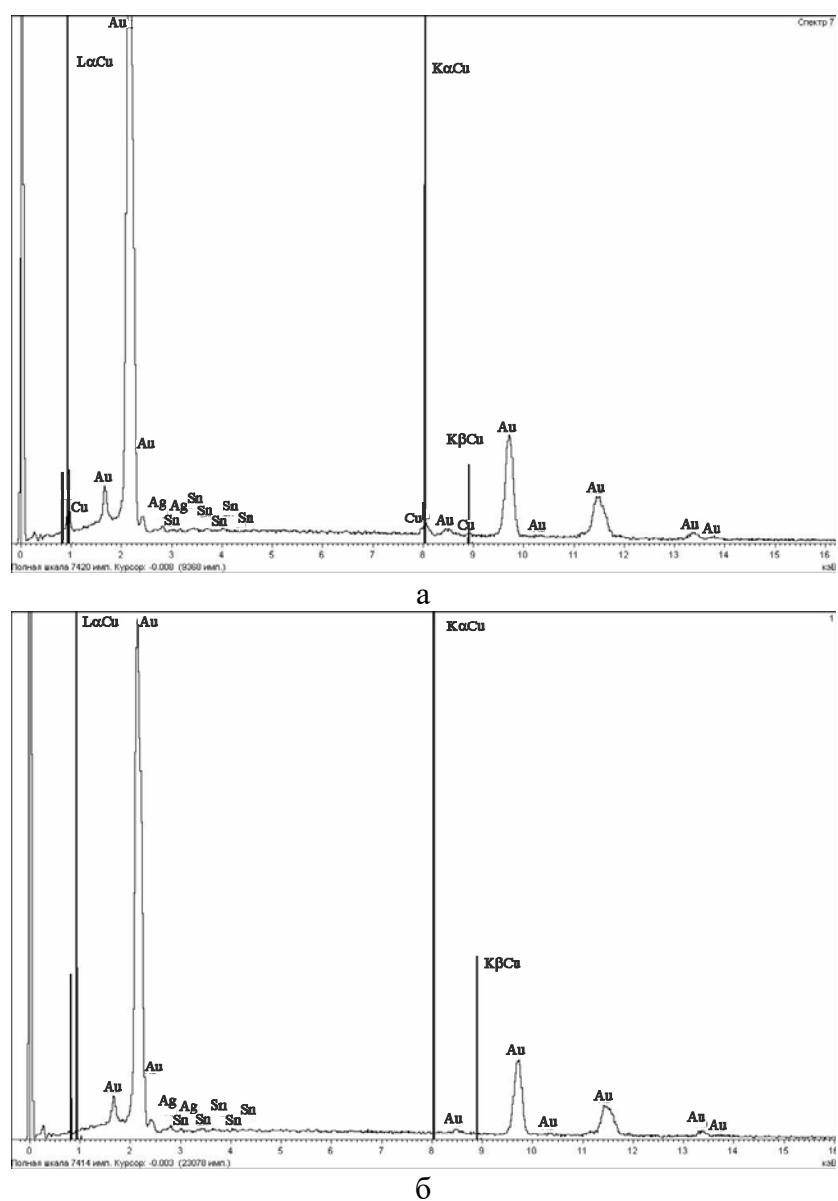


Рис.11. Спектр образца:
а) после шлифовки на абразивной бумаге зернистостью 2500;
б) после полировки на окиси алюминия.

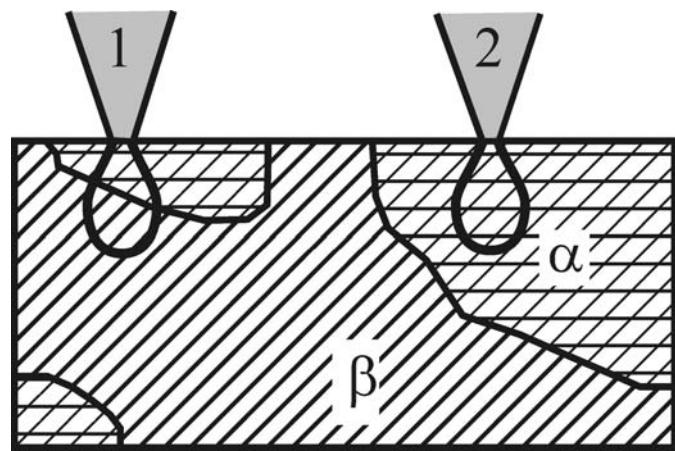


Рис. 12. Схема двухфазного образца с объемом зоны генерации характеристического излучения.

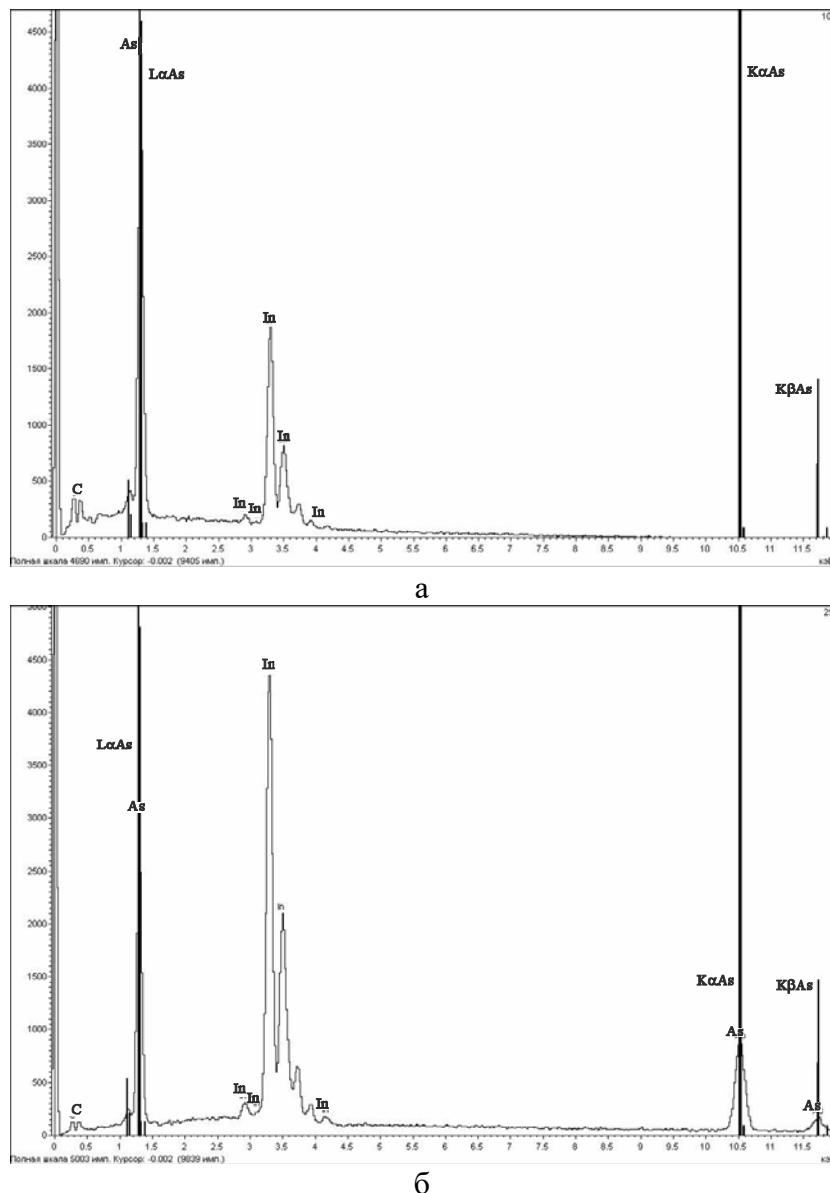


Рис.13. Спектры InAs, полученные при ускоряющих напряжениях 10 (а) и 25 (б) кВ.

С ростом ускоряющего напряжения интенсивность L - серии мышьяка уменьшается, а K - серии растет. При 10 кВ K - серия мышьяка не возбуждается (рис. 14). Интенсивность L - серии индия увеличивается с ростом ускоряющего напряжения.

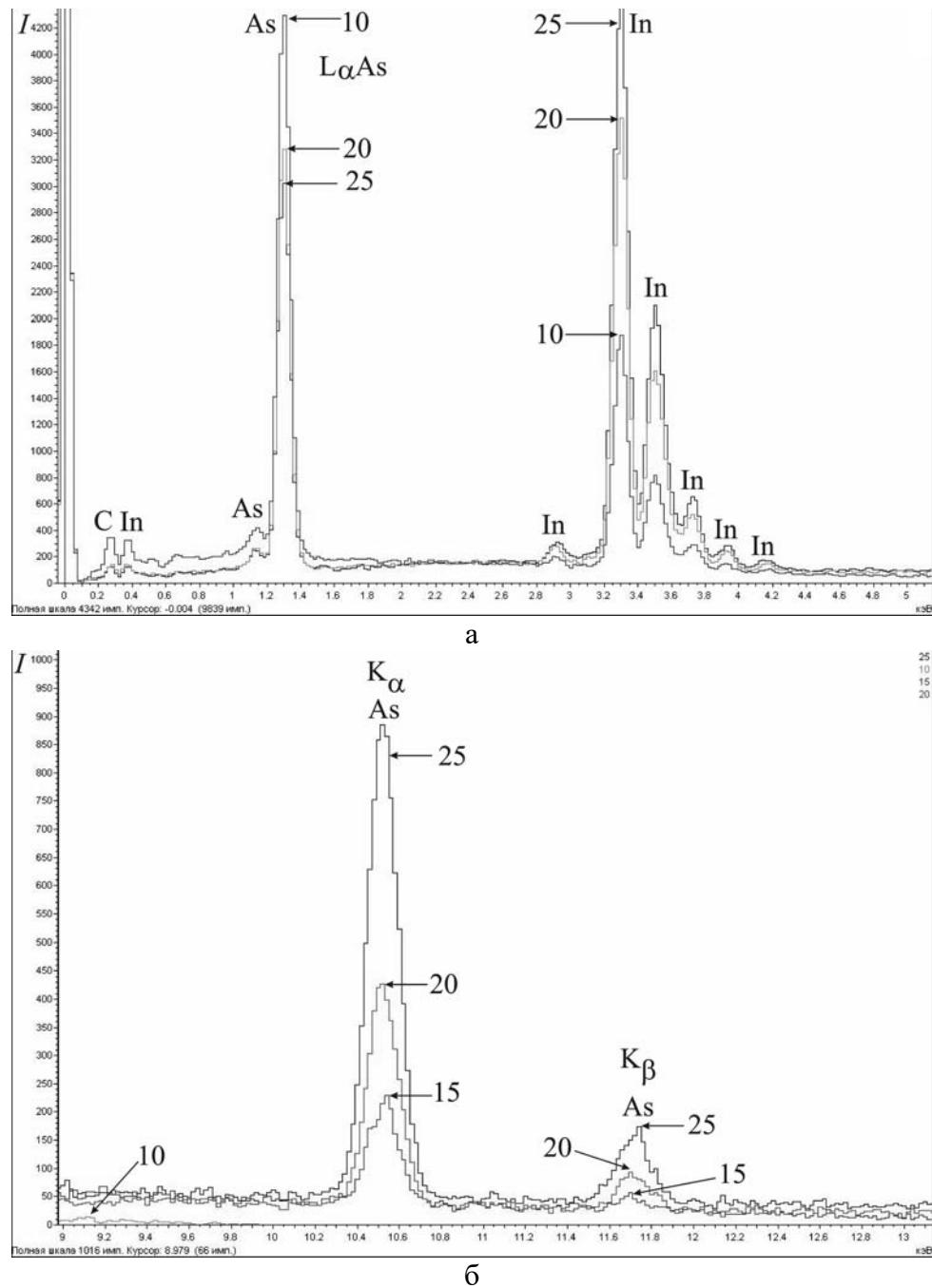


Рис.14. Сравнение интенсивности L (а) и K (б) линий As при различных ускоряющих напряжениях.

Если определить концентрацию элементов в образце в автоматическом режиме с использованием энергодисперсионного детектора и встроенной библиотеки эталонов, то мы получим следующие результаты (табл. 3). Видно, что при ускоряющем напряжении 25 кВ прибор не находит в образце мышьяка. По-видимому, это связано с тем, что в энергодисперсионном анализе измеряется весь спектр образца, а с ростом ускоряющего напряжения увеличивается интенсивность K -линий мышьяка, которые программа пытается идентифицировать, как L -линии свинца. В результате ни свинца, ни мышьяка

прибор не обнаруживает. Если же задать условие, при котором для расчета состава используется только L -линия мышьяка, подобных проблем не возникает (табл. 3).

Таблица 3.
Определение состава AsIn.

Автоматический режим			По L -серии мышьяка		
Спектр	As	In	Спектр	As	In
10 кВ	46.40	53.60	10 кВ	46.40	53.60
15 кВ	46.81	53.19	15 кВ	46.81	53.19
20 кВ	47.54	52.46	20 кВ	47.54	52.46
25 кВ	0.00	100.00	25 кВ	47.26	52.74
Среднее	39.15	60.85	Среднее	47.02	52.98
Станд. отклонение	19.18	19.18	Станд. отклонение	0.39	0.39
Макс.	47.54	100.00	Макс.	47.54	53.60
Мин.	0.00	52.46	Мин.	46.40	52.46

4.4 Программные ошибки.

В программу для расчета истинных концентраций из кажущихся методом итераций заложены определенные допуски для определения факторов коррекции. В таблице 4 представлены результаты расчета десяти синтезированных спектров образца состава $\text{Al}_1\text{Si}_1\text{Mn}_1$. В программу были заложены состав образца, ускоряющее напряжение, ток зонда, время обработки импульсов и время набора импульсов. Исходя из этих параметров, прибор может синтезировать спектр характеристического излучения образца. Полученный спектр можно обработать и рассчитать состав образца уже исходя из синтезированного спектра. В таблице показано, что состав, рассчитанный из синтезированных при одних и тех же параметрах спектров отличается от заданного. Кроме того, проведя 10 раз операции синтеза и расчета, мы не получили двух одинаковых результатов.

Таблица 4.

Состав синтезированных спектров образца $\text{Al}_1\text{Si}_1\text{Mn}_1$

Спектр	Al, ат.%	Si, ат.%	Mn, ат.%
1	35.45	31.05	33.51
2	35.56	31.20	33.24
3	35.67	30.89	33.44
4	35.28	31.48	33.24
5	35.62	31.46	32.92
6	35.46	31.31	33.24
7	35.36	31.29	33.35
8	35.57	31.15	33.29
9	35.44	31.35	33.21
10	35.68	31.09	33.22
Среднее	35.51	31.23	33.26
Станд. отклонение	0.13	0.19	0.16
Макс.	35.68	31.48	33.51
Мин.	35.28	30.89	32.92

Хороший результат получился по марганцу $33,26 \pm 0,16$ ат.% при заданных 33,33 ат.%. Концентрация алюминия оказывается завышенной на ~ 2 ат.%, а кремния

соответственно занижена. Разброс по значениям составляет ~0,5 ат.%. Это показывает, что рассчитывать на более высокую точность измерений не стоит.

Завышение или занижение определяемой концентрации по сравнению с заданной, также связано с расчетом факторов коррекции. Избежать подобных явлений можно с помощью стандартизации образцов перед началом работы, об этом будет рассказано ниже.

III. СКАНИРУЮЩИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП LEO EVO 50 XVP, ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ ДЕТЕКТОР INCA – energy 450.

Сканирующий электронный микроскоп серии EVO – это прибор, полностью управляемый компьютером. С помощью программного обеспечения (операционная среда SmartSEM) с клавиатурой и/или с помощью мыши можно вводить или выбирать все команды, настройки и функции, необходимые для работы с микроскопом. Введенные команды и операторы передаются затем на электронное устройство, которое в свою очередь интерпретирует и преобразует полученные команды и операторы.

Для управления предметным столиком имеется джойстик, с помощью которого осуществляется управление перемещением моторизованных осей соответствующего столика. Кроме того, это управление может осуществляться с помощью выносной панели (специальная консоль управления) (рис. 15.). Выносная панель управления дает то преимущество, что кроме моторизованных осей столика с помощью двух потенциометров можно регулировать и настраивать также важные параметры, как, например, увеличение и фокус, стигматор или смещение электронного зонда.



- | | |
|-----------------------------|--|
| 1 – Увеличение | 11 – Фокус |
| 2 – Стигматор X | 12 – включить / выключить редуцированный растр |
| 3 – Стигматор Y | 13 – включить / выключить раскачуку фокуса |
| 4 – Настройка апертуры по X | 14 – заморозить / разморозить изображение |
| 5 – Настройка апертуры по Y | 15 – вызов макроса <i>Specimen Change</i> |
| 6 – Поворот изображения | 16 – вызов макроса <i>resume exchange</i> |
| 7 – Сдвиг луча по X | 17 – включить / выключить CCD камеру |
| 8 – Сдвиг луча по Y | 18 – увеличить скорость на одну |
| 9 – Яркость | 19 – понизить скорость на одну |
| 10 – Конtrаст | |

Рис. 15. Выносная панель (специальная консоль управления).

Программное обеспечение SmartSEM – это специальная программа коммуникации и управления, которая, в зависимости от соответствующей версии программы и используемого аппаратного обеспечения, работает на базе операционной системы Windows XP®. В данном пособии представлены основные моменты, на которые следует обращать внимание при работе на приборе, для более детального ознакомления необходимо изучить инструкцию пользователя.

§1. Получение изображения. Работа с программой.

1.1. Загрузка образцов.

Обычно микроскоп находится в режиме Standby. В этом состоянии компьютер и некоторые электронные опции выключены, но вакуумное управление и насосы продолжают работать. Только с целью проведения ремонта можно отключать прибор красной кнопкой.

Чтобы запустить микроскоп из состояния Standby, необходимо сначала нажать на кнопку START на лицевой панели. При этом подключается электроника, включается компьютер и загружается операционная система Windows®. Затем можно запустить операционную среду *Smart SEM* с помощью двойного нажатия на соответствующий символ.

Соответствующий пользователь должен ввести свое имя пользователя и пароль. После осуществления запуска программного обеспечения *Smart SEM* необходимо сначала вызвать окно *SEM Control* (*Ctrl + G*, или через меню *Tools*). Во вкладке *Gun Vacuum* с помощью выключателя *VENT* можно начать вентиляцию камеры для образца. При этом постепенно регулируется выравнивание давления в камере по отношению к давлению окружающей среды (3 - 5 мин.). Исследуемые образцы должны быть предварительно закреплены на соответствующем держателе образца. По окончании выравнивания давления дверцу камеры с предметным столом можно вытянуть на себя.

Все держатели образцов оборудованы направляющей в виде ласточкина хвоста (рис. 16а). Чтобы вынуть держатель образца, он снимается с крепления (b), находящегося на предметном столе. На стол можно опять установить новый держатель образца. При этом необходимо следить за тем, чтобы плоская сторона ласточкина хвоста на держателе образца (a) полностью соприкасалась с упорной поверхностью крепления (b).

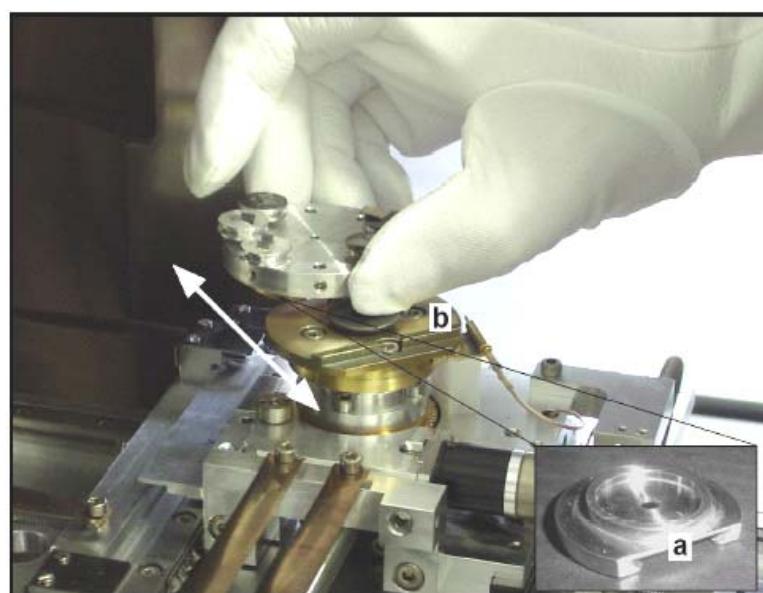


Рис. 16. Загрузка образца.

Прежде чем снова закрыть дверцу камеры, необходимо убедиться в том, что при закрытии дверцы образец не будет поврежден о внутренние поверхности камеры. Затем через вкладку *Gun Vacuum* в окне *SEM Control* можно опять запустить процесс откачки (Pump), при этом следует надавить рукой на дверцу камеры. Чтобы минимизировать время откачки, необходимо проводить весь процесс смены образцов довольно быстро. Поэтому исследуемые образцы уже должны находиться на держателе.

В зависимости от типа прибора, при быстрой смене образцов и при условии, что закрепленные образцы не выделяют газы, следует рассчитывать на время откачки от 5 до 10 минут. Если же закрепляются образцы, имеющие очень большую удельную поверхность или выделяющие газы в условиях вакуума, то это может привести к увеличению времени откачки. Достижение момента разблокирования отображается в строке состояния. Если в контрольном поле *Vac:* появляется зеленая галочка, то можно подавать напряжение на катод и включать ускоряющее напряжение. При этом значение вакуума в окне *System Vacuum* будет не менее $3,7\text{-}3,8 \times 10^{-5}$ Torr.

1.2. Выбор параметров для создания изображения.

Включение тока накала катода и ускоряющего напряжения осуществляется с панели *SEM Control* окно *Gun* (рис. 17). Для этого в окне *Beam State* надо выбрать *Beam On*. Предварительно пользователь выбирает значения ускоряющего напряжения (*EHT Target*) и тока зонда (*I Probe*). Независимо от выбранного ускоряющего напряжения нагрев катода осуществляется при 10 кВ (окно *EHT*), прибор начинает медленно повышать силу тока на катоде, текущее значение тока отражается в окне (*Fill*). После того как значения в окнах *Fill* и *Fill Target* сравняются, установится заданное значение ускоряющего напряжения и можно приступать к получению изображения.

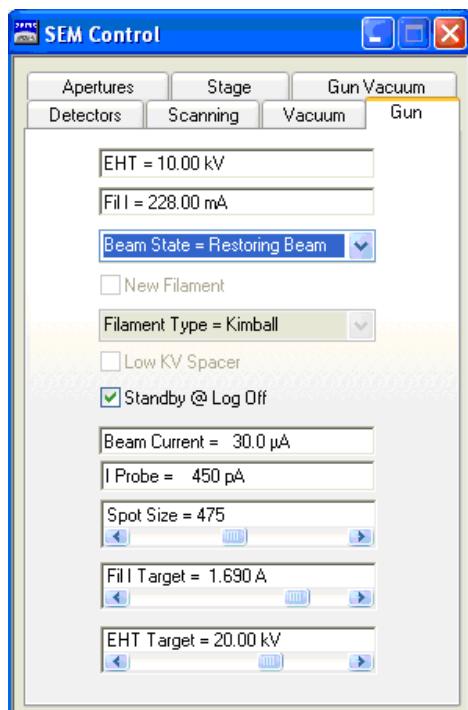


Рис. 17. Включение тока накала катода и ускоряющего напряжения

Параметры СЭМ, важнейшие для создания изображения и качества содержащейся в изображении информации, - это ускоряющее напряжение (*EHT*), рабочее расстояние (*WD*) зондовый ток (*I Probe*). С одной стороны, эти параметры определяются свойствами образца и соответствующей постановкой задачи исследования. С другой стороны, они

влияют на многие другие параметры СЭМ, например, разрешение, соотношение сигнал/шум, глубину резкости или минимальное увеличение (обзорное увеличение).

Упрощенная качественная связь различных параметров между собой представлена в таблице 5. Легко можно увидеть, что изменения некоторых параметров противоположны. Если для соответствующего применения необходима, например, большая глубина резкости, следует работать с большим рабочим расстоянием и небольшим зондовым током. Если же решающим параметром является соотношение сигнал/шум, то лучше уменьшить рабочее расстояние и увеличить зондовый ток.

Рабочие параметры сами также влияют на исследуемый образец. Ускоряющее напряжение и зондовый ток оказывают основное влияние на глубину проникновения электронного луча в поверхность образца и, соответственно, на качество изображения, на нагрузку образца электронным лучом (повреждение лучом, зарядка, и т.д.).

Таблица 5.

Связь различных параметров получения изображения.

Параметр растет	Разрешение	Соотношение сигнал/шум	Глубина резкости	Обзорное увеличение
Ускоряющее напряжение (<i>EHT</i>)	↑	↑	↑	↓
Рабочее расстояние (<i>WD</i>)	↓	↓	↑	↑
Зондовый ток (<i>I Probe</i>)	↓	↑	↓	↑
Размер диафрагмы (<i>Aperture Size</i>)	↓	↑	↓	↑

С другой стороны, различные параметры зависят также от используемой системы детектирования. Если образец исследуется с помощью детектора вторичных электронов (SE1), можно работать с относительно небольшим рабочим расстоянием, небольшим ускоряющим напряжением и небольшим зондовым током. Если же в качестве источника сигнала используется детектор отраженных электронов (QBSD) или характеристического рентгеновского излучения (EDX), необходимо работать с более высокими ускоряющим напряжением и зондовым током. Тогда, в зависимости от применяемого детектора, рабочее расстояние подбирается соответственно геометрии детектора.

Поскольку связи между отдельными параметрами и типом образца или типом исследуемого предмета слишком сложные, нет общих правил, как следует настраивать разные параметры. Более того, решающее значение здесь имеют экспериментальные данные, которые получил соответствующий пользователь на своих типах образцов. Поэтому приведенная таблица должна служить лишь базовой рекомендацией для различных применений.

Ускоряющее напряжение (EHT):

Ускоряющее напряжение определяет энергию первичных электронов, сканирующих поверхность образца. Глубина проникновения электронов в образец и, вместе с тем, информативность созданного изображения зависят от энергии электронов и плотности исследуемого материала. Чем выше энергия первичных электронов и чем ниже плотность (порядковое число) материала, тем больше глубина проникновения электронов в соответствующий материал. В результате этого изображение содержит информацию не только непосредственно о поверхности образца, но и о структурах, лежащих глубоко под ней. То есть, чтобы получить как можно больше информации о самой поверхности образца, необходимо работать по возможности с низким ускоряющим напряжением.

Однако с понижением энергии первичных электронов уменьшается получаемое разрешение. А поскольку разрешение является решающим параметром изображения, чаще всего работают с ускоряющим напряжением в интервале от 10 до 25 кВ.

На рис. 18 показаны изображения стандартного образца олова, нанесенного на углеродную подложку при ускоряющих напряжениях 5 и 30 кВ в увеличении 50 000 раз.

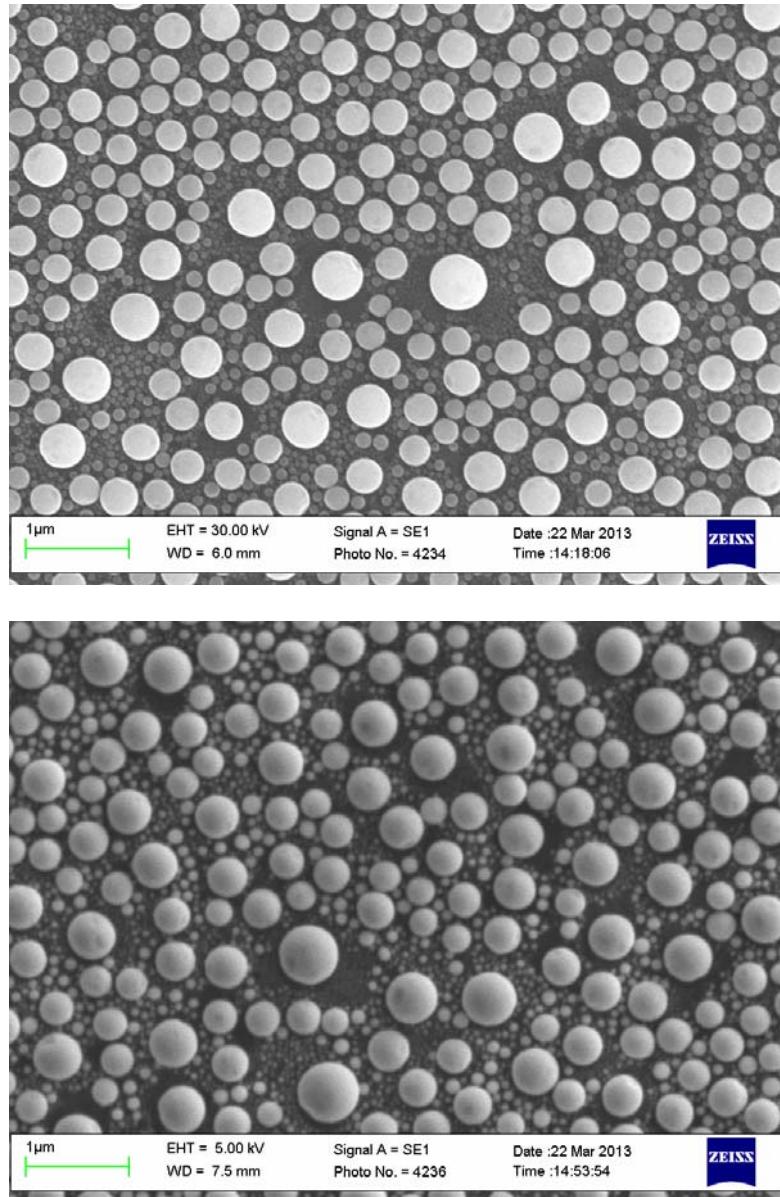


Рис. 18. Микроструктура стандартного образца олова.

Рабочее расстояние (WD):

Рабочее расстояние определяется как расстояние между сфокусированной поверхностью образца и краем линзы объектива (выход электронов). Оно является определяющим для получаемого разрешения, соотношения сигнал/шум, глубины резкости и получаемого минимального увеличения (обзорное увеличение). Для изменения рабочего расстояния необходимо перемещать предметный стол по оси Z.

Для получения большей глубины фокуса следует работать на большем рабочем расстоянии. Тем не менее, для многих детекторов большое рабочее расстояние (свыше 20 мм) понижает их эффективность.

Другая причина, по которой большое рабочее расстояние используется не всегда, это достигаемое при этом разрешение. Чем больше расстояние между объективной

линзой и образцом, тем больше электронов в луче окажутся рассеянными, что понизит разрешение. Поэтому на больших увеличениях обычно используется меньшее расстояние.

Обычно первоначальное рабочее расстояние устанавливают на 10 мм, так как большинство детекторов дают удовлетворительный сигнал при средних ускоряющих напряжениях. При этом не обязательно достигать хорошего разрешения, но такой режим можно использовать для поиска точки интересов. Другими словами, для конкретного приложения следует выбрать соответствующие детектор и рабочее расстояние.

При использовании SE детектора для большинства случаев рекомендуется расстояние от 4 до 10 мм. Если расстояние между линзой и объектом слишком мало, то может появиться тень от детектора и ухудшить соотношение сигнал/шум. Для получения максимального разрешения следует установить расстояние 5 мм.

При использовании QBSE детектора на рабочее расстояние влияет геометрия детектора. Обычно расстояние в этом случае 9 мм. Если расстояние слишком маленькое, то большинство отраженных электронов будет проходить сквозь апертуру детектора и не попадет на него. Если рабочее расстояние сделать больше 9 мм, то пространственный угол становится меньше, что также понижает эффективность детектора.

Зондовый ток (I Probe):

С помощью зондового тока определяется диаметр луча, который оказывает решающее влияние на получаемое разрешение и на соотношение сигнал/шум изображения. Если зондовый ток уменьшается, уменьшается также и диаметр луча, в результате чего в центре пятна будет меньше первичных электронов и, вместе с тем, уменьшаются вторичные процессы (образование SE- и QBSE- электронов), которые обнаруживает детектор. Вследствие этого ухудшается соотношение сигнал/шум, но увеличивается разрешение (зависит непосредственно от диаметра луча). Если же зондовый ток увеличивается, то соотношение сигнал/шум улучшается, а разрешение ухудшается.

Таким образом, в зависимости от соответствующего диапазона увеличения, в котором проводится исследование образца, необходимо также оптимально настроить зондовый ток.

Размер диафрагмы (Aperture Size):

В стандартном исполнении в сканирующий электронный микроскоп встроены три разные диафрагмы: 20 мкм, 30 мкм и 50 мкм. Каждую из диафрагм можно вводить в ход прохождения лучей с помощью микрометрических винтов на приводе диафрагмы (в центре колонны). О механической смене какой-либо диафрагмы необходимо сообщить системе через окно *SEM Control Apertures*.

Выбранный размер диафрагмы определяет, главным образом, глубину резкости и соотношение сигнал/шум. Поэтому для стандартных применений следует работать с диафрагмой 30 мкм. Если работают с небольшим зондовым током или если необходима большая глубина резкости, то нужно настроить диафрагму 20 мкм. При высоких зондовых токах, например, при работе с системой EDX, лучше работать с диафрагмой 50 мкм.

Соотношение сигнал/шум:

Решающим фактором для качества изображения является соотношение сигнал/шум. Кроме параметров *EHT*, *I Probe* и *WD* и материала образца он, в значительной степени, зависит от времени задержки электронного луча на точке изображения (скорость сканирования).

Для минимизации доли шума в изображении необходимо либо увеличить время задержки электронного луча на точке изображения, либо несколько раз сканировать соответствующее место на образце и интегрировать созданный сигнал. На вкладке *Scanning* в окне *SEM Control* предлагаются три метода подавления шумов (*Pixel Average*, *Frame Average* и *Line Average*).

В таблице 6 представлены некоторые контрольные значения параметров изображения (ускоряющее напряжение, рабочее расстояние и зондовый ток) для различных условий применения. Однако указанные значения следует понимать только как ориентировочные.

1.3. Оптимизация изображения.

За оптимальное качество изображения отвечают несколько факторов, которые необходимо настроить до того, как с помощью подавления шумов изображение будет отфильтровано и сохранено или выведено на внешний носитель данных. Важнейшими параметрами являются фокусировка, коррекция астигматизма и оптимальная центровка апертурной диафрагмы в ходе прохождения лучей.

Перед началом работы необходимо в первую очередь проверить, правильно ли настроен и центрирован катод. Если катод слабо нагрет или плохо центрован, это ведет к уменьшению соотношения сигнал/шум, и следствием этого является ухудшение разрешения. Если ток накала катода отрегулирован так, что эмиссия находится между первым и вторым максимумом, это также ведет к ухудшению соотношения сигнал/шум и разрешения и, кроме того, может вызвать создание так называемых двойственных изображений. На рис. 19а показан режим центрирования катода, который включается кнопкой *Emission* закладка *Apertures* панели *SEM Control* (рис. 19б).

Режим первого максимума выглядит как яркое пятно в центре большого круга. Фокусировка центрального пятна производится путем изменения тока накала катода в окне *Fill Target*. Центрирование осуществляется с помощью кнопки *Tilt*. Обычно получение изображения и анализ состава производят именно в режиме первого максимума, однако для достижения более высокого разрешения часто применяют режим второго максимума, в который переходят путем медленного повышения тока накала до тех пор, пока внешний и внутренний круги не сольются в один.

После проверки регулировки катода сначала необходимо подвести интересующий образец под луч и провести грубую фокусировку. Если речь идет о знакомом образце, то значения для параметров *EHT*, *I Probe* и *WD* можно установить на величины, оптимальные для соответствующего применения. Если же об образце нет информации, то отдельные параметры должны быть выбраны во время оптимизации изображения.

После перемещения образца в ход прохождения лучей необходимо сначала выбрать соответствующее место на образце. При этом важно, чтобы выбранная область имела четко видимые детали, на которых можно провести фокусировку, коррекцию астигматизма и центровку диафрагмы. Если речь идет о незнакомом образце, сначала нужно настроить ускоряющее напряжение от 10 до 20 кВ и зондовый ток от 200 до 300 пА. Затем повышается увеличение и заново фокусируется изображений. После этого следует проверить центровку диафрагмы. Для этого на панели управления (рис. 16) надо нажать кнопку 13 *Focus Wobble*. *Focus Wobble* – это функция, которая должна помочь пользователю при центровке апертурной диафрагмы. Если *Focus Wobble* активна, то поле изображения начинает качаться. При не достаточно центрированной диафрагме изображение качается направо и налево и/или вверх и вниз. С помощью микрометрических винтов привода диафрагмы ее перемещают так, чтобы уменьшилось качание изображения. Оптимальная настройка достигается тогда, когда изображение останавливается на месте и движется только из-за фокуса, т.е. становится резким/нерезким.

Таблица 6.
Ориентировочные значения для важнейших параметров.

Параметр	Значение
----------	----------

Ускоряющее напряжение (ЕНТ)	
Стандартное применение:	15 – 20 кВ
Обзорное увеличение:	5 – 15 кВ
Высокое разрешение:	≥20 кВ
Непроводящие образцы (без покрытия):	1 – 3 кВ
Непроводящие образцы (с покрытием):	15 – 25 кВ
Проводящие образцы:	> 7 кВ
EDX- анализ:	5 – 30 кВ
SE- детектор:	1 – 30 кВ
QBSD- детектор	5 – 30 кВ
Рабочее расстояние (WD)	
Стандартное применение:	около 10 мм
Обзорное увеличение:	≥20 мм
Высокое разрешение:	3 – 6 мм
EDX- анализ:	около 14 мм
SE- детектор:	4 – 20 мм
QBSD- детектор	Около 9 мм
Зондовый ток (I Probe)	
Стандартное применение:	200 – 500 pA
Обзорное увеличение:	500 – 2000 pA
Высокое разрешение:	1 – 20 pA
Область среднего увеличения:	50 – 150 pA
EDX- анализ:	300 – 5000 pA
SE- детектор:	100 – 4500 pA
QBSD- детектор	100 – 4500 pA

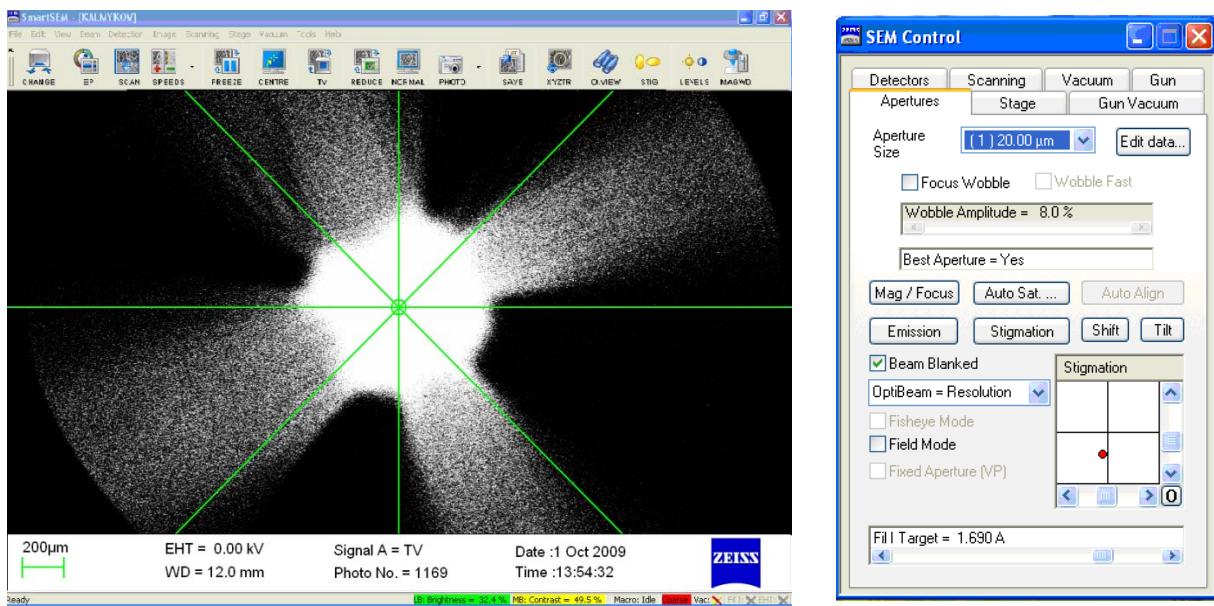


Рис. 19. Настройка луча.

После этого *Fous Wobble* отключается, и изображение фокусируется как положено. Следующий этап – коррекция астигматизма. Для этого важно найти определенное место на образце. Особенно удобными для коррекции астигматизма являются сильно структурированные объекты. Оптимальный объект представляет собой круглую структуру, т.к. здесь можно очень просто настроить стигматор.

Астигматизм может иметь множество причин. Геометрические и магнитные негомогенности электронно-оптической системы, заряды на образце или загрязнения апертурных диафрагм могут изменить направление прохождения лучей и сделать из круглого электронного луча эллиптически искаженный. Это ведет к нечеткому отображению структур, т.к. эти структуры из-за эллиптичности электронного луча искажаются в одном направлении. Это искажение можно сделать видимым на изображении, в котором фокусируется соответствующая структура, и затем можно изменить фокус вверх или вниз. В зависимости от того, имеется ли верхняя или нижняя фокусировка места на образце, получается искажение содержания изображения в направлении X и/или Y.

Для настройки стигматора фокус устанавливается в среднее положение. Затем ручками 2-3 (рис. 15) компенсируют искажения в направлении X и Y и создают как можно более резкое изображение. По окончании коррекции астигматизма необходимо провести дополнительную фокусировку.

Затем необходимо продолжать повышать увеличение и заново настроить фокус на характерной структуре. За этим снова следует контроль оптимальной юстировки диафрагмы (*Focus Wobble*). После настройки фокуса осуществляется проверка астигматизма. Если при фокусировке появляются искажения изображения, необходимо заново настроить стигматор.

Эта процедура: Настроить фокус → Повысить увеличение → Сфокусировать заново → Контроль юстировки диафрагмы с помощью *Focus Wobble* → Дополнительная фокусировка → Оптимизация коррекции астигматизма → Фокусировка и т.д. проводится до тех пор, пока не будет получено несколько большее увеличение, чем необходимо. Если же все параметры настроены оптимально, увеличение устанавливается на необходимое значение и изображение после подавления шумов отправляется в буфер изображений. После того, как изображение в буфере замораживается, его можно сохранить на носителе данных или вывести на устройство вывода.

Если при больших увеличениях изображение отображается не резко, то причина может заключаться в слишком высоком зондовом токе. Тогда следует уменьшить зондовый ток. Простым методом нахождения оптимального зондового тока является деление пополам актуального значения для *I Probe*. Например, если при стартовом значении 300 pA нельзя получить резкое изображение, необходимо настроить зондовый ток на 150 pA. Затем изображение оптимизируется, как описано выше, по фокусу, юстировке диафрагмы и стигмации. Если при больших увеличениях резкость изображения все еще неудовлетворительна, то зондовый ток следует отрегулировать на 75 pA и заново провести настройку.

Ниже еще раз приводятся важные правила, которые необходимо соблюдать при каждой оптимизации изображения.

1. Настройку отдельных параметров необходимо повторять всегда несколько раз. При этом начинать следует с маленького увеличения и постепенно повышать его.
2. Оптимизация отдельных параметров должна проводиться при большем увеличении, чем то, при котором позже получают изображение.
3. Отдельные параметры должны настраиваться с помощью уменьшенного раstra.
4. Если изменяются параметры *EHT*, *WD* или *I Probe*, то это чаще всего влияет также на оптимальную настройку центровки изображения, коррекции астигматизма и на фокус.
5. Прежде чем отправить изображение в буфер после подавления шумов, необходимо настроить значения яркости и контраста так, чтобы присутствовали, по возможности, все степени серого – от белого до черного.
6. После оптимальной настройки изображения всегда следует отправлять его в буфер с помощью подавления шумов (минимизация доли шума в изображении) и затем сохранять в виде файла или выводить на устройство вывода.

На рис. 20 показано изображение образца золота, нанесенного на углеродную подложку при максимально возможном увеличении. Данный образец используется для настройки изображения, поскольку дает наибольший контраст, содержит частицы размером от 5 до 1000 нм. Кроме того, на полученном изображении удобно определять величину разрешения, которое составляет половину ширины границы между темным и светлым полем (~ 3 нм).

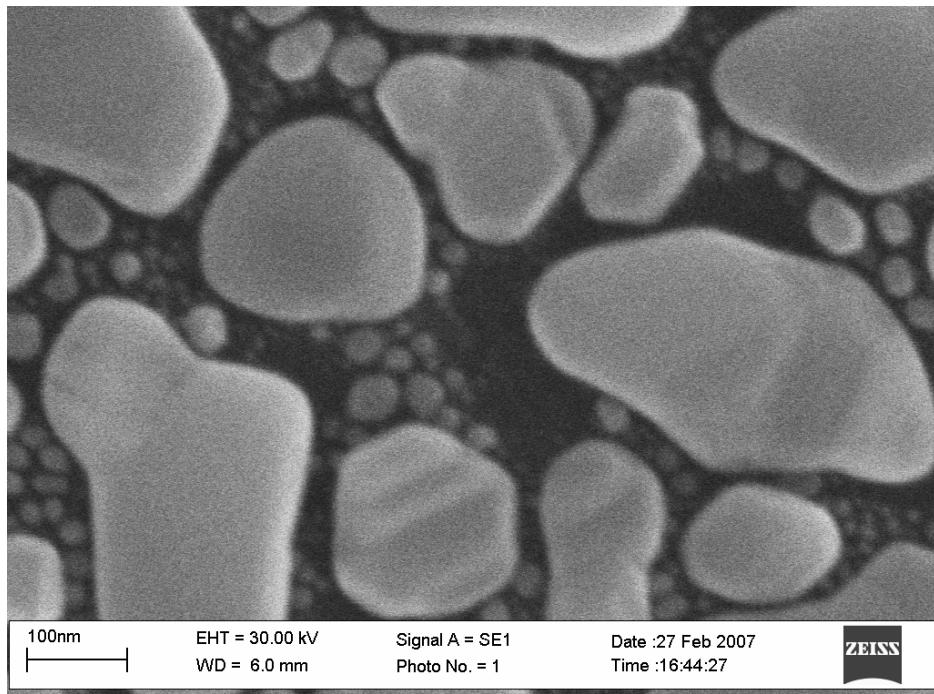


Рис. 20. Микроструктура стандартного образца золота.

1.4. Выбор детектора для получения изображения.

Для получения изображения в зависимости от поставленной задачи используют в основном два детектора: детектор вторичных электронов SE1 и детектор отраженных электронов QBSD. Если необходимо получить информацию о структуре поверхности с максимальным разрешением, то применяют детектор вторичных электронов. Это связано с тем, что генерация вторичных электронов происходит в поверхностных слоях 50-500 Å (рис. 2), поэтому сигнал, который фиксирует детектор, несет информацию именно о состоянии поверхности. При этом работают при минимальных токах зонда (*I Probe*) 10-30 pA, рабочих расстояниях 5-8 мм и ускоряющих напряжениях 20-30 кВ. Часто изображение получают на втором максимуме.

В случае, когда требуется информация о составе образца, применяют детектор отраженных электронов. Отраженные электроны генерируются с большей глубины по сравнению с вторичными (рис. 2). Это приводит к ухудшению разрешения, поскольку объем, в котором генерируются отраженные электроны, больше. Количество отраженных электронов, фиксируемое детектором, зависит от состава образца. Чем выше атомный номер элемента, тем выше вероятность упругого взаимодействия электрона с оболочкой атома. Следовательно, получаемый детектором сигнал будет иметь большую интенсивность на участках с высокой концентрацией тяжелого элемента, то есть данные участки на изображении будут светлее по сравнению с участками, содержащими больше легкого элемента. На этом принципе основан фазовый контраст, используемый преимущественно в металловедении. При работе с детектором отраженных электронов необходим ток зонда выше 200 pA и рабочее расстояние более 10 мм.

Оптимальные параметры для использования детекторов вторичных и отраженных электронов не совпадают, поэтому приходится делать выбор либо в пользу разрешения, либо в пользу фазового контраста. Однако рекомендуется исследовать образец, используя оба типа сигнала, поскольку применяя только один детектор можно получить недостоверную информацию.

На рис. 21 представлена микроструктура образца, полученная с помощью детектора отраженных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 350 пА. Наблюдается хороший фазовый контраст, на образце можно различить три фазы. Выделенный участок выглядит как мелкие светлые включения в темной матрице. Более высокого разрешения при выбранных параметрах съемки получить не удается.

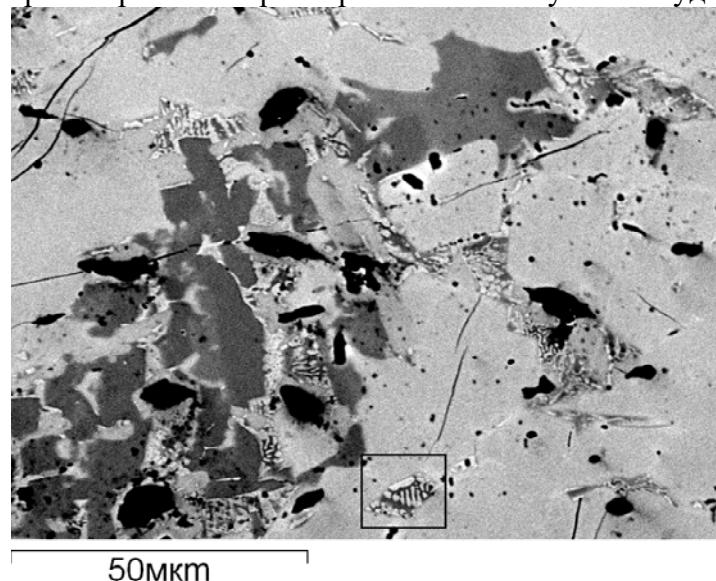


Рис. 21. Микроструктура образца, полученная с помощью детектора отраженных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 350 пА.

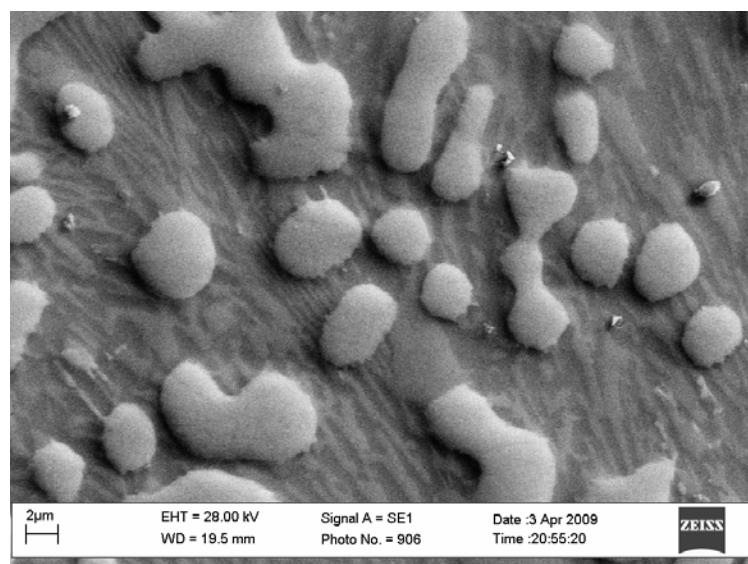


Рис. 22. Фрагмент образца во вторичных электронах при токе зонда 20 пА и ускоряющем напряжении 28 кВ.

На рис. 22 показан выбранный фрагмент во вторичных электронах при токе зонда 20 пА и ускоряющем напряжении 28 кВ. При данных параметрах съемки удалось получить более высокое разрешение и увидеть, что темная матрица в свою очередь содержит две фазы.

На рис. 23-24 показаны примеры использования детекторов вторичных и отраженных электронов. Образец представляет собой сплав системы Al-Mn-Si после кристаллизации.

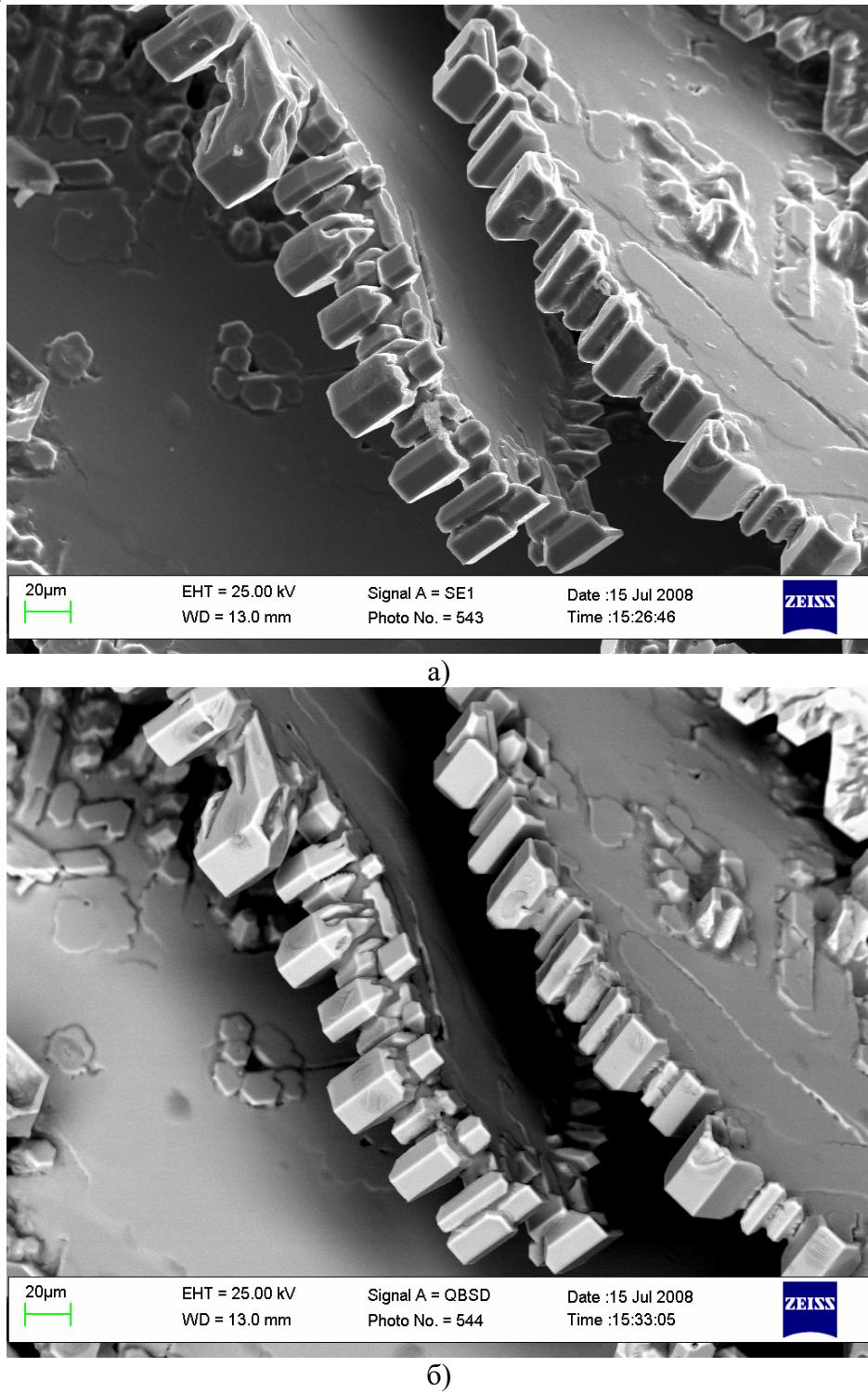
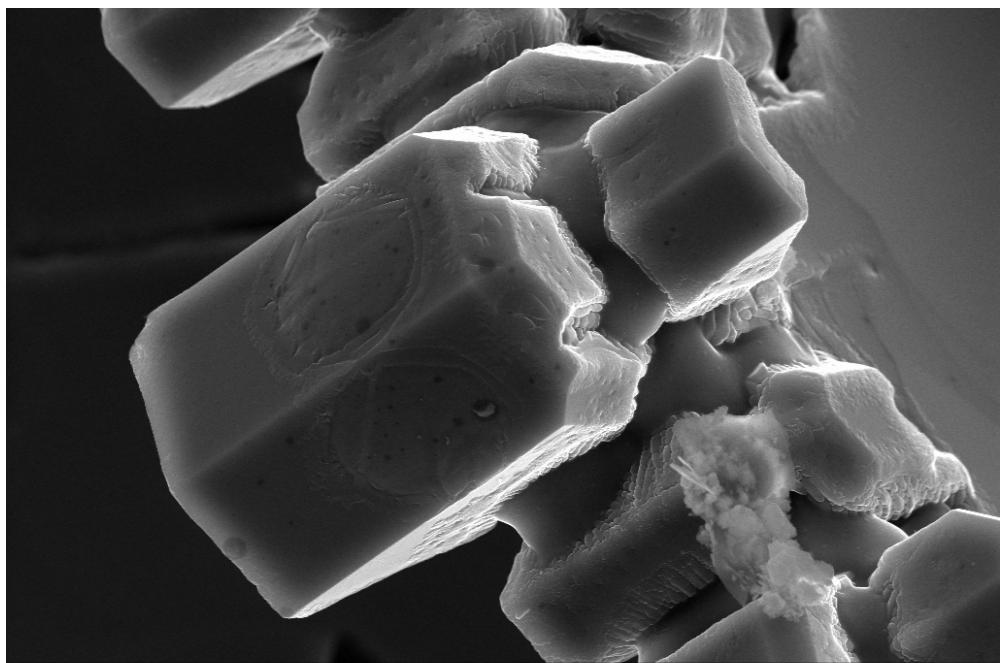
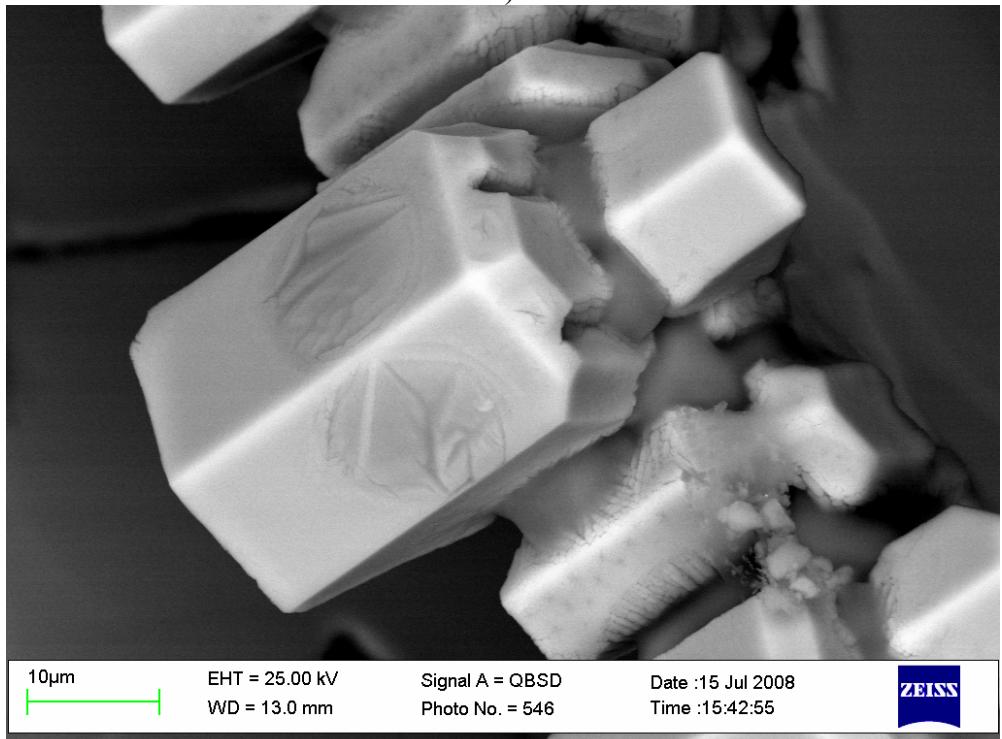


Рис. 23. Структура сплава системы Al-Mn-Si после кристаллизации при увеличении 600, полученная с использованием детекторов вторичных электронов (а) и отраженных электронов (б).



a)



б)

Рис. 24. Структура сплава системы Al-Mn-Si после кристаллизации при увеличении 2700, полученная с использованием детекторов вторичных электронов (а) и отраженных электронов (б).

§2. Качественный анализ.

Качественный анализ состава образцов осуществляют с помощью энергодисперсионного детектора INCA-energy (Oxford Instruments, Англия), который управляет с отдельного компьютера.

Программное обеспечение INCA снабжено уникальной системой навигаторов, которые направляют пользователя на всех этапах процесса микроанализа, начиная с создания нового проекта и заканчивая созданием готового к печати отчета. Пользователь может легко переключаться с навигатора, указывающего последовательность действий, на вид структуры данных, отображающий полученные результаты.

Система имеет три навигатора: Анализатор, Point & ID, Картрирование.

2.1. Выбор параметров.

Основной целью этого этапа является подбор подходящей скорости счета рентгеновского детектора для анализа текущего образца перед началом набора данных в Проект. При начале новой сессии Energy для получения анализа с наилучшими результатами рекомендуется оптимизировать некоторые параметры микроскопа, которые до этого были выбраны при получении изображения.

2.1.1. Выбор ускоряющего напряжения

Сначала необходимо выбрать ускоряющее напряжение для получения изображения образца и затем подобрать ток таким образом, чтобы получить достаточную интенсивность рентгеновского спектра (3-5 тысяч импульсов за 50 с). Может понадобиться корректировка ускоряющего напряжения после проведения более тщательного анализа образца. 20 кВ – это хорошая отправная точка для анализа неизвестного образца. При этих условиях возбуждаются основные рентгеновские линии большинства элементов, и они автоматически идентифицируются на спектре.

Необходимо выбирать пониженное ускоряющее напряжение, если:

- точность качественного анализа необходимо повысить за счет уменьшения глубины генерации излучения и, следовательно, уменьшения коррекции на абсорбцию;
- проводится анализ маленьких частиц, включений или пленки толщиной меньше 10 мкм, так как меньший объем возбуждения увеличивает вклад этих частиц;
- проводится анализ легких элементов В – F, поскольку интенсивность характеристического излучения в этом интервале уменьшается с ростом ускоряющего напряжения (рис. 25).

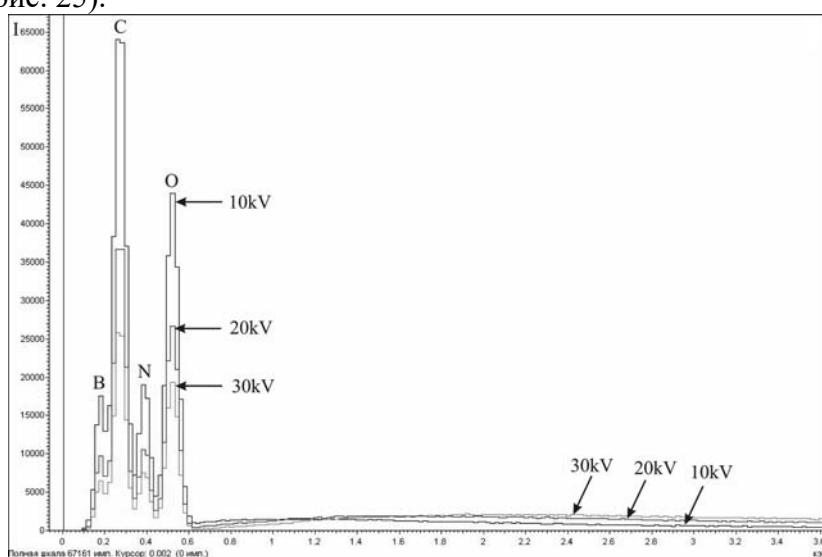


Рис. 25. Зависимость интенсивности характеристического излучения гипотетического образца C₂NOB от роста ускоряющего напряжения (синтезированный спектр).

2.1.2. Ток зонда

Интенсивность рентгеновского спектра прямо пропорциональна току зонда (*I Probe*) (рис. 26), поэтому значение последнего определяется по величине так называемого "мертвого" времени, которое должно составлять 30-50%. На самом деле величина тока зонда не соответствует значению, задаваемому в окне *I Probe*. Ток зонда можно измерить с помощью чашки Фарадея. При WDX анализе ток зонда замеряется перед анализом каждой точки и учитывается в формуле расчета концентрации. Однако при EDX анализе знать истинную величину тока зонда не надо. Эта величина учитывается при количественной оптимизации, о которой будет сказано ниже.

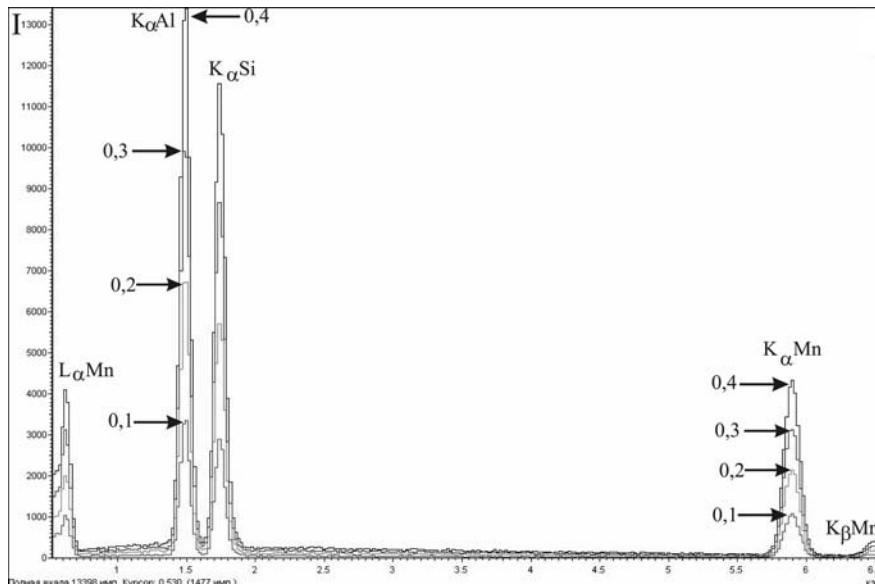


Рис.26. Зависимость интенсивности характеристического излучения теоретического образца $\text{Al}_1\text{Si}_1\text{Mn}_1$ от тока зонда (нА, синтезированный спектр).

2.1.3. Рабочее расстояние.

Рабочее расстояние зависит от конфигурации детектора и определяется путем поиска максимума сигнала при различных значениях *WD*. В нашем приборе *WD*=12 мм.

2.2. Анализатор

Анализ состава образца рекомендуется начинать в навигаторе *Анализатор*. В окне *Проект* задается название проекта, пользователь может также ввести необходимые пояснения. Все данные (изображения, спектры, карты элементов, результаты анализа) сохраняются в специальный файл. В окне *Образец* вводится название образца, информация о пробоподготовке и наличии токопроводящих покрытий. *Синтез спектра* помогает выбрать оптимальные параметры набора спектра.

В окне *Настройка микроскопа* проверяют входную загрузку при выбранных параметрах и, если необходимо, их корректируют. В окне *Набор спектра* задают время набора и время обработки.

Можно выбрать в качестве параметра прекращения накопления спектра окончание установленного *Живого времени*. Необходимо указать время в секундах в соответствующем поле. Это время, в течение которого система учитывает импульсы в спектре. Отсчет *Живого времени* идет медленнее настоящего времени, и поэтому набор спектра за 100 живых секунд идет дольше, чем 100 настоящих секунд. Это время удлиняется для компенсирования того факта, что выходная загрузка меньше входящей на величину *Мертвого времени*.

Время обработки - это отрезок времени, потраченный на снижение шумов в процессе обработки рентгеновского сигнала, пришедшего с энергодисперсионного детектора. *Время обработки* может изменяться от 1 до 6. С помощью выбора разного *Времени обработки* можно в различной степени уменьшать шум. Чем длиннее *Время*

обработки, тем меньше шум. Если уровень шума уменьшен, то разрешение пика улучшается, иными словами, пик становится уже и его легче отделить от другого пика, который может быть близок по энергии.

Существует связь между *Временем обработки* и скоростью, с которой данные могут быть собраны в рентгеновский спектр. *Время обработки 1* – самое короткое, позволяющее получать максимальную скорость счета, но за счет некоторого снижения разрешения. *Время обработки 6* – самое долгое, позволяет достичь наилучшего разрешения, но за счет некоторого снижения скорости счета. Чем дольше *Время обработки*, тем с меньшей скоростью данные могут накапливаться, т.е. тем больше становится *Мертвое время* в системе для данной скорости счета. По умолчанию, принято значение 5.

Возможность выбора *Времени обработки* позволяет оптимизировать условия анализа под конкретную задачу исследования. При первой визуальной оценке образца рекомендуется использовать для начала долгое *Время обработки* (5 или 6) с тем, чтобы не пропустить никаких деталей спектра. Например, во время идентификации пиков, которые расположены близко или перекрываются, очень важно иметь возможность хорошего разделения пиков. Хорошее энергетическое разрешение также важно при анализе серий линий, которые очень близко расположены, таких как L серии, и для этого нужно выставить выбранный временной интервал от 4 до 6 в окне *Время обработки*. Распространенный пример наложения – это Mo L и S K линии. Если близко расположенные пики отсутствуют, то можно использовать короткое *Время обработки* 1-3, позволяющее увеличить скорость счета увеличением тока зонда. В случае наложения пиков должен быть найден компромисс между скоростью счета и разрешением.

После задания *Живого времени* и *Времени обработки* можно перейти к *Количественной оптимизации*.

2.2.1. Количественная оптимизация.

Изменение окружающей температуры влияет на параметры усиления системы, что приводит к изменению положения пиков в спектре. Ток зонда микроскопа со временем может изменяться. Для точного определения пика каждого компонента в спектре необходимы правильное положение пиков и стабильное разрешение системы. В случае наложения пиков относительный размер каждого из них может быть определен, только если точно известны ширина и положение всех пиков. При помощи измерения положения одного известного пика система может быть оптимизирована для определения положений всех других пиков.

Для проведения измерений абсолютных концентраций необходимо сравнить интенсивность полученного пика с интенсивностью такого же пика, полученного на образце известного состава. После измерения известного материала можно провести точные измерения неизвестных образцов, но только в том случае, если ток зонда не изменится за время, прошедшее с момента оптимизации.

Необходимая информация автоматически собирается при проведении *Количественной Оптимизации*, что требует только набора спектра высокого качества. Из этого спектра вычисляются данные о токе зонда и усилении спектрометра.

Если требуется точная качественная идентификация пиков, а также отсутствуют существенные наложения пиков, то необходимо обратить внимание на оптимизацию усиления. Если недостаточно относительных концентраций и не устраивает нормализация результатов, то необходимо более тщательно подходить к выбору стандарта для коррекции тока зонда.

По крайней мере, должна быть проведена одна *Количественная Оптимизация*. Если ее нет, то будет показано сообщение «Спектр не оптимизирован для проведения количественного анализа». Если прошло более двух часов со времени проведения последней *Количественной Оптимизации*, вместо сообщения «Количественная

«Оптимизация проведена» будет показано «Последняя Количественная Оптимизация проводилась более двух часов назад». Это сообщение показывается на этапе Набор Спектра.

Электроника, используемая в системе INCA, тщательно спроектирована для обеспечения высокой температурной стабильности. Благодаря этому изменение температуры на 10° С приводит к смещению положения пика только на 1эВ, большинство обычных анализов может проводиться без повторной оптимизации положения пиков. Однако если требуется, чтобы программа разделяла близко расположенные пики, необходимо проводить *Количественную Оптимизацию* и повторную оптимизацию, если окружающая температура изменилась на несколько градусов. При хорошем и стабильном управлении температурой в помещении *Количественная Оптимизация* может не потребоваться в течение многих часов.

Если требуется вычисление ненормализованных результатов, то периодичность *Количественной Оптимизации* зависит от стабильности тока зонда. Повторяющиеся измерения на известном стандарте могут показать, насколько изменяется ток зонда. Отклонения в результатах анализа будут находиться в прямой зависимости от изменения тока зонда с момента последней *Количественной Оптимизации*.

Обычно для проведения *Количественной Оптимизации* для набора спектра используют кобальт, а при работе с ускоряющими напряжениями менее 15 кВ кремний. После проведения *Количественной Оптимизации* прибор готов к работе и можно приступить к набору спектра.

2.2.2. *Набор спектра, количественный анализ.*

Набор спектра осуществляется в окне *Набор спектра* панели *Анализатор*. Можно набирать спектр как с точки, так и с площади. Выбор участка набора осуществляется с панели *Start SEM* электронного микроскопа. Для набора спектра в точке необходимо воспользоваться функцией *Spot*, которая фиксирует электронный луч в выбранной оператором точке. При наборе спектра характеристического излучения с площади необходимо поставить максимальную скорость сканирования и убедиться, что в участок не попадают посторонние объекты. Запуск набора спектра осуществляется путем нажатия зеленого кружочка в окне *Набор спектра*.

После набора спектра переходят в окно *Проверить элементы*. Прибор определяет элементы в автоматическом режиме, однако линии некоторых элементов накладываются друг на друга, и возможны ошибки в идентификации того или иного элемента. Поэтому пользователь должен подтвердить или удалить найденные элементы из предложенного списка. Далее переходят к количественному анализу спектра.

После набора спектра, при переходе на этап *Количественный анализ*, происходит расчет количественных данных, и моментально отображаются результаты. Следует подчеркнуть, что очень важно правильно настроить систему перед проведением точных количественных анализов. Необходимо выбрать геометрию, ускоряющее напряжение, время обработки и провести количественную оптимизацию.

После нажатия кнопки *Количественный анализ* программа производит следующие операции:

1. С помощью нулевого строба производится коррекция смещения положения нуля.
2. С использованием данных *Количественной оптимизации* проводится коррекция спектра образца по малым изменениям усиления и по току зонда.
3. Разрешение спектра образца и всех стандартных профилей (формы пиков) сравнивается, и находится худшее из них. Затем спектр образца и все профили, включая и худший, расширяются до одного и того же разрешения (на 4 эВ больше чем худший).
4. Пики потерь удаляются, и породившие их пики восстанавливаются за счет их интенсивности.

5. Составляющая фона удаляется из спектра образца и стандартных профилей с помощью «top hat» фильтра.
6. Отфильтрованные стандартные профили подгоняются к спектру образца по процедуре наименьших квадратов, и из спектра выделяются чистые пики элементов. Из-за энергетического разрешения энергодисперсионного спектра существует предел разделения пиков при наложении, например, между Mo La и S Ka.
7. Кажущаяся концентрация вычисляется из отношения интенсивности фильтрованного стандартного профиля, подогнанного по методу наименьших квадратов, к спектру образца.
8. Вычисляется индекс совпадения. Он является мерой качества подгонки стандартного профиля к спектру образца. Хорошее совпадение - при значении от 0 до 2, при общей интенсивности спектра $\sim 250\ 000$ импульсов.
9. Кажущаяся концентрация передается в процедуру XPP коррекции и используется там в качестве первого приближения. Первая оценка XPP коррекции применяется к кажущейся концентрации и дает первое приближение весовой концентрации элементов. Первое приближение весовой концентрации элементов используется для вычисления второй оценки XPP коррекции. Вторая оценка XPP коррекции применяется к кажущейся концентрации и дает второе приближение весовой концентрации элементов. Эта итеративная процедура продолжается до достижения изменения весовой концентрации менее 0.1%.
10. Результат отображается и снабжается некоторой диагностической информацией, которая позволяет оценить качество результатов (индекс совпадения и список пропущенных пиков). Существует возможность выбора способа представления результатов с помощью закладок на этапе *Количественного анализа*.

При нажатии на кнопку *Количественный анализ* прибор в автоматическом режиме рассчитывает концентрацию элементов с использованием встроенной библиотеки стандартов. Однако использование встроенной библиотеки зачастую приводит к значительным ошибкам, особенно при определении легких элементов в тяжелых матрицах. Повысить точность определения состава можно с помощью *Стандартизации*.

2.2.3. Стандартизация прибора, оптимизация профиля.

В системе Energy количественный анализ может быть проведен и без использования стандартов, так как система Energy поставляется с полным списком стандартизаций, которые используются в расчетах по умолчанию. Однако при создании библиотеки стандартизаций использовался "эталонный" детектор, а в каждом конкретном приборе параметры установленного детектора могут отличаться от "эталонного". Используемая в настоящее время библиотека стандартизаций датирована 1999 г. Детекторы, произведенные позже, могут иметь немного улучшенные характеристики. Например, могут обрабатывать большее количество импульсов, чем "эталонный" детектор при прочих равных условиях. Это приводит к завышению концентраций элементов. Анализ состава чистого кобальта показывает результат 104 вес.%.

Следовательно, пользователю необходимо создавать собственную базовую библиотеку стандартизаций под каждый конкретный детектор.

Информация о стандарте хранится в библиотеке в аналитическом виде и представляет собой набранный при создании библиотеки спектр того или иного элемента, полученный при конкретном ускоряющем напряжении. При использовании другого ускоряющего напряжения для анализа состава образца программа автоматически пересчитывает стандартный спектр на это напряжение, что приводит к увеличению ошибки определения состава. Поэтому пользователю следует проводить стандартизацию

при необходимом ему ускоряющем напряжении и, кроме того, произвести оптимизацию профиля, о которой будет рассказано ниже.

Необходимость в проведении стандартизации в большой степени зависит от уровня точности, требуемого при анализе. Если требуется точность не менее 2% относительной ошибки, нужно проводить стандартизацию. Если проводятся количественные расчеты содержания элементов в образце, рентгеновские линии которых находятся в низкоэнергетическом диапазоне спектра (это может быть в случае работы при ускоряющем напряжении меньше 15 кВ, или для элементов с порядковым номером меньше 11), стандартизация позволит улучшить результаты количественного анализа. Если коррекция на матрицу высока, как в случае анализа Al в матрице Pd (т.е. легкий элемент в тяжелой матрице или наоборот), необходима стандартизация.

Для проведения стандартизации необходимо иметь образец известного состава. Требования к стандартам описаны ранее. Сначала, после проведения количественной оптимизации, необходимо набрать спектр образца, причем интенсивность характеристических линий должна быть достаточно высокой (2000 – 3000 импульсов). Набранный спектр используется для проведения стандартизации. После нажатия на кнопку *Новый эталон* вводится название стандарта. Кнопка *Добавить* позволяет ввести состав стандарта в атомных или весовых процентах, введенный состав отражается в соответствующем окне. Далее необходимо выбрать элемент и нажать кнопку *Стандартизация*, при этом операцию повторяют для каждой аналитической линии элемента, которую выбирают в окне *Линия*.

После проведения стандартизации при нажатии на кнопку *Количественный анализ* программа будет использовать для расчета состава указанный стандарт. Для дальнейшего повышения точности количественного анализа проводят оптимизацию профиля.

Этот этап осуществляется с помощью специальной настройки обработки спектров для конкретной системы. Это особенно эффективно в сложных случаях наложения таких, как Al *K_a*/Br *L_a*, Si *K_a*/W *M_a*/Ta *M_a*. Дополнительно оптимизация профиля может также снизить эффект химического сдвига (отклонения формы, связанные с химической природой) в результатах количественного анализа. Для того чтобы ввести коррекцию на перекрытие пиков и фон, программное обеспечение Energy проводит вычисление формы пика для всех элементов, присутствующих в спектре. Для синтеза формы пиков используется эмпирическая модель, которая учитывает характеристики детектора и частоту процессора конкретной системы Energy. Однако на форму пиков влияют различия в детекторах и химические сдвиги, влияние которых может быть уменьшено с помощью оптимизации профиля. Синтезированные профили, поставляемые с системой Energy, могут быть еще в большей степени оптимизированы. Это может улучшить форму пиков и их положение для более точного совпадения с пиками, получаемыми при накоплении спектров. Необходимо быть уверенным в том, что каждый спектр, применяемый для оптимизации синтезированных профилей Energy, имеет достаточное количество импульсов, влияющее на общую форму пиков.

Рекомендуется использовать для оптимизации профиля спектр, набранный с большим количеством импульсов (5000 – 10000), чем при обычных анализах. В идеальном случае, серии пиков элементов, используемых для оптимизации, не должны перекрываться с соседними пиками. Однако если наложение неизбежно, коррекция должна проводиться с включением влияющего элемента в список элементов (при расстоянии между пиками менее 600 эВ).

Для уменьшения влияния химического сдвига спектр, используемый для оптимизации, в идеальном случае, должен быть собран с материала, в котором элемент находится в таком же состоянии, как и в исследуемом образце.

Учтите, что:

- Оптимизированные профили должны использоваться и при обработке спектров для количественного анализа, и при автоматической идентификации.

- Оптимизация профилей работает на разных диапазонах энергии и при разной длине спектра.

Оптимизация профиля проводится в окне *Настройка количественного анализа*-кнопка *Конфигурация*.

2.3. Навигатор POINT&ID

Вид панели навигатора *POINT&ID* представлен на рис. 27. Основное отличие от *Анализатора* заключается в возможности фиксировать участки набора спектра на выбранном участке анализа. В *POINT&ID* появляется два новых окна *Участок анализа* и *Настройка изображения*. Сначала пользователь должен получить необходимое изображение на электронном микроскопе с помощью программы *Start SEM*, затем полученное изображение переводится в программу *INCA*. Для этого в окне *Участок анализа* следует нажать зеленый кружочек, предварительно настроив необходимое качество изображения в окне *Настройка изображения*. Программа *INCA* перехватывает управление микроскопом и выбранный участок анализа начинает набираться в навигаторе *POINT&ID*. С этого момента и до окончания работы с навигатором прикасаться к выносной панели микроскопа нельзя, иначе можно сдвинуть изображение и выбранные точки не будут совпадать с реальными.

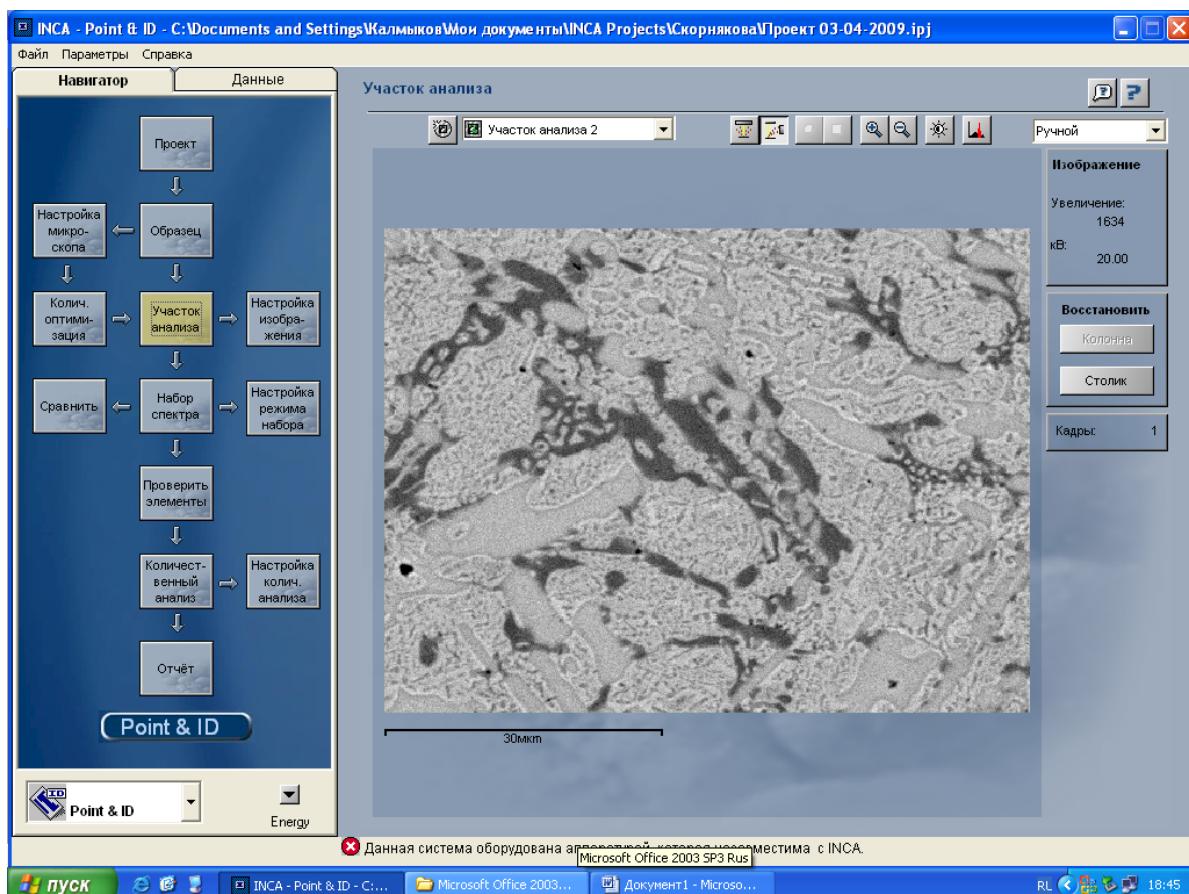


Рис. 27. Вид панели навигатора *POINT&ID*.

Окно *Набор спектра* навигатора *POINT&ID* отличается от аналогичного в навигаторе *Анализатор* расширенными возможностями. Можно задать несколько точек и программа будет последовательно набирать спектры в каждой точке в автоматическом режиме, можно набирать спектры с различных площадей, причем любой формы, например, выделить какую-либо частицу. Есть возможность набора спектров по линии с заданным шагом или по сетке. Все набранные спектры автоматически сохраняются и после проверки элементов можно определить состав в каждой выбранной точке.

2.4. *Картирование.*

Навигатор *Картирование* предназначен для управления программой *SmartMap*. *SmartMap* позволяет проводить непрерывный сбор рентгеновской информации по всем элементам в каждой точке заданной области изображения. Основное преимущество такого способа анализа состоит в том, что требуется минимальное количество исходной информации о составе образца, поскольку собирается полная рентгеновская информация. Это обеспечивает высокую гибкость при последующей обработке данных.

Результаты *SmartMap* можно просматривать и обрабатывать различными способами в процессе набора или после него, а именно, получить спектры отдельных точек или областей, по которым позже произвести количественные расчеты, построить рентгеновские карты распределения элементов по площади или по линии. Например, если требуется просмотреть распределение некоторых элементов в определенной области, то просто выбирают элементы для картирования, и эти карты будут автоматически обновлены или созданы в процессе набора или по его завершении. Также можно изменить набор элементов в процессе сбора данных. Можно просмотреть и обработать данные *SmartMap* другим способом позже.

При выборе разрешения *SmartMap* необходимо принять во внимание относительный размер объема генерации рентгеновского излучения, особенности исследуемых частиц и размер изображения в точках. Это особенно важно при больших увеличениях, когда возможно видеть в отраженных электронах частицы, размер которых меньше области генерации рентгеновского излучения, и поэтому их трудно различить на соответствующей рентгеновской карте. В этом случае при накоплении с большим разрешением никакой дополнительной информации не прибавится. Поскольку время выдержки постоянно для каждой точки, то время, затрачиваемое на получение «кадров» с высоким разрешением, больше, чем для карт с меньшим разрешением. Это означает большее время обновления карты.

Сначала, так же как и в *POINT&ID*, выбирается участок анализа с помощью соответствующего окна. Затем в окне *SmartMap* выбираются режимы набора спектра и процесс запускается. После того как будет накоплена удовлетворяющая пользователя информация, набор спектра останавливают. В результате можно получить изображение выбранной области в характеристическом рентгеновском излучении того или иного элемента, что даст качественную информацию о концентрации элемента в различных участках образца или на выбранной линии.

2.5. *Отчеты.*

Полученные в процессе работы результаты можно сохранить в виде отчета (кнопка *Отчет*). Можно выводить таблицу результатов в атомных или весовых процентах, полную информацию о конкретном спектре (используемые эталоны, количество итераций, ошибки в определении каждого элемента и т.п.), вид спектра, сравнение спектров, изображение, распределение элементов по линии, карты элементов и др. Для этого предусмотрены специальные режимы, показанные на рис. 32. Кроме того, существует редактор шаблонов *Отчета* и каждый пользователь может создавать свой собственный шаблон отчета.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ.

Метод СЭМ особенно важен при исследовании взаимодействия элементов в многокомпонентных системах. Рассмотрим применение данного метода на примере построения диаграммы состояния трехкомпонентной системы Al-Mn-Si.

Для приготовления сплавов использовали Al чистотой 99,99%, Si монокристаллический и Mn (Riedel-de-Haën) чистотой 99,98%. Образцы получали методом высокотемпературного синтеза в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона с пятикратным переплавом. Полученные слитки заворачивали в ниобиевую фольгу толщиной 100 мкм и отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах в печах электросопротивления с последующей закалкой в воде. Продолжительность гомогенизирующего отжига составляла 300, 600 и 1000 часов при температуре 823К.

Полученные образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии на приборе LEO EVO-50 XVP (Karl Zeiss) при ускоряющем напряжении 15 кВ, энергодисперсионного микроанализа с использованием детектора INCA energy 450 (Oxford Instruments).

С целью повышения точности определения состава фаз методом энергодисперсионного микроанализа проводили стандартизацию с использованием специально приготовленного стандарта на основе соединения $\text{Al}_9\text{Mn}_3\text{Si}$. Состав соединения подтверждался методом рентгеноструктурного анализа на извлеченных из образца монокристаллах.

На рис. 28 представлены микроструктуры образцов из двухфазных областей $\beta + \tau_2$ и $\beta + \tau_6$ системы Al-Mn-Si (рис. 31), полученные с помощью детектора отраженных электронов (QBSD), а также качественное распределение элементов по линиям 1 и 2 после отжига в течение 1000 часов при 823 К. Видно, что между фазами образовалась темная полоса без четкой границы, причем при исследовании микроструктуры во вторичных электронах (SE1) темная полоса не видна. Сканирование электронным лучом по линиям 1 и 2 показало изменение концентраций элементов в фазах τ_2 и τ_6 при переходе от фазовой границы к центру зерна (рис. 28).

Изменение концентрации элементов от границы к центру зерна указывает на то, что сплав даже после 1000 часов отжига еще не достиг равновесного состояния. После увеличения времени отжига до 2000 часов темная зона (рис. 28) расширилась незначительно, а концентрации элементов на фазовой границе и в центре зерна не изменились. По-видимому, для приведения образцов, показанных на рис. 28 в равновесное состояние потребуется время гомогенизации в несколько десятков тысяч часов.

На рис.29 приведены составы β -фазы, измеренные во всех приготовленных образцах как вблизи фазовой границы, так и в центре зерна. Если проводить границу области гомогенности β -фазы по измерениям в центре зерен, то она будет выглядеть, как показано на рис.29 пунктиром. Составы, измеренные вблизи фазовых границ, дают более узкую область гомогенности β -фазы (рис. 29, сплошная линия).

В таблице 7 представлены результаты определения состава фаз в трехфазных сплавах системы Al-Mn-Si методом энергодисперсионного анализа с помощью детектора INCA Energy. Каждая цифра в таблице является результатом обработки методами математической статистики десяти измерений состава той или иной фазы. Во всех случаях ошибки определения концентрации элементов составляли не более 0,5 ат.%.

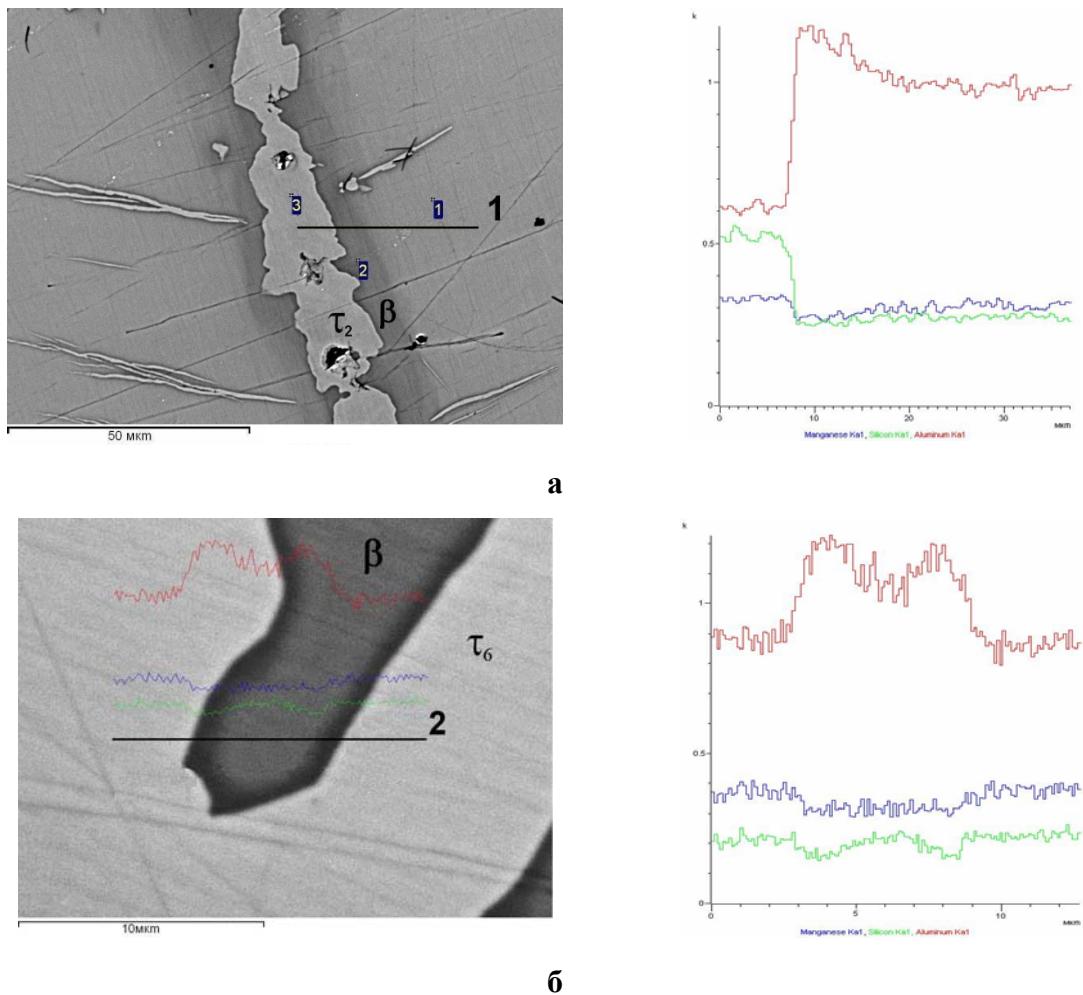


Рис.28. Микроструктура образцов (4Q-BSD) и качественное распределение элементов по линиям 1 и 2 после отжига в течении 1000 часов при 823 К:
а) образец из двухфазной области $\beta + \tau_2$
б) образец из двухфазной области $\beta + \tau_6$.

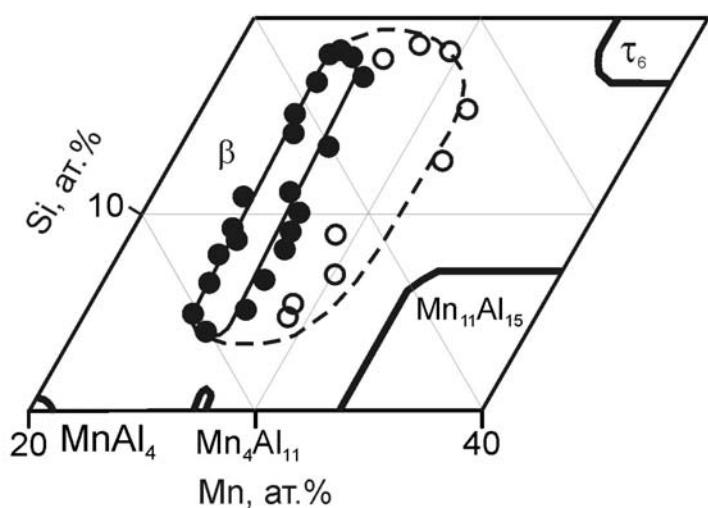


Рис. 29. Результаты энергодисперсионного анализа состава β - фазы из различных фазовых областей: ● - состав вблизи фазовой границы; ○ - состав в центре зерна.

Таблица 7.

Составы тройных соединений τ_1 , τ_2 , τ_4 , τ_6 системы Al-Mn-Si при 823К.

Фазовая область	Фаза	Состав фазы, ат.%		
		Al	Si	Mn
$\tau_6 + \beta$	τ_6	45,42	16,48	38,10
$\tau_6 + \beta$	τ_6	44,81	16,42	38,78
$\tau_2 + \beta$	τ_2	26,02	40,17	33,82
$\tau_1 + \tau_2 + \beta$	τ_1	26,39	45,84	27,78
	τ_2	26,53	40,33	33,14
$\tau_1 + \tau_4 + \beta$	τ_1	26,03	46,07	27,89
	τ_4	48,09	35,91	16,01
$\tau_4 + \alpha + \beta$	τ_4	47,85	35,36	16,79
$\tau_1 + \tau_4 + \text{Si}$	τ_1	26,00	46,52	27,48
	τ_4	46,85	37,39	15,76
$\tau_1 + \text{Si} + \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	τ_1	26,00	46,52	27,48
$\tau_2 + \text{MnSi}$	τ_2	30,97	35,29	33,73
$\tau_1 + \tau_2 + \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	τ_1	26,25	45,69	28,05
	τ_2	26,53	40,33	33,14
$\tau_2 + \text{MnSi} + \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	τ_2	26,34	40,01	33,64
$\tau_2 + \tau_6 + \text{MnSi}$	τ_2	35,81	30,94	33,25
	τ_6	36,71	25,40	37,90
$\tau_6 + \text{Mn}_5\text{Si}_3$	τ_6	29,56	21,21	49,23
$\tau_6 + \text{Mn}_{11}\text{Al}_{15}$	τ_6	33,87	18,15	48,00
$\tau_6 + \text{Mn}_{11}\text{Al}_{15}$	τ_6	34,23	18,24	47,53
$\tau_6 + \text{Mn}_{11}\text{Al}_{15}$	τ_6	43,70	16,58	39,72
$\tau_6 + \text{Mn}_5\text{Si}_3 + \text{MnSi}$	τ_6	29,45	24,42	46,13
$\tau_6 + \text{Mn}_{11}\text{Al}_{15} + \text{Mn}_5\text{Si}_3$	τ_6	26,96	20,64	52,40

На рис. 30 показаны микроструктуры некоторых двух- и трехфазных образцов системы Al-Mn-Si, полученные в результате исследования.

Если нанести точки, соответствующие найденным составам фаз, на треугольник составов тройной системы Al-Mn-Si, мы получим границы фазовых областей и определим, какие фазы находятся в равновесии, а графическое отображение расположения фазовых областей и характера равновесий и является диаграммой состояния данной системы (рис.31). Однако для полноты описания системы необходима информация о кристаллической структуре фаз, обнаруженных на диаграмме методом энергодисперсионного микроанализа.

Характерной особенностью данной системы является то, что области гомогенности двойных и тройных соединений расположены по изоконцентратам марганца, т.е. в кристаллических решетках всех фаз атомы Al замещаются на атомы Si и наоборот.

Фаза на основе соединения τ_6 участвует в образовании пяти трехфазных областей: $\tau_6 + \tau_2 + \text{MnSi}$, $\tau_6 + \text{MnSi} + \text{Mn}_5\text{Si}_3$, $\tau_6 + \text{Mn}_5\text{Si}_3 + \text{Mn}_{11}\text{Al}_{15}$, $\tau_6 + \text{Mn}_{11}\text{Al}_{15} + \beta$, $\tau_6 + \tau_2 + \beta$ и четырех широких двухфазных областей: $\tau_6 + \text{MnSi}$, $\tau_6 + \text{Mn}_5\text{Si}_3$, $\tau_6 + \text{Mn}_{11}\text{Al}_{15}$ и $\tau_6 + \beta$. Микроструктуры некоторых сплавов, содержащих фазу τ_6 , представлены на рис. 30. Исследование образцов из двухфазной области $\tau_6 + \text{Mn}_{11}\text{Al}_{15}$ позволило уточнить максимальную растворимость

кремния в фазе $Mn_{11}Al_{15}$; она составила ~ 7 ат.% Si, причем растворимость кремния в данном соединении не зависит от содержания в нем алюминия. Максимальная растворимость алюминия в фазах на основе двойных соединений $MnSi$ и $Mn_{11}Si_{19}$ составляет 4 ат.% и 3 ат.% Al соответственно.

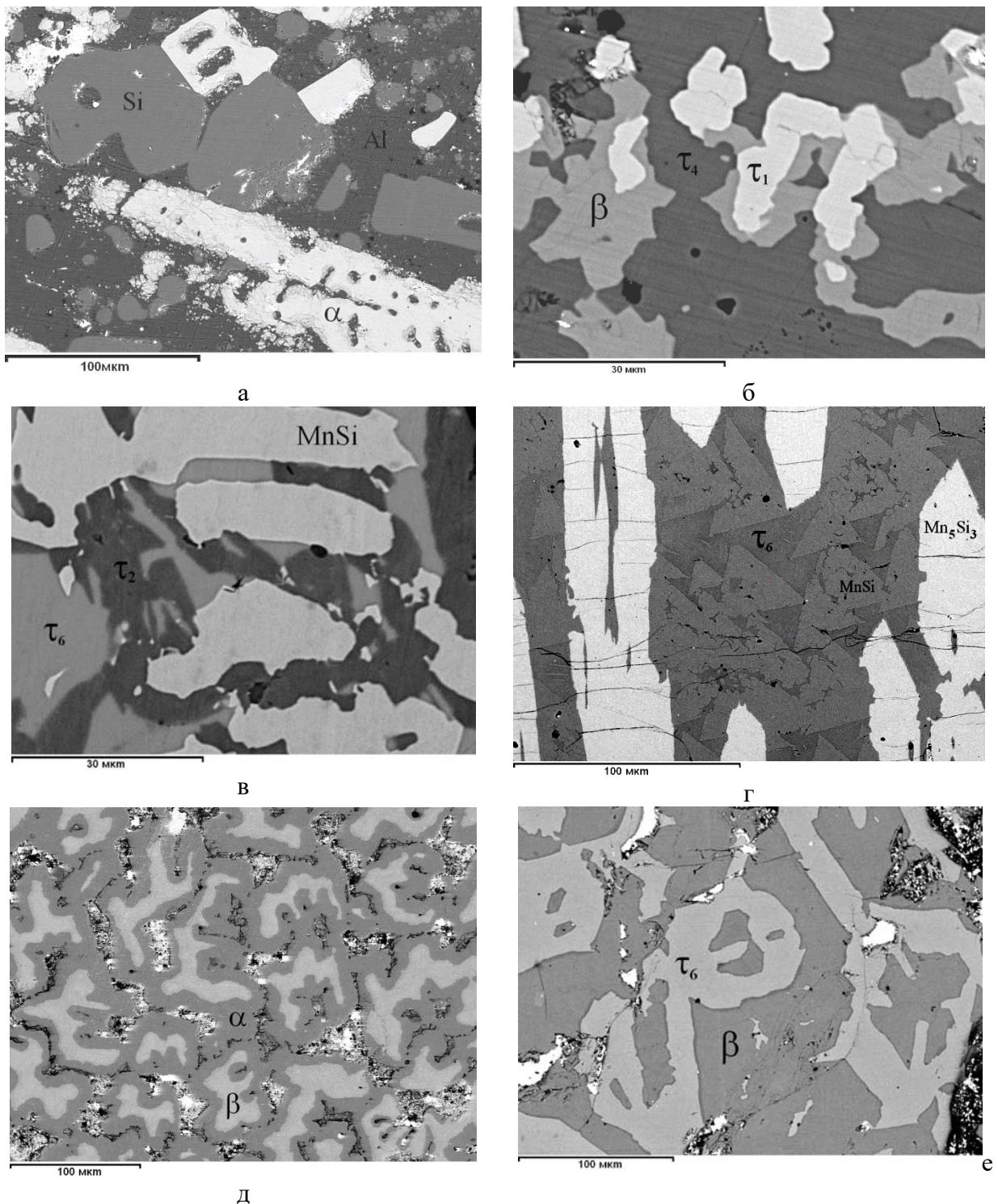


Рис. 30. Микроструктуры некоторых двух- и трехфазных сплавов системы Al-Mn-Si (рис. 31) после отжига в течение 1000 ч при 853 К:
 а) трехфазный сплав $Al+Si+\alpha$;
 б) трехфазный сплав $\tau_1+\tau_4+\beta$;
 в) трехфазный сплав $\tau_2+\tau_6+MnSi$;
 г) трехфазный сплав $\tau_6+MnSi+Mn_5Si_3$;
 д) двухфазный сплав $\alpha+\beta$;
 е) двухфазный сплав $i+\omega$.

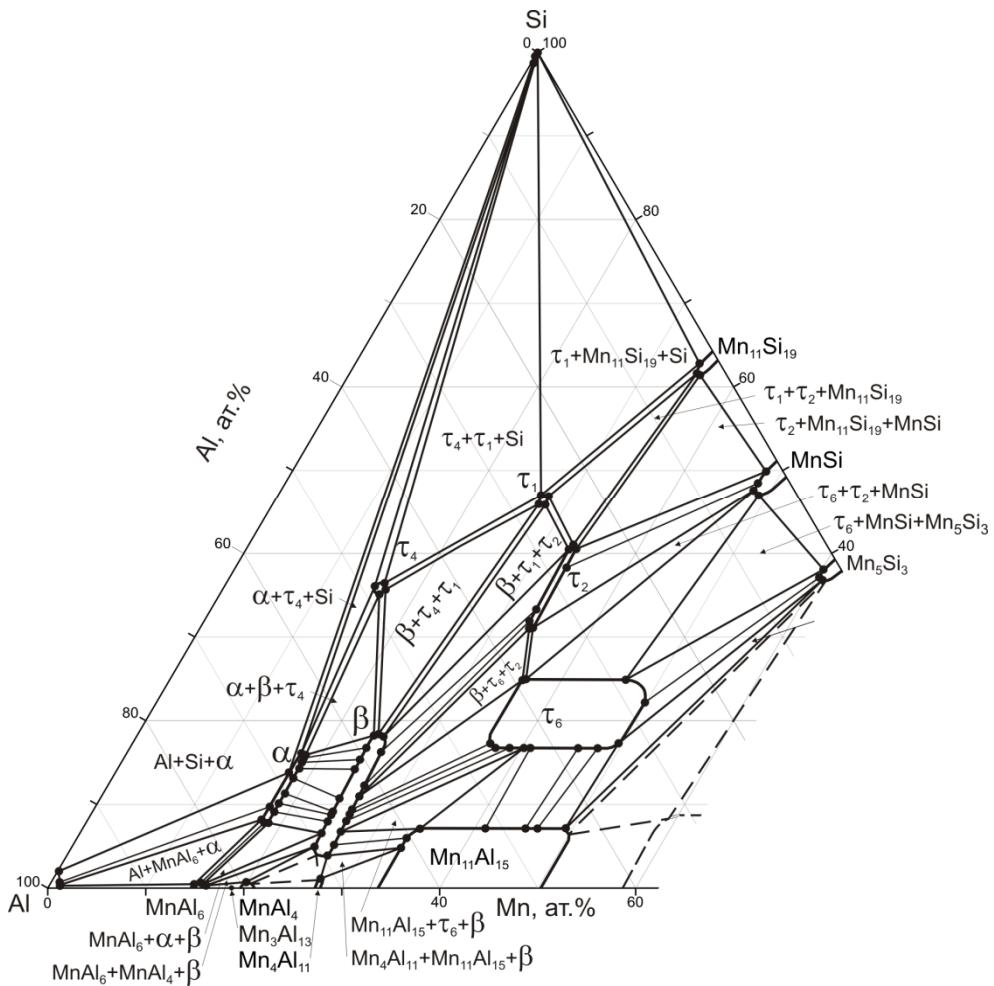


Рис. 31. Изотермическое сечение диаграммы состояния Al-Mn-Si при 823К.

V. Заключение.

В данном методическом пособии было описано применение метода рентгено-спектрального микроанализа с использованием энергодисперсионного детектора INCA Energy 450. Однако существуют и часто используются детекторы рентгеновских квантов, основанные на дисперсии по длине волн (INCA Wave), а также детекторы, регистрирующие дифракцию отраженных электронов в поверхностном слое образцов (INCA Crystal). Последние дают информацию не только о составе, но и о кристаллической структуре объекта.

Рентгеновские электроны обладают свойствами как частиц, так и волн и их свойства можно охарактеризовать – а значит и измерить – в терминах энергий или волн. Для рентгено-спектрального анализа можно использовать как энергодисперсионный спектрометр (ЭДС), который сортирует электроны по их энергии, так и волнодисперсионный спектрометр (ВДС), использующий принцип разделения рентгеновского излучения по длинам волн.

ЭДС прост и удобен в использовании, позволяет быстро определять качественный и количественный состав образца, выполнять картирование одновременно всех элементов в образце, с его помощью легко автоматизировать рутинные операции микроанализа (поиск частиц и микровключений и др.). В то же время ЭДС обладает рядом недостатков, наиболее очевидными среди которых являются низкое спектральное разрешение и недостаточная чувствительность. Даже лучшие полупроводниковые детекторы не позволяют разрешать многие близкие спектральные линии, например:

S K α - Mo L α – Pb M α ; Si K α - W M α – Ta M α - Rb L α ; O K α - V L α .

ВДС обладает превосходным спектральным разрешением и высокой чувствительностью, но отличается относительно низкой производительностью. В сущности оба типа спектрометров хорошо дополняют друг друга, будучи установлены на одну и ту же электронно-оптическую колонну (табл. 8). Сравнение рентгеновских спектров, полученных с помощью ЭДС- и ВДС- спектрометров, показано на рис.32.

Таблица 8.

Сравнение типичных параметров ЭДС и ВДС.

Характеристики	ВДС	ЭДС
Эффективность сбора рентгеновского излучения	Низкая – типичный телесный угол около 0.001 стерадиан	Более высокая – обычно 0.005-0.1 стерадиан. ЭД детектор можно приблизить к образцу
Требуемый ток зонда	Высокий – обычно не менее 10нА из-за низкой эффективности сбора	Низкий – вплоть до значений менее 0.1 нА
Спектральное разрешение	Хорошее – зависит от кристалла, обычно порядка 5-10 эВ	Хуже – зависит от энергии, обычно <133 эВ на линии Mn K α , <65 эВ на - C K α
Пределы обнаружения элементов	<0.01%. В зависимости от матрицы и элемента могут достигать нескольких частей на миллион	Хуже, обычно 0.1- 0.5%
Скорость выполнения анализа	Медленная – элементы анализируются последовательно один за другим. Последовательный анализ.	Быстрая – все элементы анализируются одновременно. Параллельный анализ.
Количественный анализ	Легко – измеряется пик и вычитается фон.	Сложно – для разделения перекрывающихся пиков и вычитания фона требуются сложные алгоритмы
Применение	Требует более высокой квалификации и большего внимания от оператора	Относительно прост в применении благодаря высокой степени автоматизации

Многие сканирующие микроскопы допускают одновременную установку ЭД и ВД спектрометров: оба детектора направлены в одну точку; обеспечиваются необходимые величины рабочего расстояния и угла отбора. Совместное использование двух спектрометров существенно повышает производительность и точность анализа. Как ВД спектрометр Inca Wave, так и ЭД спектрометр Inca Energy можно использовать как отдельно, так и совместно в составе комбинированной системы микроанализа, управляемой из единой программной оболочки Energy+. В интегрированной системе микроанализа модули управления ВДС включены в программу управления ЭДС. Программа позволяет произвольно выбирать тип спектрометра для каждого элемента как при количественном анализе, так и при картировании.

Более высокая по сравнению с ЭДС, разрешающая способность волновых спектрометров позволяет не только разделять накладывающиеся пики, но и в ряде случаев определять, в какой химической форме находится тот или иной элемент. Длины волн характеристических линий практически не зависят от фазовой и химической природы образца – эмиттера, т.к. генерация фотонов рентгеновского излучения связана с глубинными процессами, в которых участвуют электроны внутренних энергетических уровней. Однако когда оболочка, ионизированная в конечном состоянии атома, участвует

в образовании химических связей, наблюдаются вполне измеримые химические эффекты. На рис. 33 представлены химические сдвиги L- линии титана в зависимости от состава его оксидов.

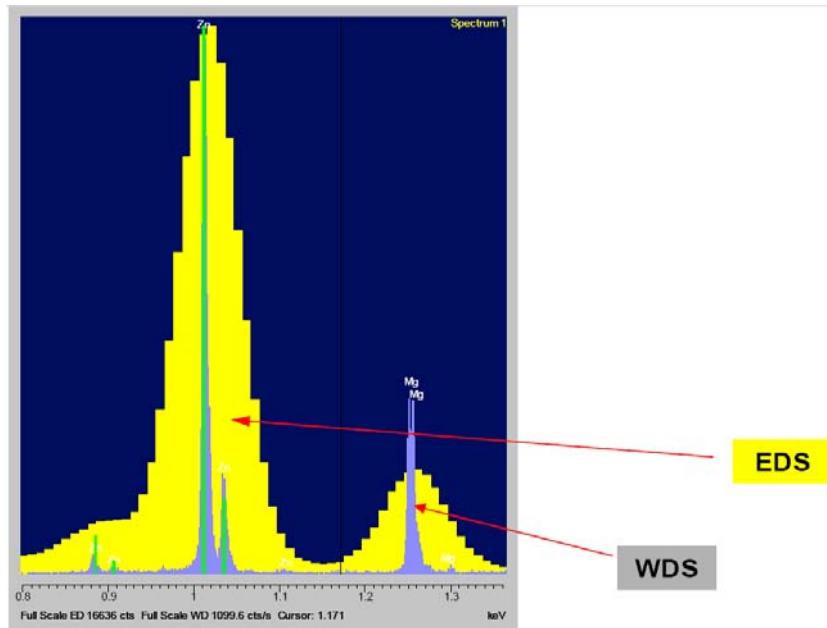


Рис. 32 Сравнение спектров характеристического рентгеновского излучения с использованием энерго- дисперсионного (EDS) и волнового детекторов (WDS).

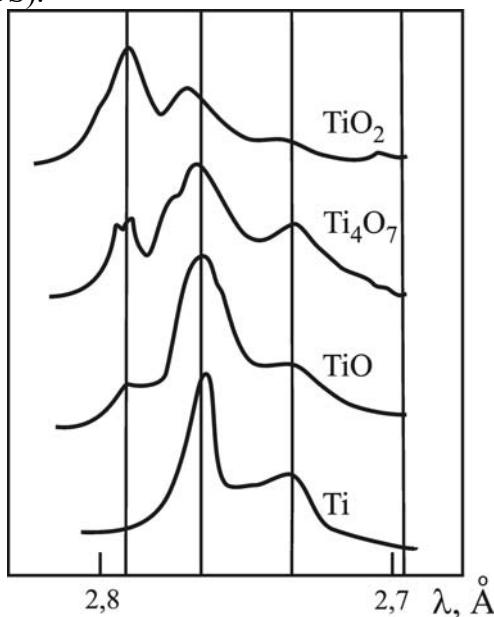


Рис. 33. Эмиссионные L-спектры титана в чистом титане и некоторых его оксидах.

При образовании химической связи Ti-O, электронная плотность смещается в сторону более электроотрицательного элемента, т.е. энергия электронов, находящихся на внешнем электронном уровне, отвечающем за образование химической связи, изменяется. А это в свою очередь приводит к изменению энергии и длины волны рентгеновского фотона, образующегося при переходе электрона с внешнего электронного уровня на внутренний.

Химические эффекты должны быть наиболее заметны для длинноволновых линий, особенно в ультрамягкой области спектра ($E < 1$ кэВ), что характерно для элементов с атомным номером < 13 .

VI. Контрольные вопросы и задачи.

Вопросы:

1. Какие задачи материаловедения можно решать методом рентгено-спектрального микроанализа?
2. Как формируется электронный зонд?
3. Какие виды излучения образуются при взаимодействии электронного зонда с образцом?
4. Что такое зона генерации и каков ее объем?
5. Вследствие каких процессов образуется характеристическое рентгеновское излучение?
6. Что представляет собой рентгеновский спектр образца?
7. Основные принципы количественного анализа, матричные эффекты и стандарты.
8. Принципы получения и оптимизации изображения.
9. Типы детекторов, особенности изображения при использовании различных детекторов.
10. Для чего нужна количественная оптимизация при EDX анализе?
11. Зачем проводится стандартизация и оптимизация профиля?
12. Какие операции осуществляются при нажатии на кнопку *Количественный анализ*?

Задачи:

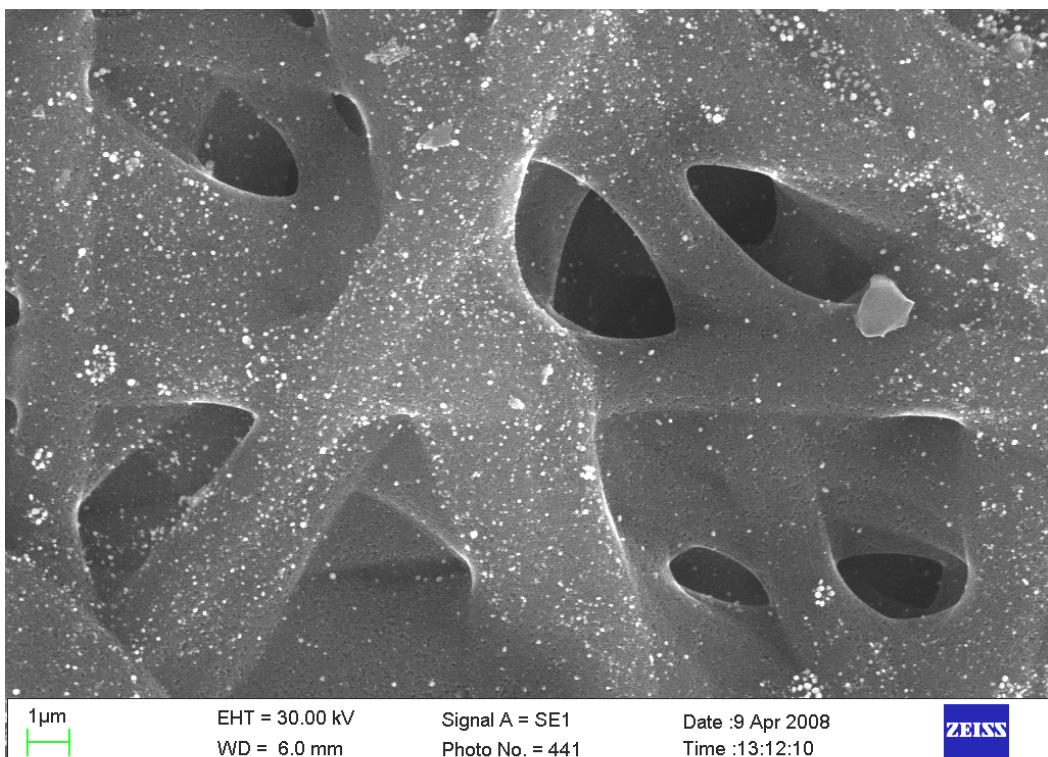
1. Получение изображения во вторичных электронах с увеличением 100 тысяч раз, настройка апертурной диафрагмы и устранение астигматизма.
2. Получение изображения с использованием детектора QBSD, достижение фазового контраста.
3. Количественный анализ образца известного состава.
4. Количественный анализ образца неизвестного состава.
5. Анализ качественного распределения элементов в образце.

VII. Список литературы.

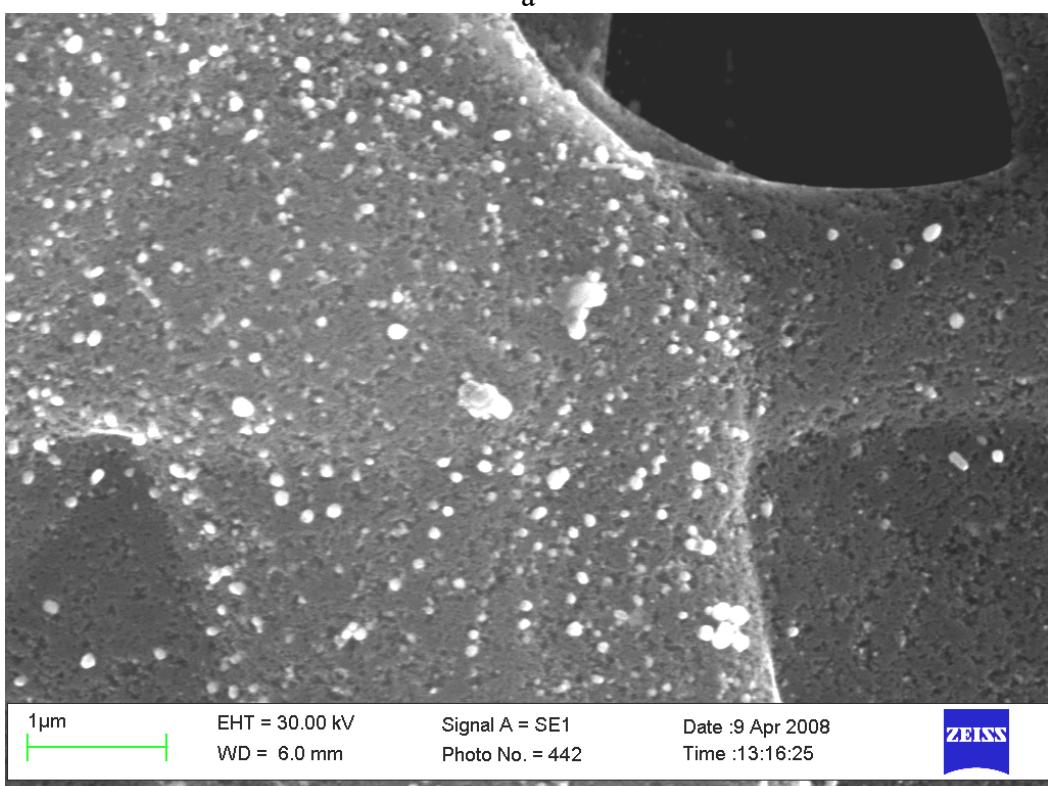
1. А.Е.Чалых, А.Д.Алиев, А.Е.Рубцов Электронно-зондовый микроанализ в исследовании полимеров. – М.: Наука, 1990, 192 с.
2. D.W. Fischer // Adv. X-ray Analysis, 1970, v.13, N1, 159 р.
3. Количественный электронно-зондовый микроанализ: Пер. с англ. /Под. ред. В.Скотта, Г.Лава. – М.: Мир, 1986, 352 с.
4. В.В. Козлов Системы рентгеноспектрального микроанализа Inca Energy и Inca Wave. Представительство Oxford Instruments OM Россия, Москва 2008.
5. Georg Frosch MicroanalysiswithEDS, WDS & EBSD Possibilitiesand Restrictions Oxford Instruments Analytical, 2003.
6. INCA Energy Руководство пользователя Издание 1.0 Oxford Instruments Analytical Январь 2004.
7. Сканирующие (растровые) электронные микроскопы серии EVO. Инструкция по пользователю. Представительство Oxford Instruments OM Россия, Москва 2006.
8. Н.В.Казеннов, К.Б.Калмыков, С.Ф.Дунаев, Н.Е.Дмитриева. Область гомогенности фазы β - Al_9Mn_3Si системы Al-Mn-Si при 823 К. Металловедение и термическая обработка металлов. № 3. 2011 г. с.30-36.
9. Н.В.Казеннов, К.Б.Калмыков, С.Ф.Дунаев, Н.Е. Дмитриева. Фазовые равновесия в системе Al-Mn-Si при 823 К. Металловедение и термическая обработка металлов. № 3. 2011 г. с.23-29.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Ниже представлены некоторые микроструктуры, полученные методом сканирующей электронной микроскопии на оборудовании ЦКП Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова при поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК № 16.552.11.7081.

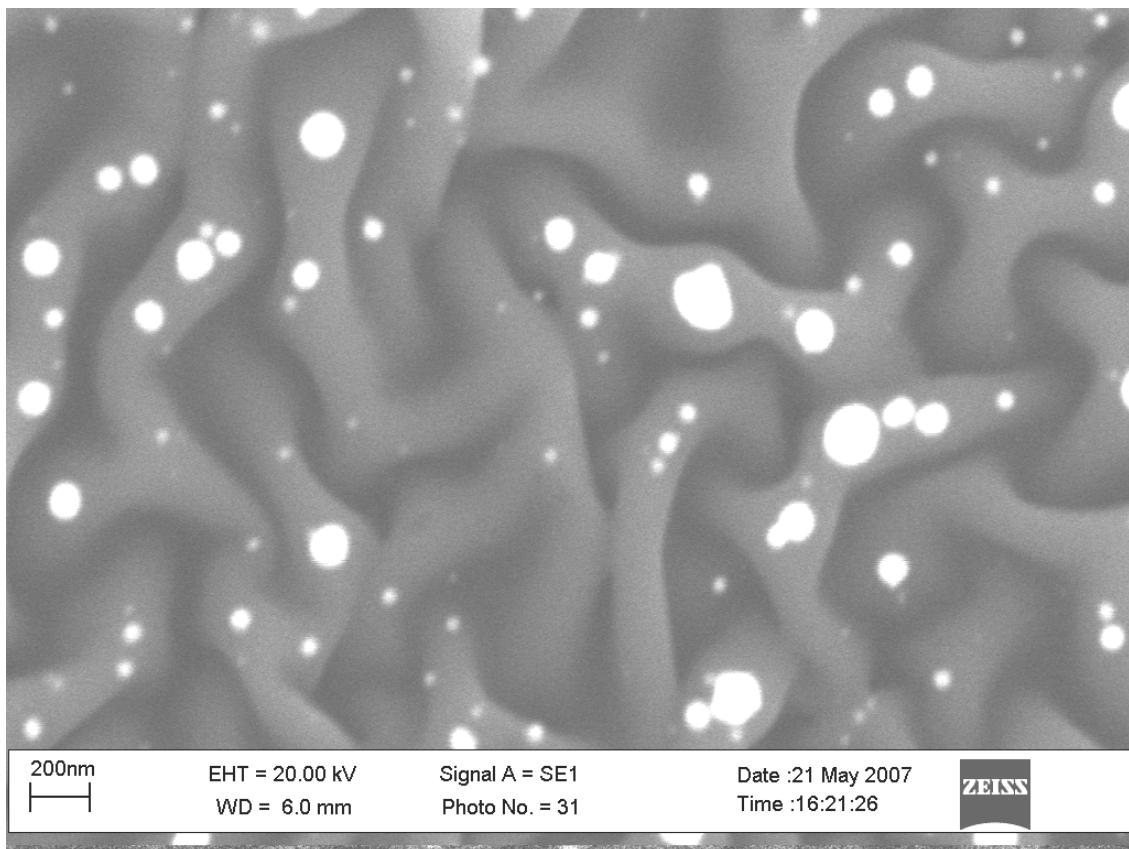


a

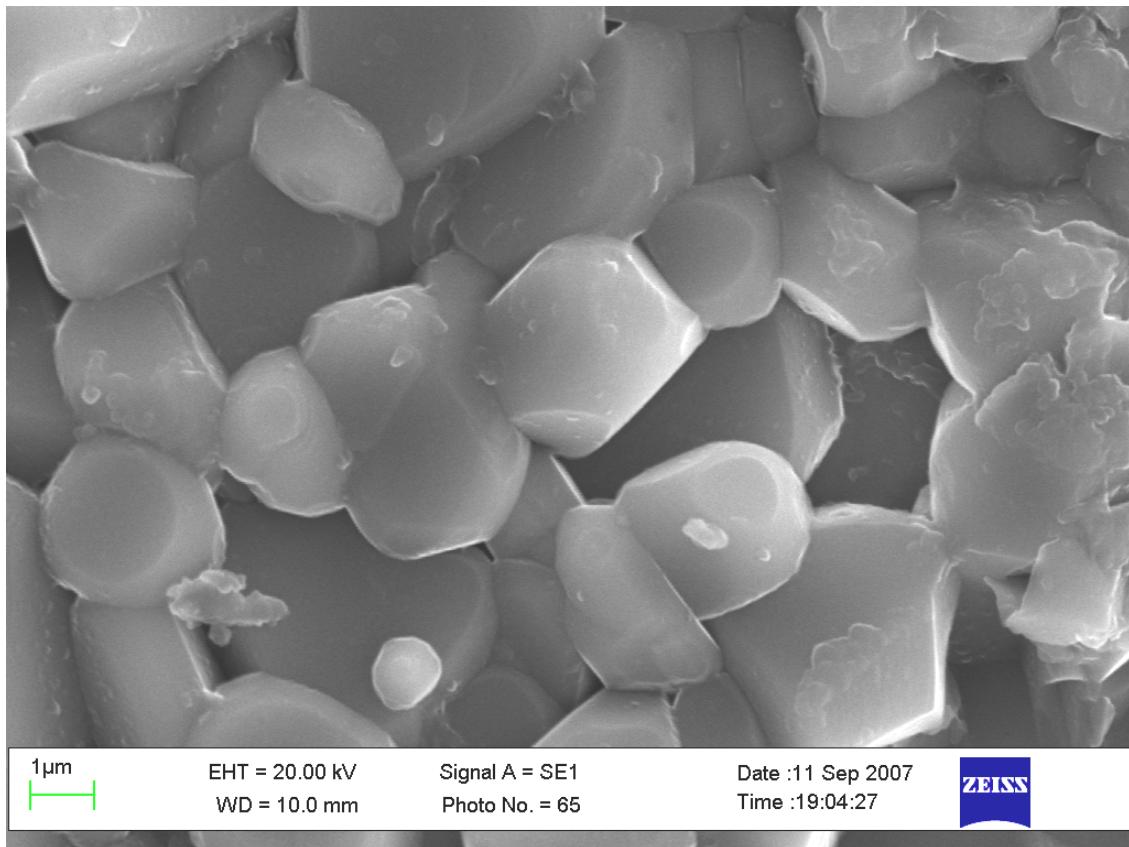


б

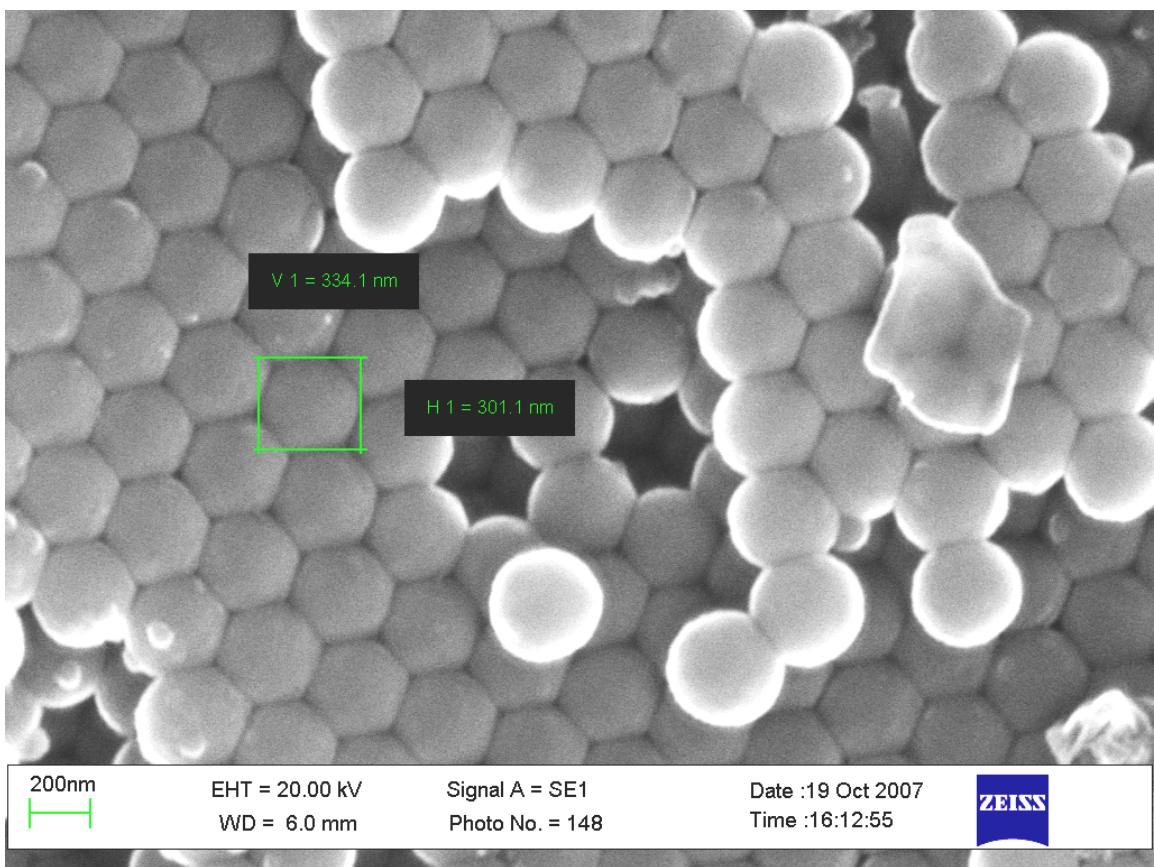
П. 1. Частицы Pd на углеродном волокне при различном увеличении.



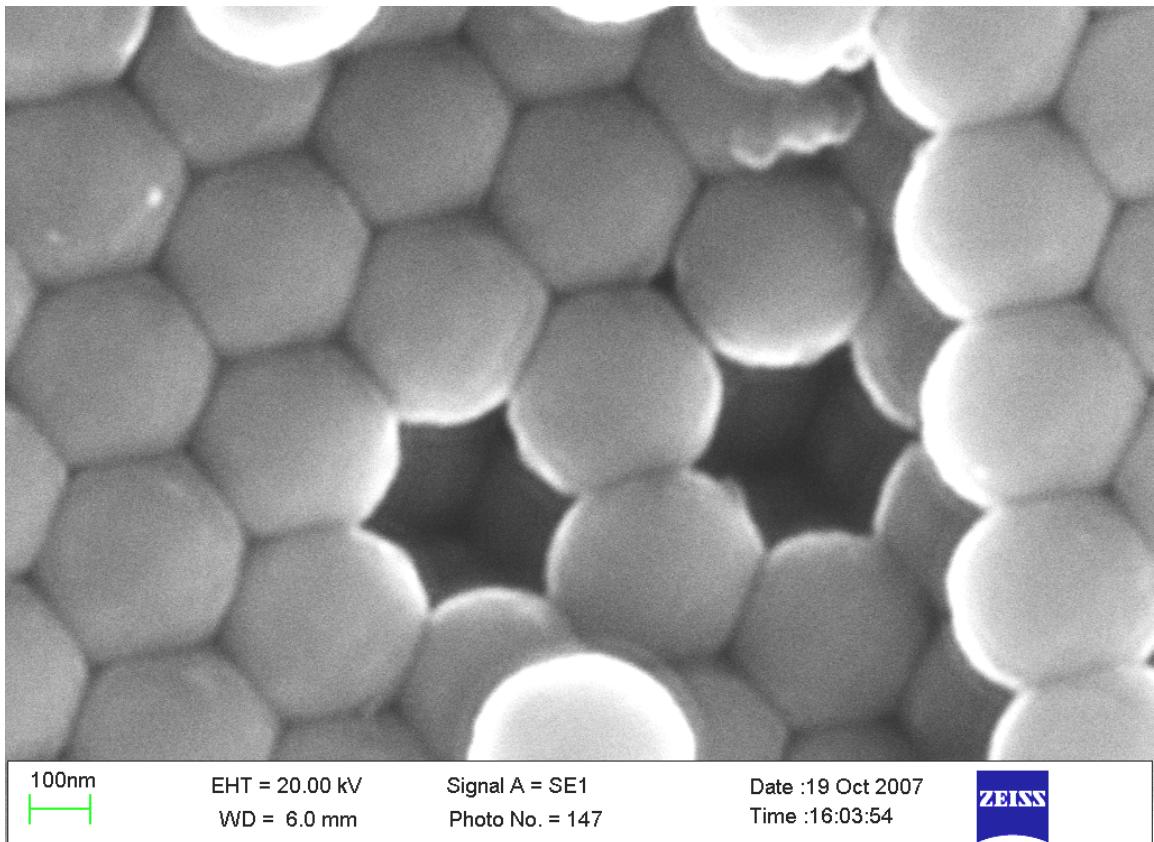
П.2. Частицы AgBr в желатине.



П. 3. Спеченные кристаллы оксида алюминия.

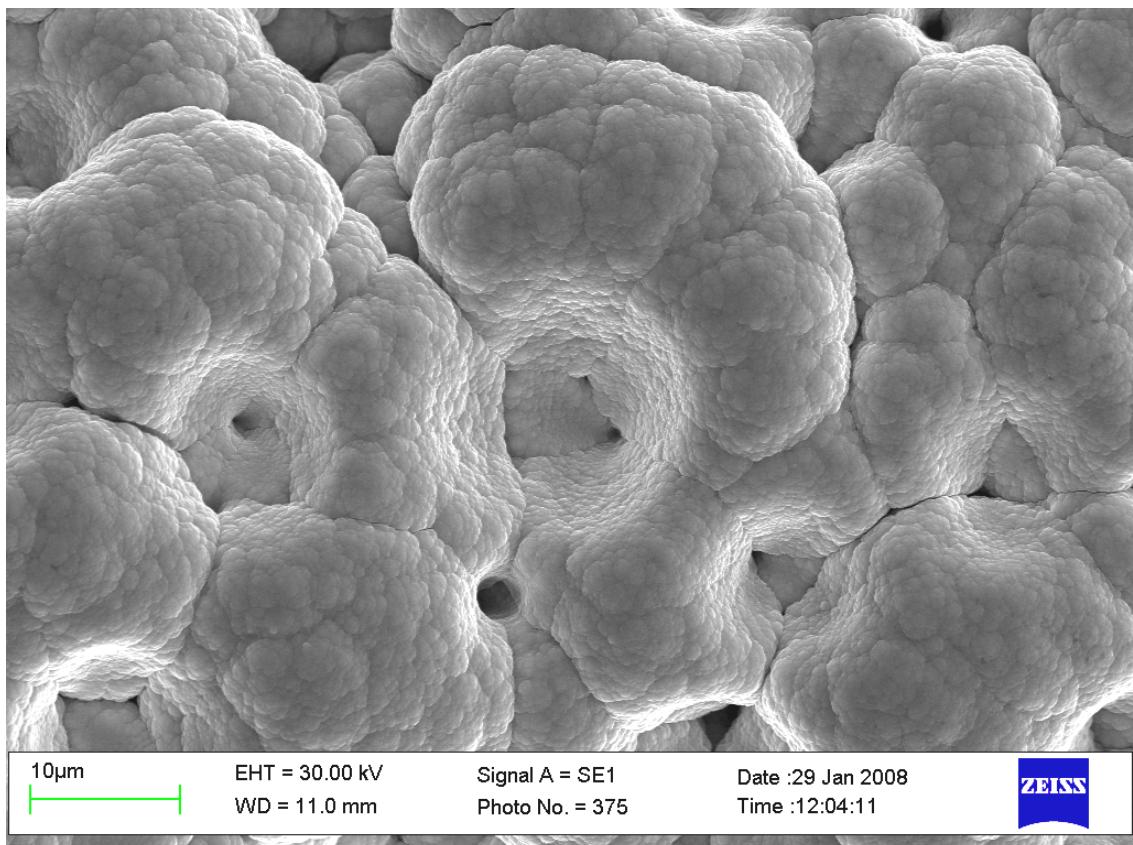


a

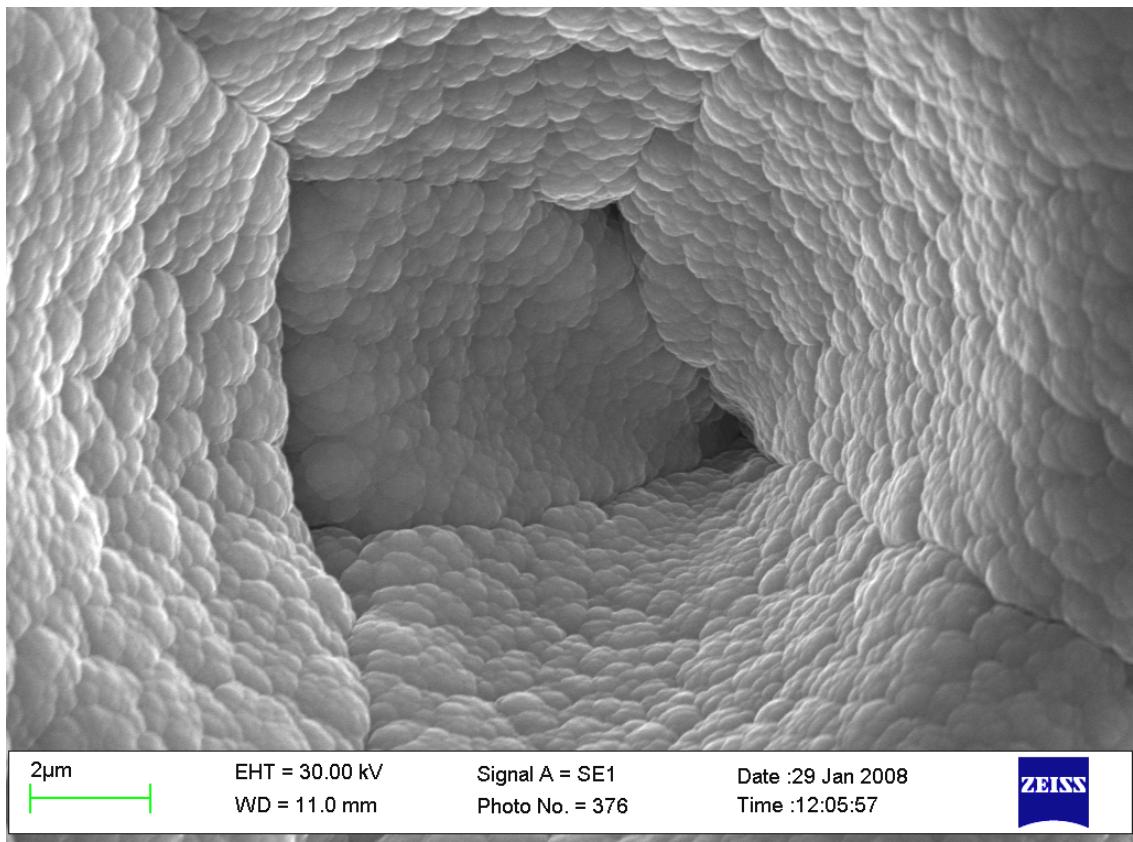


б

П. 4. Спеченные шариками SiO_2 при различном увеличении.

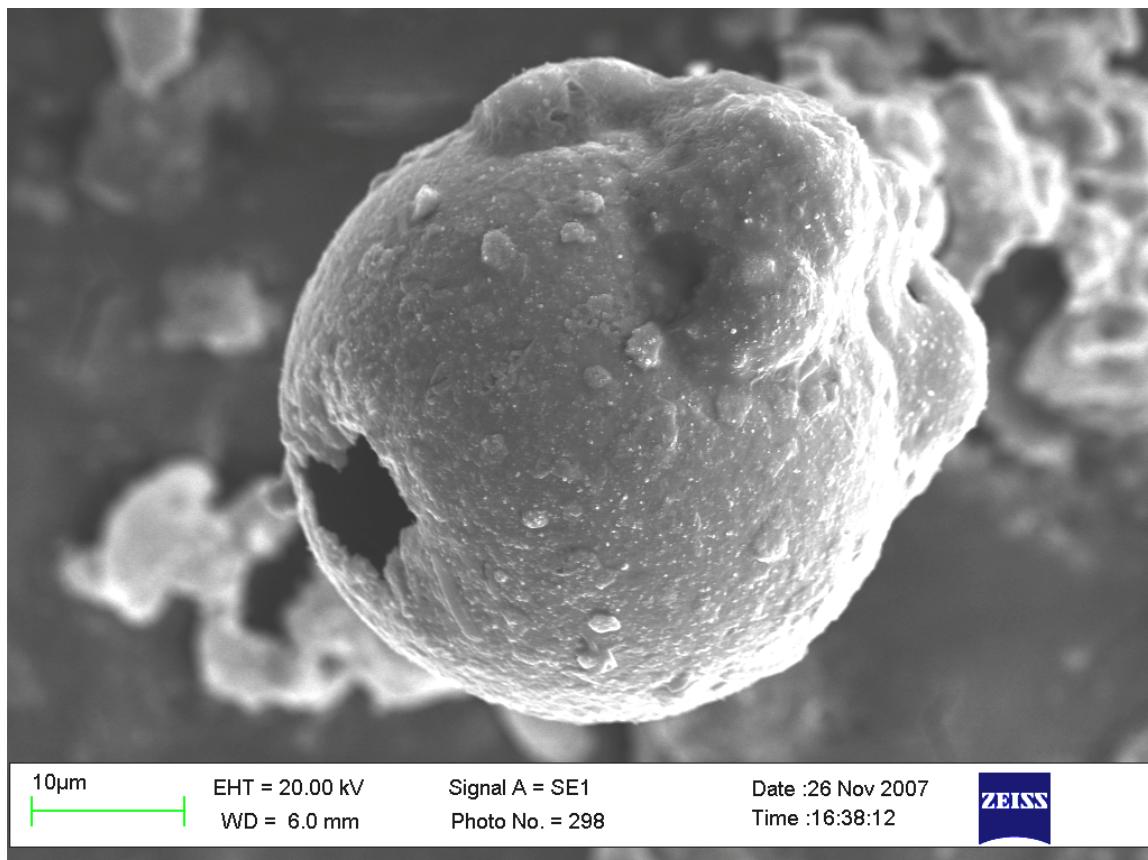


a



б

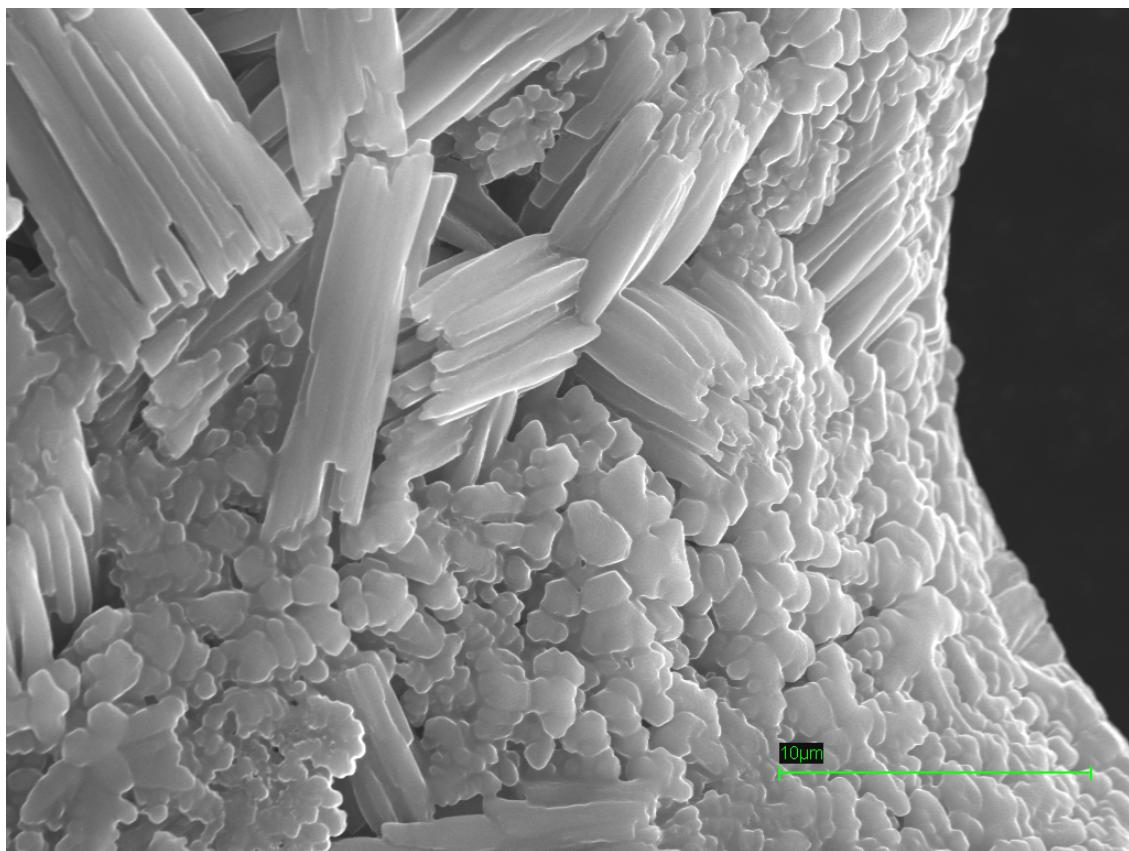
П. 5. Осадок образца Ni-P, полученный электрохимическими методами.



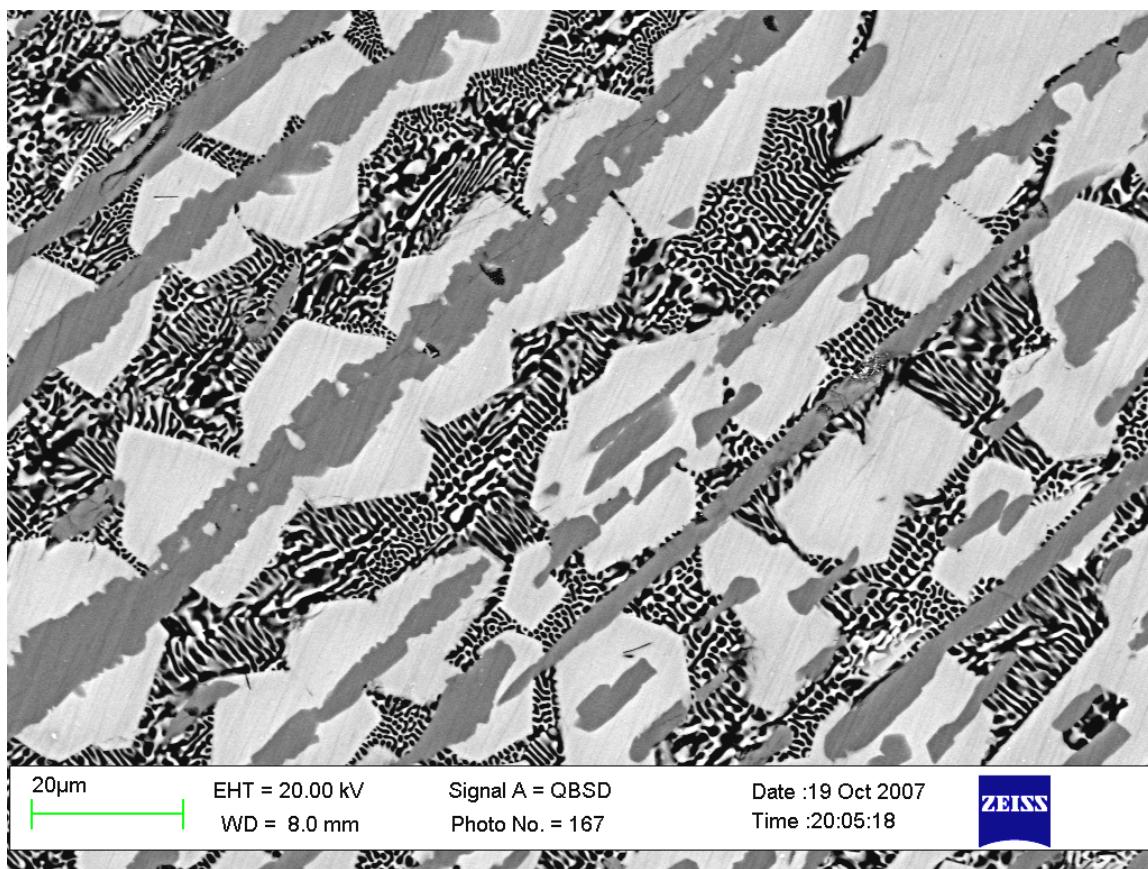
П.6. Остаток сгоревшего пороха.



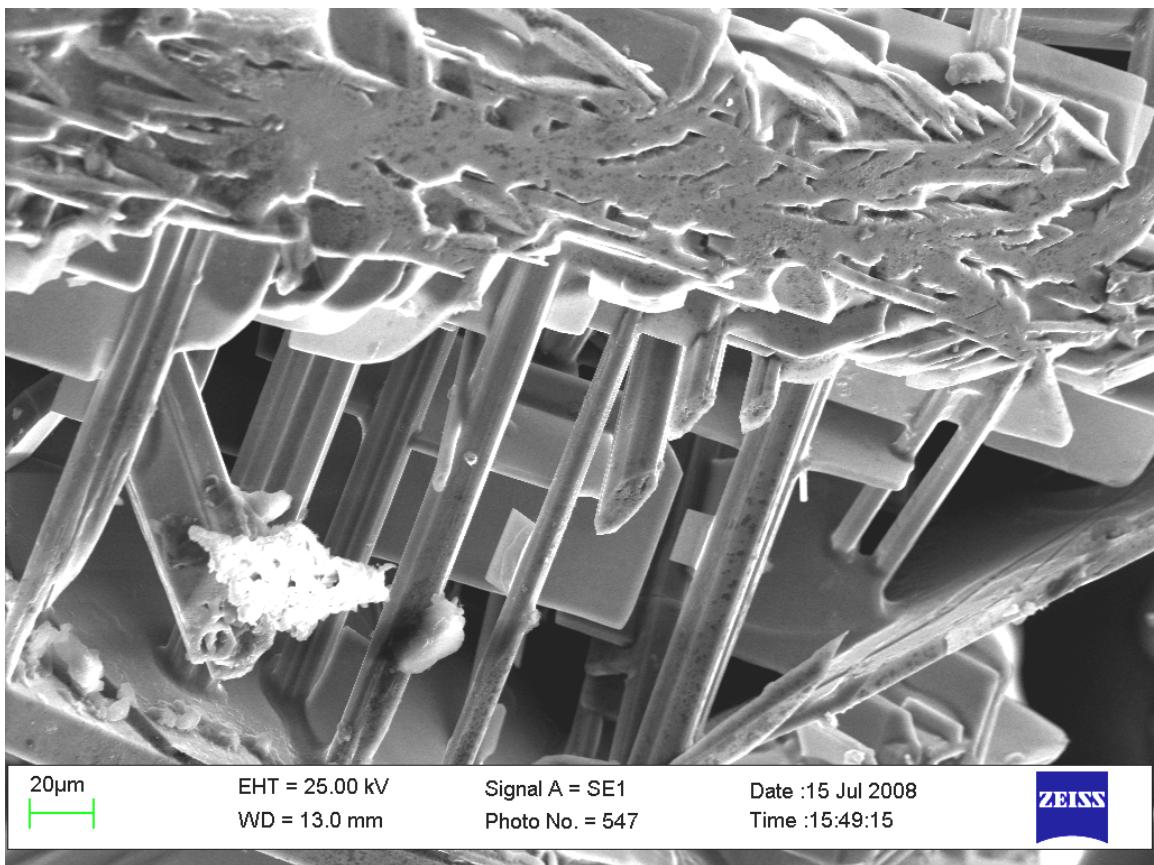
П. 7. Кристаллы индия на поверхности сплава.



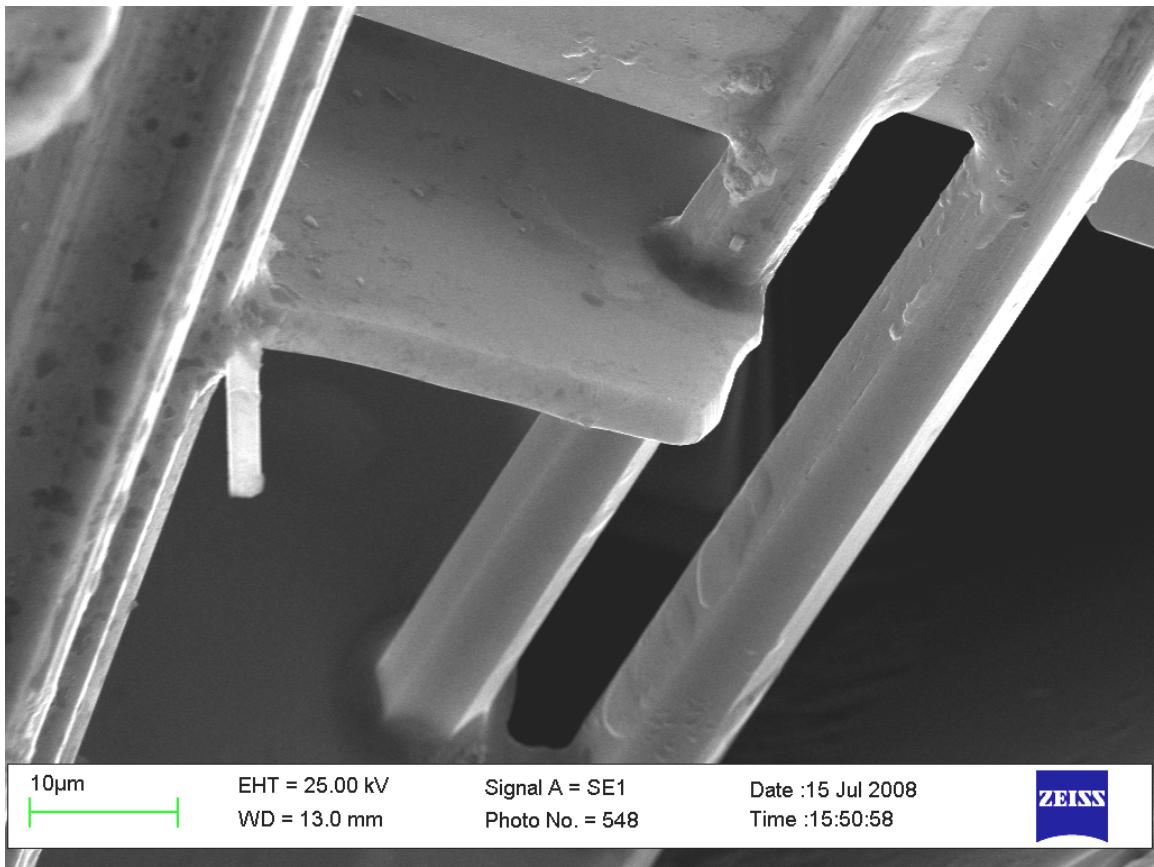
П. 8. Поверхность сплава Al-Mn после спиннингования.



П. 9. Микроструктура литого сплава системы Al-Cu-Fe.

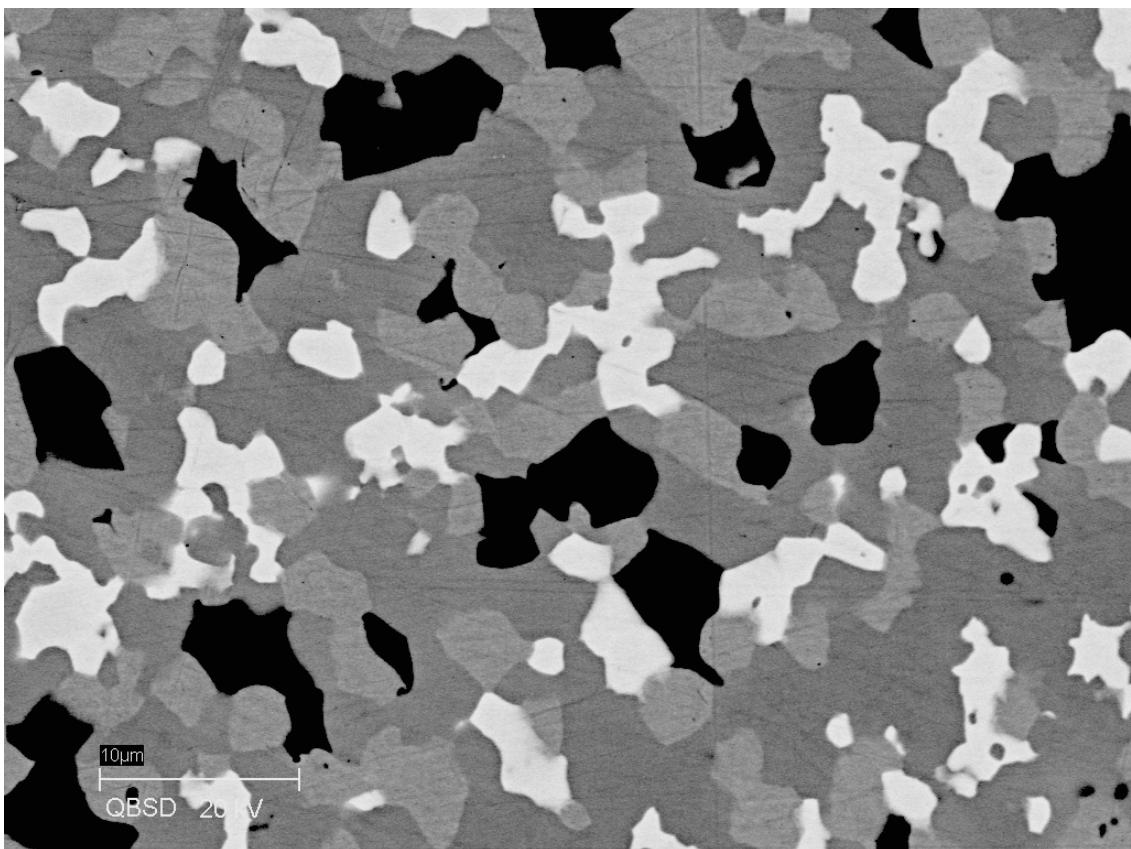


a

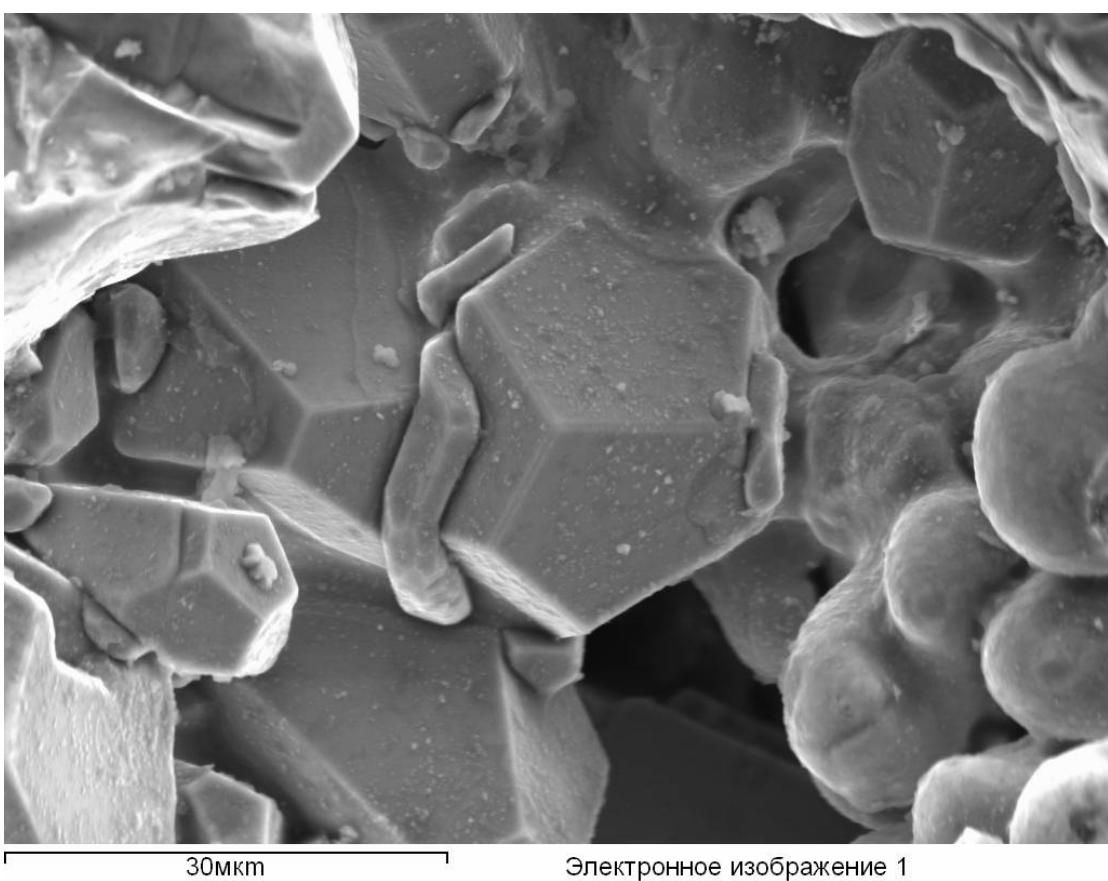


б

П. 10. Кристаллизация сплава системы Al-Cu-Fe.



П. 11. Четырехфазный сплав системы Nb-Cr-Ni-Re.



П. 12. Квазикристаллическая *ico*- фаза системы Al-Fe-Cu.