

ELECTRON MICROPROBE
ANALYSIS AND
SCANNING ELECTRON
MICROSCOPY IN GEOLOGY

S. J. B. REED
University of Cambridge

CAMBRIDGE
UNIVERSITY PRESS
(1996)

ЭЛЕКТРОННО МИКРОЗОНДОВЫЙ
АНАЛИЗ И
РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ
МИКРОСКОПИЯ В ГЕОЛОГИИ

С.Дж.Б.РИД
Кембриджский университет

В предлагаемой читателю книге обсуждаются важные специфические методические вопросы электронного микрозондового анализа (PCMA)¹ и растровой электронной микроскопии (РЭМ)² применительно к решению геологических задач. Эти методические особенности характерны для различных отраслей геологической науки, включая минералогию, петрологию, палеонтологию и седиментологию. Особенностью работы является то, что все методические вопросы обсуждаются на ознакомительном уровне, характерном для исследователей, впервые сталкивающихся с PCMA и РЭМ.

В первой части монографии рассматриваются основные физические принципы методов PCMA и РЭМ, такие, как взаимодействие ускоренного пучка электронов с мишенью, приборы с электронным зондом, рентгеновская спектрометрия, применительно к решению геологических задач. Объясняются основные принципы формирования изображения в РЭМ и получение концентрационных «карт», показывающих распределение элемента по поверхности образца. Описаны способы для проведения качественного и количественного рентгеноспектрального анализа, в случае энергодисперсионной рентгеновской спектрометрией (ЭДРС)³ и рентгеновской спектрометрией с волновой дисперсией (КДРС)⁴ на «классическом» микроанализаторе и РЭМ с рентгеновскими спектрометрами. Обсуждаются также такие практические приемы, как пробоподготовка и обработка результатов. Основное внимание (в рекомендуемой литературе) уделяется геологическим аспектам и опускаются источники с более общими характеристиками.

Уровень изложения материала курса PCMA и РЭМ в предлагаемой книге ориентирован на студентов-дипломников (бакалавров и магистров), аспирантов, работников заводских лабораторий, а так же пользователей РЭМ и PCMA в научно-исследовательских институтах.

¹ Английская аббревиатура (принятая - EPMA), у автора - EMPA.

² Английская аббревиатура SEM.

³ Английская аббревиатура EDS и ⁴WDS

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	9
Благодарности	10
1. Введение	11
1.1. Рентгеноспектральный микроанализ (ЭЗМА)	11
1.2. Растворная электронная микроскопия (РЭМ)	11
1.2.1. Использование РЭМ для анализа	12
1.3. Применение растрового электронного микроскопа в геологии	12
1.4. Сопоставимые методы	14
1.4.1. Аналитическая электронная микроскопия	14
1.4.2. ЭЗМА с протонным зондом	15
1.4.3. Рентгенофлуоресцентный анализ	15
1.4.4. Оже-спектроскопия	16
1.4.5. Микроанализ с ионным зондом	17
1.4.6. Методы анализа с лазерным микрозондом	17
2. Взаимодействие электронов с мишенью и возбуждение рентгеновского излучения	18
2.1. Структура атома	18
2.2. Характеристический рентгеновский спектр	19
2.3. Ионизация внутренних уровней	22
2.4. Оже-эффект и выход флуоресценции	23
2.5. Непрерывный рентгеновский спектр	25
2.6. Неупругое взаимодействие	26
2.6.1. Пробег электрона (локальность по глубине)	26
2.7. Упругое рассеяние	27
2.7.1. Обратное рассеяние	29
2.8. Вторичная электронная эмиссия	30
2.9. Катодолюминесценция	31
2.10. Нагрев образца	31
3. Электронно-оптическая колонна	33
3.1. Введение	33
3.2. Электронная пушка	33
3.2.1. Яркость	35
3.2.2. Электронные источники высокой яркости	36
3.3. Электромагнитные линзы	37
3.3.1. Аберрации	39
3.3.2. Апертуры	42

3.4. Диаметр и ток пучка	42
3.5. Юстировка колонны	43
3.6. Регулировка тока пучка	44
3.7. Столик образца	45
3.8. Оптический микроскоп	47
3.9. Вакуумная система	48
3.9.1. Загрязнение электронно-оптической системы	50
3.9.2. "Низковакуумный" РЭМ	50
3.10. Сканирование	51
3.11. Детекторы электронов	52
3.12. Другие типы детекторов	55
3.12.1. Спектрометры Оже-электронов	55
3.12.2. Катодолюминесцентные детекторы	55
3.12.3. Микрорентгеновская флуоресценция	56
3.13. Управление с помощью ЭВМ (компьютера)	57
 4. Рентгеновские спектрометры	59
4.1. Введение	59
4.2. Спектрометры с энергетической дисперсией	59
4.2.1. Детекторы с энергетической дисперсией (ЭД)	59
4.2.2. Энергетическое разрешение	61
4.2.3. Эффективность регистрации детектора	63
4.2.4. Анализатор импульсов и мертвое время	65
4.2.5. Дисплей спектра	66
4.2.6. Артефакты в спектрах с ЭД	68
4.3. Спектрометры с волновой дисперсией (ВД)	71
4.3.1. Брэгговское отражение (условие Брэггов-Вульфа)	71
4.3.2. Спектрометры с фокусирующей геометрией	74
4.3.2.1. Эффекты, ведущие к нарушению фокусировки	76
4.3.3. Конструкция спектрометра с ВД	77
4.3.4. Пропорциональные счетчики	78
4.3.4.1. Одноканальный анализатор импульсов	80
4.3.4.2. Пики потерь	81
4.3.5. Набор импульсов и мертвое время	82
4.4. Сравнение ЭД и ВД спектрометров	82
 5. Растворная электронная микроскопия	84
5.1. Введение	84
5.2. Увеличение и разрешение изображения с РЭМ	84
5.3. Фокусировка	87
5.4. Шумы на изображениях РЭМ	89
5.5. Цифровые изображения	90
5.6. Топография образца	90

	Стр.
5.6.1. Изображения во вторичных электронах (SE)	91
5.6.2. Изображения в отраженных электронах (BSE)	96
5.6.3. Поперечное разрешение (поперечная локальность)	100
5.6.4. Разрешение по глубине	102
5.6.5. Стереоскопическое изображение	103
5.6.6. Артефакты при скоплении заряда	103
5.6.7. Работа при низком ускоряющем напряжении	104
5.6.8. РЭМ, работающий при параметрах "окружающей среды"	104
5.7. Изображения, отражающие состав образца	105
5.7.1. Изображения по контрасту средних атомных номеров в отраженных электронах (BSE)	106
5.7.2. Поперечная локальность при изображении в отраженных электронах (BSE)	109
5.7.3. Применение выщелачивания	109
5.8. Различные способы улучшения изображений	110
5.9. Другие типы изображений	112
5.9.1. Изображения в поглощенном токе	112
5.9.2. Магнитный контраст	112
5.9.3. Каналирование электронов	113
5.9.4. Катодолюминесцентные изображения	115
5.9.5. Растворная Оже-микроскопия	116
 6. Карты распределения элементов	 118
6.1. Введение	118
6.2. Точечные карты в рентгеновских лучах	118
6.3. Цифровое картирование	120
6.4. Картирование с помощью ЭДС	122
6.5. Картирование с помощью ВДС	122
6.6. Вычитание фона	124
6.7. Картирование по данным количественного ЭЗМА	125
6.8. Статистика и шумы в картировании	126
6.9. Обработка и анализ изображений	127
6.10. Модальный анализ	128
6.11. Цветные карты	129
6.12. Линейное сканирование	19
 7. Качественный рентгеноспектральный анализ	 133
7.1. Введение	133
7.2. Рентгеновские спектры чистых элементов	133
7.3. Идентификация пиков в спектрах с ЭД	136
7.4. Идентификация пиков в спектрах с ВД	139
7.5. Идентификация минералов	141

	Стр.
8. Количественный электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА)	148
8.1. Введение	148
8.2. Количественный рентгеноспектральный анализ с ВД	148
8.2.1. Вычитание фона	149
8.2.2. Исправление наложений мешающих линий	150
8.2.3. Неисправленные концентрации	152
8.3. Количественный рентгеноспектральный анализ с ЭД	152
8.3.1. Сопоставление данных микроанализа с ВД и ЭД	156
8.4. Учет матричных эффектов	157
8.4.1. Поправка на атомный номер	157
8.4.2. Поправка на поглощение	158
8.4.3. Поправка на характеристическую флуоресценцию	162
8.4.4. Альфа коэффициенты	163
8.5. Программы расчета поправочных факторов на ЭВМ	164
8.5.1. Неопределляемые элементы	165
8.6. Стандарты	166
8.6.1. Бесстандартный анализ	169
8.7. Выбор условий количественного анализа	170
8.8. Количественный анализ: особые случаи	171
8.8.1. Наклонные образцы	171
8.8.2. Анализ расфокусированным пучком	172
8.8.3. Валовый анализ пород	173
8.8.4. Анализ частиц	174
8.8.5. Анализ тонкослойных (ненасыщенных) образцов	175
8.8.6. Флюидные (газово-жидкие) включения	177
8.9. Определение легких элементов	178
8.9.1. Влияние химических связей	179
8.9.2. Поправки на поглощение для легких элементов	180
8.9.3. Применение многослойных псевдокристаллов-анализаторов	181
8.10. Определение валентных состояний	182
 9. Сходимость результатов рентгеноспектрального анализа и обработка результатов	184
9.1. Погрешность измерения интенсивностей	184
9.2. Предел обнаружения	185
9.3. Погрешность поправок на матричные эффекты	187
9.4. Влияние проводящего покрытия	187
9.5. Влияние грубой поверхности и пористости	189
9.6. Разрушение образца под действием зонда	190
9.6.1. Нагрев	190
9.6.2. Миграция щелочных металлов и другие артефакты.	191
9.7. Гомогенность	193

9.8. Краевые эффекты	193
9.8.1. Флуоресценция на границах зерен	194
9.9. Формы представление результатов	196
9.9.1. Проблема валентности Fe	199
9.9.2. Формула минерала (стехиометрия)	200
 10. Пробоподготовка	 202
10.1. Пробоподготовка материала образца	202
10.1.1. Очистка	202
10.1.2. Сушка	202
10.1.3. Пропитка	203
10.1.4. Изготовление реплик и оттисков поверхности	203
10.1.5. Резка образцов пород	204
10.2. Сплавление порошковых проб	205
10.3. Подготовка образца в виде эпоксидного блока	205
10.3.1. "Специальный держатель образцов" для РЭМ	205
10.3.2. Установка и крепление образца	206
10.3.3. Тонкие шлифы	207
10.3.4. Фиксация зерен образцов в эпоксидном блоке	208
10.3.5. Стандарты для ЭЗМА	209
10.4. Полировка	209
10.5. Выщелачивание	211
10.6. Напыление проводящего покрытия	211
10.6.1. Напыление углеродного покрытия	212
10.6.2. Напыление металла	213
10.6.3. Ионное напыление в вакууме	214
10.6.4. Удаление покрытия	215
10.7. Маркировка образцов	216
10.8. "Карта" образца	216
10.9. Хранение и уход за образцами	217
Список использованных источников	188
Индексы	199

Предисловие автора

Оправданием для написания этой книги явилось то, что другие работы в области РСМА и РЭМ носят в значительной степени специальный характер и не вполне доступны большинству пользователей, да в этом и нет необходимости для большинства геологических пользователей. Решение включить в книгу и РСМА и РЭМ, основано частично на том факте, что многие современные аналитические работы выполняются с помощью РЭМ, оборудованными рентгеновскими спектрометрами (и отличаются в некоторой степени от «настоящих» микроанализаторов с электронным зондом). В свою очередь РЭМ играют важную роль в некоторых отраслях геологии, как прибор для получения изображений.

В этой книге не отдается приоритета ни теоретическим ни практическим деталям (которые можно почерпнуть из других источников) и ограничиваются тем минимумом, который «необходим». Использованные литературные источники, особенно те, содержание которых в значительной степени переплетается с геологической специализацией, включаются здесь, как вспомогательные.

Это относится к тем читателям, которые будут готовиться защищать дипломную работу в университете или продолжать учебу в аспирантуре аспирантуру и сотрудникам заводских лабораторий. Книга также может быть полезной (как вспомогательная литература) при чтении специальных курсов РСМА и РЭМ. Конечно, книга неизбежно отражает пристрастия автора и он заранее просит в этом случае у читателя оправдания, как и в случае наличия каких-то ошибок и упущений, которые могут иметь место.

С.Дж.Б.Рид
Кембриджский университет
июль 1995

Благодарности

Я очень признателен следующим членам факультета наук о Земле Кембриджского университета за различную помощь в ходе подготовки этой книги: Х.Альберти, А.Бакли, И.С.Маршалл, Д.Т.Ньюлинг и А.Путнис. Я также очень признателен за предоставление иллюстративного материала: Д.Селлаи, факультет наук о Земле, университет Фиренце (рис.5.9); Дж.А.Д.Диксон, факультет наук о Земле, Кембриджский университет, (рис.5.6.); Д.С.Харрис, геологическая служба Канады Оттава (рис.5.4); Дж.Пирс, геологическая служба Британии, Киуорт (рис.5.5); Д.Джонс, Институт прикладных исследований Макао, Абердин (рис.5.13); А.Керсли, школа инженерной геологии и наук о Земле, университет Оксфорд Брукс и С.Френд, центр электронной микроскопии, университет Западной Австралии, Перт, Западная Австралия (рис. 5.16); Дж.Е.Ллойд, факультет наук о Земле, университет Лидс (рис.5.14 и 5.15); П.Д.Тейлор, отдел палеонтологии, музей Естественной истории, Лондон (рис.5.11 и 5.12). Я также благодарю руководство издательства Кембридж Юниверсити Пресс за их превосходную работу в процессе издания книги. Цветная репродукция рис.6.4 и 6.5 была получена благодаря разрешению ЛЕО электронная микроскопия лимитед и Оксфорд инструмент группа микроанализа. Наконец, автор очень благодарен д-ру Дж.Каваретта, факультет наук о Земле, университет «ла Сапиенца», Рим, за поддержку при написании этой книги и некоторые идеи касающиеся ее содержания.

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Рентгеноспектральный микроанализ

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) с электронным зондом (электронный микрозондовый анализ, ЭМЗА¹) представляет собой метод химического анализа небольшой области твердотельного образца, в которой рентгеновское излучение возбуждается сфокусированным пучком электронов. Чаще используется термин «электронно-зондовый микроанализ» или ЭЗМА. Рентгеновский спектр содержит линии, которые характеризуют присутствие данного элемента в пробе, поэтому качественный анализ легко проводится после идентификации линий по длинам волн (или по энергиям фотонов). Сравнение интенсивностей линий образца с интенсивностями тех же линий в стандарте (чистый элемент или соединение известного состава) позволяет определять концентрации элементов (количественный анализ). Погрешность определений достигает 1 % (относительная доля), а предел обнаружения достигает 50 ppm (массовая доля 0,005 %), хотя в отдельных случаях можно достичь и более низких значений. Пространственное разрешение (поперечная локальность) ограничено примерно 1 мкм из-за рассеяния электронного зонда в образце. В некоторых случаях представляет интерес поперечное разрешение для отдельного элемента, это можно представить в виде двумерной «карты», соответствующей прямоугольному массиву точек на образце. Имеется возможность представления состава образца в различной форме.

1.2. Растворная электронная микроскопия

Растворный электронный микроскоп (РЭМ²) близок по конструкции электронному микрозонду (ЭМЗ), но более приспособлен для получения изображений, нежели для анализа. Изображение формируется при сканировании пучка, подобно раствуру электронно-лучевой трубы телевизора с последующей передачей сигнала от детектора электронов на экран. Выбор того или иного типа изображений, определяется задачей - топография образца исследуется с использованием вторичных электронов (SEI), а состав с использованием отраженных (обратно-рассеянных) электронов (BSI). Под понятием «состав» здесь подразумевается эффективный (средний) атомный номер³, а не атомный номер конкретного элемента. Лучшее поперечное разрешение (локальность) в режиме «топография» достигает 10 нм, а в режиме «состав» - 100 нм; в большинстве случаев, разрешение изображения по глубине поля зрения в

¹ Принятая английская аббревиатура (EPMA- Electron Probe Microanalysis), у автора – EMPA (Electron Microprobe Analysis).

² Английская аббревиатура (Scanning electron microscopy – SEM).

³ Имеется в виду эффективный (средний) атомный номер минеральной фазы.

РЭМ (по крайней мере, в 100 раз превосходит разрешение по глубине оптического микроскопа с таким же поперечным разрешением) и такое изображение более информативно, чем при высоком пространственном разрешении. Очень важным фактором успешного применения РЭМ является, то, что изображения трехмерных объектов в нем интуитивно интерпретируются человеческим глазом и разумом.

1.2.1. Применение РЭМ для анализа

Проведение анализа на РЭМ становится возможным, если на нем установить рентгеновский спектрометр (при этом можно сформировать изображение в характеристическом рентгеновском излучении выбранного элемента). Анализируемая точка устанавливается при остановке сканирования раstra, как в ЭЗМА (PCMA). Поперечное разрешение (поперечная локальность) при этом также ограничивается на уровне 1 мкм из-за рассеяния пучка в образце, несмотря на то, что поперечное разрешение изображения гораздо лучше, чем у классического микроанализатора (ЭМЗ), у которого электронные изображения, в свою очередь, несут вспомогательные функции, совмещающие возможности двух методов. РЭМ оптимизирован для получения электронных изображений и рентгеновские спектрометры добавляются как дополнительное оборудование. У микрозонда рентгеновские спектрометры являются основным средством обеспечения анализа, а все остальное несет вспомогательные функции для повышения и оптимизации аналитических возможностей прибора.

1.3. Применение РЭМ в геологии

Преимущества РЭМ, как прибора для получения изображений с высоким пространственным изображением, большой глубиной поля зрения и простой пробоподготовкой делают его незаменимым инструментом в ряде разделов геологической науки.

Палеонтология. РЭМ идеально подходит для изучения морфологии тканей и классификации тканей на микроуровне.

Седиментология. Можно исследовать в трехмерном пространстве морфологию отдельных зерен осадочных образований и их прорастаний.

Минералогия. РЭМ очень эффективен при изучении морфологии кристаллов на микроуровнях $\sim (10^{-8} - 10^{-2}$ м).

Возможность получения изображений, отражающих распределение элементов по поверхности прозрачно-полированных шлифов (отражающих разницу по эффективному атомному номеру между минеральными фазами) очень полезна (информативна) при исследовании как осадочных, так и вулканических пород.

Причинами очень высокой популярности ЭЗМА, использующего, как приборы классического типа (ЭМЗ), так и РЭМ с рентгеновскими спектрометрами в геологии, особенно в минералогии и петрографии являются.

- 1) Пробоподготовка непосредственно из камня с применением традиционных технологий изготовления полированных шлифов с небольшими модификациями;
- 2) ЭЗМА, в отличие от всех других методов, действительно неразрушающий аналитический метод;
- 3) определение основных элементов с погрешностью (относительной) порядка 1 % достигается без особых усилий;
- 4) все элементы с атомными номерами выше 10 могут определяться примерно с одинаковой погрешностью и чувствительностью, а пределы обнаружения элементов с атомными номерами с 4 по 9 зависят от ряда особенностей (Н, Не, Li не определяются).
- 5) пределы обнаружения для большинства элементов (порядка 50 ppm) достаточно низкие, чтобы во многих случаях определять элементы-примеси на уровне следов;
- 6) время одного анализа достаточно короткое (от 1 до 5 мин);
- 7) поперечная разрешающая способность (поперечная локальность) порядка 1 мкм достаточно для решения большинства геологических задач;
- 8) индивидуальные зерна минералов можно анализировать *in situ*, с учетом особенностей их макроструктурного строения;
- 9) смену образца можно производить достаточно быстро, так как время смены очень короткое.

Возможности и характеристики РЭМ полезные в следующих областях геологии.

Описательная петрология. ЭЗМА широко используется, как инструмент для петрологического описания и классификации пород и по важности сравним с поляризационным микроскопом.

Идентификация минералов. Как дополнение к оптической микроскопии и рентгеновской дифракции, ЭЗМА обеспечивает информацией о составе, которая способствует идентификации минерала.

Экспериментальная петрология. Для экспериментальных исследований фазовых отношений и элементного равновесия существующих фаз, поперечная локальность (пространственное разрешение) особенно важна, поскольку размер исследуемых частиц очень невелик.

Геотермобарометрия. ЭЗМА идеально подходит для определения состава существующих фаз в породах, для оценки температуры и давления, при которых они сформировались.

Зональность. Высокая поперечная локальность метода позволяет детально изучать зональности в минеральных зернах.

Изучение диффузии. С помощью электронного зонда можно исследовать экспериментальные диффузионные профили в петрографических системах, его высокая поперечная локальность в этом случае является решающим фактором в этой области приложения.

Модальный анализ. Объемные соотношения фракций минералов в породах и другие данные можно получить с помощью автоматического модального анализа, используя рентгеновский сигнал для идентификации минерала.

Локализация редкоземельных фаз. Зерна редкоземельных фаз могут быть обнаружены и локализованы с помощью автоматической поисковой процедуры, с использованием рентгеновского сигнала для одного или более диагностируемых элементов.

1.4. Сопоставимые методы

Несмотря на то, что ЭЗМА является комбинацией многих полезных приставок и приспособлений, как описано в предыдущем подразделе, существуют и другие аналитические методы, предлагающие более высокие возможности в каком-то одном из аспектов, связанным с локальными методами. Краткое описание и характеристики этих методов представлены в следующих подпунктах.

1.4.1. Аналитическая электронная микроскопия (АЭМ)

Поперечная локальность традиционного ЭЗМА ограничивается примерно 1 мкм за счет проникновения и рассеяния электронов в образце. Если образец сделать очень тонким (<100 нм), а энергию электронов повысить (примерно до 100 кэВ), как в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), то можно достичь локальности до 10 нм¹, учитывая, что рассеяние электронов в образце будет незначительным и, соответственно, поперечная локальность значительно улучшится. Значительные потери интенсивности рентгеновского излучения при этом будут в некоторой степени компенсироваться за счет детектора с большей площадью и источником электронов с более высокой яркостью. Такой тип анализа выполняется на «аналитическом просвечивающем электронном микроскопе» (АПЭМ), оборудованном рентгеновским ЭДС, дополняя возможность получения изображения объекта с высоким разрешением и электронно-дифракционной картины. Анализ с такой высокой локальностью можно выполнять также на растровом просвечивающем электронном микроскопе РПЭМ², в котором изображение на просвет может формироваться тонко сфокусированным пучком электронов и, который также может быть дополнительно оборудован рентгеновским спектрометром.

Другим аналитическим методом, который используется в ПЭМ или РПЭМ, является спектрометрия характеристических потерь электронов (СХПЭ). В этом спектрометре регистрируется спектр потерь электронов определенных порций энергии, связанных с ионизацией внутренних

¹ Реально поперечная локальность вПЭМ (английская аббревиатура: TEM) достигает примерно 40 нм.

² Английская аббревиатура: STEM.

электронных уровней атомов образца¹. Преимуществом метода СХПЭ является его высокая чувствительность. Более детальную информацию о ПЭМ можно получить в [1].

1.4.2. РСМА с протонным зондом

Характеристическое рентгеновское излучение можно возбудить, бомбардируя образец протонами. Развитие этого направления привело к созданию метода рентгеноспектрального анализа с протонным зондом РСПЗ². Принципиальным преимуществом метода РСПЗ является то, что интенсивность «непрерывного» фонового излучения здесь гораздо ниже, чем в РСМА при возбуждении электронами, что ведет к значительному снижению предела обнаружения³ (поскольку масса протона почти в 2000 раз больше, чем электрона). Пределы обнаружения примерно на порядок ниже, чем в ЭЗМА и составляют единицы ppm (примерно 10⁻⁴ %), хотя эти значения зависят от элемента [2]. С другой стороны, протоны высоких энергий труднее сфокусировать (хотя достичь пучок диаметром 1 мкм) и они проникают в образец гораздо глубже. Протоны с энергиями 1 – 4 МэВ, используемые для достаточно эффективного возбуждения рентгеновского излучения, могут проникать в образец на глубину до 30 мкм, что соответствует обычной толщине прозрачно-полированного шлифа и сильно ухудшает такую характеристику зонда, как локальность по глубине. Оборудование очень дорогое, поэтому используется не очень широко и в геологии имеет ограниченное применение.

Более детально возможности РСМА с протонным зондом (РСПЗ) обсуждаются в [3,4].

1.4.3. Рентгенофлуоресцентный анализ

Другое направление (способ) возбуждения характеристического рентгеновского излучения – облучение образца рентгеновским излучением с высокой энергией. Этот метод известен, как рентгенофлуоресцентный анализ (РФА⁴). Он является стандартным методом элементного анализа в геологии в течение нескольких десятилетий и дает хорошую сходимость и воспроизводимость для большинства определяемых элементов с пределом обнаружения порядка единиц ppm. В обычной форме это метод валового анализа, требующий значительного количества материала образца, который перед анализом должен быть растерт до порошкообразного

¹ В этом процессе возбужденный атом переходит в нормальное состояние испуская либо рентгеновский квант, либо Оже-электрон.

² Английская аббревиатура PIXE (proton induced x-ray emission).

³ Примерно на три порядка.

⁴⁴ Английская аббревиатура XRF.

состояния и поэтому он используется обычно для анализа пробы куска породы целиком или пробы мономинеральной фракции. Электронный микрозонд или РЭМ, может быть использован для РФА анализа с поперечной локальностью около 100 мкм при использовании электронного зонда для возбуждения первичного рентгеновского излучения с помощью мишени в виде металлической фольги, расположенной вблизи образца и возбуждающей рентгенофлуоресцентное излучение в образце (см. пункт 3.12.3). Применение синхротронного рентгеновского излучения имеет для РФА революционное значение. Экстремально высокие интенсивности таких источников рентгеновского излучения сочетающиеся с высокой степенью монохроматизации первичного пучка, который можно сфокусировать в точечный источник диаметром до 1 мкм, превращает его в микрозондовый метод с высокой поперечной локальностью и низким пределом обнаружения. Этот метод пока находится в стадии активного развития и недоступен большинству геологов¹. Более детально возможности этого метода рассматриваются в [5].

1.4.4. Оже-спектроскопия

Атом, возбужденный электроном, может снимать возбужденное состояние излучая либо электрон (вероятность этого процесса выше), либо характеристический рентгеновский квант (вероятность процесса ниже). Сам процесс называется Оже-эффектом и на его основе был создан еще один аналитический метод - Оже-электронная спектроскопия (ОЭС), в котором эксплуатируется то физическое явление, что данный электронный спектр представляет энергетику электронных уровней атома и поэтому элемент характеризуется по линиям Оже-электронного спектра. Оже-спектрометрия дополняет методы рентгеновской спектрометрии, включая ЭЗМА в том смысле, что он более эффективен при определении легких элементов ($Z < 10$), для которых рентгеновская спектрометрия менее чувствительна. Метод отличается также очень высокой локальностью по глубине (порядка 10 нм) за счет высокого поглощения электронов в веществе и позволяет исследовать поверхность образца. Растворный Оже-микроскоп (РОМ²) очень близок по возможностям к РЭМ, но ориентирован на требования Оже-электронного спектрометра и поэтому вся система требует очень высокого рабочего вакуума и очень чистой поверхности (в идеале это должен быть скол образца в вакууме).

Метод и его применение более детально обсуждаются в пункте 5.9.5.

¹ Здесь не следует забывать, что локальность по глубине у этого метода может оказаться еще хуже, чем при возбуждении рентгеновского излучения 1 – 4 МэВ протонами, а излучение FeK α -линии может выходить из породообразующего силикатного минерала с глубины до 180 мкм.

² Английская аббревиатура SAM.

1.4.5. Микроанализ с ионным зондом

Ионный микрозондовый анализ совершенно отличается по физическому принципу и по своим возможностям от ЭЗМА. Этот метод является одной из форм вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС³), когда образец бомбардируется пучком «первичных» ионов и ионизированные атомы образца («вторичные ионы») собираются и проходят через масс-спектрометр. В ионном микрозонде первичный ионный пучок фокусируется до диаметра в несколько микрон. При элементном анализе предел обнаружения метода ниже, чем в ЭЗМА (для большинства, но не для всех элементов) и метод позволяет определять легкие элементы (включая Н и Li) с высокой чувствительностью. Во многих случаях метод имеет пределы обнаружения значительно ниже, чем ЭЗМА, делая этот метод полезным в разных областях геологии. Его значимость повышается благодаря возможности получения изотопного анализа на небольшой площади.

Более подробно возможности метода рассматриваются в обзорах [6,7] 1995.

1.4.6. Методы анализа с лазерным микрозондом

Еще одним способом выделения микрообъема образца для анализа является бомбардировка сфокусированным лазерным пучком. Такой подход можно использовать для различных методов. Например, масс-спектрометрия ионов с лазерным возбуждением («ЛВМС»), генерируемых непосредственно лазерным пучком с последующей масс-спектрометрией. В этом случае, нужна менее интенсивная бомбардировка образца для нагрева и выделения газов, например, таких как Ar, который затем может транспортироваться к масс-спектрометру и проведения изотопного анализа в выделенной области. Другой метод выделения (или «абляции») материала и переноса его к источнику индуктивно-связанной плазмы (ИСП) ионы из которого затем могут транспортироваться к масс-спектрометру или эмиссионному оптическому спектрометру. Поперечная локальность этого метода порядка 10 – 50 мкм.

Более детально данные методы обсуждаются в [8,9,10].

³ Английская аббревиатура SIMS.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ С МИШЕНЬЮ И ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

2.1.Структура атома

Из модели Резерфорда-Бора атом можно представить виде положительно заряженного ядра, вокруг которого вращаются отрицательные электроны. В нормальном состоянии, число электронов в атоме равно атомному номеру (Z) и соответственно, числу положительных протонов в ядре. Электронные орбиты (уровни) квантуются – существуют с определенным энергетическим состоянием, каждое из которых идентифицируется определенными квантовыми числами. Согласно принципу неопределенности Паули это число может иметь только один электрон в атоме. С увеличением атомного номера последовательно заполняется каждая орбита, начиная с ближайшей к ядру. Энергетическое состояние орбиты определяется квантовым числом n . Внутренние орбитали обозначаются K ($n=1$), L ($n=2$), M ($n=3$), etc., по мере удаления от ядра атома и уменьшения их энергий, рис.2.1. Кроме атомов с низкими атомными номерами, для всех остальных атомов эти оболочки заполняются и образуют «ядро», вокруг которого вращаются внешние электроны. Число электронов, на каждой оболочке (уровне) определяется другими квантовыми числами, относящимися к угловым моментам (спинам): К оболочка содержит максимум 2 электрона; L оболочка 8, M оболочка 18 и так далее. В случае, если L, M и более высокие уровни, отличающиеся квантовыми конфигурациями имеют слегка разные энергии, это ведет к расщеплению оболочек (уровней) на подуровни. Таким образом, L уровень будет состоять из L₁, L₂ и L₃ подуровней, а M из 5 M подуровней.

Характеристическое рентгеновское излучение испускается при электронных переходах между энергетическими уровнями на внешних оболочках. Поскольку в нормальном состоянии они заполнены, необходимым предварительным условием для этого является удаление внутреннего электрона, приводящее атом в ионизированное состояние с положительным зарядом. Электроны на внутренних уровнях обычно имеют энергию связи порядка нескольких килоэлектронвольт¹ (кэВ). Энергия характеристического рентгеновского излучения того же порядка (для сравнения, энергия светового кванта несколько электрон вольт).

Электроны высоких энергий, которыми бомбардируются образцы в ЭЗМА замедляются за счет взаимодействия с внешними электронами атома. Они также отклоняются атомными ядрами: это влияет на их пространственное распределение, некоторые из них вылетают из мишени, если угол отклонения при взаимодействии более 90° (это явление известно,

¹ Энергии рентгеновских лучей и электронов измеряются в электронвольтах (эВ): 1 эВ = $1,606 \times 10^{-19}$ Дж (энергия, соответствующая изменению потенциала электрона на 1В).

как «обратное рассеяние»). Кроме того, взаимодействие между бомбардирующими электронами и ядром ведет к росту числа

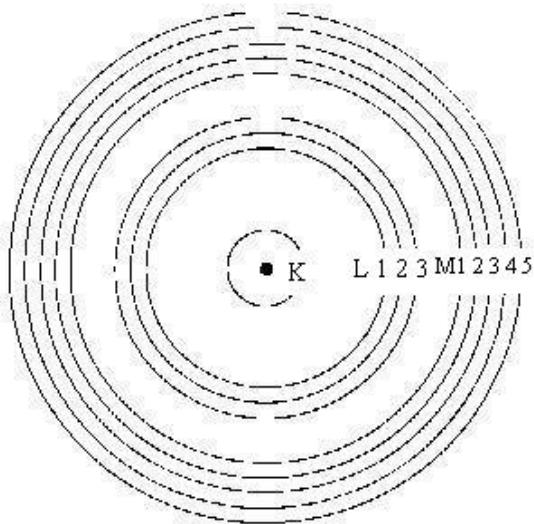


Рис.2.1. Схематическая диаграмма внутренних атомных электронных оболочек (K; L1, L2, L3; M1, M2, M3); характеристические рентгеновские линии образуются при переходах между этими оболочками.

рентгеновских фотонов (которые могут иметь любую энергию, вплоть до E_0 , энергии падающих электронов). Механизм их образования совершенно отличается от механизма возникновения характеристических рентгеновских фотонов и «непрерывный рентгеновский спектр» не имеет характеристических или каких либо других линий.

2.2. Характеристический рентгеновский спектр

Как было сказано выше, характеристическое рентгеновское излучение является результатом электронных переходов на внутренних уровнях атома. Соответствующие энергии можно представить на диаграмме энергетических уровней (рис.2.2.): энергия рентгеновского фотона равна разнице между энергиями первичного и конечного уровней перехода. Могут происходить только те переходы, которые разрешаются квантовой теорией: основные из них показаны на рис.2.2. Линии, обозначаются K, L etc., в соответствии с уровнем, содержащим первоначальную вакансию. Группа линий данного уровня с максимальной

интенсивностью в серии обозначается α , следующая по интенсивности группа линий в данной серии обозначается β , а в каждой из этих групп

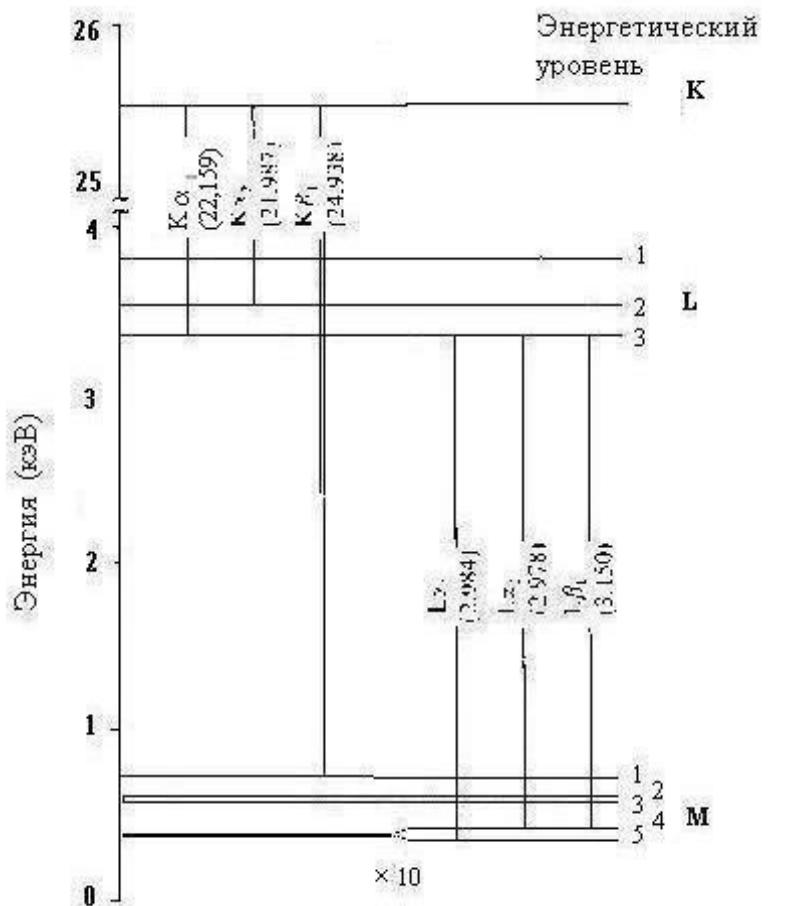


Рис.2.2. Диаграмма энергетических уровней для серебра ($Z = 47$); энергии характеристических рентгеновских линий (кэВ) равна разнице энергий между уровнями показанных переходов. ($K\alpha_1 = 22,159$ кэВ, $K\alpha_2 = 21,987$ кэВ; $L\alpha_1 = 2,984$ кэВ, $L\alpha_2 = 2,978$ кэВ, $L\beta_1 = 3,150$ кэВ).

линии обозначаются цифрами 1, 2 и т. д., указывая на относительную интенсивность, причем 1 - это самая высокая интенсивность. Энергии и длины волн даются в таблицах, таких как таблицы Уайта и Джонсона [11]. Типичный спектр показан на рис.2.3.

Рентгеновские лучи обладают как корпускулярными, так и волновыми свойствами. В процессе излучения описанном выше, они ведут себя как частицы (фотоны) с определенной энергией, в то время как в других процессах (например, при дифракции) преобладают их волновые свойства. Энергия (E) и длина волны (λ) связаны между собой соотношением:

$$E \cdot \lambda = 12,398, \quad (2.1)$$

где E - энергия (кэВ);
 λ - длина волн (ангстрем¹).

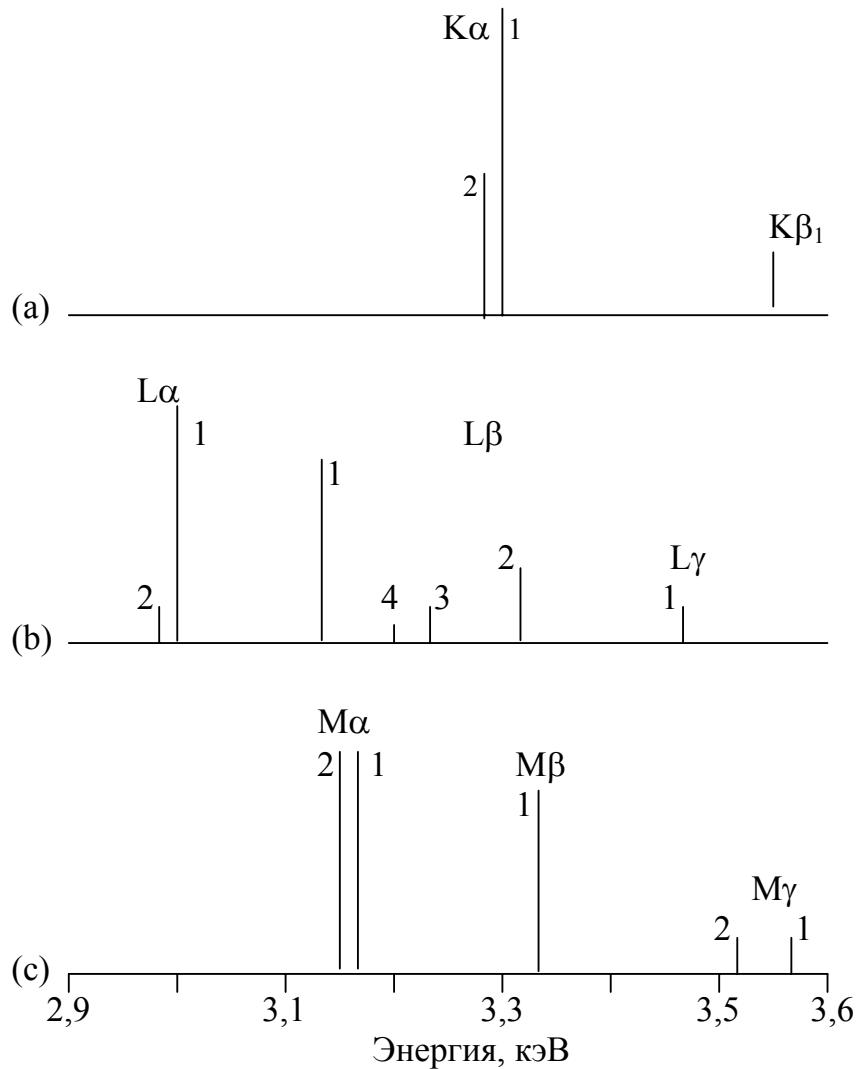


Рис.2.3. Типичные примеры характеристических рентгеновских спектров (показаны только основные линии): (а) К-спектр калия ($Z = 19$); (б) L-спектр серебра ($Z = 47$); (в) M-спектр урана ($Z = 92$).

Энергия данного уровня изменяется почти прямо пропорционально квадрату атомного номера (закон Мозли). Зависимости от Z энергий и длин волн $K\alpha_1$, $L\alpha_1$, $M\alpha_1$ рентгеновских линий представлены на рис. 2.4. В ЭЗМА энергия электронов зонда обычно от 10 кэВ и выше и для определения элементов с Z до 30 используются линии $K\alpha_1$, а для элементов с атомными номерами выше 30 используются $L\alpha_1$ линии (или

¹ Ангстрем (\AA°) равен 10^{-10} м и хотя он не является единицей SI (и исключен из применения) его до сих пор используют при измерении длин волн рентгеновского излучения.

Ma_1 линии самых тяжелых элементов). Другие, более слабые линии используются для анализа редко, в случае интерференции (наложений) мешающих линий. Относительные интенсивности этих линий зависят от числа электронов, занимающих данный энергетический уровень¹ и довольно постоянны. Более детально о рентгеновских спектрах можно узнать в [12,13].

2.3.Ионизация внутренних уровней

Как показано ранее (в 2.1), перед испусканием характеристического рентгеновского фотона на соответствующем уровне атома должна появиться вакансия. Ионизация внутренней оболочки атома может осуществляться разными способами, причем, бомбардировка электронами, в данном контексте представляет наибольший интерес. (Другие возможности связаны с бомбардировкой протонами или рентгеновскими лучами). В ЭЗМА наибольший интерес (в качестве аналитических) представляют линии К серии (возникающие при переходах на К оболочку), поэтому дальнейшее обсуждение процесса будет связано с ионизацией К-уровня, хотя те же принципы применимы и к другим оболочкам атома.

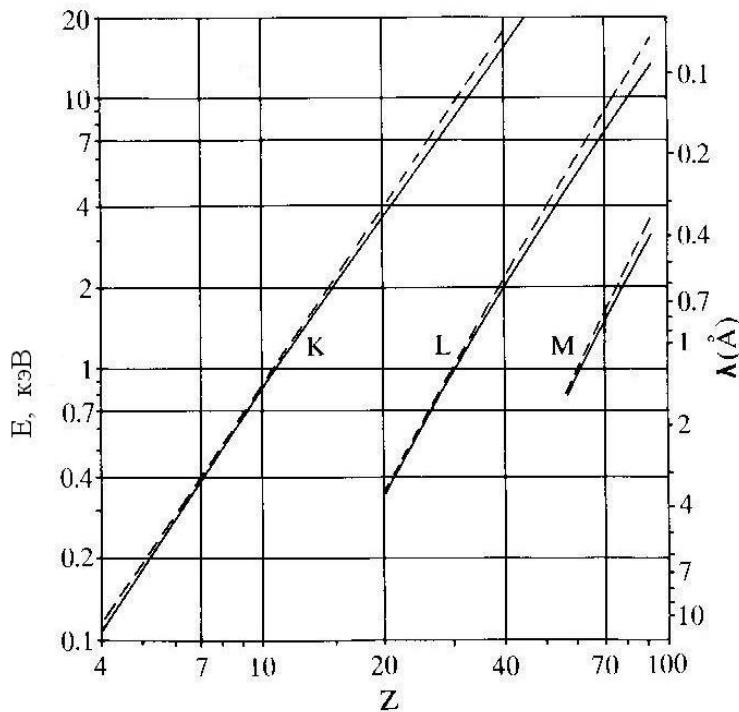


Рис. 2.4. Энергия (E) и длина волны (λ) $\text{K}\alpha$, La , Ma линий и энергии их возбуждения (пунктирные линии) в зависимости от атомного номера (Z).

¹ С которого происходит переход. (Прим.перев.).

Чтобы выбить К электрон внутреннего уровня атома, энергия бомбардирующих электронов должна превышать «критическую энергию возбуждения» К уровня¹ (E_K), которая соответствует энергии связи удаленного электрона и примерно пропорциональна Z^2 (см. рис. 2.4). Когда для анализа используется $L\alpha_1$ линия, для удаления электрона с L3 подоболочки, имеющей аналогичную зависимость от Z (см. рис. 2.4).

Вероятность ионизации К оболочки можно выразить в символах «сечения ионизации», которое визуализируется, как «площадь мишени атома» для этого процесса. Выражение для сечения ионизации К-уровня можно представить, как:

$$Q_K \cdot E_K^2 = 7,92 \times 10^{-14} U \ln U, \quad (2.2)$$

где Q_K - сечение ионизации (обычно около 10^{-20} см²) соответствует диску диаметром примерно 0,001 нм, что превышает на одну сотую диаметр атома и отражается в низкой вероятности ионизации К-оболочки;
 E_K - энергия ионизации К-уровня;
 U - перенапряжение, $U = E_0 / E_K$;
 E_0 - энергия электронов зонда;

Поскольку E_K примерно пропорционально Z^2 , сечение ионизации (Q_K) быстро уменьшается с ростом атомного номера. Сечение ионизации для других уровней ведет себя аналогично и отличается от (2.2) только величиной константы.

Как показано на рис. 2.5 Q_K быстро возрастает от 0 при $U = 1$ и достигает своего максимума при $U = 2,5$, после чего постепенно снижается с увеличением U . Таким образом, эффективность ионизации К-уровня очень низка, когда энергия первичного пучка электронов незначительно превышает E_K и должна быть значительно увеличена, чтобы стать достаточной для аналитических целей². После прохождения через максимум сечение ионизации (Q_K) медленно падает с ростом перенапряжения (U).

2.4. Оже-эффект и выход флуоресценции

Ионизированный на внутренней оболочке атом возвращается в нормальное состояние, поглощая электрон с внешнего уровня. Избыточная энергия при этом излучается в виде рентгеновского фотона, но вместо него может быть излучен и другой внешний электрон (с энергией может быть

¹ K_{ab} (или K_{kp}) - край поглощения (прим. перев.)

² Например, для $FeK\alpha_1$ -линии максимальное сечение ионизации будет достигаться при ускоряющем напряжении примерно 20 кВ, когда энергия первичного пучка электронов $E_0 = 20$ кэВ ($E_{Kp}=7,111$ кэВ; $U=2,5$ и, соответственно, $2,5 \times 7,111 \approx 17,8$ кэВ). Прим. переводчика.

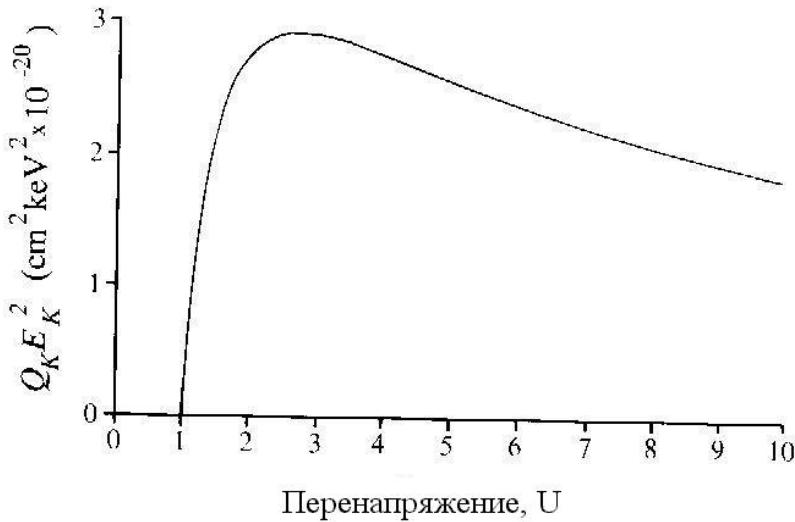


Рис.2.5. Сечение ионизации К оболочки, выраженное, как произведение $Q_K \cdot (E_K)^2$ (здесь E_K = энергии возбуждения К-уровня) в зависимости от перенапряжения $U = E_0 / E_K$.

излучен и другой внешний электрон (с энергией рентгеновского фотона), это явление известно, как «Оже-эффект». В ЭЗМА главное значение Оже-эффекта заключается в его влиянии на интенсивность рентгеновского излучения, в то же время, этот физический эффект является основным в аналитическом методе – «Оже-спектроскопия» (см.1.4.4). «Выход флуоресценции» обозначается ω_K (для К оболочки) и представляет собой вероятность перехода атома из возбужденного в нормальное состояние с испусканием рентгеновского фотона, а не Оже-электрона. С увеличением атомного номера (Z) эта величина быстро возрастает (рис.2.6), что компенсирует падение сечения ионизации (Q_K) с ростом Z , как отмечалось

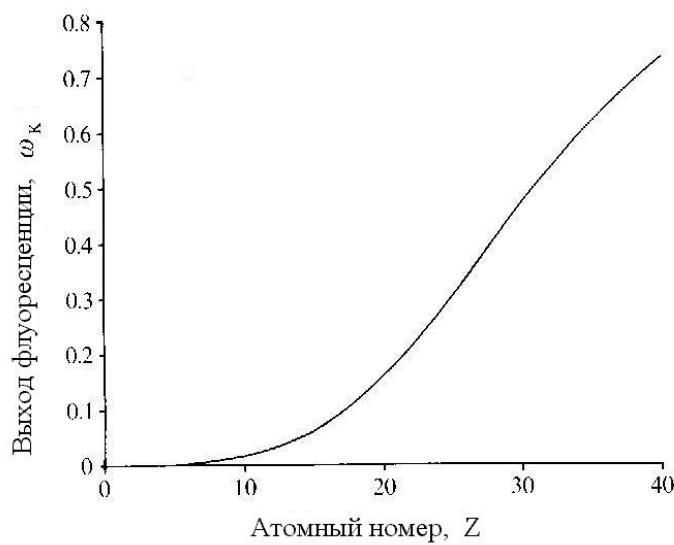


Рис. 2.6. Зависимость выхода флуоресценции от атомного номера для К уровня.

ранее. Выходы флуоресценции других уровней ведут себя аналогично.

2.5. Непрерывный рентгеновский спектр

При прохождении электрона через сильное электрическое поле вблизи атомного ядра, может произойти квантовый скачок, снижающий энергию электрона с испусканием рентгеновского фотона. (Этот квант эквивалентен излучению энергии заряженной частицей при ее ускорении, предсказанной классической электромагнитной теорией). Поскольку свободный электрон имеет сложенный энергетический спектр (от энергии свободного электрона до E_0), испускаемое им рентгеновское излучение является *непрерывным*, в отличие от дискретных линий характеристического спектра. Основной ролью, которую играет непрерывный рентгеновский спектр (известный еще, как «континуум» или «тормозное излучение») в ЭЗМА является то, что он ограничивает детектируемость характеристических линий при низких их интенсивностях.

Интенсивность (I) непрерывного спектра может быть представлена следующим выражением (закон Крамерса):

$$I = \text{const} \cdot Z(E_0 - E) / E, \quad (2.3)$$

где E - энергия рентгеновского фотона.

Согласно выражению (2.3), непрерывный спектр имеет форму гиперболы, быстро возрастающей при низких энергиях (рис.2.7).

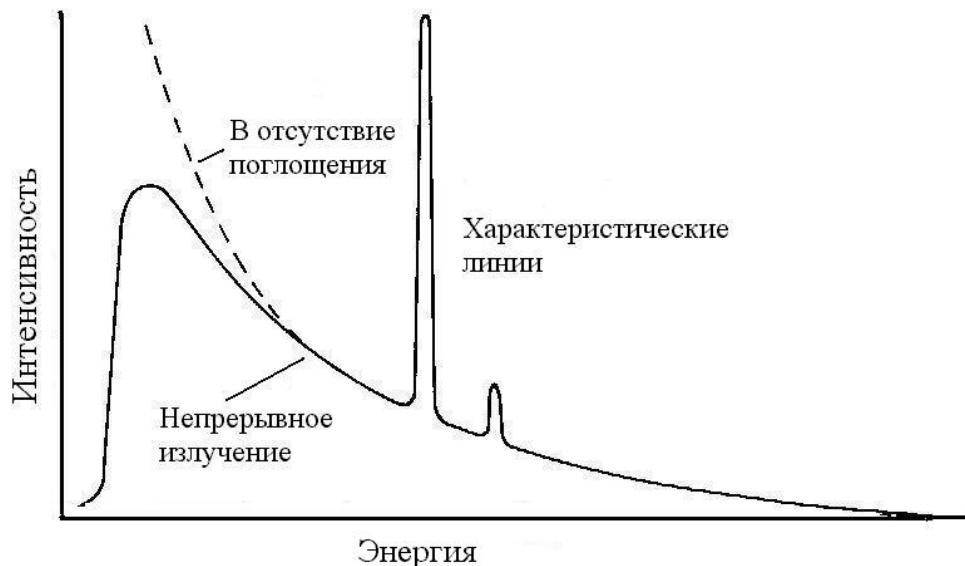


Рис. 2.7. Интенсивность непрерывного рентгеновского излучения в зависимости от энергии фотона с наложенными на него характеристическими линиями.

(Практически, наблюдаемая интенсивность в этом диапазоне спектра, особенно на начальном этапе, существенно ниже, из-за поглощения в окне детектора и т.п.). Из выражения 2.3 следует, что *форма* спектра (кривая интенсивности излучения в зависимости от энергии фотона) одинакова для всех элементов, а интенсивность его пропорциональна атомному номеру, Z . Как уже отмечалось, интенсивность непрерывного спектра падает до нуля при $E = E_0$; этот постулат называется «пределом Дуана-Ханта».

2.6. Неупругое взаимодействие

В электронном микрозонде или растровом электронном микроскопе образец бомбардируется сфокусированным пучком электронов, ускоренных до энергий в диапазоне 10 – 30 кэВ. Энергия этих электронов рассеивается при взаимодействиях с электронами связи и на кристаллической решетке. Данный эффект известен, как «неупругое рассеяние». Потери энергии в этом процессе носят случайный характер, но поскольку средняя потеря энергии на каждое событие невелика, можно допустить, что функция снижения энергии в зависимости от длины траектории носит гладкий характер. (Большие потери энергии, связанные с ионизацией внутренних уровней происходят гораздо реже).

Скорость энергетических потерь электрона зависит от свойств материала мишени, таких как «тормозная способность», определяемая как $-dE/d(\rho s)$, где ρ является плотностью мишени, а s - расстояние, пройденное в мишени. По формуле Бете тормозная способность ($\text{эВ}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}^{-1}$) определяется как:

$$dE / d(\rho s) = 7,85 \times 10^{10} (Z / A) [\ln(1,166E / J)] / E, \quad (2.4)$$

где J - полуэмпирический параметр, $J \approx 11,5Z$.

2.6.1. Пробег электрона (локальность по глубине)

Длина пути пробега электрона с начальной энергией E_0 может быть в принципе получена интегрированием выражения (2.4). Однако, поскольку логарифмическая функция не имеет правильного интеграла, а формула (2.4) при $E \rightarrow J$ теряет смысл, часто используют альтернативное выражение. Длина траектории электрона в мишени обратно пропорциональна плотности (и слабо зависит от атомного номера), поэтому «массовое проникновение» (произведение пройденного пути на плотность) примерно постоянно для всех элементов при данной энергии E_0 .

Тогда «глубина», r , определяется, как кратчайшее расстояние от точки входа электрона в мишень до его остановки, что определяется длиной пройденного пути, но также зависит от эластичного рассеяния (см.

ниже, 2.7), которое приводит к зигзагообразной траектории электрона. Для оценки r (в микронах) можно воспользоваться формулой [14]:

$$r = 2,76 \times 10^{-2} A \cdot E_0^{1,67} / (\rho \cdot Z^{0,89}) \quad (2.5)$$

Глубины проникновения электронов в мишени различных элементов, как функция E_0 , представлены кривыми на рис. 2.8.

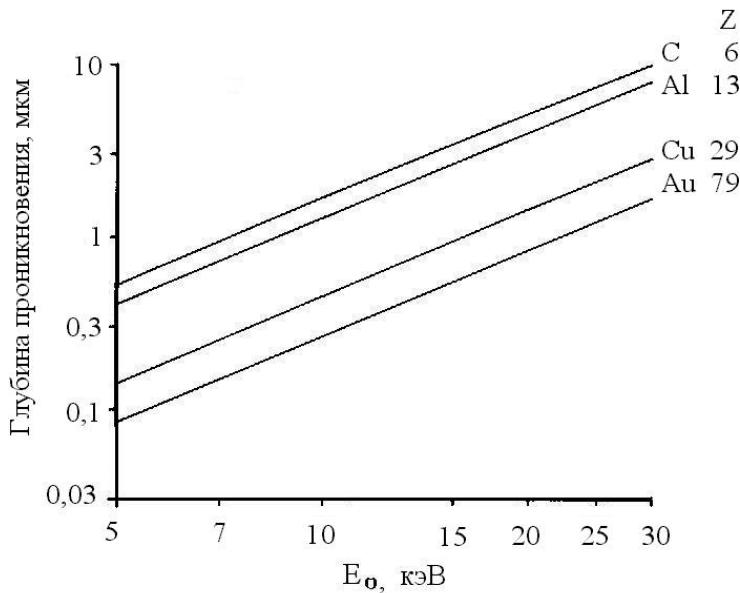


Рис 2.8. Зависимость глубины проникновения электронов от энергии падающего пучка (E_0) для мишеней элементов с различными атомными номерами, рассчитанная по формуле (2.5), предложенной в [14].

2.7. Упругое рассеяние

Упругое взаимодействие с атомным ядром приводит к большим отклонениям траектории электрона (в отличие от неупругого взаимодействия) при небольших энергетических потерях и связано с очень большой массой ядра по сравнению с электроном. Угловое отклонение, θ , определяется по формуле Резерфорда, полученной из классической механики:

$$\cot(\theta) = 1,4 p \cdot E / Z, \quad (2.6)$$

где p - минимальное расстояние (нм) между траекторией неотклоненного электрона и ядром и называемого «параметр взаимодействия».

Из выражения (2.6) следует, что упругое взаимодействие гораздо сильнее проявляется у мишеней тяжелых элементов. Схема упругого взаимодействия представлена на рис. 2.9.

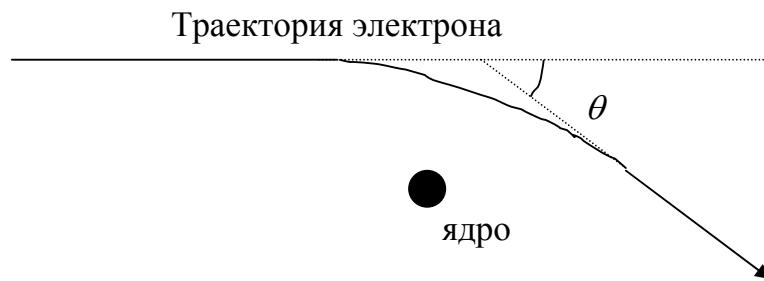


Рис.2.9. Упругое рассеяние: падающий электрон отклоняется (без значительных энергетических потерь) при прохождении его вблизи положительно заряженного ядра атома.

Компьютерное моделирование электронных траекторий полезно при исследовании пространственного разрешения (поперечная локальность и локальность по глубине) электронного зонда в мишени. Для этой цели используется метод «Монте-Карло»: в этом методе траектории электронов пучка представляются короткими отрезками, для каждого из которых с помощью генератора случайных чисел устанавливается угол рассеяния и воспроизводится траектория электрона при разных углах рассеяния. На рис. 2.10а приведен пример результатов такого моделирования. С помощью деления вероятности рентгеновской эмиссии, полученной из формулы для сечения ионизации (см. раздел 2.3), можно получить картину пространственного распределение рентгеновского излучения (рис. 2.10 б).

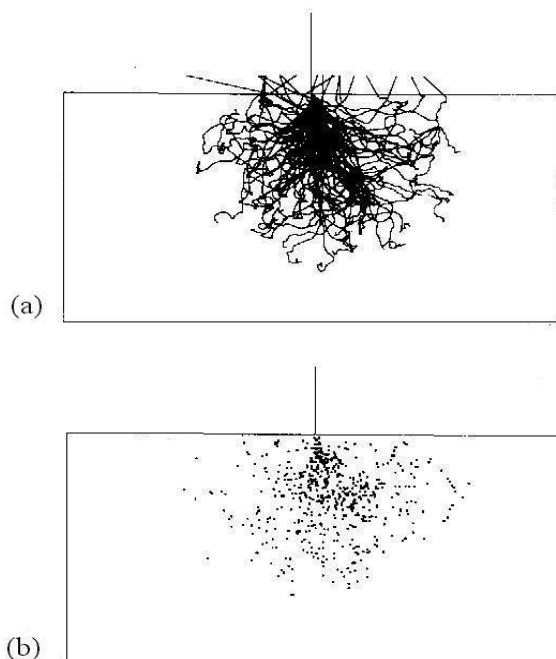


Рис.2.10. Компьютерное моделирование по методу Монте-Карло: (а) траектории электронов; (б) эмиссия рентгеновского излучения (каждая точка представляет излученный фотон); энергия падающего электрона 20 кэВ, мишень – кремний (длина боковой стороны – 3 мкм). С разрешения П.Данкмба.

2.7.1. Обратное рассеяние

Вероятность того, что падающие электроны отражаются на угол 90° и более и выходят из мишени - минимальна. Процесс «обратного» рассеяния может иметь место и при многократном рассеянии электрона, когда углы отражения меньше 90° , но суммируются. Доля падающих электронов, которые вылетают из образца называется коэффициентом обратного рассеяния (η) и сильно зависит от атомного номера, поскольку вероятность больших углов отклонения возрастает с увеличением атомного номера Z (см. формулу 2.6). Кривая зависимости $\eta(Z)$ для пучка электронов с нормальным углом падения и энергиями пучка от 10 до 30 кэВ имеет вид, представленный на рис.2.11. При более низких энергиях η изменяется более значительно и возрастает при наклонном падении пучка. Энергетический диапазон обратно рассеянных электронов (кэВ) от E_0 до $E \rightarrow 0$ и энергетическое распределение, как функция от Z , показаны на рис.2.12. Для элементов с высоким атомным номером существует относительно большая вероятность, что электрон будет рассеян на большой угол при однократном взаимодействии, при этом его энергия остается близкой к начальной энергии, E_0 . Для мишеней с низкими атомными номерами преобладают отраженные электроны, претерпевшие многократные упругие взаимодействия и имеющие большие энергетические потери.

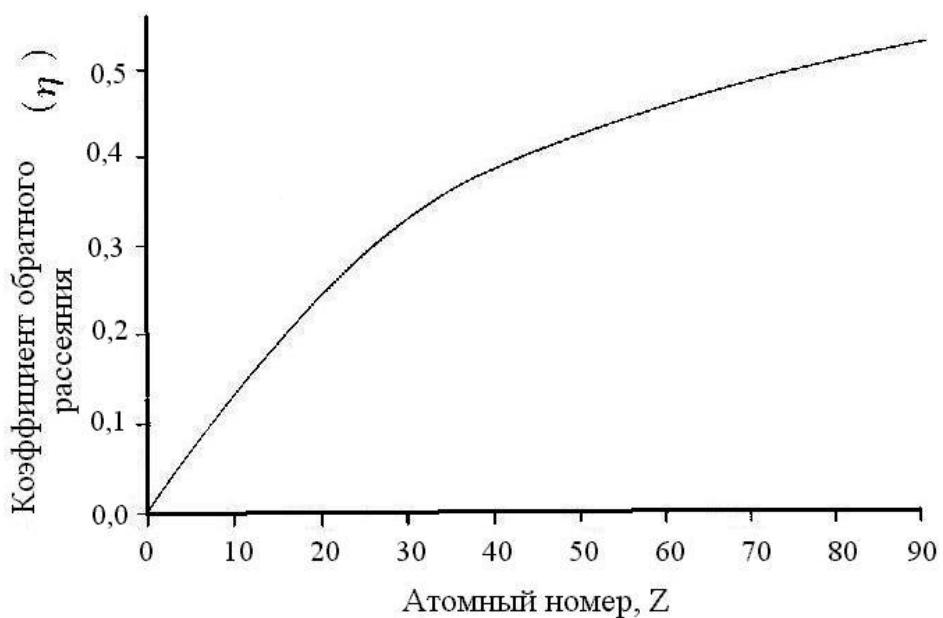


Рис. 2.11. Зависимость коэффициента обратного рассеяния (η) от атомного номера; η - доля падающих электронов, покидающих мишень и почти независящая от энергии падающего пучка электронов.

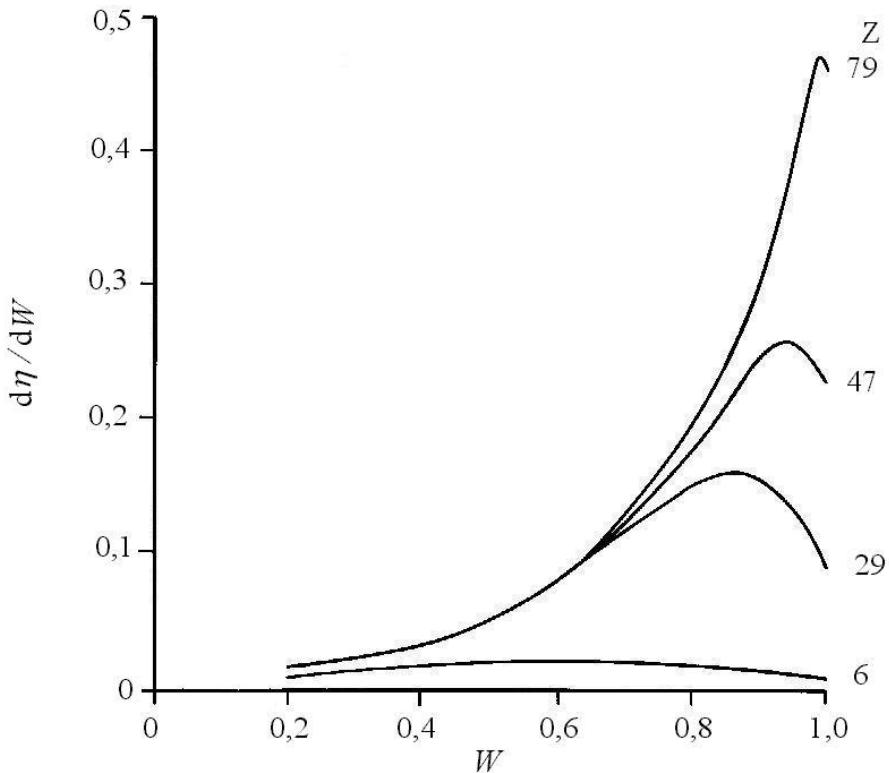


Рис. 2 12. Энергетическое распределение обратно рассеянных электронов, выраженное, как $d\eta/dW$, где η - коэффициент обратного рассеяния, $W = E_c/E_0$ (E_c = критическая энергия возбуждения; E_0 – первичная энергия электрона) для различных атомных номеров.

2.8. Вторичная электронная эмиссия

Электроны, образованные в образце в результате электронной бомбардировки называются «вторичными электронами»; они отличаются от обратно рассеянных электронов гораздо более низкой энергией. Все электроны, вышедшие из образца с энергией 50 эВ и ниже принято считать вторичными.

Хотя вторичные электроны возникают в образце по всей траектории первичного электрона, наблюдать можно только те из них, которые успели выйти с поверхности образца, с глубины не более нескольких нанометров именно благодаря их очень низкой энергии. Некоторые из вторичных электронов, могут быть произведенными первичными электронами в момент их вхождения в образец, а остальные (обычно их гораздо больше), обратно рассеянными электронами при выходе из образца (рис.2.13). Коэффициент образования вторичных электронов, δ , определяется как число вторичных электронов, произведенных одним первичным электроном.

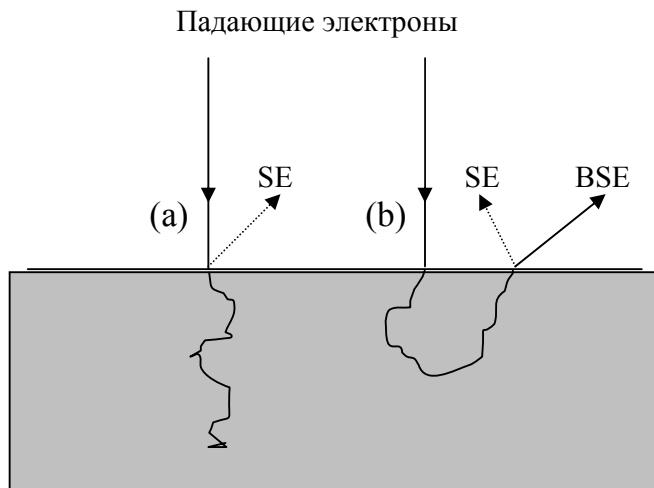


Рис. 2.13. Образование вторичных электронов (SE): (а) падающим электроном при входе в мишень; (б) обратно рассеянным электроном (BSE) при выходе из мишени.

2.9. Катодолюминесценция

В некоторых типах образцов, падающие электроны возбуждают эмиссию видимого света, известную, как «катодолюминесценция» (КЛ). В этом процессе падающий на образец электрон, поднимает электроны химической связи на более высокие уровни, с которых они возвращаются в исходное состояние и отдают обратно дополнительную энергию испуская световые кванты (в отличие от эмиссии рентгеновского излучения в этом процессе участвуют внешние электроны связи). Явление катодолюминесценции свойственно многим минералам, интенсивность свечения и его цвет сильно зависит от дефектов кристаллической структуры и примесных атомов, которые ведут себя как «активаторы», увеличивая число энергетических уровней (общеизвестным примером является примесь Mn) и наоборот. Типичные цвета катодолюминесценции для широко известных минералов: кальцит – оранжевый, доломит – голубоватый, энстатит – голубой, плагиоклаз – голубой, кварц – оранжевый, волластонит – зеленый. Интерпретировать характеристики КЛ-спектра для получения аналитических данных в силу ряда причин весьма сложно, но тем не менее КЛ имеет много полезных примеров использования (см. 5.9.4) и [15].

2.10. Нагрев образца

Доля энергии падающего пучка электронов, которая выделяется в виде рентгеновского излучения, света и т. п. очень невелика, большая же часть ее преобразуется в тепло и нагревает мишень. Температурный градиент ΔT можно оценить с помощью следующего выражения:

$$\Delta T = 4,8E_0 \cdot i / (k \cdot d), \quad (2.7)$$

где E_0 - энергия падающего электрона (кэВ);
 i - ток зонда (мкА);
 k - теплопроводность образца ($\text{Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$);
 d - диаметр пучка (мкм).

Для металлов величина k обычно от 1 до 4, и при нормальных условиях ΔT пренебрежимо мал. С другой стороны, для материалов с низкой теплопроводностью, включая многие минералы, температура может значительно возрастать, например, в случае слюды ($k = 6 \times 10^{-3}$) рассчитанный рост температурного градиента составляет 160 К (160 °C) при $E_0 = 20$ кэВ, $i = 10$ нА и $d = 1$ мкм. Влияние нагрева может быть ослаблено при снижении тока или увеличения диаметра зонда или используя покрытие образца слоем с высокой теплопроводностью (см. раздел 9.6).

3. ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКАЯ КОЛОННА

3.1. Введение

Растровые электронные микроскопы и электронные микрозондовые приборы объединяются «электронно-оптической колонной», которая генерирует электронный пучок, фокусирует его на образце, сканирует его при создании изображений и т.п. У обоих типов приборов конструкции колонн очень похожи и описание деталей колонны в следующих подразделах применимо к обоим типам приборов. Правда, бывают и некоторые особенности, связанные с тем, что приборы имеют разные функции (РЭМ для получения изображений и ЭМЗ для анализа) и далее эти различия будут обсуждаться.

3.2. Электронная пушка

Источником электронов в РЭМ и ЭМЗ является электронная «пушка», состоящая из эмиттера электронов (катода) с отрицательным потенциалом в несколько киловольт, благодаря которому электроны ускоряются при движении к образцу. Большинство широко известных эмиттеров представляют собой вольфрамовую нить накаливания, диаметром около 0,1 мм, изогнутую в форме заколки для волос и приваренную к ножкам, смонтированным на изоляторе (рис.3.1).



Рис. 3.1. Вольфрамовая нить накаливания (в виде булавки для волос), используемая в РЭМ и т.п.

Нить нагревается током (примерно 2,5 А) до температуры, при которой происходит «термоионная» эмиссия, когда электроны вольфрамовой нити получают достаточно тепловой энергии, чтобы преодолеть потенциальный барьер поверхности (рабочая функция). Нить

работает, как катод электронной пушки; анод состоит из заземленной пластины с апертурой для выхода электронов. Здесь же имеется третий электрод – сетка или «цилиндр венельта» (рис. 3.2) – с отрицательным смещением в несколько сот вольт относительно катода. Здесь формируется поле, которое ограничивает эффективную зону эмиссии электронов с конца нити.

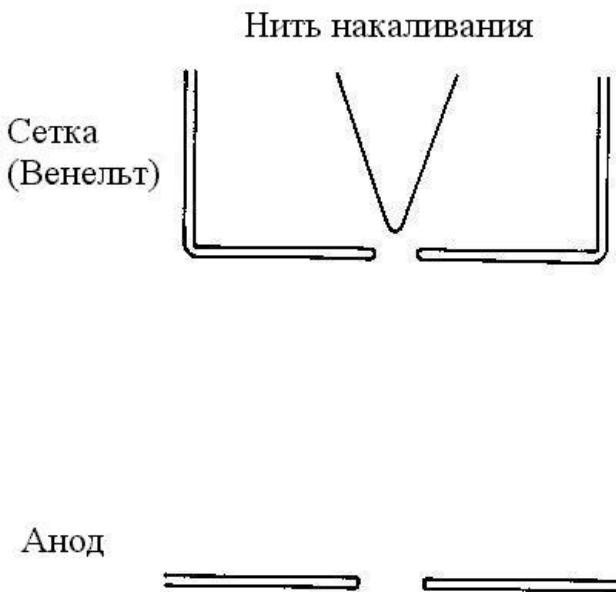


Рис. 3.2. Электронная пушка (триодного типа): электроны эмитируются по направлению к аноду; сетка (или «венельт») управляет эмиссией электронов с кончика нити.

В начальный момент подачи тока на нить накала, ток эмиссии быстро возрастает, затем выходит на уровень «насыщения», примерно при 50 -100 мА. Величина тока, достигающего образца значительно ниже, но ведет он себя примерно также, однако, продолжает расти после выхода на насыщение благодаря дивергенции пучка, затем уменьшается, затем опять возрастает, поскольку больше электронов проходит через апертуру последней (объективной) линзы и достигает «плато» при температуре нити накала 2700 К (рис. 3.3). Этот момент важен при установке тока накала, чтобы работать в этом диапазоне, обеспечивающем высокую (хорошую) стабильность тока эмиссии. Если температура нити накала слишком низка, электроны, вылетающие с боков нити накала, наравне с электронами выходящими с кончика нити накала, будут участвовать в формировании зонда, увеличивая размер конечного пятна. Если электронный микроскоп или микрозондовый прибор оборудован измерителем силы тока, его можно использовать для поиска «плато». У РЭМ измеритель силы тока обычно отсутствует; в таком случае для

нахождения тока насыщения используется изменение яркости изображения.

Время жизни вольфрамового катода определяется утонением нити накала за счет испарения вольфрама в вакууме и составляет около нескольких сот часов. Если вакуум в электронной пушке ниже 10^{-2} Па ($0,76 \times 10^{-4}$ мм Hg), время жизни катода уменьшается за счет химического взаимодействия металла с остаточными газами вакуума.

Если нить накала перегорела, новая готовая нить накала “в сборке” устанавливается вместо старой прямо в катодный узел и последний устанавливается целиком в электронно-оптическую колонну. Следует помнить, что при замене нити накала необходимо предварительно проверить, хорошо ли он сцентрирован кончик нити относительно отверстия “сетки” и достаточно ли высок ток эмиссии при температуре насыщения.

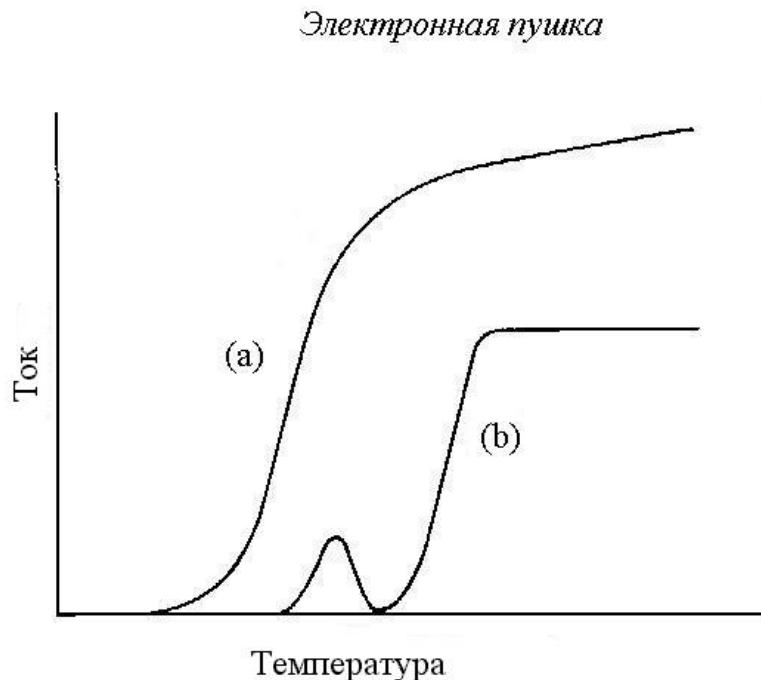


Рис. 3.3. Соотношение между температурой нити накала и током эмиссии: (а) электронной пушки, (б) током, достигающим образца; рабочая точка находится немного выше точки перегиба верхней кривой.

3.2.1. Яркость

Полезным понятием в РЭМ является «яркость», означающая плотность эмиссионного тока на единицу площади источника на единице телесного угла конуса, сформированного пучком электронов. Эта величина является постоянной для любого прибора, независимо от числа и

мощности фокусирующих линз. Таким образом, плотность тока на проекции источника электронов возрастает при уменьшении его размера (как в системе формирования зонда), но при этом увеличивается телесный угол и суммарная яркость остается постоянной.

Яркость (β) термоэмиссионного источника определяется выражением:

$$\beta = j \cdot E_0 / \pi k T,$$

где j -плотность тока источника;
 E_0 -энергия электрона (определяется ускоряющим напряжением);
 k -постоянная Больцмана;
 T -температура нити накала.

Произведение $k \cdot T$, представляет собой тепловую энергию электрона и проявляется тогда, когда угловой компонент тепловой скорости вызывает дивергенцию эмитированного пучка. Оно будет минимальным (и, следовательно, яркость будет максимальной) при низкой T и высокой E_0 . Апертура конечной (объективной) линзы определяет величину телесного угла пучка электронов, сфокусированного на поверхности образца, поэтому ток зависит от β . Единственной независимой величиной в выражении для β является E_0 , поэтому предпочтительнее использовать более высокое напряжение, хотя этот вывод может противоречить другим соображениям (или условиям).

3.2.2. Электронные источники высокой яркости

Пространственное разрешение растрового изображения определяется диаметром сфокусированного пучка электронов, поэтому в РЭМ с высокой разрешающей способностью качество изображения ограничивается величиной тока пучка при его очень маленьком диаметре: значительное преимущество при этом может быть получено при использовании альтернативного источника электронов, позволяющего получать более высокую яркость. Наиболее широко из таких источников известен гексаборид лантана (LaB_6), который имеет более низкую рабочую функцию и более низкую рабочую температуру 1850 К, дающий при этом яркость, на порядок величины более высокую. (Годятся также эмиттеры из гексаборида церия с близкими характеристиками). Небольшой кусочек гексаборида крепится на кончике нагревателя, например, той же вольфрамовой нити. Такой эмиттер требует более высокого рабочего вакуума, 10^{-4} Па ($0,76 \times 10^{-6}$ мм Hg), чем обычный тип катода.

В некоторых РЭМ используются источники с полевой эмиссией (ПЭ¹) из монокристалла сверхчистого вольфрама с очень утоненным концом, электроны из которого вырываются сильным электрическим

¹ Английская аббревиатура - FE.

полем. Холодный полевой эмиттер интенсивно поглощает из вакуума атомы остаточного газа, которые должны периодически удаляться с помощью нагрева эмиттера до высокой температуры. Тепловое поле эмиттеров работающих при температуре примерно 1300 К, делает их достаточно устойчивыми к газовой адсорбции и они дают достаточно стабильный эмиссионный ток. Полевые эмиттеры требуют ультравысокого рабочего вакуума $1,2 \times 10^{-8}$ Па (10^{-10} мм Hg). Стабильность тока пучка при этом значительно хуже, чем у обычных электронных пушек, что является большим недостатком при количественном ЭЗМА, когда требования к яркости и качеству изображения менее важны, по сравнению с требованиями к стабильности тока электронного зонда. В качестве альтернативы полевому эмиттеру, использующему «эффект Шоттки» используется эмиттер с покрытием, снижающий эффективную рабочую функцию и работающий при повышенной температуре. Размер источника при этом увеличивается, но стабильность эмиссионного тока гораздо выше, чем у холодного катода.

3.3. Электромагнитные линзы

Эффективный диаметр источника электронов полученный с обычным (термическим) типом электронной пушки составляет около 50 мкм. Для проецирования изображения источника электронов на поверхность образца со снижением его размера от 10^2 до 10^4 используются электромагнитные линзы. Электромагнитные линзы состоят из катушки, выполненной из медной проволоки, на которую подается постоянный ток, катушка помещается в железный кожух с прорезью, через которую концентрируется магнитное поле. Цилиндрические железные полюсные наконечники объединяют прорези и формируют северный и южный полюса. Взаимодействие электронов с магнитными полями линз смешает электронный пучок к осевой линии (аналогично световому пучку, проходящему через выпуклые линзы). Фокальное расстояние (через регулировку силового магнитного поля линзы) может регулироваться с помощью изменения силы тока, проходящего через обмотку. В действительности, электроны движутся по спирали, но в системе формирования зонда (электронного пучка) этот факт не учитывается.

Для одной линзы коэффициент уменьшения проекции источника равен отношению от источника, с одной стороны линзы до изображения с другой стороны линзы. Чтобы получить удовлетворительное уменьшение размера источника электронов используется несколько линз (обычно три), как показано на рис. 3.4. Эффективный размер источника с полевой эмиссией (ПЭ) обычно порядка 10 нм, поэтому нужно намного меньшее уменьшение.

Первые две линзы, представленные на рис. 3.4 называются «конденсорными». В РЭМ последняя линза (или «объективная») обычно имеет форму показанную на схеме, чтобы оставалось свободное

пространство, для электронных детекторов. Более того, некоторые особенности применяются в конструкции электронного микрозонда, исходя из требований установки оптического микроскопа с нормальным (90° относительно поверхности образца) падением светового пучка, соосным с пучком электронов и нескольких волновых рентгеновских спектрометров. Схема установки мини линзы в ЭМЗ показана на рис 3.5, ее небольшой физический размер оставляет больше свободного пространства для других компонентов конструкции, что компенсируется высокой плотностью тока питания обмотки.

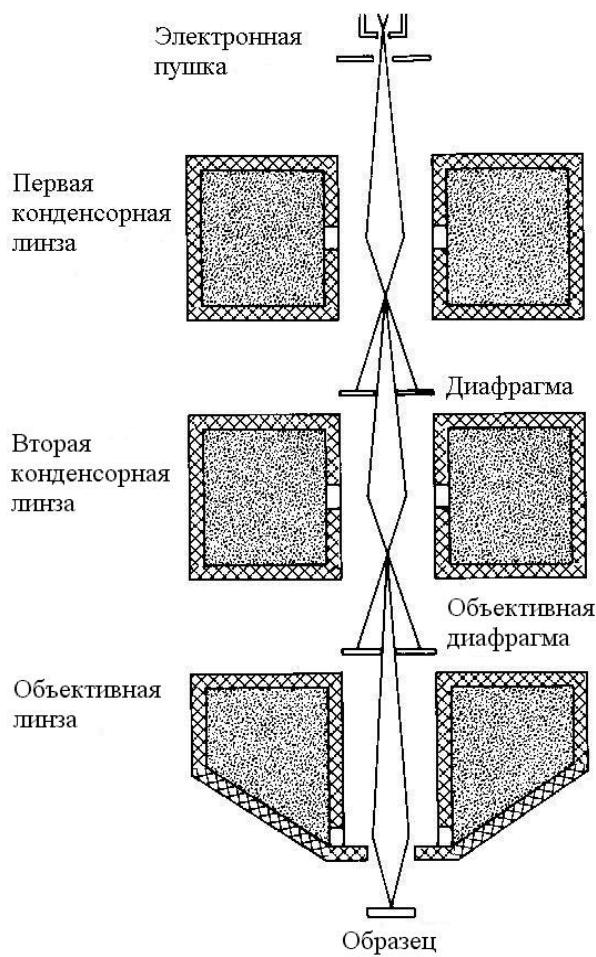


Рис. 3.4. Схематическая диаграмма трех-линзовой колонны формирования электронного пучка, обычно используемая в РЭМ и других аналогичных приборах с уменьшаемой проекцией источника электронов; апертурные диафрагмы отсекают ненужную часть пучка.

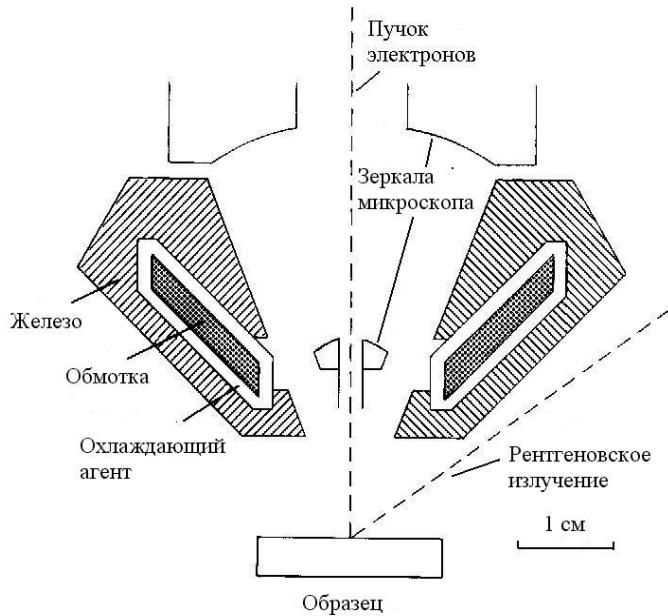


Рис. 3.5. Конструкция концевой (объективной) линзы микрозонда (с разрешения JEOL Ltd); охлаждаемая (жидкостью) минилинза позволяет установить оптический микроскоп и обеспечить выход рентгеновского излучения.

3.3.1. Аберрации

Электромагнитные линзы допускают сферическую aberrацию, когда внешняя часть какого-либо излучения (удаленная от оси пучка) фокусируется сильнее, чем осевое (вблизи оси пучка, рис.3.6). Здесь не предлагается практического пути устранения этого недостатка, но его можно регулировать посредством апертурного ограничения диаметра пучка (смотри следующий подраздел). Сферическая aberrация уменьшается с уменьшением фокального расстояния, для РЭМ с изображением высокого разрешения, фокусное расстояние конечной (объективной) линзы может быть уменьшено с помощью уменьшения «рабочего расстояния» между образцом и линзой. У приборов для ЭЗМА (микрозондов) это расстояние фиксировано¹.

Другая важная причина aberrации - это астигматизм, причиной которого является некоторое несовершенство линз или электрические поля, связанные с наличием мелких загрязнений на внутренних поверхностях деталей электронной колонны. Эффект астигматизма проявляется в том, что при небольшом изменении фокусного расстояния линзы с помощью изменения напряжения питания, устанавливается слегка

¹ Фиксируется при проведении рентгеноспектрального микроанализа; в режиме РЭМ существует возможность уменьшения рабочего расстояния (прим. переводчика).

разные фокусные расстояния (круглое сечение зонда превращается в эллипс). Минимальное круглое сечение зонда получается между двумя

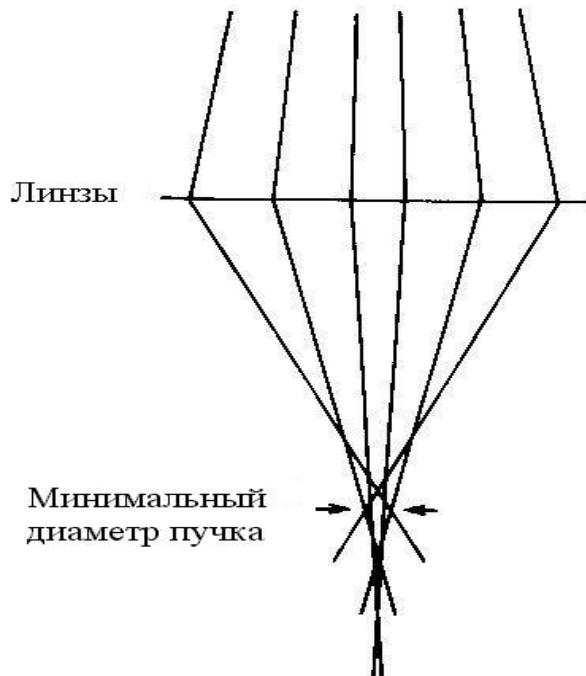


Рис.3.6. Сферическая аберрация; линзы фокусируют внешние лучи пучка сильнее, чем близкие к оси, в результате чего в фокусе диаметр пучка размывается.

эллипсами, но его размер значительно больше, чем в случае отсутствия астигматизма. (На рис. 5.2а представлен пример растрового изображения при наличии астигматизма пучка). Такую аберрацию можно устранить с помощью «стигматора», состоящего из электромагнитных катушек, создающих астигматизм (с противоположным знаком), устраняющий уже существующий. В микрозондовых приборах астигматизм может быть устранен при наблюдении пучка через оптический микроскоп на образце с катодолюминесценцией. Стигматор юстируется при прохождении пучка электронов (туда и обратно) через фокус линзы и наблюдение изменения изображения формы пучка (рис. 3.7.). Альтернативным способом устранения астигматизма является регулировка стигматора при одновременном наблюдении растрового изображения.

Фокусное расстояние магнитных линз меняется с изменением энергии первичного пучка электронов, которая определяется главным образом ускоряющим напряжением, однако, в некоторой степени оно зависит и от разброса тепловой энергии излучаемых

источником электронов, а также других факторов, влияющих на напряжение высоковольтного блока питания (хотя это влияние совершенно незначительно). Обычно явление «хроматической aberrации» (называемое

Электронные линзы

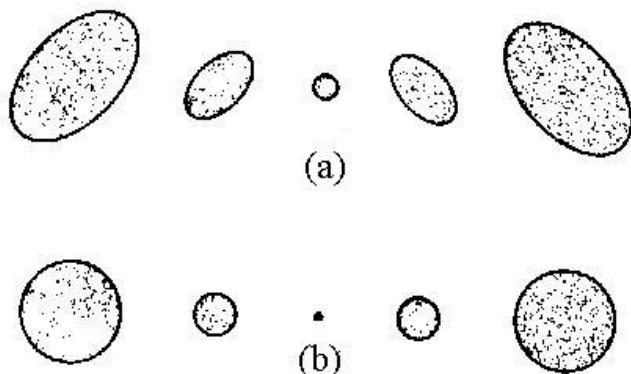


Рис. 3.7. Изменение формы электронного пучка при периодическом прохождении его через фокус; (а) с астигматизмом, (б) без астигматизма (такое поведение пучка можно наблюдать на образцах с катодолюминесценцией).

так по аналогии с изменением фокусного расстояния стеклянных линз с изменением длины волны светового пучка) пренебрежимо мало, по сравнению с другими типами aberrаций, описанными выше, кроме случаев с очень низкими ускоряющими напряжениями, когда оно может быть значительным. (В последнем случае небольшой разброс электронов по энергиям от источника с полевой эмиссией дает преимущество перед обычными источниками).

Еще одной причиной расфокусировки пучка являются магнитные поля трансформаторов и других источников внешних магнитных полей. Магнитные экраны на колонне прибора снижают этот эффект, но об этом следует помнить производителям приборов, указывая уровень внешних полей, приводящих к искажению изображения. При необходимости, оборудование, ощущающее внешние магнитные поля можно защищать внешними обмотками, экранирующими электронную колонну. Разрешающая способность может нарушаться и под воздействием механической вибрации; она может быть связана с механическими вакуумными насосами, транспортными помехами и т.п. Для устранения этой помехи используют различные антивибрационные приспособления, в первую очередь для установки колонны.

3.3.2. Апертуры

Как отмечалось в предыдущей части, апертура, ограничивающая диаметр пучка конечной (объективной) линзы очень важна при контроле сферической aberrации. Она представляет собой диафрагму - тонкий диск, изготовленный из платины или молибдена (хотя иногда и из углерода) отверстием в центре, для прохождения через него пучка электронов. Диафрагма должна располагаться в области фокусирующего поля над линзой (см. рис.3.4). Может быть использовано несколько взаимозаменяемых апертур с разными диаметрами отверстий. Для высокого пространственного разрешения выбирается маленькая апертура, однако, при большей апертуре получается больший диаметр пучка и больший ток. «Отсекающие диафрагмы» размещаются между пушкой и конечной линзой, они убирают внешние зоны пучка электронов, которые могли бы способствовать загрязнению внутренних частей электромагнитных линз (см. рис. 3.4).

Апертуры должны быть чистыми, в противном случае на частичках грязи будут накапливаться электроны, заряжая эти изолированные участки и приводя к астигматизму (см. предыдущую часть). Загрязнения в виде пылинок или углеродное загрязнение, появляющееся в результате бомбардировки электронами молекул углеводородов паров масла диффузионного насоса и т.д.; они должны удаляться (путем чистки деталей электронно-оптической колонны), если астигматизм становится слишком большим и не устраняется стигматором. Апертуры могут очищаться различным образом (в зависимости от материала, из которого они изготовлены) или заменены на новые.

3.4. Диаметр и ток пучка

Как показано в предыдущем подразделе, диаметр пучка определяется эффективным размером источника, коэффициентом уменьшения электромагнитных линз и сферической aberrацией (другие aberrации обычно во внимание не принимаются). Коэффициент уменьшения определяется рабочей установкой конденсорных линз, которое регулируется ручкой «размер пятна». Увеличение коэффициента уменьшения для снижения диаметра пучка определяется усилением тока питания линзы, ведущим к росту дивергенции пучка и, таким образом, уменьшающим число (долю) электронов, проходящих через апертуру конечной линзы. Поэтому для получения минимальной aberrации нужно использовать минимальную апертуру. Понятие «trade-off» связывает диаметр пучка с силой тока. Максимальный ток, получаемый (с оптимальным коэффициентом уменьшения и апертурой) при различных диаметрах пучка (d) примерно пропорционален $(d)^{8/3}$ (рис. 3.8). Как отмечалось в секции 3.2.1, более высокий ток при небольшом диаметре

зонда можно получить при уменьшении рабочего расстояния между объективной линзой и образцом, что минимизирует сферическую aberrацию (это возможно только для РЭМ, в ЭЗМ рабочее расстояние фиксировано с целью сохранения угла отбора рентгеновского излучения).

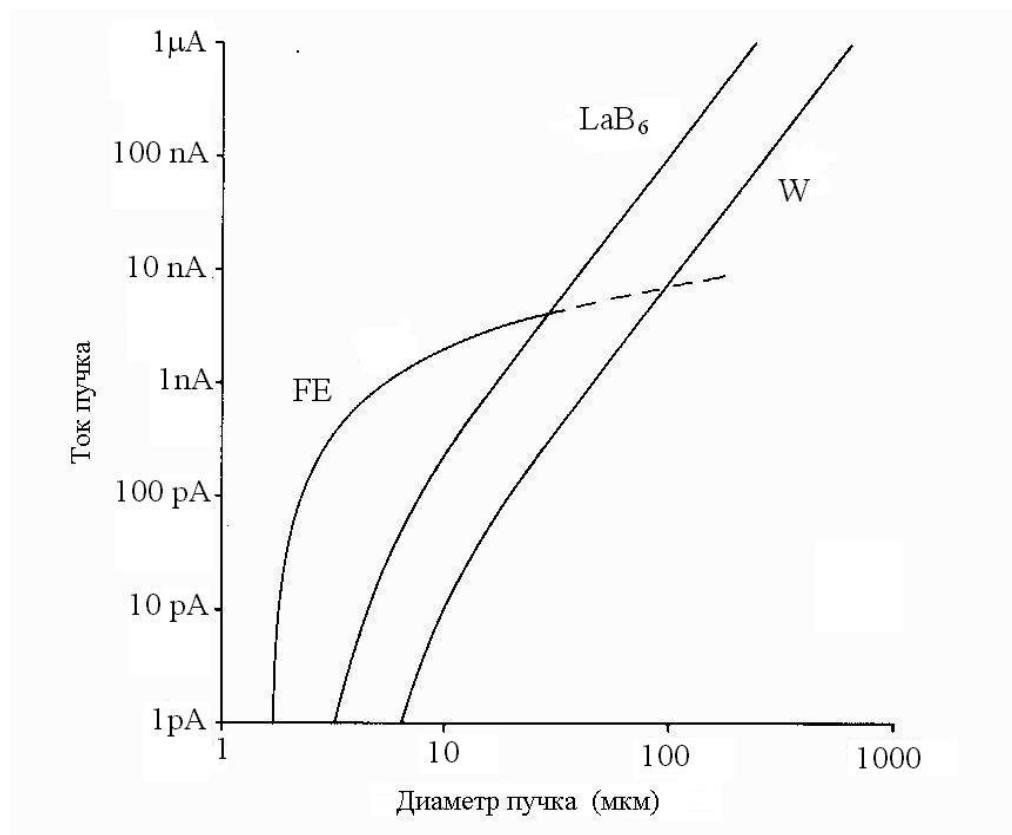


Рис. 3.8. Зависимость тока зонда от диаметра зонда для типичного прибора при использовании разных источников электронов: W - вольфрамовая нить накала, LaB₆ - гексаборид лантана, FE - полевая эмиссия.

В РЭМ минимальный рабочий диаметр пучка обычно меньше 10 нм. Большой ток при том же диаметре пучка можно получить при использовании источника высокой яркости (LaB₆, секция 3.2.2), который дает преимущество, когда требуется достичь лучшего разрешения. Источник с полевой эмиссией дает максимальный ток при минимальном диаметре пучка, но ограничен по максимуму по сравнению с термическим источником эмиссионного тока и не подходит для больших диаметров.

3.5. Юстировка колонны

Направление выхода первичного пучка электронов из электронной пушки сильно зависит от положения нити накала относительно апертуры сетки, причем, ее не только невозможно установить очень точно, но и

положение ее постепенно меняется по мере эксплуатации. Более того, детали электронно-оптической колонны (электронная пушка, линзы и др.) не должны сильно отклоняться от оси колонны. В большинстве современных приборов механическая юстировка положения пучка относительно центральной оси заменена на электромагнитную и все регулировки выполняются с помощью дополнительных обмоток, которые «управляют» пучком и могут регулироваться простой фокусировкой пучка с помощью изменения питания конечной линзы (на приборах с компьютерным управлением это делается автоматически).

При юстировке требуется также производить центровку апертуры конечной (объективной) линзы. Правильная центровка получается в положении, когда отсутствует поперечное смещение пучка в ходе изменения фокусировки линзы, что указывает на соосное положение пучка относительно оси линзы. При этом полезным оказывается режим “wobbler” (качание), при котором происходит осцилляция фокусного положения, в то время как оператор юстирует положение апертуры.

3.6. Регулировка тока пучка

Ток электронного пучка, достигающий образца, является особенно важным параметром при количественном рентгеноспектральном микроанализе, поскольку он часто используется в качестве "реперной" привязки измерений интенсивностей. Простейший способ записи тока - заземление образца, но это не дает действительного значения тока падающего пучка, так как при этом не учитываются обратно рассеянные электроны. Более того, доля обратно рассеянных электронов сильно зависит от топографии и особенно эффективного атомного номера образца, причем эта зависимость носит не прямой характер. Гораздо лучше измерять ток пучка с помощью цилиндра Фарадея, представляющего собой глубокое отверстие в проводящем блоке из материала с низким атомным номером (например, углерода) и, соответственно, низким коэффициентом обратного рассеяния. Он может быть смонтирован на держателе образца или, что предпочтительнее, на специальном устройстве позволяющем вводить его в пучок и выводить из пучка в любой момент без смещения образца. Обычно такое устройство устанавливается в классических приборах для ЭЗМА. В РЭМ его можно поставить как дополнительное устройство, если позволяет конструкция прибора.

Как отмечалось в подразделе 3.4, существует прямая зависимость между величиной поля магнитной линзы и током пучка. Таким образом, необходимый ток пучка может быть установлен с помощью регулировки конденсорных линз. В случае прибора с компьютерным управлением, ток пучка можно устанавливать по команде с клавиатуры.

Дрейф тока пучка, как функция времени, вызывается главным образом смещением острия (верхушки) нити накала. Коррекция дрейфа (в

процессе измерений интенсивностей во время анализа) с помощью смещающей обмотки (как обсуждалось в предыдущей секции) обычно не производится. Альтернативой является измерение тока с помощью цилиндра Фарадея до и после каждого измерения интенсивности рентгеновского излучения с последующей нормализацией (расчет отношения интенсивности к усредненному току). Однако, лучшим решением этой задачи является непрерывный мониторинг (тока пучка) который может быть достигнут с помощью двойной апертуры, когда часть пучка проходит через первую (большую) апертуру, затем "обрезается" второй апертурой (меньшего размера), которая изолирована так, чтобы можно было измерить ток, прошедший через первую апертуру и частично обрезанный второй апертурой. Из части тока пучка, прошедшей через вторую апертуру формируется конечный пучок (собственно зонд). Собранный на меньшей апертуре ток пучка может использоваться, как сигнал обратной связи для управления питанием конденсорных линз и поддержания постоянного тока пучка (влияние этого процесса на фокусировку зонда пренебрежимо мало).

3.7. Столик образца

Столик служит для установки образца в правильное положение относительно конечной (объективной) линзы, оптического микроскопа (если он есть) и рентгеновских спектрометров, в то же время, обеспечивая необходимые подвижки для получения изображений и проведения микроанализа.

В РЭМ в качестве держателей образца широко используются, так называемые, «штабик», представляющие собой диск с хвостиком или короткий гвоздик с широкой шляпкой (рис. 3.9). Обычно он крепится на



Рис. 3.9. «Штабик», используемый для крепления образца в РЭМ.

на плоском столике, имеющем возможность линейно перемещаться в направлениях x , y (перпендикулярно к оси колонны) и z (параллельно к оси колонны по вертикали). Как правило, имеется возможность вращения и

наклона основного столика образца, что бывает полезным для выбора оптимального положения образца относительно пучка и детекторов электронов. Чаще для нормальной работы с объектом (образцом) требуется вращение его относительно оси колонны, а не относительно какой-нибудь фиксированной точки на столике, при этом сохраняется положение изображения относительно электронного пучка; при необходимости используются наклон образца.

В случае рентгеноспектрального анализа (особенно количественного) необходимо сохранять постоянную геометрию и нормальное падение пучка на анализируемый участок поверхности образца. Типичный держатель образца микрозондового прибора показан на рис. 3.10. Несколько исследуемых образцов и необходимых для этого стандартных образцов состава монтируются вместе и их поверхности находятся на одном уровне, причем, имеют одинаковый угол наклона относительно пучка. Такой держатель устанавливается на столик с ортогональным (по координатам X и Y) и вертикальным перемещением (по координате Z) относительно оси колонны.

В современных приборах перемещение столика контролируется с помощью компьютера, причем, в этом случае для упрощения управления перемещением используются шаговые двигатели. Как альтернатива такому способу используются оптические линейки, которые позволяют устанавливать абсолютные координаты. В этом случае перемещение осуществляется с помощью обычных двигателей, также управляемых компьютером, при этом прекращение движения производится при совпадении перемещаемой точки с требуемым положением. Использование оптических линеек снижает до минимума минимален механический люфт. Обычно минимальное передвижение ("шаг") с шаговым двигателем составляет 1 мкм, хотя в некоторых приборах эта величина бывает и меньше.

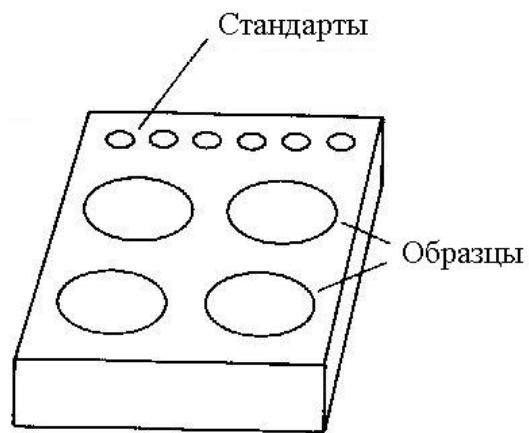


Рис. 3.10. Типичный держатель образцов для РСМА с некоторыми небольшими отверстиями для стандартов и держателями образцов (в данном примере круглые, но могут быть и прямоугольные).

В некоторых приборах для ЭЗМА используются столики, охлаждаемые жидким азотом (для анализа образцов, нестойких к радиационному или тепловому воздействию пучка электронов). При микроанализе геологических объектов такие столики удобно использовать для изучения замороженных газово-жидких включений¹ (смотри секцию 8.8.6).

3.8. Оптический микроскоп

Оптический микроскоп в классических приборах для ЭЗМА имеет отображенную оптику, то есть объектив с зеркальными линзами для отражения светового луча и оптической осью, коаксиальной оси пучка электронов (рис.3.11). Такая схема позволяет видеть оптическое изображение поверхности образца одновременно с электронной бомбардировкой. Увеличение такого оптического микроскопа обычно около $400\times$. В его функции входит не только наблюдение поверхности образца, но он также служит репером при юстировке рентгеновских спектрометров с волновой дисперсией (секция 4.3.2.1). С помощью микроскопа устанавливается резкость при движении образца по оси Z и он имеет очень маленькую глубину резкости, примерно ± 1 мкм.

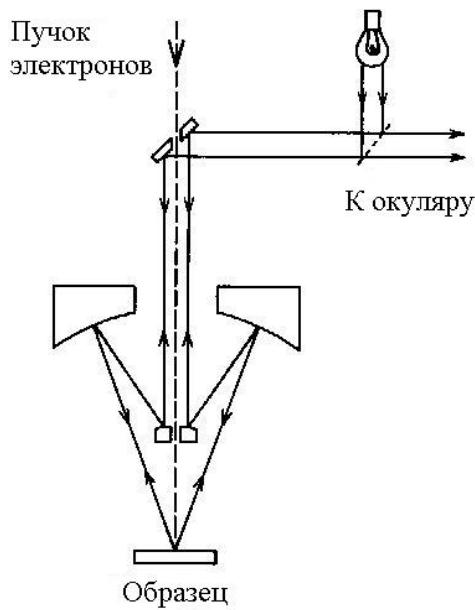


Рис.3.11. Схема оптического микроскопа с зеркальным объективом, установленного коаксиально относительно пучка электронов.

¹ Изначально такие столики изготавливались для анализа образцов с сильной миграцией элементов матрицы под воздействием пучка электронов (например, минералов щелочных элементов). (Прим. переводчика).

Кроме того, микроскоп, необходим для наблюдения катодолюминесценции (КЛ), возникающей в процессе взаимодействия электронов с образцом (секция 2.9). Если пучок электронов сместился относительно центра оптического микроскопа, то на образце с КЛ (бенитоит, виллемит, периклаз или даже кварц) можно наблюдать светящуюся точку и с ее помощью совместить эту точку (точку падения зонда и проведения анализа) с перекрестием оптического микроскопа, что обеспечит совмещение положение электронного зонда с осью оптического микроскопа и на минералах, не имеющих КЛ. На окуляр оптического микроскопа часто устанавливают телекамеру, что позволяет наблюдать оптическое изображение на экране монитора. Оптический микроскоп по желанию может быть оборудован приставкой для наблюдения прозрачных шлифов в проходящем свете.

Оптический микроскоп с большим увеличением и маленьким полем зрения не удобен при поиске объекта на поверхности образца, поэтому дополнительно может быть установлен дополнительный объектив с небольшим увеличением (примерно 30×) с косым падением светового луча, хотя изображение при этом получается не идеальное. На РЭМ без оптического микроскопа образец можно увидеть только в электронном изображении. Такое изображение, однако, является менее эффективным при оценке положения образца по оси Z (высоте) из-за большей глубины резкости. (Об этом особенно важно помнить при использовании вертикальных волновых спектрометров (ВС), см. секцию 4.3.2.1). На некоторых приборах с автоматической фокусировкой оптического микроскопа это весьма полезно при количественном анализе с помощью ВС.

3.9. Вакуумная система

На РЭМ и ЭМЗ приборах пушка и колонна должны находиться под высоким вакуумом, во избежание быстрого окисления (сгорания) вольфрамовой нити накала, изоляции высокого напряжения и возможности пролета пучка электронов от пушки до образца. Давление должно быть не выше 10^{-4} torr¹.

Простая вакуумная система состоит из механического роторного (форвакуумного) насоса и паромасляного диффузионного насоса, как схематически показано на рис. 3.12. Чтобы откачать вакуумируемый объем (вакуумную камеру) от атмосферного давления до первичного вакуума нужно открыть клапан V2 (при закрытых V1 и V3). При достижении давления около 10 Па (0,1 torr) с помощью форвакуумного насоса, клапан V2 закрывается и открываются клапаны V1 и V3, подключая к процессу

¹ Единица давления torr (1 мм Hg), миллибар (10^{-3} атмосферы) и паскаль ($1 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-2}$); соотносятся между собой как: $1 \text{ torr} \approx 1 \text{ мбар} \approx 10^2 \text{ Па}$.

откачки (до вторичного вакуума) диффузионный насос (последний постоянно откачивается форвакуумным насосом).

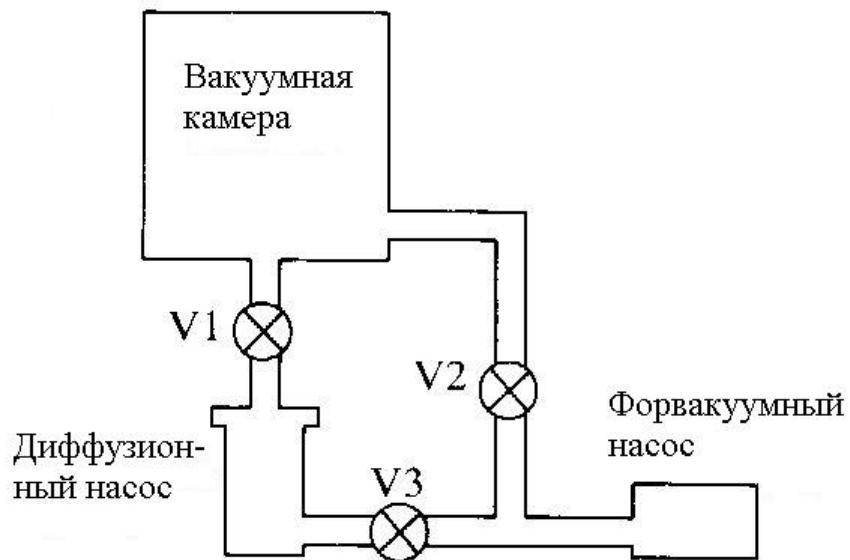


Рис.3.12. Простая вакуумная система с диффузионным и форвакуумным насосами (смотри в тексте описание работы).

Вакуумные системы РЭМ и ЭМЗ работают по одному принципу, с некоторыми возможными дополнениями: (1) отсекающий клапан электронной пушки, работающий независимо для смены катода; (2) шлюз для смены образца без нарушения вакуума в колонне прибора; (3) разделение волновых спектрометров (ВС) и камеры образцов, чтобы откачивать объем ВС только до первичного вакуума. В некоторых случаях необходим вакуум лучше, чем тот, который обеспечивает паромасляный диффузионный насос (например, когда используется источник с полевой эмиссией). В этих случаях используются альтернативные типы высоковакуумных насосов, такие как турбомолекулярный (в которых откачка достигается посредством высокоскоростной турбины) или ионный насос (в котором атомы газа ионизируются и выносятся с помощью электрического поля).

После откачки давление в колонне должно достигать 10^{-3} Па (соответственно, 10^{-5} torr) или лучше. Время откачки снижается, если система продувается сухим азотом, чтобы исключить наличие молекул водяного пара в вакуумном объеме прибора. В современных приборах работа вакуумной системы управляется с помощью компьютера и откачка производится автоматически. В таких случаях поломки вакуумной системы должны быть исключены, чтобы не привести к поломке прибора.

3.9.1. Загрязнение лектронно-оптической системы

Даже в приборах с самым высоким вакуумом существуют остаточные углеводородные молекулы, которые могут адсорбироваться на поверхности образца и полимеризоваться под воздействием электронного пучка, образуя углеродные остатки (нагар). Во многих случаях это не очень важно, но поглощение длинноволнового рентгеновского излучения, проходящего через такой слой может быть весьма значительным (смотри секцию 9.4). Учитывать наличие углеродного нагара или минимизировать его влияние можно следующим образом: (1) заменить паромасляный диффузионный насос на насос с безмасляной откачкой; (2) использовать масляную ловушку перед форвакуумным насосом; (3) использовать ловушку с жидким азотом перед высоковакуумным насосом или охлаждаемую жидким азотом пластинку над поверхностью образца для конденсации углеводородов и т.п.; (4) использовать тонкую газовую струю (например, кислород), подающуюся через капилляр на поверхность образца и эффективно удаляющую углерод. **При использовании охлаждаемой (жидким азотом) ловушки следует помнить, что во время ее работы нельзя производить напуск воздуха в вакуумный объем для исключения конденсации на ней атмосферных газов и паров воды; это означает, что ловушка должна быть теплой во время смены образца, даже при наличии шлюза.** В случае использования газовой струи скорость потока должна быть отрегулирована таким образом, чтобы давление в камере образцов оставалось в допустимых границах.

3.9.2. "Низковакуумный" РЭМ

Вместо камеры образцов с высоким вакуумом можно использовать камеру с относительно высоким давлением, примерно 10 Па (10^{-1} torr). Напуск воздуха в колонну может быть минимизирован при использовании двойной апертуры, при этом промежуточное пространство достаточно откачивать форвакуумным насосом. Рассеяние пучка электронов может быть ограничено благодаря установке образца вблизи апертуры. Приборы такого типа известны как «низковакуумный» растровый электронный микроскоп (НРЭМ). Изображение в НРЭМ может формироваться в обратно-рассеянных электронах или характеристическом рентгеновском излучении (в том и другом случаях энергия излучения достаточна, чтобы пренебречь поглощением в воздухе). Вторичные электроны поглощаются быстрее, но могут регистрироваться с использованием эффекта ионизации газа в камере образцов (секция 3.11). НРЭМ могут применяться для исследования образцов несовместимых с высоким вакуумом (см. секцию 5.6.8). Основное преимущество таких приборов – возможность исследования непроводящих образцов (в том числе биологических) без

покрытия проводящим слоем, поскольку ионизация атомов газа электронным пучком не дает скапливаться заряду на поверхности образца. Более подробные сведения о НРЭМ можно получить в [17].

3.10. Сканирование

Сканирующее изображение в РЭМ получается при развертке пучка электронов по поверхности образца в растр подобно тому, как формируется телевизионный «растр» с модуляцией несущей частоты сигналом от детектора электронов на экране катодно-лучевой трубы (КЛТ), как показано на рис. 3.13. Обычно электронный пучок отклоняется с помощью двух дополнительных катушек (обмоток), расположенных над

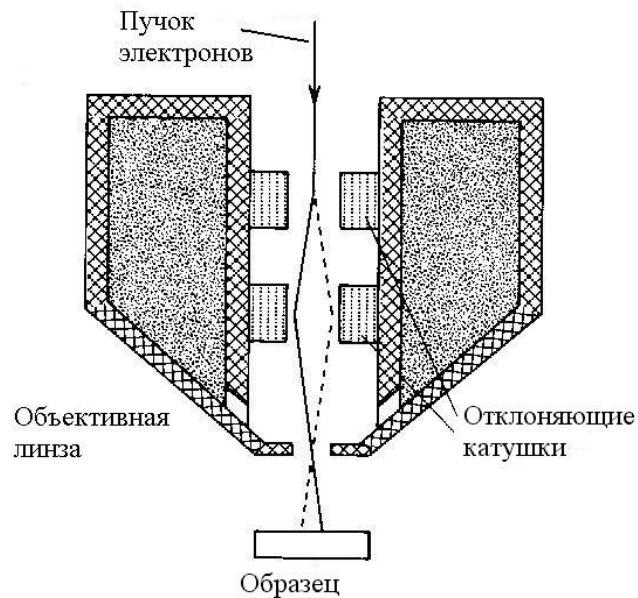


Рис. 3.13. Устройство для сканирования пучка с использованием двойных отклоняющих обмоток, установленных в полости концевой (объективной) линзы.

концевой (объективной) линзой, что позволяет пучку «отклоняться» около поля линзы. К ним подается напряжение от генератора сканирования в виде «пилюобразных» импульсов. Частота сканирования в кадре отличается от телевизионной (примерно 50 – 60 Гц), что позволяет получать изображения более высокого качества. При медленном сканировании, используется КЛТ с относительно длительным послесвечением, так чтобы изображение на экране держалось несколько секунд перед тем, как исчезнуть. Отношение частоты растрового изображения (быстрое сканирование) к частоте линейного сканирования определяется числом линий в кадре, которое составляет обычно от 500 до 1000 (большее число линий может использоваться при фотографирова-

нии). Вместо сканирования в прямоугольном растре, пучок может быть развернут в линию при использовании одной отклоняющей обмотки (линейное сканирование, используется для записи "профиля" распределения определяемого элемента непосредственно на растровой картинке). Отклоняющие катушки могут также использоваться для проверки положения пучка относительно электронного изображения при рентгеноспектральном микроанализе. Устройствами для сканирования пучка наряду с РЭМ оборудуются приборы для микроанализа, хотя в данном случае это оборудование является вторичным (дополнительным).

"Аналоговые" системы сканирования в общих чертах охарактеризованные выше заменяются цифровыми системами, управление электронным пучком в которых производится с помощью персональных ЭВМ (компьютеров) через цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) сигнала управления. В них происходит пошаговое перемещение пучка, с очень небольшой величиной шага, чтобы это не было заметно визуально. Базовые параметры, такие как размер шага, время одного шага и тому подобное могут изменяться оператором. Выходной сигнал с детектора электронов преобразуется в цифровую форму с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) таким образом, чтобы интенсивность сигнала в каждой точке изображения («пиксель») записывалась числом. Выходной сигнал рентгеновского спектрометра состоит из импульсов, которые могут быть подсчитаны (суммированы) в каждом пикселе.

Числовые изображения могут храниться в памяти ЭВМ и выводиться на экран монитора для дальнейшей их обработки, храниться на диске ЭВМ, сохраняться на гибком диске (или оптическом диске большой емкости для хранения архива), пересыпаться по электронной почте.

Существуют различные пути получения постоянных записей сканирующих изображений. Традиционной является фотографирование с экрана с использованием КЛТ высокого разрешения с плоским экраном. В случае цифрового изображения можно применять различного типа принтеры. В некоторых случаях можно получать цветные изображения, особенно удобен такой прием для элементных карт (секция 6.11). Для вывода цветного изображения используются цветные принтеры.

3.11. Детекторы электронов

Основной тип изображений РЭМ – во вторичных электронах, излучаемых с поверхности образца после взаимодействия его с пучком падающих электронов (секция 2.8). Обычно они регистрируются с помощью «сцинтиллятора», состоящего из пластикового или кристаллического материала, светящегося под воздействием, попадающего на него вторичного электрона. Полученный световой поток с помощью фотоумножителя преобразуется в электрический сигнал, усиливаемый на выходе до величины, необходимой для модуляции КЛТ. Поскольку

вторичные электроны при излучении имеют энергию в несколько электронвольт (эВ) они должны быть ускорены до нескольких килоэлектронвольт (кэВ), чтобы на выходе сцинтиллятора получить подходящую величину сигнала. По этой причине на металлизованный слой на поверхности сцинтиллятора подается положительный потенциал (примерно +10 кВ).

Наиболее широко в РЭМ используется детектор типа Эверхарта-Торнли (Э-Т), схематическое устройство которого показано на рис. 3.14. Перед головной частью сцинтиллятора установлена сетка, на которую подается напряжение смещения для регулировки сбора электронов. При положительном смещении (примерно +200 В), вторичные электроны (излучаемые с низкой энергией) проходя через сетку ускоряются и летят к сцинтиллятору.

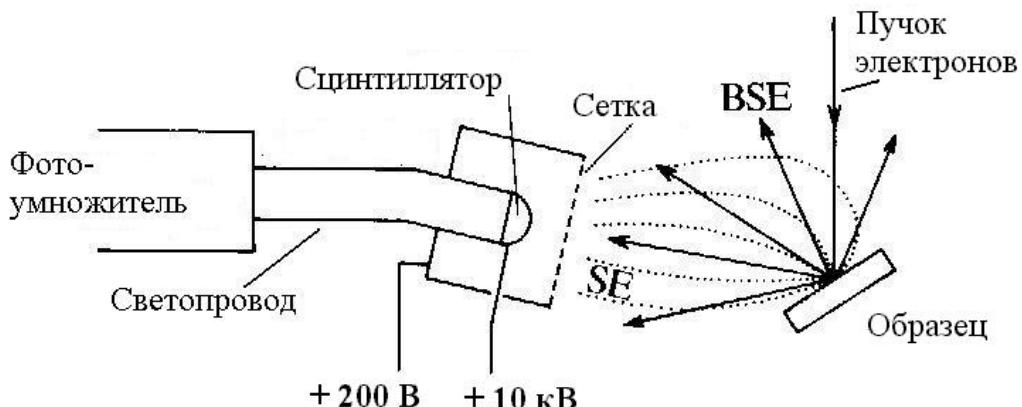


Рис. 3.14. Схема устройства и установки детектора типа Эверхарта-Торнли (Э-Т).

В низковакуумном РЭМ (секция 3.9.2) высокое напряжение на детекторе (Э-Т) приведет к поломке. Поэтому в НРЭМ используется специальный тип детектора вторичных электронов (ВЭ), который представляет собой плоский изолятор, установленный на полюсном наконечнике объективной линзы с подведенным кольцевым потенциалом примерно +1 кВ, внутри которого помещается образец, действующий как второй электрод детектора. Вторичные электроны в низковакуумной атмосфере инициируют «лавинную» ионизацию, формируя растущие импульсы на катоде [17].

Детектор Э-Т чувствует и отраженные электроны, но его эффективность при этом достаточно слаба из-за небольшого телесного угла (обратно-рассеянные электроны имеют довольно прямые траектории благодаря сравнительно высоким собственным энергиям). Если к сетке приложить отрицательное смещение, то вторичные электроны через нее проходить не смогут и будут регистрироваться только отраженные

электроны, на которые такое небольшое смещение действовать не будет (благодаря их высокой энергии).

Если нужно регистрировать только отраженные электроны¹, можно использовать большой сцинтиллятор расположенный вблизи образца (при этом сетка не нужна). Тогда телесный угол сцинтиллятора становится гораздо больше (рис. 3.15) и позволяет получать качественные изображения в отраженных электронах при низких токах первичного пучка электронов. Такой тип детектора монтируется на подвижной лапке, чтобы была возможность удалять его с пути рентгеновского излучения во время анализа.

Обратно-рассеянные электроны (BSE) могут также регистрироваться с помощью полупроводникового детектора. Большой телесный угол можно получить, устанавливая детектор непосредственно над образцом, при этом

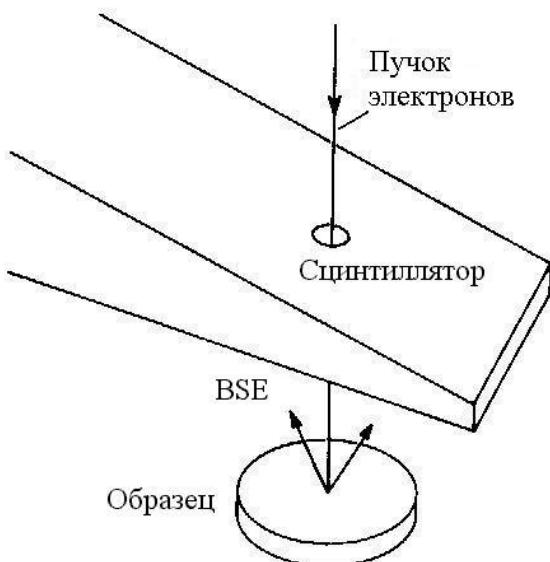


Рис.3.15. Сцинтилляционный детектор отраженных электронов с более высокой эффективностью, чем детектор Эверхарта-Торнли (см.рис.3.14).

пучок электронов проходит через отверстие в детекторе. Такие коаксиальные детекторы часто делятся на секторы (рис.3.16), что позволяет регистрировать по отдельности сигнал от каждого сектора. Их также часто устанавливают на подвижном механизме. В электронном микрозонде несколько различных типов детекторов могут быть установлены между окнами волновых рентгеновских спектрометров (ВС).

Альтернативный путь получения изображения в отраженных электронах – использование в качестве модулирующего сигнала тока поглощенных электронов, который представляет собой разность между током первичного пучка и отраженными электронами в каждой точке

¹ Английская аббревиатура – BSE (back scattered electrons).

образца. Изображение в «поглощенном токе» нельзя использовать при низких токах пучка и быстрых скоростях сканирования.

3.12. Другие типы детекторов

Из других типов детекторов используемых в приборах для РЭМ и ЭЗМА и рентгеновские спектрометры детально описаны в следующем разделе; другие, более специализированные типы различных детекторов обсуждаются в следующих секциях данного раздела.

3.12.1. Спектрометры Оже-электронов

Оже-электроны излучаются с энергиями характеристических рентгеновских линий (большей частью в диапазоне 0-3 кэВ) (секция 2.4). Для их регистрации необходим электронный спектрометр. Обычно он представляет собой цилиндрическое электростатическое зеркало; энергия электронов достигших детектора, через выходную щель определяется с помощью потенциала, приложенного к зеркалу, спектр получается путем сканирования этого потенциала. Сигнал может дифференцироваться (в математическом смысле), чтобы разделить небольшие пики Оже-электронов и фон, представленный отраженными электронами. Растровое изображение в Оже-электронах для элементной карты получают модулируя развертку на КЛТ сигналом со спектрометра.

Электронный спектрометр может быть установлен на РЭМ [19], но анализ с помощью Оже-спектрометрии требует очень высокой чистоты поверхности образца и ультра-высокого вакуума (примерно, 10^{-8} Па, или 10^{-10} torr). Характеристики обычного РЭМ совершенно недостаточны для такого анализа, поэтому используют специализированные приборы типа «сканирующий Оже-микрозонд». Высокую эффективность сбора Оже-электронов можно обеспечить располагая цилиндрический зеркальный спектрометр непосредственно над образцом.

3.12.2. Катодолюминесцентные детекторы

Катодолюминесцентное (КЛ) излучение образуется под воздействием электронов, бомбардирующих поверхность образца (секция 2.9) и может наблюдаться непосредственно в оптический микроскоп, если прибор таковым оборудован. При расфокусировке электронного луча КЛ можно наблюдать с большой площади и сфотографировать изображение, присоединив к окуляру оптического микроскопа фотоаппарат. Альтернативным образом, световой сигнал можно зарегистрировать с помощью фотомножителя (ФЭУ), который гораздо чувствительнее человеческого глаза. КЛ изображение можно получить в растревом

режиме, модулируя входной сигнал КЛТ сигналом с выхода ФЭУ. Световой пучок от образца можно сфокусировать на входе ФЭУ с помощью линзовой системы, установленной в камере образцов. Цветные фильтры, установленные перед ФЭУ позволяют определить длины волн, более точно (если требуется) длины волн можно определить с помощью оптического спектрографа.

В РЭМ для исследований с помощью КЛ используются высокоэффективные системы сбора светового сигнала с эллипсоидальными зеркалами. Точка падения пучка электронов на образец совмещается с фокусом такого зеркала, а из второго фокуса эллипсоидального зеркала световой сигнал через световод подается на ФЭУ (рис.3.17). Зеркало занимает почти все пространство над образцом (исключая отверстие для электронного пучка) и мешает использованию электронных детекторов. Однако, электронное изображение можно получать в поглощенном токе (секция 3.11).

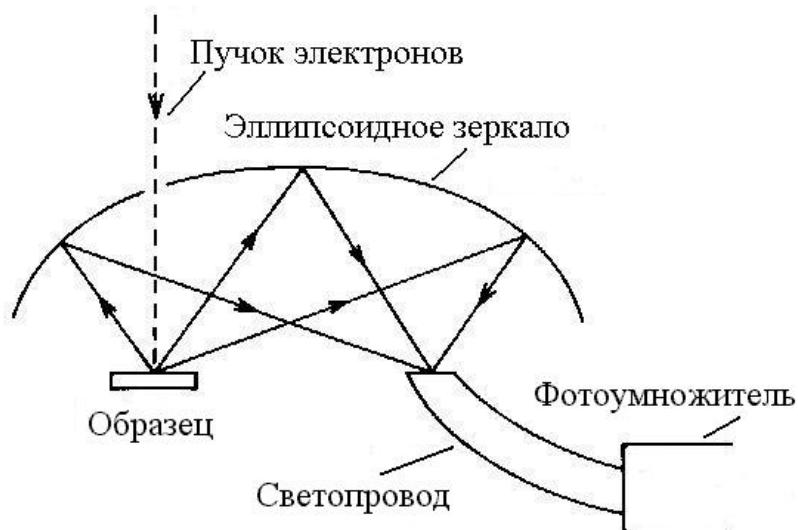


Рис.3.17. Система отбора катодолюминесцентного светового сигнала с высокоэффективным эллипсоидальным зеркалом и световодом для передачи КЛ сигнала на ФЭУ.

3.12.3. Микрорентгеновская флуоресценция

Пучок электронов падая на соответствующую мишень, например, молибденовую или вольфрамовую фольгу, расположенную над образцом превращает РЭМ в рентгенофлуоресцентный анализатор [20]. Для этого требуется высокий ток пучка, чтобы получить достаточную интенсивность

рентгеновского излучения. Поперечная локальность (разрешающая способность) обычно около 100 мкм. Схема соответствующей приставки представлена на рис. 3.18; пучок электронов падает на тонкую мишень и проходящее через нее первичное рентгеновское излучение падает на образец, возбуждая в нем флуоресцентное рентгеновское излучение, которое регистрируется энергодисперсионным (ЭД) спектрометром с полупроводниковым детектором. Преимущество этого типа анализа в значительном (на один-два порядка) улучшении предела обнаружения для большинства элементов по сравнению с прямым электронным возбуждением [21]. Этот метод также полезен при микроанализе образцов, меняющих свой состав под воздействием электронной бомбардировки.

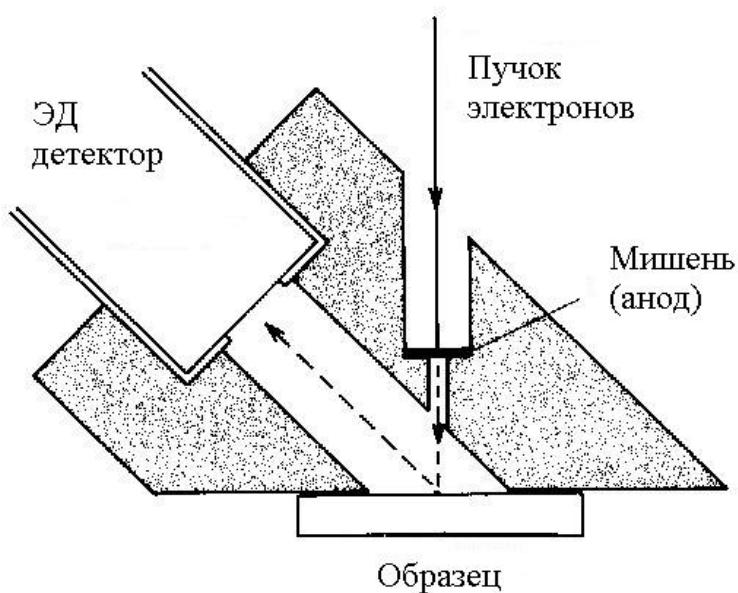


Рис. 3.18. Схема микро рентгенофлуоресцентной приставки для использования в РЭМ.

3.13. Управление с помощью ЭВМ (компьютера)

В более ранние времена и микрозондовые приборы и РЭМ имели полностью ручное управление. Первые попытки были предприняты для целью автоматизации спектрометров с ВД; в качестве управляющих и исполнительных механизмов использовались сервосистемы, угловые положения пиков и позиций фоновых измерений устанавливались заранее и затем исполнялись в автоматическом режиме. Применение ЭВМ ограничивалось, во-первых, удаленным расположением «главной» машины, которая использовалась для расчета поправок с помощью моделей для ZAF коррекции, разработанных в то время. Данные переносились в ЭВМ с помощью специальных карточек (перфокарт),

перфолент или (очень редко) по линии прямой связи. Позднее появились сравнительно дешевые «мини-ЭВМ», которые использоваться на постоянной основе. Мощность этих машин была весьма ограниченной и работали они довольно медленно. С тех пор наблюдался постоянный прогресс в развитии вычислительной техники, как в плане увеличения объема памяти, так и быстродействия, что привело к созданию полностью автоматизированных приборов. Вначале это были автоматизированные микроанализаторы, на которых появилась возможность автоматического количественного анализа, а затем появились РЭМ с цифровым управлением и возможностью получения цифровых изображений в реальном режиме времени.

В современных приборах почти всеми функциями управляет ЭВМ (компьютер). Например, высокое напряжение электронной пушки может устанавливаться ЭВМ через низковольтный вход интерфейса с помощью цифро-аналогового преобразователя (ЦАП). Пользователь может ввести требуемое напряжение с клавиатуры (например, HV=20 для 20 кВ). Постоянное управление прибором может осуществляться с помощью «мыши» через «кнопки» на экране монитора, подобные тем, которые управляют «аналоговым» прибором. Аналогичным образом, устанавливается ток накала, юстируются электромагнитные линзы и тому подобное. Все установленные параметры для данной настройки прибора могут храниться в долговременной памяти (на жестком диске) и вызываться из памяти в нужное время.

Еще более эффективным становится управление прибором, если основные функции устанавливаются через микропроцессор, используя программы управления хранящиеся в “ROM” (микропроцессор с памятью, используемой только для считывания). Например, команда HV=20 преобразуется в сигнал управления и подается через ЦАП и интерфейс в высоковольтный блок электронной пушки прибора. Главная ЭВМ содержит программное обеспечение, которое можно использовать для различных целей, таких как выполнение количественного анализа, хранения координат проанализированных точек образца, для приема данных с микропроцессора (например, интенсивностей линий) для дальнейшей обработки данных и расчета и выдачи концентраций, погрешностей и тому подобных окончательных данных.

4. РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРОМЕТРЫ

4.1. Введение

В настоящее время существуют рентгеновские спектрометры двух типов. Старые, классические спектрометры с волновой дисперсией (ВД или ВС), использующие условие отражения от кристалла Брэггов-Вульфа. Спектрометр с энергетической дисперсией (ЭД) создан на базе полупроводникового детектора, формирующего электрические импульсы, пропорциональные энергии рентгеновского фотона, которые затем сортируются по величине многоканальным анализатором для получения рентгеновского спектра. Поступающие в многоканальный анализатор импульсы быстро обрабатываются и суммируются в каждом канале анализатора; время набора импульсов устанавливается оператором (например, 100 с). ВД спектрометры, работают в «последовательном» режиме, то есть измеряется интенсивность какой-то одной рентгеновской линии. ВД спектрометр имеет, примерно на порядок, лучшее спектральное разрешение, однако в ЭД спектрометре весь спектр набирается быстрее и в виде более удобном для интерпретации характеристических линий. РЭМ обычно комплектуются (в качестве дополнительного оборудования) ЭД спектрометрами, хотя иногда на них устанавливают один (реже два) ВД спектрометр. На электронный микрозонд обычно устанавливают несколько ВД спектрометров (как правило, не менее трех, чтобы охватить весь диапазон анализируемых элементов). В последнее время их часто доукомплектовывают ЭД спектрометром. Детальное описание устройства и принцип действия обоих спектрометров дано в секциях 4.2 и 4.3, а в секции 4.4 сравниваются их характеристики.

4.2. Спектрометры с энергетической дисперсией

Modus operandi (принцип действия), характеристики детектора и сопутствующего электронного оборудования ЭД спектрометра описываются в следующей секции.

4.2.1. Детекторы с энергетической дисперсией (ЭД)

ЭД спектрометры работающие в энергетическом диапазоне рентгеновского излучения представляют собой полупроводник (обычно кремниевый, но иногда германиевый) с электронной зонной структурой, в которой валентная зона в нормальном состоянии заполнена электронами. Если один из них переходит в зону проводимости, он становится свободным для перемещения и повышает электропроводность материала,

при этом в валентной зоне образуется «дырка», ведущая себя как свободный (подвижный) положительный заряд. Валентная зона отделена от зоны проводимости запрещенной зоной (для кремния 1.1 эВ). При комнатной температуре только некоторые электроны имеют достаточную тепловую энергию, чтобы преодолеть запрещенную зону, поэтому его электропроводность очень низкая. Когда материалом детектора поглощается рентгеновский фотон, он генерирует Оже- и фотоэлектроны (секция 2.4), передающие часть своей энергии электронам валентной зоны, которые переходят в зону проводимости. Таким образом, каждый рентгеновский фотон попадающий в детектор, формирует короткий импульс электрического тока, создаваемый электронами и «дырками», движущимися в противоположных направлениях под воздействием приложенного к детектору электрического поля (смещения). Энергия генерации одной электронной пары для Si составляет 3,8 эВ. Величина выходного импульса зависит от числа электронов и «дырок», образующихся при кратности энергии рентгеновского фотона 3,8 эВ. Следовательно, фотон AlK α (энергия 1,487 кэВ) производит в среднем 391 пару электрон-«дырка», тогда как фотон NiK α (7,477 кэВ) производит 1970 пар. Поэтому рентгеновские фотоны можно разделять по величине выходных электрических импульсов.

Даже кремний высокой очистки содержит примеси, которые повышают электропроводность кремния и он не удовлетворяет (по уровню проводимости) необходимым к материалу детектора требованиям. Снижение электропроводности кремния обеспечивается введением в него примеси атомов лития с помощью, так называемого, процесса «дрейфа» (обычно методом ионной имплантации) - поэтому полученный материал называется «литий дрейфовый кремний» или Si(Li) детектор. (Иногда используются германиевые детекторы из сверхчистого германия, которые не требуют добавления Li и известны, как «HPGe» детекторы). Si(Li) детектор представляет собой полированную кремниевую пластинку толщиной около 3 мм. Рабочая площадь детектора составляет примерно 10 мм^2 , хотя этот параметр может быть и больше. Лицевая поверхность детектора (обращенная к потоку рентгеновских фотонов) покрывается тонким слоем золота, которое служит контактом для приложения отрицательного напряжения смещения. К задней части кремниевой пластины присоединяется полевой транзистор (ПТ), действующий как предварительный усилитель. Детектор и (ПТ) крепятся к медному «пальцу», другой конец которого погружается в жидкий азот и вся сборка помещается внутрь вакуумированного «криостата» (рис. 4.1).

Рентгеновское излучение попадает в детектор через «окно» (обычно это бериллиевая (Be) пленка толщиной около 8 мкм), которая изолирует детектор от окружающей среды. Такое окно выдерживает атмосферное давление и вакуум рабочей камеры прибора. Окно поглощает рентгеновское излучение с энергией ниже 1 кэВ; для регистрации

рентгеновского излучения более низких энергий используются «ультратонкие» окна (UTW) из металлизированной органической пленки для

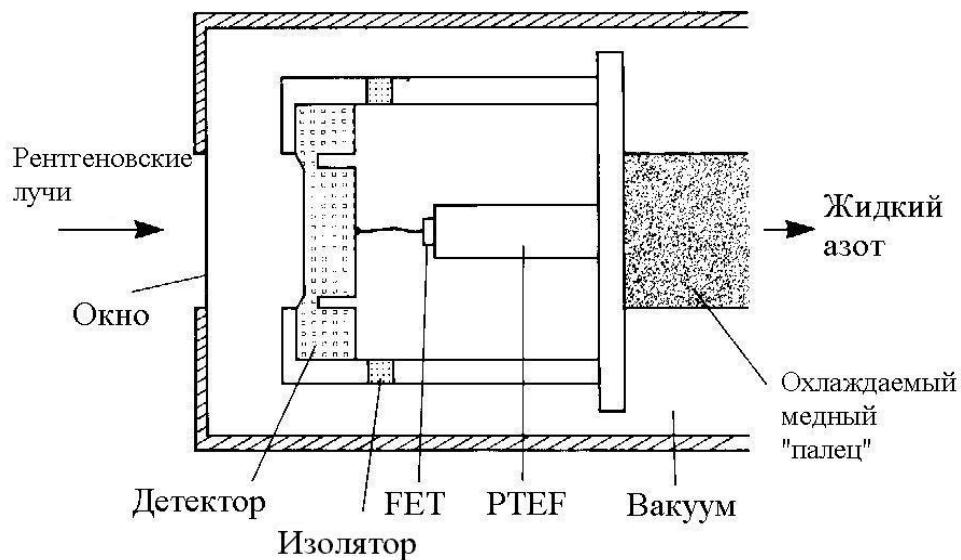


Рис. 4.1. Схема полупроводникового детектора, используемого в энерго-дисперсионной спектрометрии.

отражения света, к которому чувствительны полупроводниковые детекторы. Такие окна не выдерживают атмосферного давления, поэтому в таких конструкциях используются специальные механические устройства, позволяющие сменять Ве окно на UTW¹ при достижении прибором рабочего вакуума. Для обеспечения безопасной работы на случай разрушения UTW окна существуют специальные устройства блокировки вакуума. Такой детектор может работать в режиме без окна (“windowless”), но в этом случае следует помнить, что в детектор не должен попадать свет и поверхность детектора может загрязниться.

4.2.2. Энергетическое разрешение

Число электронно-дырочных пар, как рассчитано в предыдущей секции имеет определенное значение. В действительности их число подчиняется определенным статистическим флуктуациям, а рентгеновская линия с данной энергией, E , имеет разброс импульсов по высоте в форме

¹ В настоящее время появились сверхтонкие окна из epitаксиальных пленок нитридов кремния, которые имеют достаточную прочность, чтобы выдерживать атмосферное давление и в то же время пропускают рентгеновское излучение ВК α линии (0,185 кэВ). Детекторы со сменными окнами сейчас практически не используются. (Примечание пер.)

гауссова распределения (рис. 4.2). Ширину линии обычно представляют через «полную ширину на полуысоте» (full width at half maximum, FWHM), которую можно выразить через энергетические единицы, как ΔE :

$$\Delta E = (kE)^{0.5}, \quad (4.1)$$

где k — константа (для Si $k = 2,53$).

На рис. 4.2 показано энергетическое разрешение (FWHM пик в спектре многоканального анализатора) идеального детектора, как это определяется через статистическое распределение. На практике всегда существует дополнительный вклад в форму пика шумов электроники, детектора и предусилителя (несмотря на их охлаждение до температуры

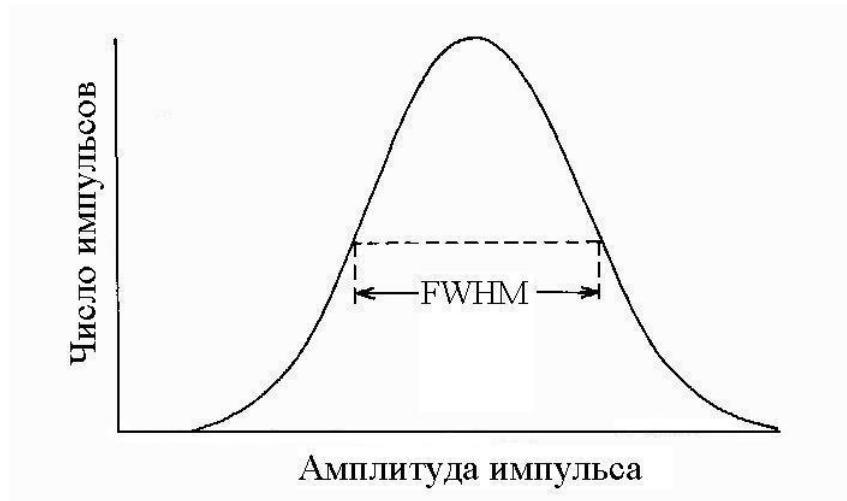


Рис. 4.2. Гауссиан распределения импульсов по высоте; ширина пика определяется, как ширина на половине высоты (FWHM).

жидкого азота). Шумы приводят к флуктуации высоты выходных импульсов, которые могут приниматься в расчет при добавлении в формулу (4.1) члена $(\Delta E_n)^2$, так что разрешение ΔE определяется, как:

$$\Delta E^2 = \Delta E_n^2 + kE, \quad (4.2)$$

Изменение ΔE , как зависимость от E имеет вид, представленный на рис.4.3.

Обычно разрешающая способность Si(Li) детектора определяется полушириной пика MnK α линии (энергия линии 5,89 кэВ), минимальное значение этой величины у современных детекторов достигает 130 эВ. Детекторы из сверхчистого Ge имеют разрешающую способность до 115 эВ за счет меньшей величины энергии образования электронно-дырочной пары.

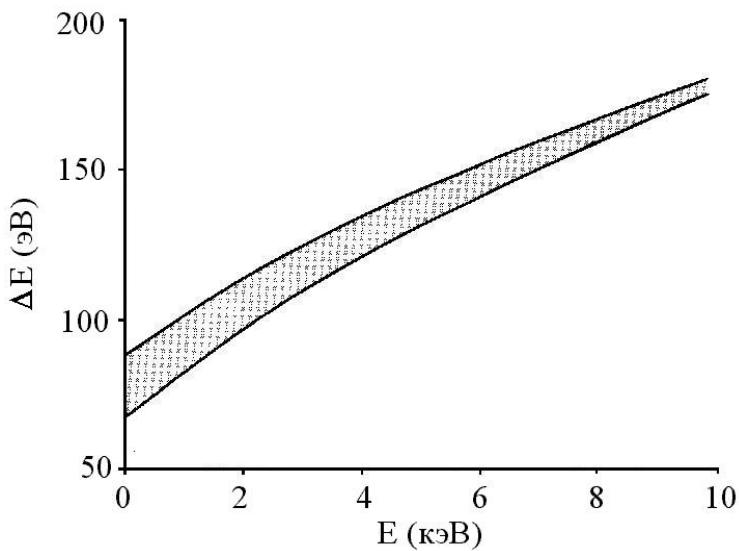


Рис. 4.3. Энергетическая разрешающая способность ЭД спектрометра, как функция энергии рентгеновского фотона (E); ΔE представляется полушириной (см. рис. 4.2); заштрихованная площадь – это значения, полученные с помощью Si(Li) детектора.

4.2.3. Эффективность регистрации детектора

Эффективность сбора рентгеновского излучения ЭД спектрометром определяется телесным углом детектора. Она определяется рабочей площадью детектора, деленной на квадрат расстояния от источника; обычно рабочая площадь составляет 10 mm^2 , а расстояние – 50 мм; при таких условиях величина телесного угла будет 4 миллистераидан. Максимальное значение телесного угла достигается при минимальном расстоянии детектора от образца, что определяется конструкцией камеры образцов. Большой телесный угол иногда требуется для создания особых аналитических условий, а иногда требуется уменьшить значение телесного угла. Например, при одновременном использовании ЭД и ВД спектрометров требуются большие токи пучка электронов (на один-два порядка выше, чем при работе только с ЭД спектрометром), при этом может произойти перегрузка ЭД спектрометра по интенсивности рентгеновского излучения. Увеличение рабочего расстояния от образца до детектора обеспечивается специальным механизмом. Ограничение входной интенсивности рентгеновского излучения можно также ограничить дополнительной апертурой.

Эффективность регистрации рентгеновского излучения достигает почти 100 % в широком энергетическом диапазоне. При регистрации излучения с энергией выше 20 кэВ эффективность Si(Li) падает из-за небольшой (3 мм) толщины детектора (в этом случае более эффективным

является Ge детектор благодаря более высокому поглощению в материале детектора). При энергии рентгеновского излучения ниже 2 кэВ эффективность снижается поглощением фотонов в Be окне. Входное излучение также поглощается контактной пленкой золота и «мертвым слоем» кремния, который лежит между пленкой золота и рабочей зоной детектора. Последние две зоны поглощения существуют и в «безоконном» детекторе и ограничивают чувствительность детектора при очень низких энергиях. На рис. 4.4 показана зависимость эффективности детектора, как функция энергии при различных окнах детектора.

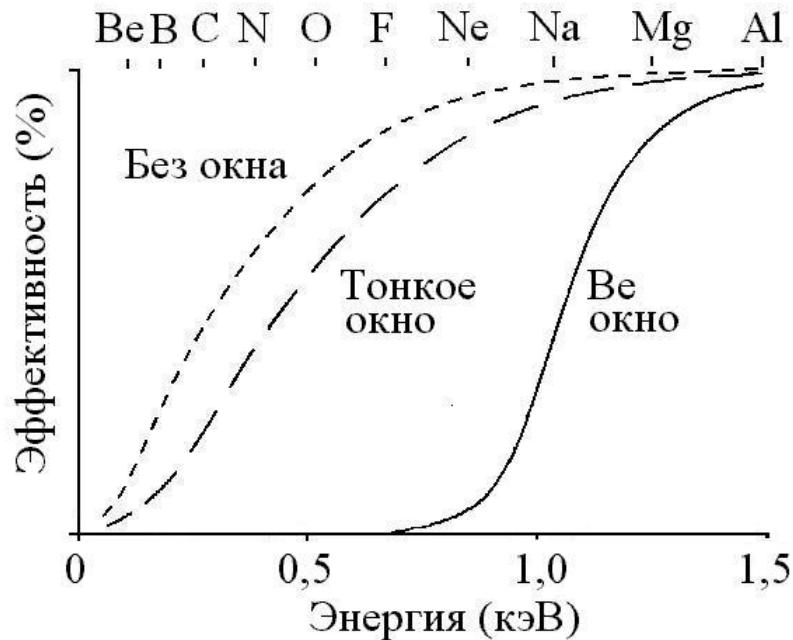


Рис. 4.4. Эффективность регистрации ЭД детектора (схематично, т.к. формы кривых зависят в каждом конкретном случае от толщины окна и его состава) в области низких энергий рентгеновских фотонов с разными окнами.

Иногда поглощение рентгеновского излучения возрастает за счет пленки вакуумного масла, которое конденсируется на окне детектора, поскольку он холоднее окружающей среды. Масло можно смыть (по инструкции производителя), кроме того конденсат можно удалить, слегка подогрев носик детектора маломощным нагревателем. Лед может появиться непосредственно на самом детекторе из паров воды диффундировавших через окно детектора в процессе эксплуатации. В некоторых случаях для удаления льда достаточно небольшого нагрева. В некоторых конструкциях детекторов небольшой маломощный нагреватель для удаления льда встроен непосредственно в детектор. Симптомом появления ледяной пленки на детекторе является снижение интенсивности рентгеновских пиков низких энергий (например, $\text{NaK}\alpha$, $\text{MgK}\alpha$) по сравнению с пиками более высоких энергий (например, $\text{FeK}\alpha$), интенсивность которых почти не меняется. Появление пленки льда на

Si(Li) кристалле детектора или масляной пленки на Be окне можно установить измерив соотношение соответствующих пиков линий (например, ZnL α /ZnK α) для стандартных условий [22].

4.2.4. Анализатор импульсов и мертвое время

Выходные импульсы предусилителя (полевого транзистора) усиливаются до величины, достаточной для дальнейшего их анализа с помощью многоканального анализатора. Для минимизации влияния шумов, сигнал (входной) усредняется через временной интервал, обычно несколько десятков микросекунд, определяемый, как «постоянная времени» или «время процесса». Время прохождения импульса через всю систему: детектор – предусилитель – усилитель - многоканальный анализатор – это «мертвое» время для любого другого импульса, попадающего в детектор. Время от попадания импульса в детектор до ее «оживления» (освобождения для прохождения следующего импульса) называется «мертвое время системы», t , которое является постоянной времени данного спектрометра.

Мертвое время ЭД спектрометра является «расширяемым», что означает, если последующий импульс попал в систему во время прохождения через нее предыдущего импульса, то мертвое время, t , удлиняется. Для каждой системы входная интенсивность, n , (скорость счета) и выходная скорость счета, n' , соотносятся как:

$$n' = n \cdot \exp(-n \cdot t). \quad (4.3)$$

Выражение (4.3) дает зависимость того вида, который представлен на рис. 4.5; выходная интенсивность возрастает с увеличением входной скорости счета, достигая максимума, затем *падает* с ростом входной интенсивности. На максимуме кривой, $n = t$ и $n' = (et)^{-1}$.

Обычно «процент мертвого времени» выводится на экран монитора ЭД системы. Эта величина характеризует в процентах, потерянное «реальное» время, которое система не работает и оно равно $100[1-\exp(-nt)]$. Предупреждение, как правило, выдается на экран, если мертвое время превышает 50 %; в противном случае существует опасность, что система может перейти в зону падения интенсивности (выходной скорости счета) (которая наступает при мертвом времени 68 %), что может привести к различным неприятным последствиям, связанным с выходом ЭД системы за рамки рабочего режима детектора.

Потеря эффективного счетного времени автоматически компенсируется наблюдением за «часами» контролируя время счета в ходе мертвого периода системы. Весь спектр регистрируется в течение времени, выбранного пользователем, причем, реальное время регистрации удлиняется с учетом мертвого времени системы. Например, при мертвом

времени 30 %, реальное время счета составит 130 с, если установлено было 100 с.

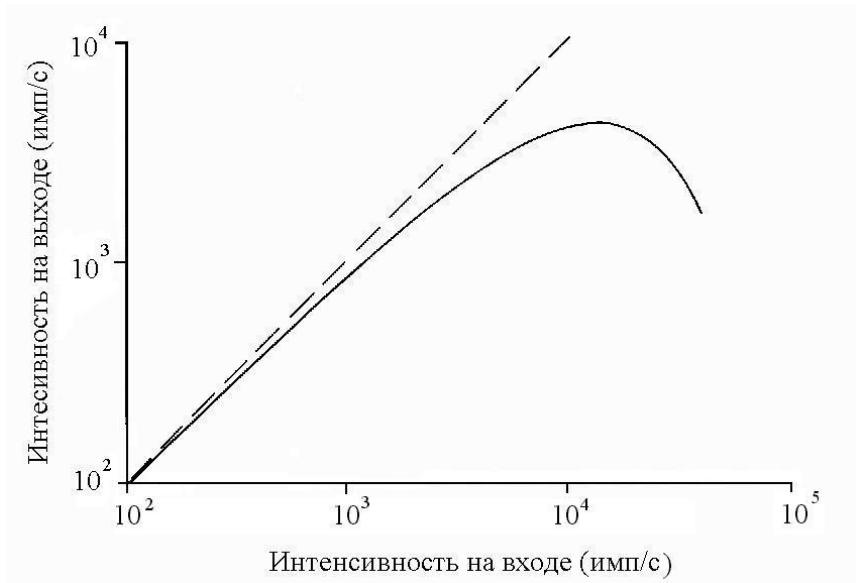


Рис. 4.5. Зависимость выходной интенсивности от входной интенсивности для типичной ЭД системы.

Лучшая разрешающая способность детектора по энергиям получается при увеличении временной константы (снижении скорости счета). При ее уменьшении, ΔE_n в выражении (4.2) увеличивается и разрешение ухудшается, но импульсы будут регистрироваться и при большей скорости. Соотношение между энергетическим разрешением и максимальной интенсивностью, когда импульсы продолжают регистрироваться (с учетом мертвого времени) для типичной системы показано на рис. 4.6. Энергетическое разрешение при увеличении скорости счета, часто важнее, чем максимально высокая разрешающая способность, которую можно получить только при низких скоростях счета.

4.2.5. Дисплей спектра

Усиленные предусилителем импульсы от детектора преобразуются в спектр посредством «многоканального анализатора», который измеряет амплитуду каждого входного импульса и помещает его в соответствующий «канал» анализатора. Обычно, ширина канала выражается в единицах энергии, как правило, 10 или 20 эВ на канал. Наиболее распространены 1024 канальные анализаторы, для которых энергетический спектр при ширине канала 10 эВ составляет от 0 до 10 кэВ, что позволяет регистрировать почти все необходимые рентгеновские линии, хотя, в некоторых случаях предпочтительнее диапазон от 0 до 20 кэВ (при 20 эВ на канал). Энергетическая шкала (или амплитуда импульса) калибруется с

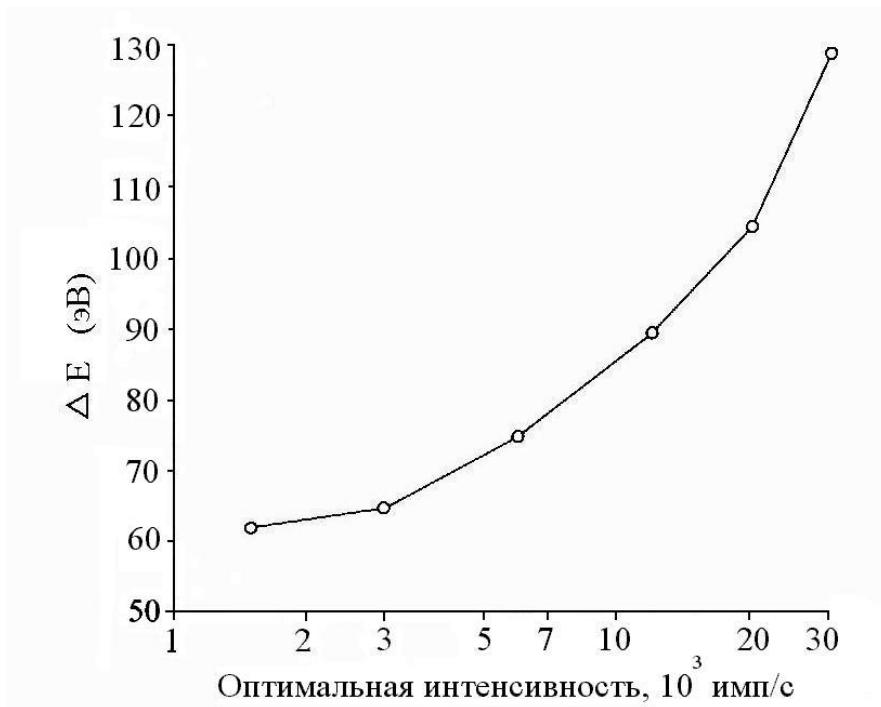


Рис. 4.6. Соотношение между ΔE_n , (вклад шумов электроники в энергетическое разрешение ЕД детектора, смотри текст), и максимумом «прохождения импульса через систему» (оптимальная интенсивность), дающее возможность выбирать между разрешением и интенсивностью (в пользу того или другого параметра).

помощью известных энергий характеристических рентгеновских линий. Зарегистрированный спектр представляет собой массив чисел, отражающий число импульсов в каждом канале. Это число в каждом канале увеличивается на единицу в случае поступления в него очередного импульса.

На экране монитора спектр отображается в виде гистограммы с числом каналов (или энергий в рентгеновском диапазоне) по оси x и количеством импульсов в каждом канале по оси y (рис. 4.7). Обычно со спектром, отображенном на дисплее, можно проводить ряд манипуляций. Например, посмотреть спектр в логарифмической или линейной шкалах, что позволяет одновременно увидеть и основные и небольшие пики. Можно вызвать маркеры, позволяющие увидеть положение пиков рентгеновских линий. Спектр можно сохранять на жестком диске и при необходимости вызываться для дальнейшей работы с ним. Существует полезная возможность вызывать на экран и сравнивать между собой разные спектры. Ну и, естественно, спектр можно вывести на печать, как в числовом виде, так и в виде гистограммы.

Кроме самого спектра на дисплей обычно выводится дополнительная текущая информация (число эВ на канал, энергетический диапазон, тип изображения – логарифмическое или линейное, интенсивность в данном канале, установленное время набора, живое (реальное) время, мертвое время в процентах, дата, время суток, название спектра).

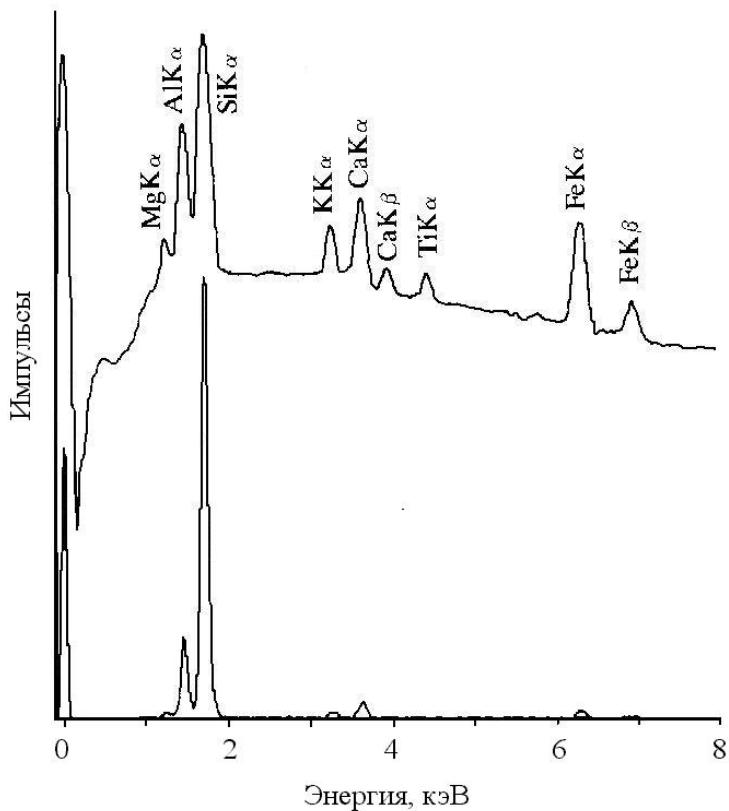


Рис. 4.7. Энерго-дисперсионный рентгеновский спектр силикатного минерала, состоящий из гистограммы импульсов 20 эВ на канал, в логарифмической и линейной шкалах (верхняя и нижняя кривые, соответственно).

4.2.6. Артефакты в спектрах с ЭД

В ЭД спектрах встречаются определенные артефакты, о которых пользователь должен всегда помнить. Одним из них является «пик потерь»¹ – небольшой «спутник» (рис.4.8), который появляется в спектре с энергией на 1,74 кэВ меньше «родительского» пика следующим образом. После поглощения рентгеновского фотона материалом детектора может быть испущен фотон SiK, а не Оже-электрон и, хотя, обычно он поглощается еще в детекторе, однако может и выйти из кристалла, особенно, если образовался вблизи поверхности. Если это происходит, амплитуда выходного импульса уменьшается на 1,74 кэВ, энергию фотона SiK и в спектре появляется соответствующий этой энергии сателлитный пик. Вероятность появления пика потерь (обычно ниже 1 %) зависит от энергии падающего фотона (от которой зависит глубина его проникновения в кристалл детектора), обычно, величина пика достаточно большая в случае высокой интенсивности «родительского» пика. В Ge детекторе пики потерь обычно не наблюдаются.

¹ В английском тексте - “escape peak” .

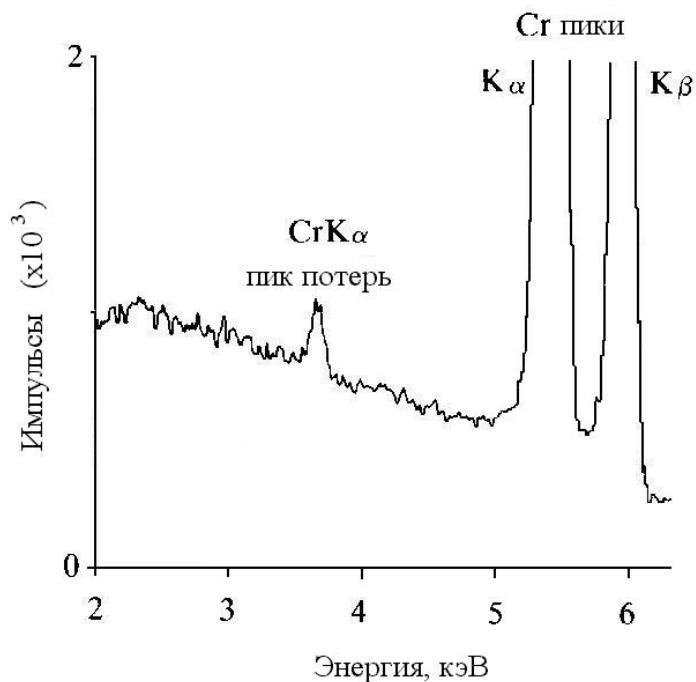


Рис. 4.8. «Пик потерь» в ЭД спектре от линии CrK α , занимает положение на 1,74 эВ ниже «родного» пика; находится примерно на месте CaK α .

Другой побочный эффект - это появление в спектре Si(Li) детектора размазанного пика SiK, давая повод делать вывод о наличии в исследуемом материале примеси кремния (порядка 1 %) даже если его там нет и быть не может. Величина пика Si зависит от состава образца и его спектра (пик SiK возбуждается рентгеновским излучением в "мертвом слое" Si(Li) кристалла кремниевого детектора).

Небольшие артефактные пик могут наблюдаться в области суммы энергий наиболее интенсивных пиков рентгеновского спектра (рис.4.9).

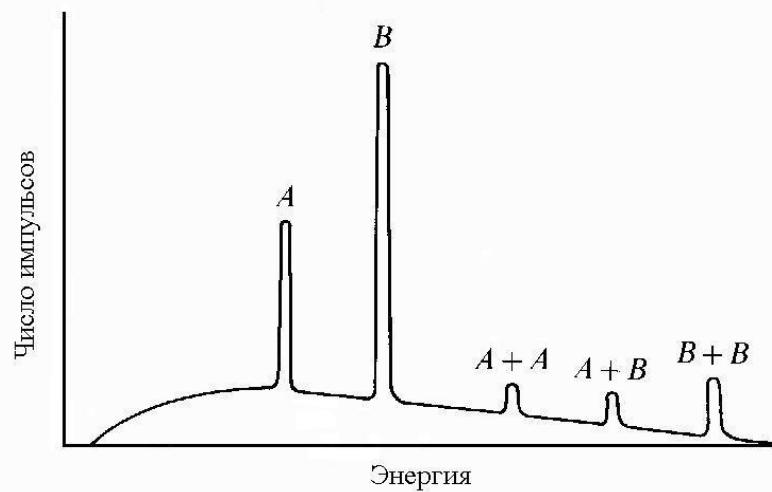


Рис. 4.9. «Суммарные пики» в ЭД спектре, соответствующие суммам основных пиков.

Такие «суммарные пики» появляются в результате одновременного появления на входе регистрирующей системы двух или более импульсов интенсивной линии элементов с высоким содержанием в анализируемом образце; в этом случае, многоканальный анализатор может принять их за один импульс с двойной (реже тройной) амплитудой и поместить в соответствующий канал. Вероятность такого совпадения импульсов зависит от скорости счета. При высокой скорости счета вероятность появления таких пиков выше, при снижении интенсивности – значительно уменьшается.

ЭД дектор имеет довольно большой телесный угол входа рентгеновского излучения и ему безразлично, из какой точки образца приходит рентгеновский фотон. В таком спектре (из-за сильного рассеяния пучка электронов, связанного с плохим вакуумом или по другой причине) может регистрировать рентгеновское излучение из другой точки образца (элемента совершенно нехарактерного для анализируемой точки), например, элемента держателя образца. Для минимизации этого явления на носик детектора устанавливается коллиматор, который обрезает угол до допустимого (рис. 4.10). Однако, полностью исключить появление сопутствующих пиков этот прием не позволяет и иногда могут наблюдаться небольшие посторонние пики.

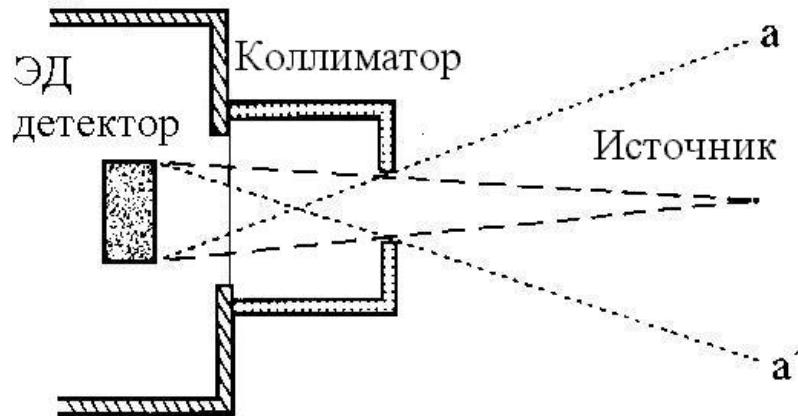


Рис.4.10. Коллиматор, установленный на носик ЭД детектора и ограничивающий видимый источник рентгеновского излучения точками а и а'.

Некоторые обратно-рассеянные электроны могут иметь достаточную энергию, чтобы проникать в окно детектора (особенно, если это ультратонкое окно), приводя к появлению размазанных по всему спектру фоновых фотонов. Этот эффект наиболее значителен при высоких ускоряющих напряжениях и может предотвращаться установкой специальной ловушки в виде постоянного магнита перед окном детектора.

4.3. Спектрометры с волновой дисперсией (ВД)

Спектрометры с волновой дисперсией (ВД) отличаются от спектрометров с энергетической дисперсией (ЭД) фактически тем, что рентгеновское излучение «диспергируется» по длинам волн (скорее как свет с помощью призмы, хотя в этом случае дисперсия происходит благодаря дифракции рентгеновского излучения на кристалле-анализаторе)¹. Рентгеновские спектрометры с ВД имеют более высокую разрешающую способность, но относительно низкую интенсивность («светосилу») по сравнению со спектрометрами с ЭД; особенности обоих типов спектрометров будут обсуждаться более подробно в секции 4.4.

4.3.1. Брэгговское отражение (условие Брэгга-Бульфа)

Рентгеновские лучи, падающие на кристалл «рассеваются» атомами кристалла. В определенных направлениях, волны отраженные от последующих слоев атомов (кристаллических плоскостей) находятся в фазе и интенсивность их возрастает. Этот процесс иллюстрируется на рис.4.11, где разница в длине пути между лучами ABC и A'B'C' является

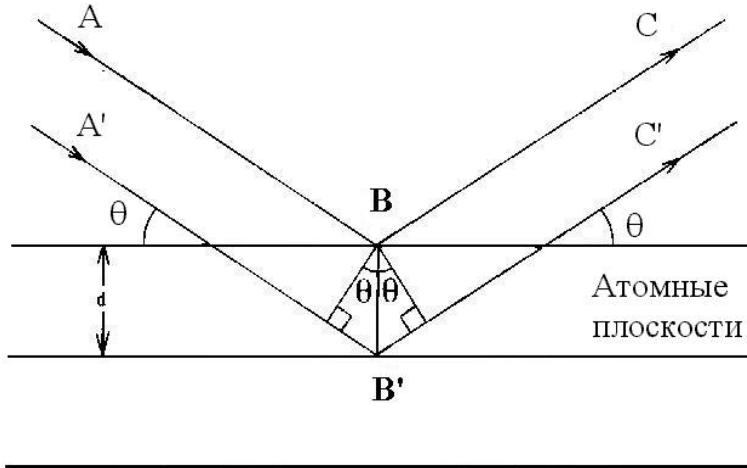


Рис. 4.11. Брэгговское отражение; дифракция лучей в фазе, когда расстояние $A'B'C'$ отличается от ABC длиной волны с кратным числом.

¹ В данном случае наглядно иллюстрируется корпускулярно-волновой дуализм электромагнитного излучения в рентгеновском диапазоне, то есть, в случае ЭД спектрометра используются скорее корпускулярные свойства (рентгеновский квант – частица), а в случае спектрометра ВД – волновые свойства (рентгеновский квант - волна). Прим. переводчик.

интегральным умножением длины волны (λ). В результате происходит отражение рентгеновского луча при определенной длине волны от плоскостей с межплоскостным расстоянием d и под углом падения и отражения θ («брэгговский угол»). Соотношение между этими величинами дается условием Брэгга-Вульфа в виде:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta, \quad (4.4)$$

которое прямо следует из длины пути. Целое число n представляет собой порядок отражения. Самая высокая интенсивность, которая обычно используется при волновой дисперсии наблюдается в первом порядке отражения ($n = 1$). Более высокие порядки отражения добавляют в спектр с ВД мешающие линии, их интенсивности относительно невысоки и они могут подавляться по амплитуде импульсов с помощью одноканального анализатора импульсов (подробнее работа анализатора импульсов в «дифференциальном» режиме описана в секция 4.3.4.1).

Из выражения (4.4) следует, что область длин волн (при $n = 1$) ограничивается данным межплоскостным расстоянием. Отсюда следует, что для обеспечения регистрации всего необходимого диапазона рентгеновских длин волн необходимы несколько кристаллов с разными межплоскостными расстояниями. Кристаллы, которые обычно используются в современных приборах представлены в табл. 4.1, а рабочие

Таблица 4.1

Кристаллы, используемые в спектрометрах ВД и их межплоскостные расстояния

Кристалл	d (нм)	d (Å)
LiF	0,2013	2,013
PET	0,4371	4,371
TAP (TlAP)	1,2950	12,950

диапазоны длин волн для каждого из этого кристаллов приведены на рис. 4.12. Из этого рисунка видно, что диапазоны длин волн иногда перекрываются и появляется необходимость (или возможность) выбора того или иного кристалла для измерения интенсивности одной и той же

аналитической линии. Например, линия CaK α отражается кристаллом LiF при 56,5° и кристаллом PET при 22,6°. Данная длина волны может быть

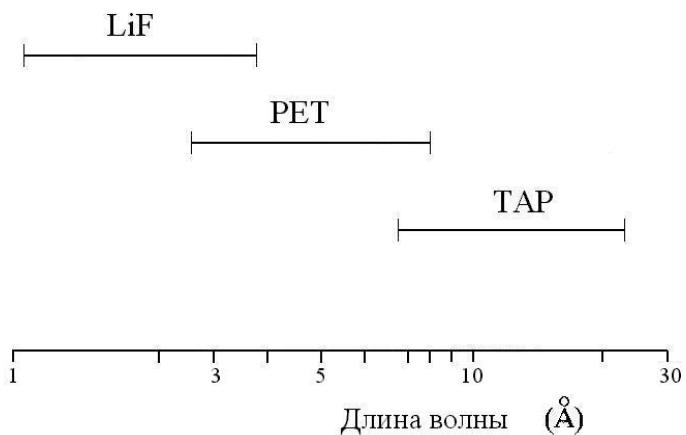


Рис.4.12. Диапазон длин волн перекрываемый обычным набором кристаллов, используемых в ВД спектрометрах

диспергирована двумя типами кристаллов, причем один, с большим межплоскостным расстоянием дает худшее разрешение, но более высокую интенсивность (рис.4.13).

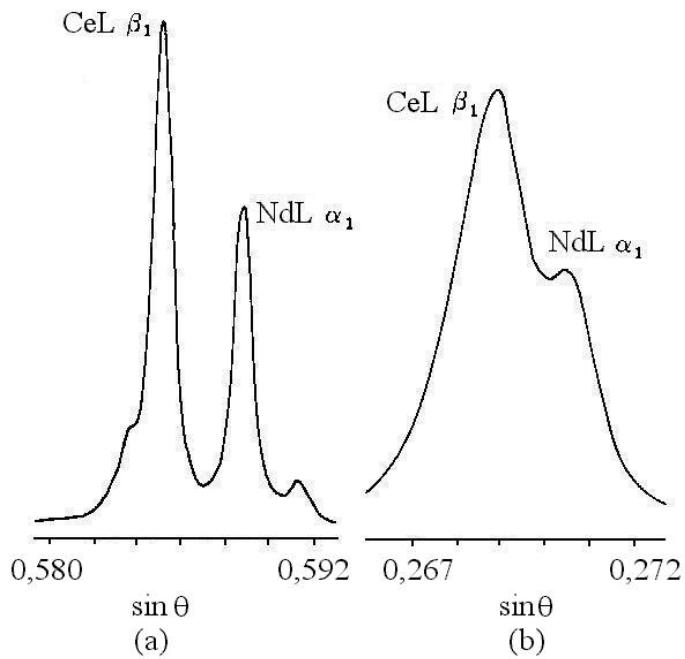


Рис. 4.13. Влияние выбора кристалла-анализатора на разрешающую способность ВД спектрометра; пики в спектре монацита, полностью разрешаемые с помощью LiF и не разрешаемые PET.

Кристаллов с межплоскостными расстояниями, достаточно большими, чтобы можно было анализировать легкие элементы вплоть до Be (атомный номер 4) с помощью К-линий, не существует. Наиболее известен используемый для этих целей псевдокристалл стеарата свинца, в котором слои разделяются углеводородными цепями; он имеет межплоскостное расстояние 5 нм (или 50 Å). Другой аналогичный псевдокристалл (лигноцерат свинца) имеет $d = 62$ нм (или 62 Å).

Последние разработки в этой области привели к созданию (методом ионно-плазменного напыления) псевдокристаллов в виде чередующихся слоев тяжелых и легких элементов (например, W и Si) с контрастным пропусканием рентгеновского излучения. Для перекрытия интересующей области длин волн, предпочтительнее иметь несколько различных псевдокристаллов (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Многослойные псевдокристаллы для длинноволновой ВД спектрометрии

d , нм (Å)	Компоненты	Анализируемые элементы
30	W-Si	F, O
50	Ni-C	C, N
80	Mo-B ₄ C	B, Be

С помощью таких многослойных псевдокристаллов достигаются значительно более высокие интенсивности линий, чем на стеаратах и т.п. псевдокристаллах, кроме того, порядки отражения выше 2 очень слабые, что значительно снижает возможное влияние наложений мешающих линий более тяжелых элементов на интенсивности линий определяемых легких элементов.

4.3.2. Спектрометры с фокусирующей геометрией

Брэгговское отражение имеет место только в узком диапазоне углов ($< 0,01^\circ$). При точечном источнике рентгеновского излучения и плоском кристалле-анализаторе будет работать только очень маленькая часть кристалла. Гораздо большая рабочая плоскость кристалла может быть получена, если плоский кристалл будет изогнут. Обычно у ВД спектрометра источник излучения, кристалл и детектор расположены на проекции «круга Роуланда» (рис.4.14). Атомные плоскости кристалла должны быть изогнуты по окружности в два радиуса этого круга (геометрия Иоганна), чтобы брэгговский угол был одинаковым во всех

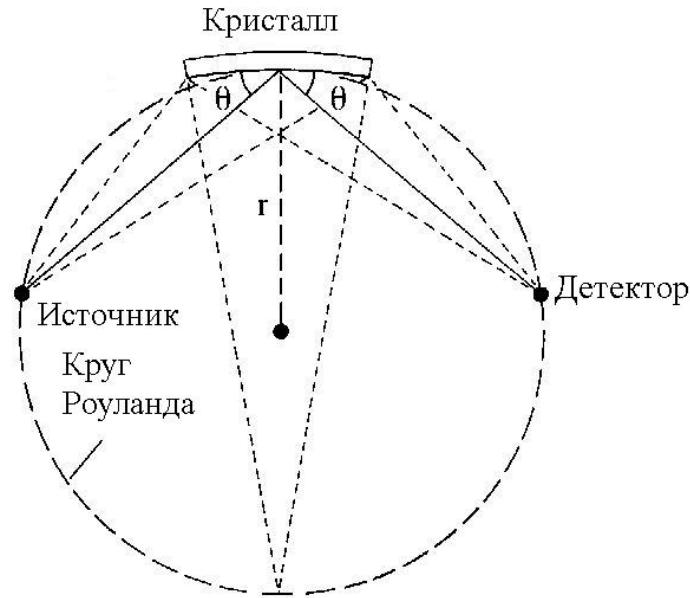


Рис.4.14. Геометрия круга Роуланда; постоянное значение брэгговского угла получается тогда, когда источник, кристалл и детектор лежат на одной окружности.

точках круга Роуланда. В идеале, все точки кристалла должны лежать на поверхности круга Роуланда для чего поверхность кристалла должна быть отшлифована по поверхности этого круга (геометрия Иоганссона). Относительно легко отшлифовать кристалл LiF, труднее PET и ТАР. Поэтому обычно используют геометрию Иоганна¹, поскольку технология изготовления кристаллов-анализаторов по Иоганну намного проще, чем по Иоганссону; при этом может происходить некоторая потеря в разрешающей способности кристалла.

Установка щели перед счетчиком, где рентгеновское излучение формирует линейный фокус, исключает попадание рассеянного рентгеновского излучения в детектор и снижает интенсивность фонового сигнала. Если щель оптимальной ширины, то в счетчик попадает только излучение, отраженное эффективной рабочей зоной кристалла, причем делает форму пика более узкой (с существенной потерей интенсивности). Повышенное разрешение имеет преимущество только в редких случаях, когда линии слишком близки и совсем не разрешаются. С другой стороны, узкую щель лучше не использовать (особенно при количественном анализе), поскольку это делает интенсивность пика очень чувствительной к погрешностям в установке брэгговских углов.

¹ Традиционно, в микроанализаторах фирмы JEOL (Япония) используется кристаллы-анализаторы с геометрией по Иоганну, а приборы фирмы CAMECA (Франция) – по Иоганссону. Хотя, в силу некоторых соображений у последних отношение аналитического сигнала к фоновому хуже, чем у JEOL.

4.3.2.1. Эффекты ведущие к нарушению фокусировки

ВД спектрометр с фокусирующей геометрией работает только в том случае, если кристалл-анализатор, детектор и остальные компоненты спектрометра находятся в нормальной позиции, то есть в правильном положении относительно геометрической оси колонны и в правильном положении относительно плоскости поверхности образца. Смещение источника (образца) по оси Z приводит к изменению брэгговского угла (рис. 4.15 b), которое ведет к смещению положения пика на шкале длин волн. Этот факт особенно важен при количественном анализе. В микроанализаторе положение образца в фокусе (по оси Z) контролируется с помощью оптического микроскопа, что исключает возможность расфокусировки. В случае растрового электронного микроскопа возможность контроля положения поверхности образца по высоте существенно снижается из-за более высокой глубины резкости изображения по сравнению с оптическим микроскопом.

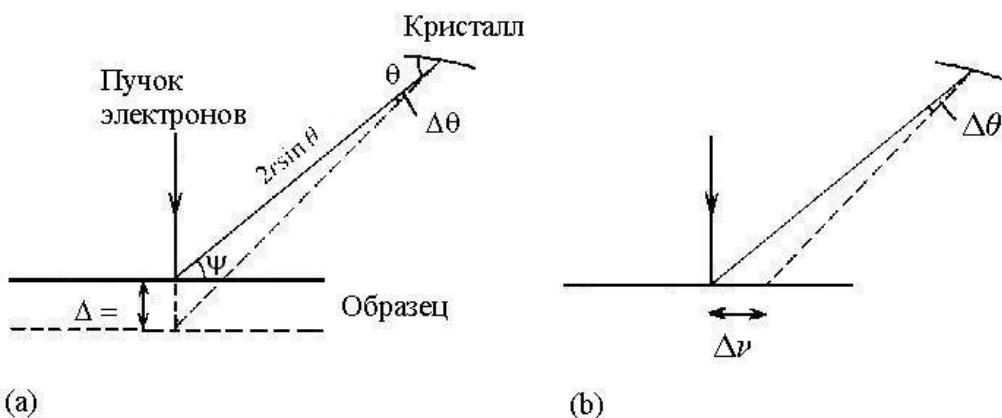


Рис. 4.15. Изменение брэгговского угла ($\Delta\theta$), вызванное смещением источника рентгеновского излучения (а) по оси z (по высоте) и (б) по оси x (смещение в сторону).

Эффект расфокусировки также имеет место, если пучок электронов смещается в радиальном направлении относительно круга Роуланда (см. рис. 4.15.b). Поэтому при переходе от точки к точке во время анализа лучше перемещать образец, а не пучок электронов. Более того, развертка пучка в растр, приводит к потере интенсивности рентгеновского излучения на краях изображения (секция 7.5).

На схеме, приведенной на рис. 4.15 предполагается, что спектрометр расположен вертикально. Считается, что влияние смещения образца по высоте будет меньше, если спектрометр расположен горизонтально. Однако, при этом образец должен быть наклонен таким образом, чтобы перемещение его по вертикали было параллельным плоскости кристалла-анализатора (рис. 4.16). Такая ориентация спектрометра используется

обычно при недостаточно точной установке позиции образца по высоте, особенно в случае РЭМ не имеющего оптического микроскопа.

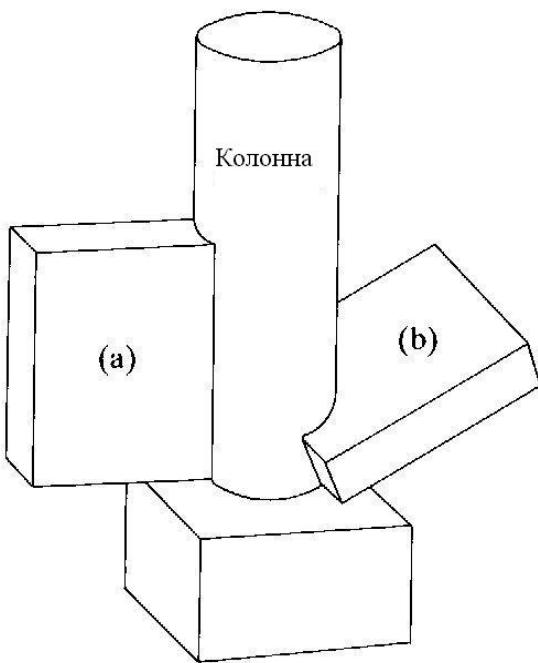


Рис. 4.16. Ориентации ВД спектрометра (а)-вертикальная, (б)-горизонтальная.

4.3.3. Конструкция спектрометра с волновой дисперсией (ВД)

В реальных конструкциях ВД спектрометров, центр круга Роуланда (см. рис. 4.14), не находится в строго фиксированном положении. На самом деле кристалл перемещается вдоль линии выхода излучения из источника; при этом сохраняется величина брэгговского угла (θ) за счет механического перемещения детектора по линии и по углу (2θ). Расстояние от источника до кристалла-анализатора (x) относится к θ из условия сохранения соотношения, $x = 2r \cdot \sin \theta$, где r - радиус круга Роуланда. Поскольку $\sin \theta = \lambda/2d$ (для $n=1$), следовательно $x = (r/d) \cdot \lambda$. Расстояние от источника до кристалла является линейной функцией длины волны, что делает процесс калибровки совсем простым. Требуемая длина волны получается простым перемещением кристалла вдоль трековой линии. Шкала длин волн калибруется относительно положения известной рентгеновской линии.

ВД спектрометр обычно оборудуется более, чем одним кристаллом для расширения диапазона длин волн. В некоторых случаях два или более

кристалла устанавливаются на одной турели и могут быстро заменяться, но иногда смена кристалла производится только в определенной позиции спектрометра. В любом случае, при проведении количественного анализа кристалл-анализатор не меняют, чтобы не проводить каждый раз калибровку измерений из-за возможной механической погрешности установки кристалла.

Большинство рентгеновских линий из интересующего диапазона длин волн поглощаются в воздухе; поэтому обычно ВД спектрометры (или ВС) работают под вакуумом, хотя рабочее давление в них значительно ниже и достаточно форвакуумного насоса, чтобы откачать до 10^{-1} Па (10^{-1} torr), причем спектрометр отделяется от камеры образцов окном, прозрачным для рентгеновского излучения.

Микроанализаторы для ЭЗМА обычно оборудуются несколькими спектрометрами, до 5 вертикальных ВД спектрометров, которые устанавливаются вокруг колонны. Такая компоновка дает то преимущество, что исключается необходимость смены кристалла и сокращается время многоэлементного анализа за счет одновременного измерения нескольких пиков. РЭМ редко комплектуются более чем двумя ВД спектрометрами, поэтому менее эффективны при анализе с волновой дисперсией.

Одним из важнейших параметров любого типа рентгеновского спектрометра является «угол выхода рентгеновского излучения», который определяется углом между поверхностью образца и путем рентгеновского луча в спектрометре. Если угол слишком маленький, происходит сильное поглощения рентгеновского излучения в образце (секция 8.4.2). С другой стороны, большой угол может противоречить другим требованиям, включая минимальное расстояние между объективной (концевой) линзой и образцом. Наиболее подходящим компромиссом является угол 40° , который имеют большинство микрозондовых приборов для РСМА (для РЭМ угол выхода может зависеть от наклона образца).

4.3.4. Пропорциональные счетчики

В ВД спектрометре детектором рентгеновского излучения является проточный «пропорциональный счетчик», представляющий собой наполненную газом трубку с коаксиальным катодом в виде натянутой металлической нити, к которой подводится положительный потенциал величиной между 1 и 2 кВ (рис.4.17). Ионизация атомов газа рентгеновским излучением приводит к образованию свободных электронов и положительных ионов, которые устремляются, соответственно, к нити анода и корпусу детектора, играющему роль катода. В электрическом поле счетчика электроны ускоряются до такой степени, чтобы их энергии хватило для дальнейшей ионизации атомов газа и создания «лавины», в результате которой на аноде образуется импульс

электрического заряда. Величина импульса зависит от первоначального количества ионов, произведенных рентгеновским фотоном, а поскольку их число пропорционально энергии поглощенного фотона, амплитуда импульса (высота) пропорциональна этой энергии – поэтому и название «пропорциональный счетчик».

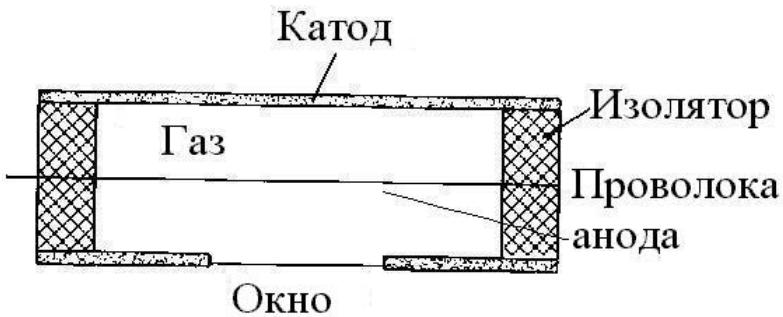


Рис. 4.17. Пропорциональный счетчик, используемый в качестве детектора в ВД спектрометрах; рентгеновский фотон проходит через окно и ионизирует газ, электрическое поле вокруг анодной нити приводит к образованию множества ионов и электронов, давая на выходе импульс, амплитуда которого пропорциональна энергии рентгеновского фотона.

Увеличение числа электронов в газе сильно зависит от потенциала на аноде, поэтому для данной величины заряда изменяется *абсолютная* высота импульса, а *относительные* высоты импульсов имеют постоянное соотношение.

Обычно пропорциональные счетчики наполняются аргоном (иногда ксеноном), свойства которого сильно улучшаются при добавлении небольшого количества полиатомного газа (например, 10 % метана). Рентгеновское излучение входит в детектор через «окно» во внешней стенке. Для линий длинноволновой части спектра должно быть таким тонким (для минимизации поглощения), что нельзя исключить прохождение через него молекул газа, поэтому для компенсации этих потерь необходима постоянная небольшая подача газовой смеси в детектор. Такой тип детектора называется «проточный счетчик». Для регистрации длинноволнового излучения, необходимо не допустить полного поглощения рентгеновского излучения вблизи входного окна детектора, этого можно достичь либо снижением давления, либо добавить метан в газовую смесь Ar+CH₄.

Для более коротковолнового излучения можно использовать более толстое окно (например, Be) и детектор сделать отпаянным («отпаянный детектор»). Такой тип счетчика обычно имеет ксеноновое наполнение в котором более эффективно происходит поглощение коротковолнового рентгеновского излучения. Иногда (для увеличения поглощения)

используется детектор с давлением смеси Ar+CH₄ в 2·10⁵ Па (2 атмосферы).

Конфигурация детекторов «тандем» - с двумя счетчиками позволяет регистрировать рентгеновские излучение во всем диапазоне длин волн; впереди устанавливается детектор с тонким окном (и окном в задней стенке), а за ним отпаянный счетчик. Такая конфигурация особенно удобна для РЭМ с одним ВД спектрометром. На приборах с несколькими спектрометрами обычно устанавливаются счетчики, позволяющие регистрировать рентгеновские фотоны в том диапазоне, в котором наиболее эффективен данный спектрометр (по набору кристаллов).

4.3.4.1. Одноканальный анализатор импульсов

Как показано в предыдущей секции, амплитуда выходного импульса проточного/отпаянного пропорционального счетчика пропорциональна энергии рентгеновского фотона. Однако, для простоты можно считать, что ионизация газа в каждом событии носит чисто статистический характер и распределение импульсов по высоте тоже. В идеале, распределение импульсов по высоте подчиняется распределению Гаусса (см. рис. 4.2). Значение амплитуды импульса пропорционально энергии рентгеновского излучения, Е, а ширина распределения меняется как Е^{0,5}.

Реальное распределение импульсов, идущих от пропорционального счетчика не является идеальным гауссовым распределением, оно может иметь уширенную и асимметричную форму из-за загрязнения анодной нити детектора. Это допустимо, но обычно счетчик заменяется на новый. При высоких скоростях счета наблюдается снижение средней амплитуды импульса, связанной с увеличением плотности положительных ионов вокруг нити анода.

В случае применения «анализатора импульсов» (АИ) рентгеновское излучение можно сортировать по порядкам отражения, пропуская через окно одноканального анализатора («дифференциальный» режим) первый порядок (рис. 4.18) и подавлять более высокие (мешающие) порядки отражения с $n > 1$, которые имеют более высокие энергии. Иногда, когда нет необходимости подавлять более высокие порядки, используется «интегральный» режим работы, то есть устанавливается только нижний порог анализатора. Даже, когда нет необходимости подавлять более высокие порядки, нижний порог необходимо устанавливать для удаления шумов электроники с низкой амплитудой.

Высота (амплитуда) выходных импульсов пропорционального счетчика (при данной энергии рентгеновского фотона) зависит от плотности газа. Поэтому прохождение сигнала через «окно» анализатора импульсов при использовании проточного счетчика связано с изменением температуры и давления в рабочем помещении (работа отпаянного

счетчика не зависит от внешних условий). Данную проблему можно устранить, используя стабилизатор плотности газа [23].

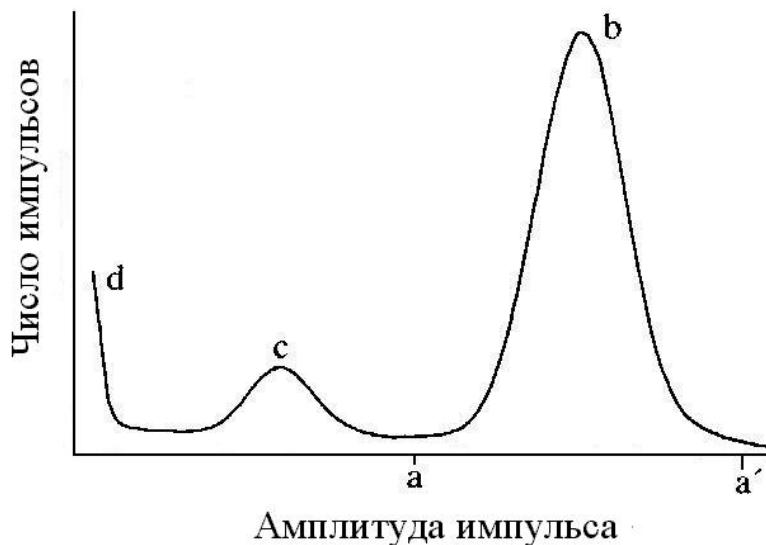


Рис.4.18. Распределение импульса по высоте от пропорционального счетчика; основной гауссов пик (b) сопровождается пиком потерь (c) и шумами электроники (d), которые можно исключить с помощью настройки нижнего (a) и верхнего (a') порога одноканального анализатора.

4.3.4.2. Пики потерь

Пусть вся энергия рентгеновского фотона поглощена газовой смесью детектора и при этом вся она израсходована на генерацию электронов и положительных ионов. Однако, существует определенная вероятность того, что флуоресцентный фотон ArK α (в случае наполнения счетчика смесью Ar + 10 %CH₄) может выйти из детектора. Это приведет к росту «пика потерь» в спектре распределения импульсов, подобно ЭД спектру (секция 4.2.6), учитывая, что он имеет энергию на 2,96 кэВ ниже основного пика (см. рис. 4.18). Такой пик имеет место, только в случае, если энергия основного пика выше энергии ионизации 3,20 кэВ (в случае наполнения счетчика Ar). Наличие пика потерь снижает эффективность одноканального анализатора импульсов (АИ) при подавлении более высокого порядка отражения, если он попадает в окно АИ; этого можно избежать только сменив газовую смесь.

4.3.5. Набор импульсов и мертвое время

В случае микроанализа с ВД спектрометром, интенсивность рентгеновского излучения измеряется с помощью регистрации импульсов на выходе пропорционального счетчика, после их усиления и прохождения через одноканальный анализатор. При количественном анализе число набранных импульсов данной линии обычно определяется временем набора. Выбор временного интервала зависит от скорости набора и общего числа импульсов, определяемого счетной статистикой, необходимой для достижения требуемой точности анализа (см. секцию 9.1).

“Мертвое время” определяется как временной интервал (t), после прохождения импульсом всего регистрирующего тракта и восстановления его готовности к приходу следующего импульса (обычно несколько микросекунд); при этом наблюдаемая скорость счета (n) ниже реальной интенсивности (n') и определяется она соотношением:

$$n' = n \exp(-nt), \quad (4.5)$$

которое отличается от того, что используется для ЭД систем (секция 4.2.4) поскольку в этом случае мертвое время не является «расширяемым». При типичном мертвом времени в 2 мкс поправка составляет 1 % при скорости счета 5000 имп/с и 10 % при скорости счета 50000 имп/с. Измеренные интенсивности могут исправляться с использованием выражения (4.5) или автоматической коррекцией с помощью электроники.

В некоторых случаях полезен аналоговый вывод импульсов. Этот прием обеспечивается использованием "интенсиметра", который дает возможность оценивать скорость счета по шкале. В современных приборах шкала «интенсиметра» выводится на экран монитора, например, в виде ленточной шкалы.

4.4. Сравнение ЭД и ВД спектрометров

В ВД спектрометрах, при измерении интенсивности характеристической линии, выделенной с помощью кристалл-анализатора обычно используется скорость счета на единицу тока пучка электронов для чистого элемента, как показано на рис. 4.19. Для данного кристалла эффективность снижается с ростом длины волны, поскольку с увеличением брэгговского угла уменьшается величина телесного угла. Скорость счета на единицу тока при работе с помощью ВД спектрометра значительно ниже, чем для ЭД спектрометра, но в противоположность этому у ВД спектрометра лучше разрешающая способность.

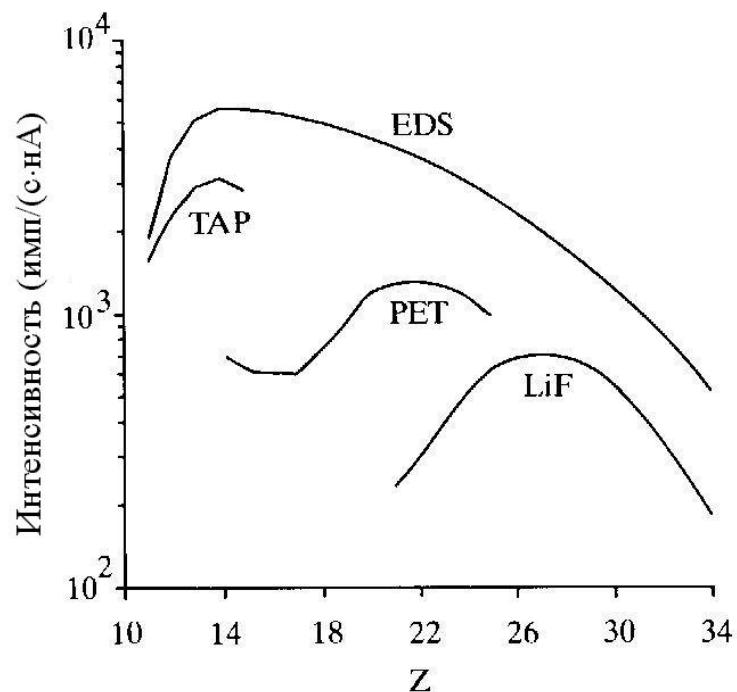


Рис. 4.19. Интенсивности К α линий чистых элементов, как функция атомного номера (Z), полученные с помощью ЭД и ВД спектрометров с различными кристаллами (ускоряющее напряжение 20 кВ).

Такая характеристика, как отношение пик/фон, в идеале представляется отношением истинной ширины рентгеновской линии к той же ширине фонового сигнала и зависит от разрешающей способности спектрометра. Обычно значение этой характеристики для ВД спектрометра примерно 1000, что на порядок величины выше, чем для ЭД спектрометра.

5. РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

5.1. Введение

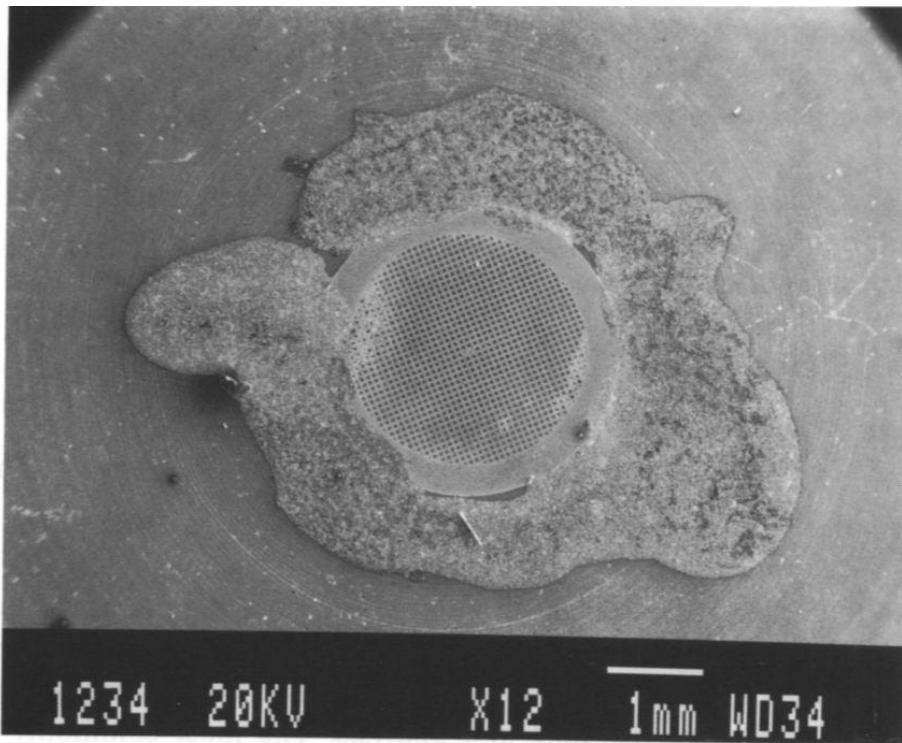
Растровая электронная микроскоп (РЭМ) представляет собой источник электронов, систему их фокусировки в тонкий пучок, оборудование для развертки пучка в растр, соответствующих устройств для регистрации электронов излучаемых образцом и монитора, для вывода изображения на экран (более подробно смотрите раздел 4). Рентгеновский спектрометр (раздел 4) является в РЭМ дополнительным оборудованием, которое может использоваться для получения карты распределения элементов и анализа. Наиболее широко используемыми типами изображений являются вторичные электроны (SE), дающие топографическое изображение поверхности образца и обратно-рассеянные (отраженные) электроны (BSE), дающие информацию о распределении элементов поверхности по среднему атомному номеру макрокомпонентов (минеральный состав и неоднородность состава). Изображения в рентгеновских лучах или «карты», позволяют увидеть распределение определенного элемента на поверхности образца и более детально будут обсуждаться в следующей главе.

5.2. Увеличение и разрешение изображения РЭМ

Увеличение растрового изображения равно отношению размера изображения на экране монитора к размеру растра. Самое низкое увеличение ограничивается величиной угла отклонения пучка электронов без искажения изображения и зависит от рабочего расстояния, будучи максимально низким при максимально возможном расстоянии. В обычном РЭМ минимальное увеличение около 10 \times , которое соответствует 1×1 см², при величине стороны растра на экране - 10 см. Увеличение можно повышать, уменьшая растр на поверхности образца с помощью отклоняющих катушек. РЭМ имеет возможность менять площадь изображения, "zoom", в очень большом диапазоне, что иллюстрируется фотографиями, представленными на фото 5.1. Максимально допустимое полезное увеличение ограничивается, разрешающей

Пространственное разрешение для практических целей адекватно может определяться, если обстоятельства позволяют увидеть более мелкие детали при меньшем увеличении. Оно ограничивается диаметром пучка электронов и взаимодействием электронов с поверхностью образца.

(a)



(b)

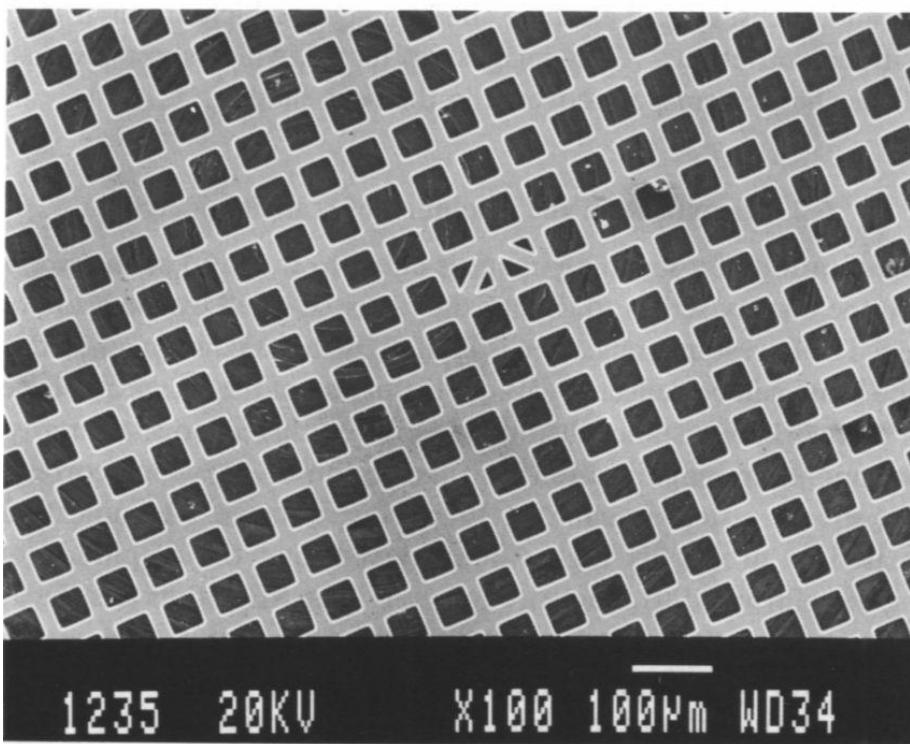
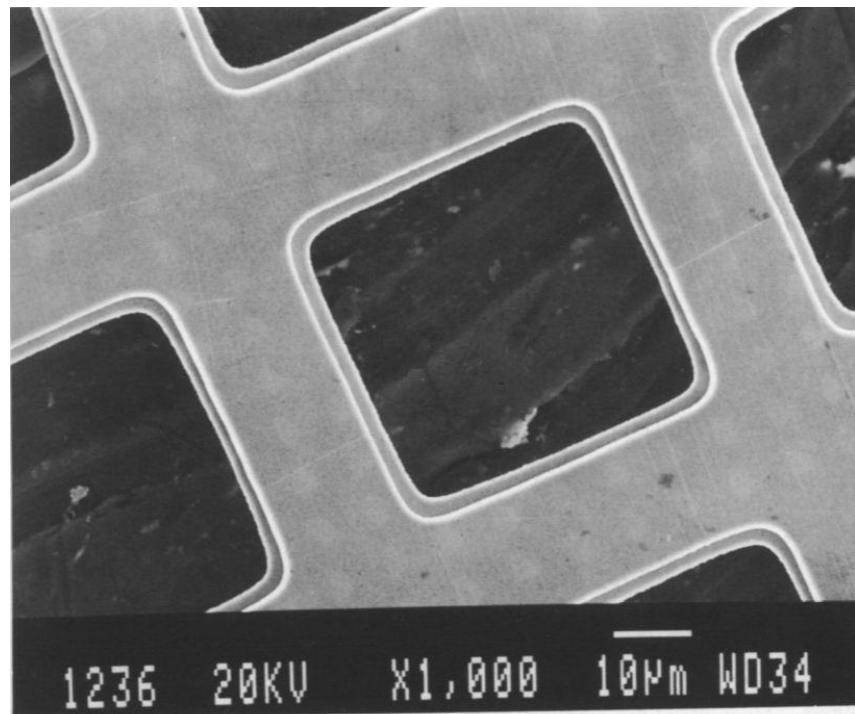
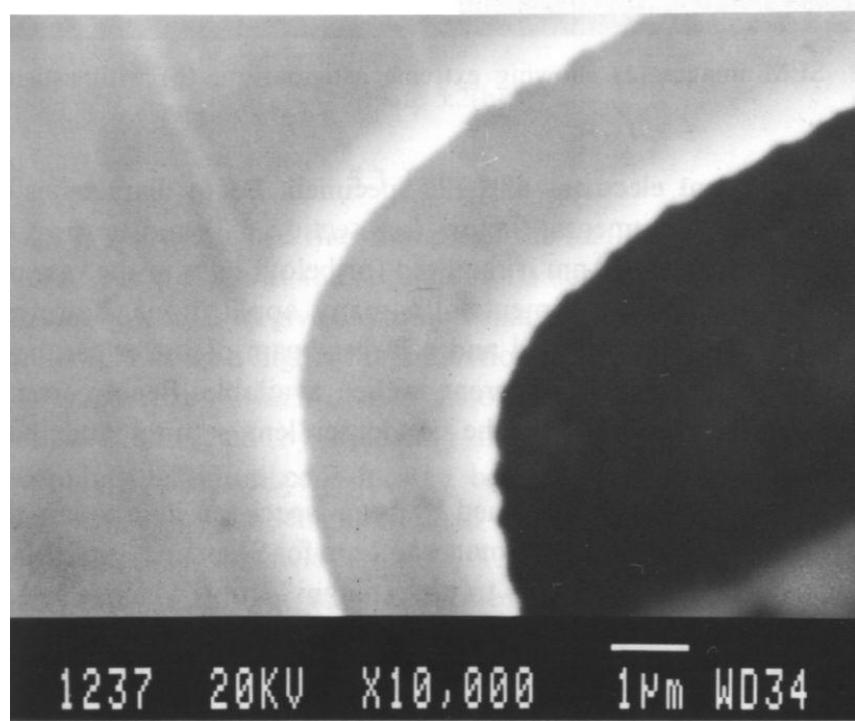


Фото 5.1. Изображение сеточки для просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) при разных увеличениях, показывающие возможности «zoom» растрового электронного микроскопа (а - 12×, б - 100×).

(c)



(d)



Продолжение фото 5.1. Изображение сеточки для просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) при разных увеличениях, показывающие возможности «zoom» растрового электронного микроскопа (с - 1000 \times , д - 10000 \times).

Диаметр пучка определяется различными инструментальными факторами (см. секцию 3.3) и в большинстве РЭМ может быть 10 нм и менее (или ниже 1 нм у специализированных приборов с высоким разрешением и катодом с полевой эмиссией). Во многих случаях предельное разрешение РЭМ не требуется и можно использовать больший диаметр пучка, соответственно, с большим током. Ток пучка и размер контролируются вначале конденсорной линзой, затем конечной апертурой.

Предельное разрешение определяется взаимодействием пучок/образец, область размером примерно от 1 мкм для изображений в рентгеновских лучах и до 1 нм для изображений во вторичных электронах. При неразумно высоком значении увеличения изображение будет выглядеть расплывчатым. Чтобы избежать этого, следует пользоваться простым практическим критерием, заключающимся в том, что размер раstra должен быть не менее, чем в 100 раз больше необходимой величины разрешения, откуда следует, что максимальное рабочее разрешение будет 1000× (при разрешении 1 мкм) до 100000× (при разрешении 10 нм).

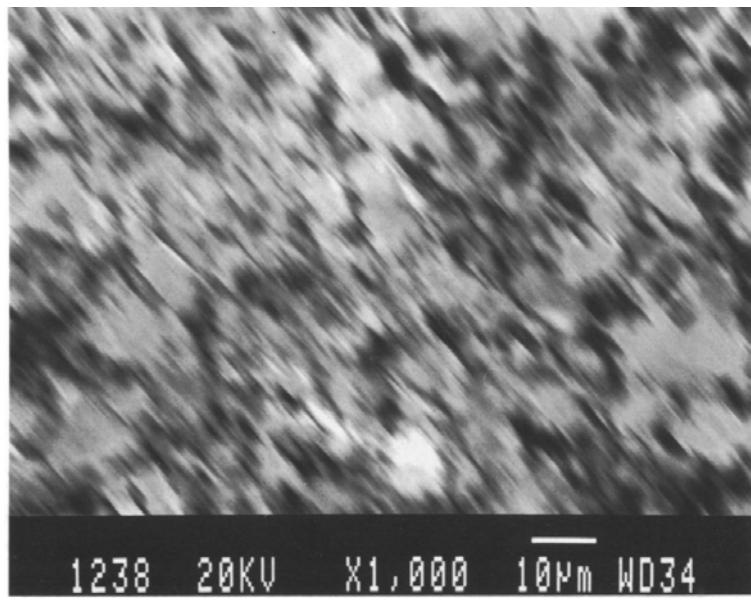
5.3. Фокусировка

Изображение получается очень резким, когда концевая (объективная) линза точно фокусируется на поверхности исследуемого образца. Чтобы получить правильный фокус нужно проводить регулировку линзы при большем увеличении (с запасом), чем предположительное рабочее увеличение. Астигматизм, приводящий к искаженному и нерезкому изображению (фото 5.2) можно устранить с помощью стигматора (см. секцию 3.3.1). Отклоняющие катушки для сканирования пучка располагаются выше объективной (концевой) линзы (секция 3.10) поэтому изображение вращается при регулировке питания линзы, поскольку электроны в магнитном поле летят по спирали (секция 3.3). Этот эффект обычно мало заметен при фокусировке, но может быть значителен, если изменяется рабочее расстояние.

Для данного ускоряющего напряжения мощность линзы прямо зависит от рабочего расстояния и наоборот, рабочее расстояние может быть уменьшено при установке линзы на резкое изображение. Это соображение полезно при выборе правильного рабочего расстояния при работе с рентгеновским спектрометром, когда проводится анализ.

Мощность магнитной линзы, требуемая для данного фокального расстояния, зависит от ускоряющего напряжения и когда оно изменяется, необходимо отрегулировать параметры линзы, чтобы установить резкое изображение. В некоторых приборах это делается автоматически. Иногда применяют устройства для автофокусировки, хотя получение идеального результата практически всегда связано с работой оператора.

(a)



(b)

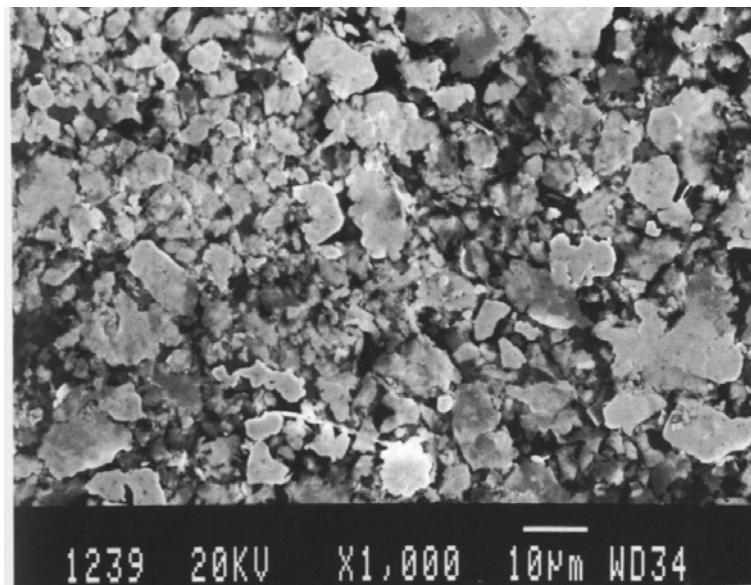


Фото 5.2. Изображение на РЭМ; (а) – наличие сильного астигматизма; (б) – астигматизм устранен.

Основным назначением РЭМ является получение изображений трехмерных объектов. Правильно сфокусировать пучок можно только в одной плоскости; однако, глубина резкости гораздо больше, чем у оптического микроскопа, поэтому в большинстве случаев изображение получается резким. При наклоне образца, не всегда возможно получение резкого изображение по всему растрру, но в некоторых приборах фокусное

расстояние линзы может меняться автоматически, чтобы скорректировать этот эффект.

5.4. Шумы на изображениях РЭМ

Растровое изображение часто сопровождается «шумом», например, случайными флюктуациями яркости от точки к точке, что мешает разрешать мелкие детали. Шум имеет два источника: статистические флюктуации, связанные с количеством детектируемых электронов и шумы электроники системы детектирования. Первая неустранима, но может быть минимизирована при повышении тока пучка (с соответствующим ухудшением пространственного разрешения за счет увеличения диаметра пучка). Вторая изменяется с изменением характеристик системы детектирования.

Ток в 1 нА соответствует 6×10^9 электронов в секунду и в большинстве случаев количество вторичных или отраженных (обратно-рассеянных) электронов, регистрируемых на один электрон первичного пучка, составляет примерно от 10^{-1} до 10^{-2} (доля электронов от числа их в первичном пучке). Следовательно, для вышеуказанного тока пучка это составляет примерно 10^8 регистрируемых за секунду электронов. Время, которое приходится на отображение одной точки растрового изображения исходя из 500 линий на растр при скорости (частоте) сканирования 25 Гц составляет 160 нс, так что на одну точку раstra приходится всего 20 регистрируемых электронов. (При растровом изображении высокого разрешения во вторичных электронах (SE) ток пучка гораздо ниже и детектируется всего несколько электронов на точку раstra). Поэтому растровое изображение со скоростью телевизионной развертки (ТВ) совершенно заполнено шумами. Причем, детали изображения размываются из-за ограничений собственной ширины полосы несущей частоты системы детектирования.

Влияние собственных шумов и ширины полосы можно значительно снизить при использовании медленного сканирования, когда изображение наблюдается на КЛТ с большим послесвечением, когда изображение на дисплее наблюдается за один проход, несмотря на относительно большое время сканирования растровой картинки. При частоте сканирования 1 Гц, время приходящееся на отображение одной точки картинки (для раstra в 500 линий) составляет 4 мкс, что дает около 400 электронов на одну точку при одном и том же токе первичного пучка; поэтому на изображении гораздо меньше шумов.

Дальнейшее снижение шумов может достигаться за счет еще большего замедления сканирования в процессе фиксации изображения либо фотографированием, либо записью картинки в памяти компьютера (ЭВМ). Нет смысла снижать шумовой порог ниже возможностей человеческого глаза в разделении градации яркости, в то же время

усиление контраста (секция 5.8) усиливает шумы, о чем следует помнить при фиксации (записи) изображения.

5.5. Цифровые изображения

В системе сканирования первичного пучка «аналогового» типа и КЛТ, точка отклоняется с помощью непрерывного сигнала, причем электронный сигнал, используемый для модуляции яркости КЛТ, также имеет аналоговую форму. В цифровой системе сигнал развертки раstra создается в дискретной форме компьютером с помощью цифро-аналогового преобразователя (ЦАП). В данном случае сигнал управления формируется в виде ступенчатой кривой, когда пучок переходит с одной ступеньки на другую; каждой ступеньке соответствует «время задержки» перед переходом на другую ступеньку. Обычно одна кривая содержит 1024 ступеньки. Детекторный выход оцифровывается с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) и каждое число хранится в памяти компьютера для каждой точки растровой картинки (или «пикселя»). Для воспроизведения картинки эти числа преобразуются обратно в импульс электрического напряжения с помощью ЦАП; он модулирует яркость КЛТ.

В результате получается картинка подобная аналоговой развертке, на ней можно увидеть дискретные точки; кроме того «уровень серого» также «квантуется», хотя, как правило, качество изображения от этого не ухудшается, поскольку человеческий глаз более 16 уровней серого на одной картинке не различает. С системой цифрового сканирования картинка может храниться и выводиться на экран со скоростью телевизионной (ТВ) развертки или более медленную развертку суммировать с сохраненными данными. Такой подход позволяет видеть непрерывную картинку, качество которой улучшается при каждом следующем сканировании по раstrу благодаря снижению уровня шумов и давая преимущество по сравнению с «живым» аналоговым изображением. Другим преимуществом является простота хранения и вывода картинки на экран монитора, возможность обработки изображений с добавлением цветовых эффектов, чтобы выделить некоторые интересные особенности образца.

5.6. Топография образца

Основной функцией РЭМ является получение изображений трехмерных объектов. Преимуществом перед оптической микроскопией является большее поперечное разрешение и разрешение по глубине. К

счастью, природа изображений на РЭМ такова, что человеческий разум может привычным образом интерпретировать топологическую информацию, которую они содержат. Картинки, как во вторичных, так и в отраженных электронах содержат топографический контраст, однако, первые больше связаны с рельефом, а вторые с составом образца.

5.6.1. Изображения во вторичных электронах

Вторичные электроны излучаются из слоев образца очень близких к поверхности, а их энергии составляют несколько электрон вольт (секция 2.8). Число вторичных электронов увеличивается с уменьшением угла между падающим пучком и поверхностью образца (рис.5.1.), что приводит

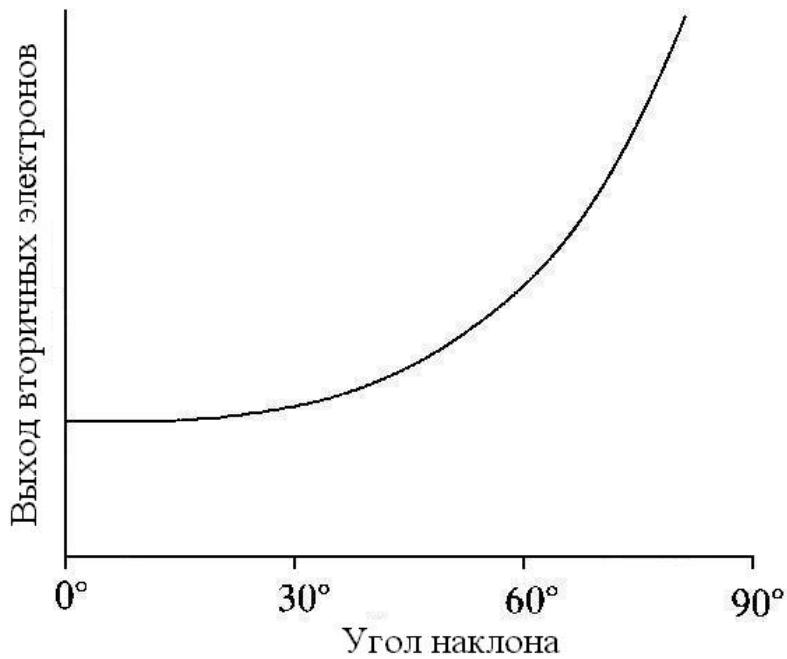


Рис. 5.1. Изменение выхода вторичных электронов в зависимости от угла наклона поверхности образца относительно горизонтали.

к росту трехмерного эффекта изображения объекта. Детектор электронов Эверхарта-Торнли (см. секцию 3.11), имеющий положительно заряженную сетку притягивает даже те электроны, которые не находятся в прямой видимости детектора (рис. 5.2) и из каверн на поверхности образца, хотя такие электроны собираются менее эффективно, чем те электроны, которые выходят из деталей поверхности, лежащих в прямой видимости детектора. В значительной степени, контраст на картинке во вторичных электронах растет при изменении выхода вторичных электронов относительно поверхности образца; максимальный выход наблюдается,

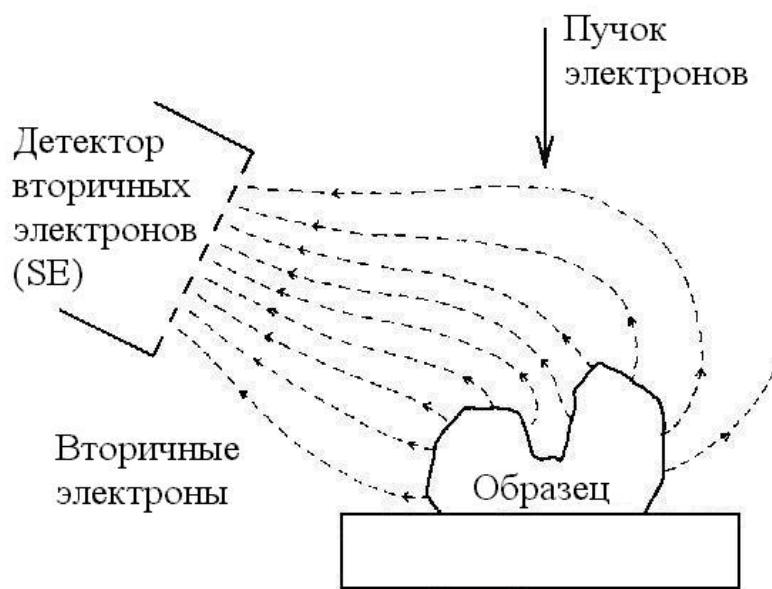


Рис.5.2. Схема сбора вторичных электронов от трехмерного образца с помощью детектора, имеющего сетку с положительным смещением.

когда пучок электронов падает под углом (секция 2.8). Этот эффект очень близок тому, который наблюдается при освещении предмета прямым пучком света и частично диффузным освещением (фото.5.3), что делает

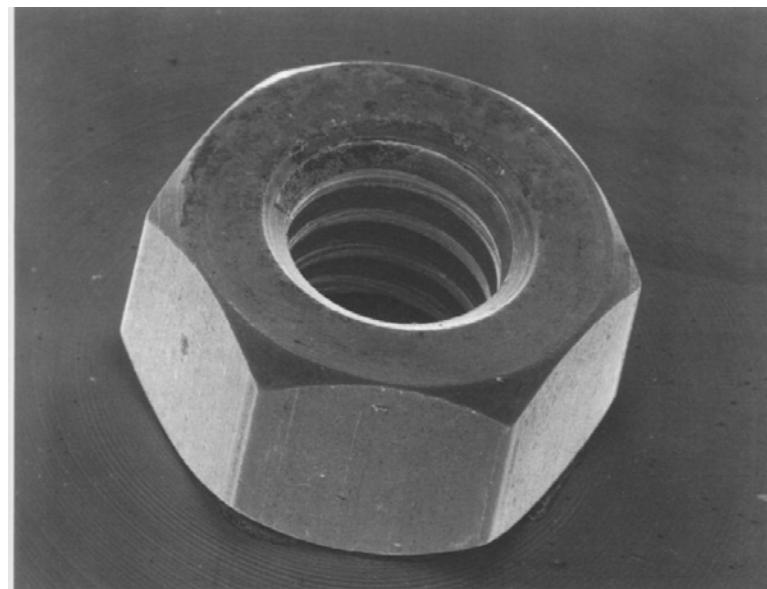


Фото 5.3. Изображение (вторичные электроны) гайки с повышенным трехмерным эффектом в результате наклонного угла падения электронов к плоскости поверхности образца. (Следует отметить повышенную глубину резкости).

топографическую информацию легко интерпретируемой. Детектор должен быть обращен к верхней части (стороне) растра (т.е. в задней части камеры образцов), чтобы имел место эффект "максимальной освещенности". Если расположить его ниже, то может проявиться обратный эффект (открытого склона, "холма") или (закрытого склона, "долины"). Эффективность детектора, связанная с его ориентацией, может быть подкорректирована вращением направления сканирования (растра).

Увеличение числа вторичных электронов может иметь место при краевом эффекте (рис 5.3), что проявляется в повышенной яркости

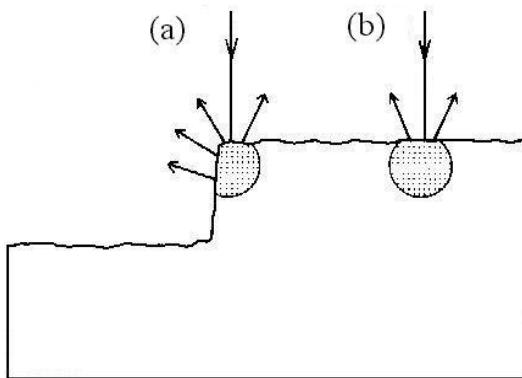


Рис.5.3. Схема проявления краевого эффекта на картинке во вторичных электронах, когда пучок попадает на край зерна (а) по сравнению со случаем закрытых краев (б).

освещения края объекта на образце (см. фото 5.1d). «Краевой эффект» сильнее проявляется при высоких ускоряющих напряжениях за счет большей глубины проникновения электронов в образец.

Эмиссия вторичных электронов не очень зависит от состава образца (имеется в виду эффективный атомный номер) и в случае напыления образца каким либо покрытием определяется, главным образом, материалом покрытия. В некоторых случаях эффект влияния атомного номера может иметь место на изображениях во вторичных электронах за счет регистрации отраженных электронов (когда их число сравнимо с числом вторичных электронов на данном участке образца благодаря рассеянию вторичных электронов на деталях камеры образца, например, на полюсном наконечнике магнитной линзы). Этот эффект может быть минимизирован (если это необходимо) за счет нанесения покрытия с низким атомным номером на детали камеры образца. Выход детектора Эверхарта – Торнли так же дает вклад в суммарный сигнал, регистрируя отраженные электроны, хотя доля его незначительна, если детектор настроен на регистрацию вторичных электронов (с положительным смещением на сетке).

Примеры изображений геологических образцов во вторичных электронах представлены на фото 5.4 - 5.7.



Фото 5.4. Изображение во вторичных электронах кристалла нового минерала каннонита (гидроксид сульфата висмута) описанный Стэнли и др. [24]; размер поля 280×200 мкм (с любезного разрешения Д.С. Харриса).

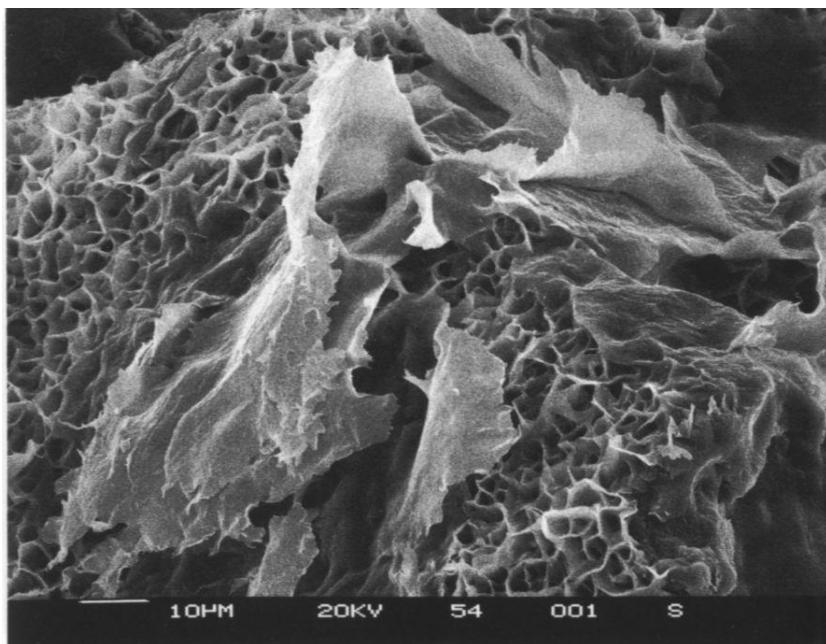
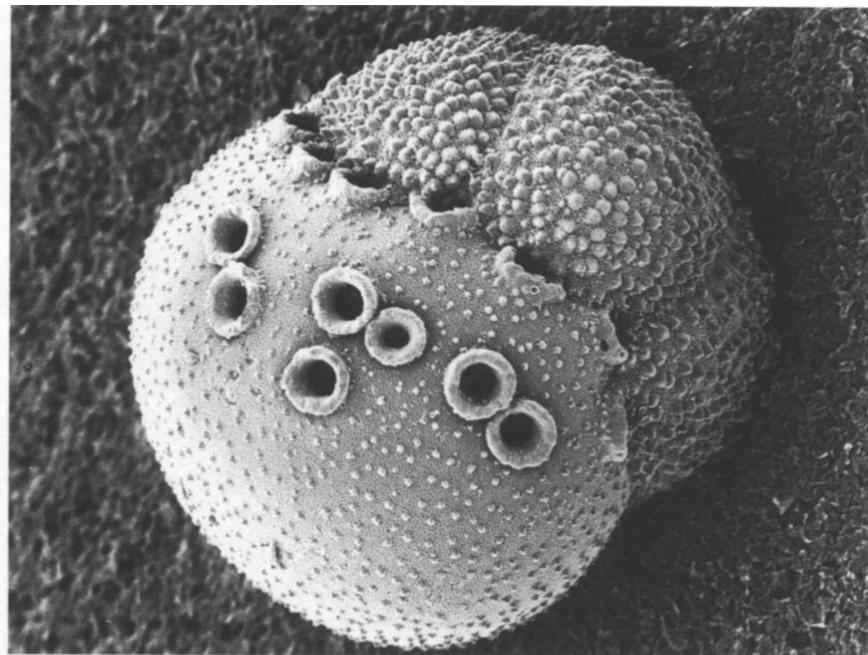


Фото 5.5. Изображение во вторичных электронах иллита (зубчатые хлопья) и пор иллито-смектитового (типа коробочек) песчаника; размер поля зрения 130×90 мкм. (С любезного разрешения Дж. Пирса).

(a)



(b)

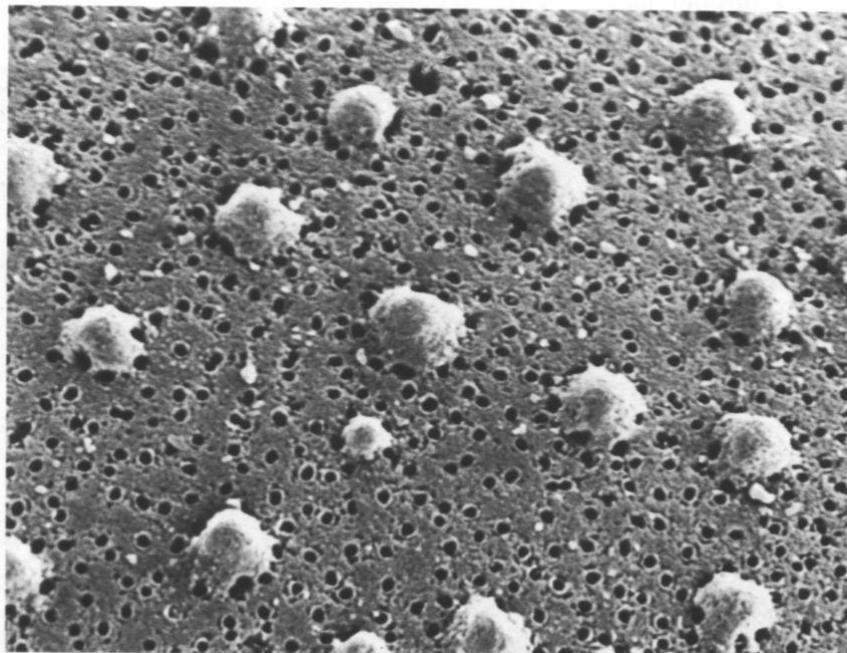


Рис.5.6. Изображения во вторичных электронах *Globigerinatella insueta* из нижнего Миоцена; (а) увеличение 200× (размер поля 520×400 мкм), (б) увеличение 2000×. Видимые зоны границ и микроперфорированная стенка текстуры с рассеянными фистулами являются показателем филогенетического соотношения по сравнению с *Globigerinatellae*. (С любезного разрешения П.Пирсона).

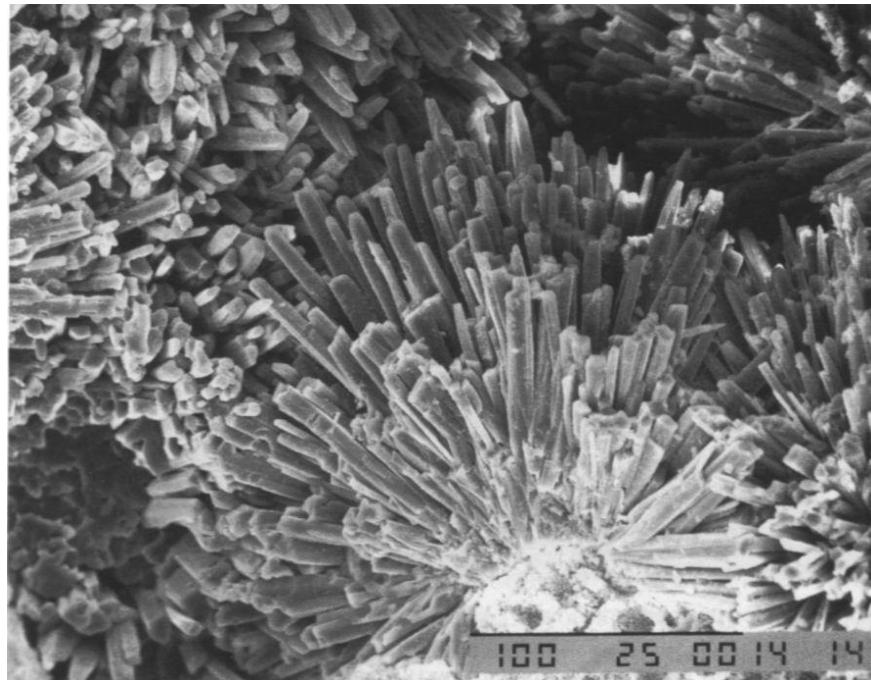


Рис. 5.7. Изображение во вторичных электронах арагонита в современной осадочной породе; размер поля зрения 230×300 мкм. (С любезного разрешения Дж.А.Д.Диксона).

5.6.2. Изображения в отраженных электронах

Благодаря своей относительно высокой энергии (тысячи электрон вольт), отраженные (обратно-рассеянные) электроны перемещаются по траекториям, близким к прямым линиям. Из-за этого, при расположении детектора с одной стороны относительно образца, будут наблюдаться сильные краевые эффекты. Отраженные электроны будут детектироваться с открытого склона «холма» и не будут регистрироваться с закрытого, в отличие от вторичных электронов, которые попадают в детектор в любом случае (см. секцию 5.6.1). Выход обратно-рассеянных электронов имеет примерно такую же зависимость от угла наклона образца относительно падающего пучка электронов (см. рис. 5.1), как и вторичные электроны, так что появление ярких участков может быть связано с изменением угла

поверхности относительно падающего пучка. Результирующий эффект дает значительное влияние на топографию (рельеф) изображения.

Детектор Эверхарта-Торнли, при отсутствии смещения на сетке регистрирует отраженные электроны, и не регистрирует вторичные электроны. Однако, гораздо эффективнее отраженные электроны регистрируются с помощью сцинтиллятора с большой площадью или кольцевым полупроводниковым детектором (секция 3.11). Если кольцевой детектор разделить на сектора, то разность сигналов от секторов расположенных с разных сторон образца будет давать топографию, а суммарный сигнал от всех секторов детектора будет давать информацию о составе образца (рис.5.4; фото 5.8).

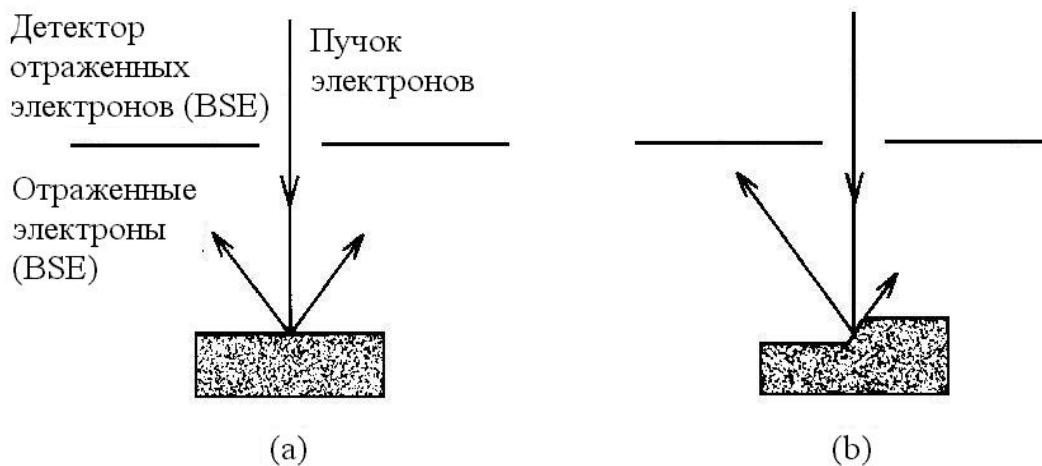


Рис.5.4. Сигналы обратно-рассеянных электронов зарегистрированные от противоположных секторов детектора для плоского образца (а) и от ступеньки (б). Видно, что разность сигналов дает топографию образца, а суммарный сигнал минимизирует топографию и дает распределение по составу.

При использовании обычных типов детекторов обратно-рассеянных электронов, которые не чувствуют электроны низких энергий (вторичные электроны), для получения изображения в отраженных электронах необходимо ускоряющее напряжение первичного пучка не ниже 15 кВ. Однако следует помнить, что с увеличением ускоряющего напряжения, поперечное разрешение на картинке в отраженных электронах будет ухудшаться (секция 5.7.2). Поэтому при больших увеличениях изучать топографию предпочтительнее во вторичных электронах. Изображения в отраженных электронах в контексте геологической науки обсуждаются в обзоре Ллойда [25], а некоторые примеры приведены на фото 5.9 – 5.11.

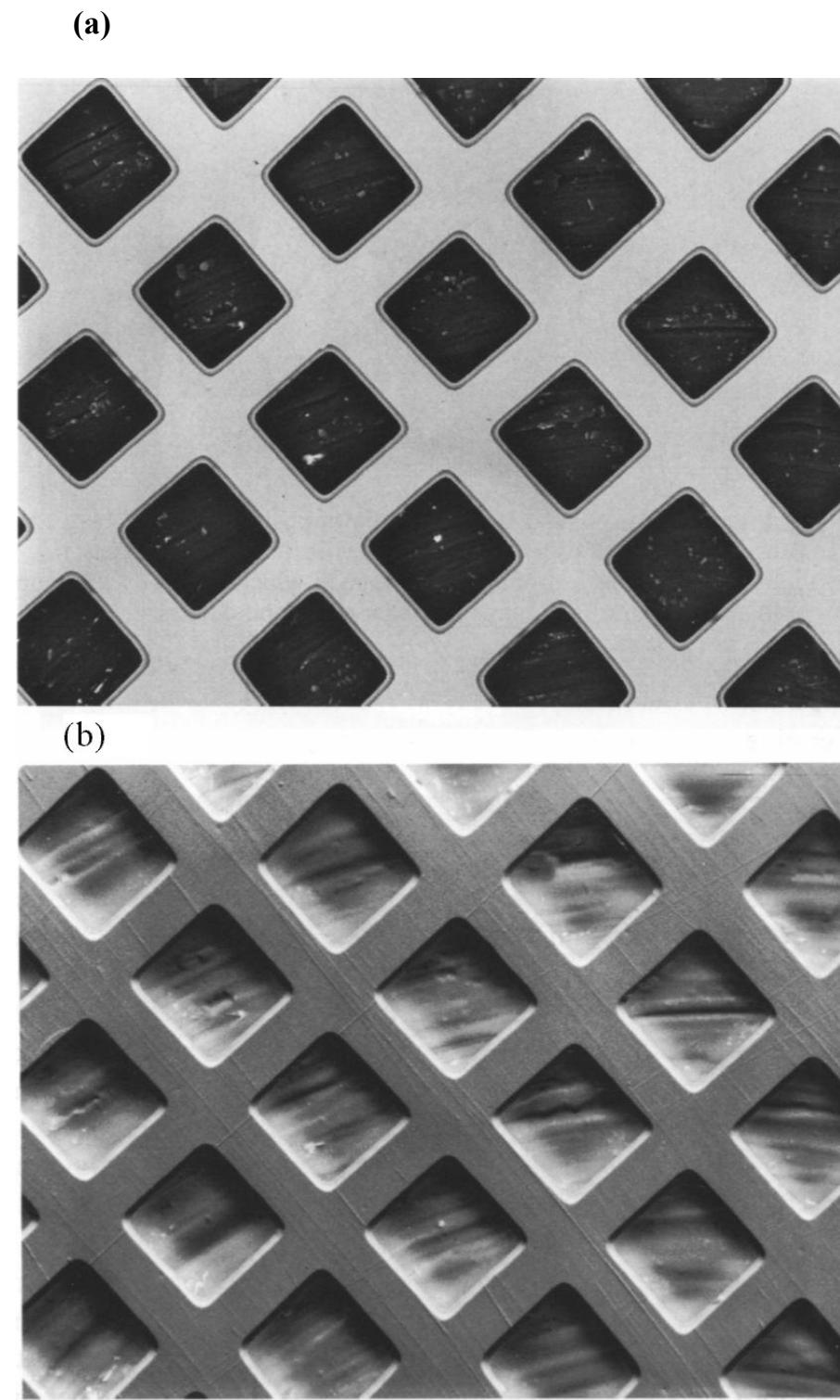


Фото 5.8. Изображения в отраженных (обратно-рассеянных) электронах медной сеточки 160 ячеек/см (400 меш/дюйм), установленной на алюминиевом держателе; (а) – яркость зависит от атомного номера; (б) – режим топографии (вычитание сигналов), яркость деталей изображения не зависит от атомного номера.

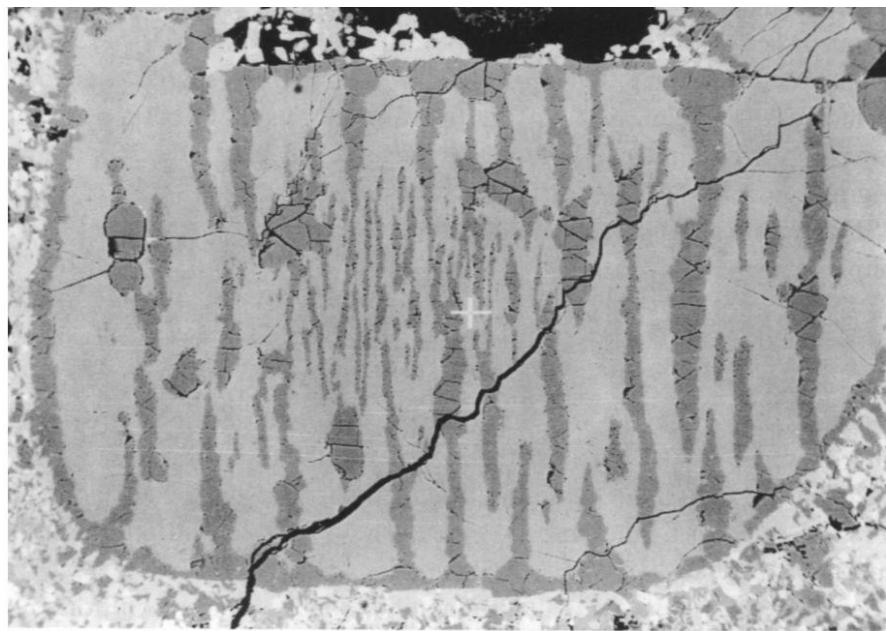


Рис. 5.9. Изображение в отраженных электронах лавового фенокриста содержащего кальсиликит (светлая минеральная фаза) и нефелин (темная фаза); размер поля зрения 400×300 мкм. (С любезного разрешения Д.Селлаи).

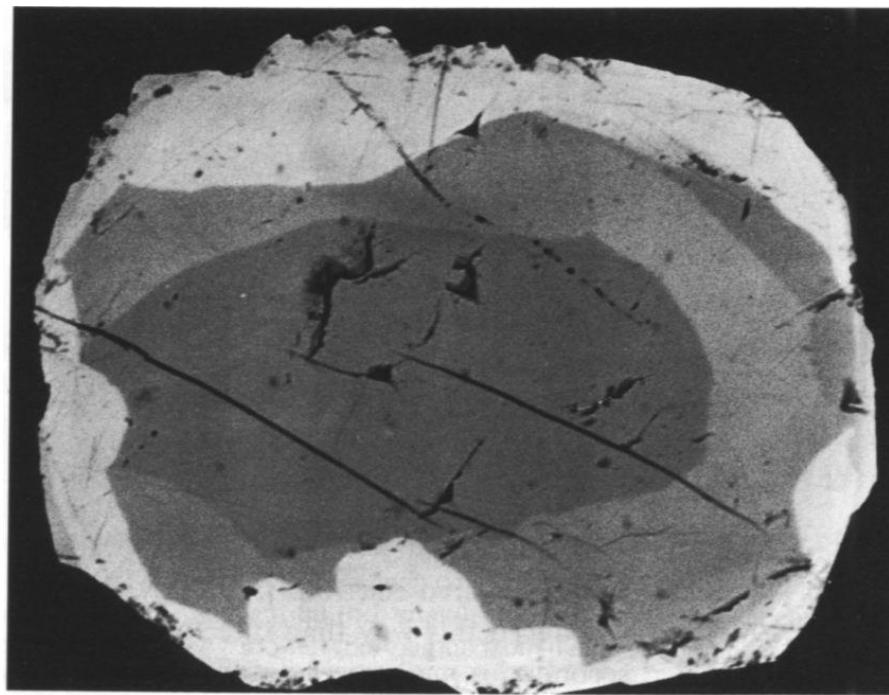


Рис. 5.10. Изображение в отраженных электронах полированного шлифа зонального монацита (редкоземельный фосфат) имеющего зональное строение относительно содержания Th. Размер поля зрения 220×170 мкм.



Фото 5.11. Изображение в отраженных электронах мягкого заполненного гипсообразного гребневидного бриозона Юрского периода, состоящего из кальцита и пирита ($2 \times 1,4$ мм) с контрастом, преимущественно по составу. (С любезного разрешения П.Д.Тейлора).

5.6.3. Поперечное разрешение (поперечная локальность)

Вторичные электроны имеют слишком небольшую энергию, чтобы проходить в твердом теле расстояние более 10 нм, поэтому из образца выходят только те, которые образовались вблизи поверхности и недалеко от точки входа первичного пучка в образец (в зоне начального взаимодействия первичного пучка с образцом). Поперечное разрешение на таком изображении формируется преимущественно от таких электронов и зависит главным образом от диаметра первичного пучка. Исключая большие увеличения, поперечное разрешение на картинке обычно определяется размером в один пиксель (или расстоянием между соседними линиями в аналоговом изображении). При этом нет необходимости уменьшения диаметра пучка меньше существующего и достаточно того диаметра, который обеспечивает разрешение в один пиксель, что позволяет работать с более высоким током.

Для достижения высокого пространственного разрешения, диаметр пучка должен быть минимизирован, чтобы иметь возможность выбирать оптимальные рабочие условия (см. секцию 3.4). Однако уменьшение диаметра пучка ведет к потере тока (рис. 3.8). Практически, нижний

предел тока пучка, достаточного для получения изображений во вторичных электронах около 1 пА. Подходящий вольфрамовый источник электронов позволяет получить достаточный ток электронов при диаметре пучка около 7 нм. С LaB₆ и источниками тока с полевой эмиссией (ПЭ) (секция 3.2.2) диаметр пучка получается порядка 4 и 2 нм, соответственно.

При благоприятных условиях у обычного растрового электронного микроскопа диаметр пучка примерно 5 нм. Блуждающие поля (секция 3.3.1) часто значительно ухудшают разрешение при относительно больших рабочих расстояниях или низких ускоряющих напряжениях.

Обсуждение этого вопроса обычно заканчивается выходом вторичных электронов и точкой входа падающего пучка в образец. Однако вторичные электроны образуются и отраженными электронами (см. рис. 2.13) и при высоких атомных номерах образца их производится больше отраженными электронами, чем первичным пучком. Причем, вторичные электроны, произведенные отраженными электронами, могут выходить с поверхности образца на гораздо большем удалении от точки входа первичного пучка (рис. 5.5); так, радиальное расстояние для 50 % общего числа вторичных электронов дает 10 % электронов (секция 2.6.1) для самых тяжелых элементов и 35 % для легких элементов [26].

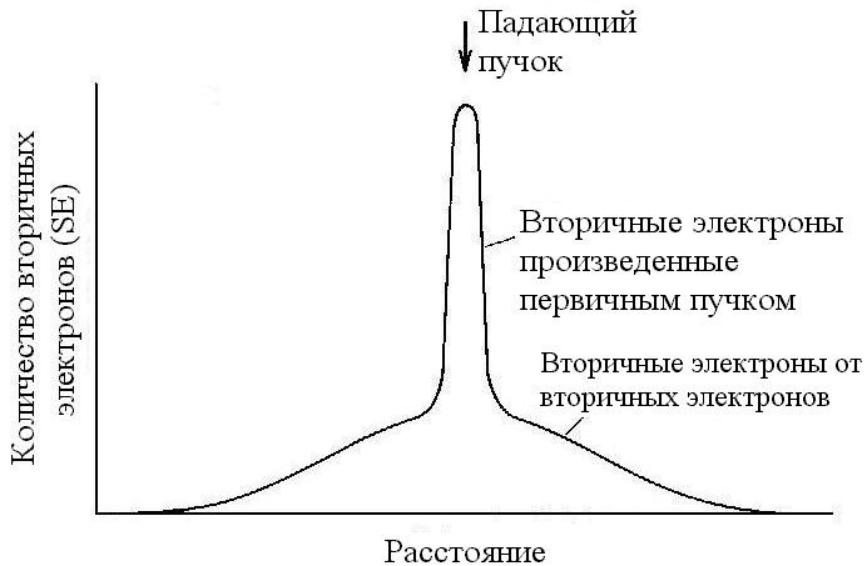


Рис. 5.5 Поперечное распределение вторичных электронов, производимых первичным пучком и отраженными (обратно-рассеянными) электронами.

При небольших увеличениях этот дополнительный вклад в сигнал вторичных электронов влияет на разрешение незначительно. При средних увеличениях на относительно мелкие детали изображения, накладывается более заметный сигнал вторичных электронов, возбужденных

отраженными электронами (и вторичными электронами, возбужденными электронами первичного пучка), что делает мелкие детали несколько размытыми. Этот мешающий эффект можно значительно снизить используя более низкое ускоряющее напряжение, при котором значительно уменьшается длина свободного пробега электрона в образце. С другой стороны, при высоких увеличениях площадь растра (сканирования) в действительности может оказаться меньше площади, перекрываемой диффузией отраженных (обратно-рассеянных) электронов¹ [27]. Данный эффект помогает снизить мешающие эффекты при использовании высоких ускоряющих напряжений, когда увеличивается зона рассеяния первичного пучка (см. рис. 2.8).

5.6.4. Разрешение по глубине

РЭМ имеет гораздо большую глубину поля зрения, чем оптический микроскоп благодаря незначительному расхождению пучка электронов, которое зависит от апертуры конечной (объективной) линзы и рабочего расстояния (рис. 5.6). Глубина поля зрения определяется

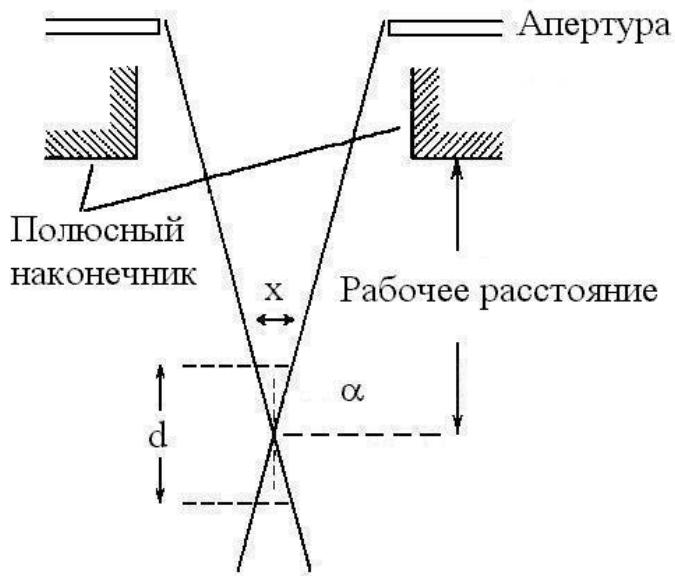


Рис. 5.6. Глубина поля зрения; при ширине пучка (x), влияние угла на его конечное расхождение по глубине (d) пренебрежимо мало (см. текст).

отношением: $d=x/\alpha$ (для небольшого значения α). Нечеткости изображения размером менее, чем ширина в один пиксель не приводит к

¹ При этом вклад сигнала от отраженных электронов в изображение во вторичных электронах превращается в общий фоновый сигнал и не дает ухудшения разрешения на картинке во вторичных электронах.

визуальным искажениям. Обычно, при небольшом увеличении размер пикселя может быть порядка 1 мкм или больше; полагая, что $x = 1$ мкм и $\alpha = 10^{-3}$ рад, то $d = 1$ мм. Таким образом, глубина поля зрения примерно равна ширине раstra. При большом увеличении (и высоком разрешении) глубина поля зрения обычно составляет около 0,1 ширины раstra.

5.6.5. Стереоскопические изображения

Стереоскопический эффект можно воспроизвести с помощью записи двух изображений одного и того же раstra с небольшой разницей в углах наклона поверхности образца относительно детектора электронов. (Любое изменение резкости образца при этом должно устраняться только механической подвижкой высоты образца по оси Z). Различия между картинками должны быть аналогичны тем, при которых человеческий глаз (мозг) достигает стереоскопического (бинокулярного) изображения, а трехмерный эффект достигается при установке картинок в стереовизор. Детектор при этом должен быть расположен позади образца, растровые изображения должны поворачиваться под углом 90° (против часовой стрелки), малоугловые картинки снимаются при максимальном повороте налево и направо. Примеры подобных изображений можно найти у Смарта и Товея [28].

Предполагая возможность получения изображений с цветовым контрастом (красный и зеленый) и комбинируя их в одном «анаглифическом» изображении, стереоскопический эффект можно получить с помощью цветных очков [29]. Кроме того, есть возможность получать «живые» стерео изображения используя специальную систему сканирования, которая изменяет угол падения электронного пучка между обычным изображением хорошего качества и дополнительным изображением, выводимыми одновременно на отдельный дисплей с быстрой разверткой.

Стереоскопический эффект зависит от различий в положениях создающих его изображений. Количественные данные о высоте изменения образца могут быть выделены из измерений смещения, составляющих стереоэффект простых картинок [30, 31].

5.6.6. Артефакты при скоплении заряда

Благодаря своей низкой энергии вторичные электроны очень легко отклоняются при появлении заряженных участков на поверхности образца. Поверхность непроводящих образцов можно напылять электропроводным

покрытием (секция 10.6). Однако если покрытие имеет дефекты или на поверхности имеются загрязнения, артефакты связанные с зарядом образца будут проявляться на картинках во вторичных электронах. Если заряд образца значительный, все изображение будет смещаться по экрану по мере его зарядки и возвращаясь прыжком на место при разрядке исследуемой поверхности. Непроводящий образец без напыления может приводить к странному эффекту, при котором на изображении появляются детали камеры образца (за счет электронов, рассеянных заряженной поверхностью образца).

5.6.7. Работа при низком ускоряющем напряжении

Необходимости напыления непроводящего образца проводящим слоем можно избежать, используя тот факт, что выход вторичных электронов возрастает со снижением энергии пучка первичных электронов, так что если снизить ускоряющее напряжение примерно до 1 кВ, то вторичные и отраженные электроны покидая образец, оставляют заряд на поверхности образца в сбалансированном состоянии с электронами первичного пучка. Поэтому изображения поверхности непроводящих образцов можно получать без электропроводного покрытия. Следует отметить, что при этом энергии отраженных электронов слишком низки, чтобы их регистрировать обычным детектором обратно-рассеянных электронов.

В случае использования электронной пушки с вольфрамовым катодом ее ток недостаточен, чтобы при низком ускоряющем напряжении получить достаточный для работы диаметр пучка электронов, поскольку яркость изображения зависит от ускоряющего напряжения (секция 3.2.1). Кроме того, пространственное разрешение падает за счет блуждающих магнитных полей, разброса энергий первичных электронов, связанного с влиянием тепловой энергии и т.д. (Источники электронов с полевой эмиссией имеют наименьший разброс энергий первичных электронов и наиболее высокую яркость при работе с низкими ускоряющими напряжениями).

5.6.8. РЭМ, работающий при параметрах «окружающей среды»

Как показано в секции 3.9.2 РЭМ может работать при относительно низком (плохом) вакууме в камере образцов. Достаточно часто возникает необходимость исследования образцов, содержащих летучие компоненты, такие как вода или масло [32] или образцы находящиеся в среде несовместимой с вакуумом, из которой их невозможно выделить (фото 5.12). Кроме того, в такой среде можно изучать образцы без углеродного

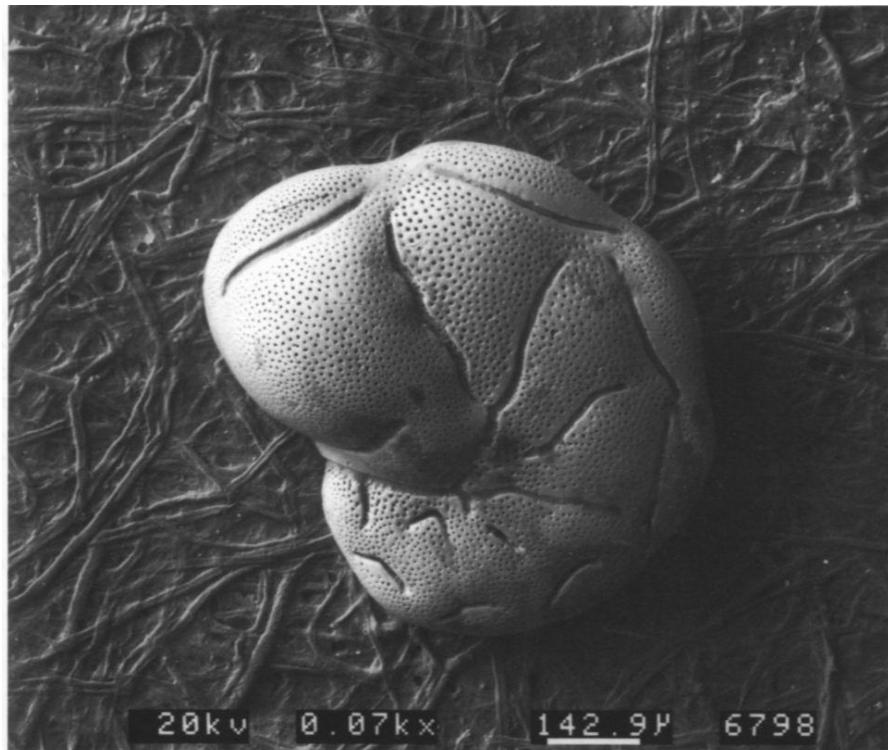


Фото 5.12. Изображение в отраженных электронах эоценовой фораминифоры в природной карбонатной среде, полученное с помощью РЭМ с рабочими параметрами «окружающей среды» (см. секцию 5.6.8). (С любезного разрешения П.Д.Тейлора).

покрытия. Такой способ удобен при получении изображений больших образцов, которые нельзя напылить целиком. Однако следует отметить, этот способ пригоден для работы только при средних увеличениях (до нескольких 1000 \times), поскольку разрешение получается хуже качеством, чем картина во вторичных электронах на образцах с проводящим покрытием (на большинстве таких РЭМ с низким вакуумом в камере образцов изображение можно получать только в отраженных электронах).

(Обсуждение достоинств и недостатков растровой электронной микроскопии образцов без электропроводного покрытия можно найти в [33])

5.7. Изображения, отражающие состав образца

Число электронов в потоке обратно-рассеянных электронов сильно зависит от атомного номера мишени, Z (см. рис.2.11). Выходной сигнал

детектора вторичных электронов носит несколько модифицированную форму, поскольку детектор чувствителен к энергии электронов и эта чувствительность тоже зависит от атомного номера, Z (см. рис. 2.12). Яркость изображения в обратно-рассеянных электронах является функцией Z (или среднего атомного номера, \bar{Z} , в случае образцов сложного состава). Чтобы получить изображений, отражающих состав образца, его поверхность должна быть хорошо отполирована, так чтобы вклад топографического изображения был минимальным. На фото 5.8 – 5.11 (представленных ранее) показаны примеры изображений в обратно-рассеянных электронах с контрастом по атомным номерам. Изображения во вторичных электронах так же могут содержать сигнал, связанный с атомным номером (за счет вклада отраженных электронов, см. секцию 2.8).

5.7.1. Изображения по контрасту эффективных атомных номеров в отраженных электронах (BSE)

Изображения по распределению контраста эффективных атомных номеров в обратно-рассеянных электронах (BSE) очень полезны в петрографических исследованиях, поскольку дают неоценимую помощь при выборе аналитических точек для ЭЗМА. Часто выбор анализируемого минерала проще осуществить с помощью контраста по эффективному атомному номеру, чем при использовании оптических свойств (хотя существует и противоположное мнение). Значения \bar{Z} для наиболее распространенных минералов представлены в табл.5.1. Во многих случаях, конечно, имеется определенный разброс состава по элементам и он может и не быть очень жестко связан с конкретным значением \bar{Z} ; это особенно характерно для ферромагнезиальных силикатов, в которых \bar{Z} заметно меняется с изменением отношения Fe/Mg. Силикатные минералы с низкими содержаниями Fe группируются в области \bar{Z} порядка 10 – 11, за счет сильного влияния кислорода ($Z = 8$) и Si ($Z = 14$). Силикатные минералы с высоким содержанием K, Ca и Fe имеют средние значения эффективного атомного номера (12 - 19). Оксиды Ti и Fe имеют средние значения эффективного атомного номера выше (16 - 21), чем силикатные минералы, а сульфиды имеют \bar{Z} , в основном, еще выше. Обычные акцессорные фазы, например, хорошо видны на изображениях в обратно-рассеянных электронах. Довольно уверенно разделяются сульфаты и карбонаты в осадочных породах (хотя следует отметить, что различные структурные формы CaCO_3 – кальцит и арагонит не разделяются, поскольку они идентичны по химическому составу).

Хотя с помощью изображений в отраженных электронах часто очень легко разделить существующие минералы бывают случаи (особенно

среди силикатных минералов), когда их средние атомные номера слишком близки. На рис. 5.7 показаны значения ΔZ соответствующие разнице в 1 % от коэффициента обратного рассеяния.

Таблица 5.1

<i>Силикаты</i>	\bar{Z}	<i>Оксиды</i>	\bar{Z}	<i>Карбонаты</i>	\bar{Z}
сподумен	10,0	периклаз	10,4	доломит	8,9
серпентин	10,3	шпинель	10,6	арагонит	12,4
каолинит	10,4	корунд	10,7	кальцит	12,4
анальцит	10,5	кварц	10,8	сидерит	16,5
форстерит	10,6	герцинит	15,3	стронцианит	25,6
глаукофан	10,6	рутит	16,4	витерит	41,3
топаз	10,6	ильменит	19,0	церуссит	65,3
альбит	10,7	хромит	19,9	<i>Другие минералы</i>	
адалузит	10,7	ульвошпинель	20,0	апатит	14,1
энстатит	10,7	гематит	20,6	сфен	14,7
жадеит	10,7	магнетит	21,0	алланит	22,0
кианит	10,7			ксенотит	24,2
пироп	10,7			циркон	24,8
силлиманит	10,7	<i>Сульфиды</i>		монацит	38,7
муллит	11,1	пирит	20,7		
содалит	11,1	халькопирит	23,5		
мусковит	11,4	борнит	25,3		
анортит	11,9	сфалерит	25,4		
ортоклаз	11,9	халкозин	26,4		
лейцит	12,1	тетраэдрит	32,5		
гроссуляр	12,9	галенит	73,2		
волластонит	13,6				
сидерофиллит	14,6				
рибекит	15,0				
спессартин	15,2	<i>Сульфаты</i>			
альмандин	15,6	гипс	12,4		
андрадит	15,8	ангидрит	13,4		
ферросилит	16,9	целестин	23,7		
фаялит	18,7	барит	37,3		
цельзиан	27,2				
англезит	59,4				

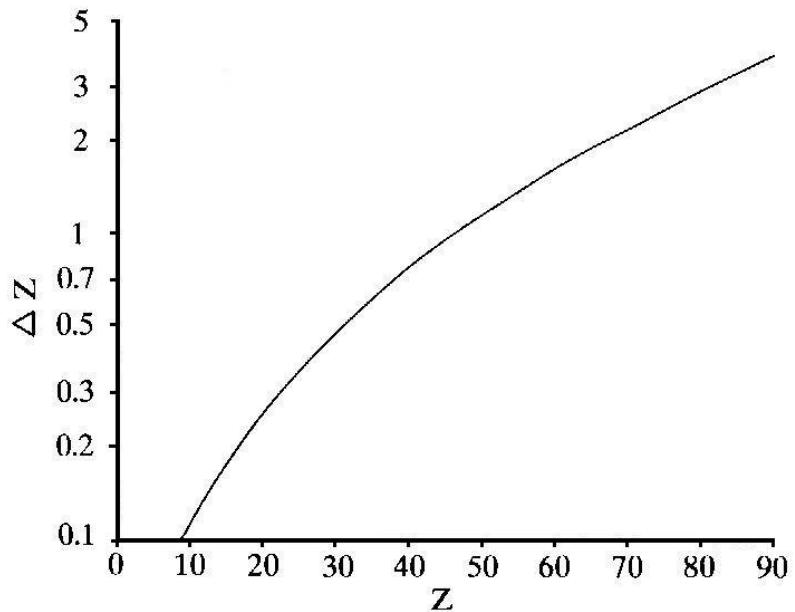


Рис. 5.7. Зависимость разницы атомных номеров (ΔZ) в отраженных электронах от эффективного (среднего) атомного номера Z .

Для силикатов с $\bar{Z} \approx 10$, значение ΔZ составляет примерно 0,1, но большинство имеет более высокие атомные номера. Выбор значения минимального значения детектирования сигнала (влияния на яркость контраста) в 1 % является спорным и практически эта величина зависит от атомного номера. Возможность разделения между деталями картинки с разными средними атомными ограничивается шумами (секция 5.4), даже при расширенном диапазоне контраста. Уровень шумов зависит от эффективности детектора отраженных электронов, тока первичного пучка и времени регистрации картинки. В случае «живого» изображения в отраженных электронах время регистрации фиксировано и довольно короткое, так что единственным способом улучшения контраста по атомному номеру является увеличение тока первичного пучка. Аналогичный результат можно получить, увеличивая время регистрации и используя сохраненное изображение для повторного набора сигнала (такой прием можно использовать многократно). Можно увеличить площадь изображения, одновременно уменьшив яркость изображения до минимума (секция 6.8), таким образом использовать высокое увеличение.

Одной из форм фазового анализа минералов по изображениям может быть измерение сигнала отраженных электронов и последующего выделения среднего атомного номера с помощью калибровочной кривой [34, 35]. Времени для такого анализа требуется гораздо меньше, чем для рентгенофазового анализа, причем идентификация не требует элементного представления. Такой подход гораздо полезнее и удобнее для экспрессной идентификации фаз, как замена рентгенофазового анализа.

5.7.2. Поперечная локальность изображений в отраженных электронах (BSE)

Поперечная локальность (разрешение) на изображениях в отраженных электронах (BSE) значительно уступает по этому параметру изображениям во вторичных электронах (SE) поскольку большинство отраженных электронов имеют гораздо более длинные траектории до выхода из образца (см. рис. 2.10.а). Эффективная ширина источника выхода отраженных электронов составляет около половины общей площади падающего пучка электронов и меняется примерно как функция $(E_0)^{1/7}$, где E_0 представляет собой энергию электронов первичного пучка (секция 2.6). По этой причине наилучшее пространственное разрешение в отраженных электронах получается при низких ускоряющих напряжениях и ограничивается только снижением чувствительности детектора при низких энергиях отраженных электронов.

Обратно-рассеянные электроны, выходящие на достаточно большом расстоянии от точки взаимодействия первичного пучка с образцом, теряют большую часть своей энергии в образце. С другой стороны, покидающие образец электроны имеют достаточно большой угол отклонения относительно первичного пучка из-за больших энергетических потерь. Благодаря этому детектируются только электроны с незначительными энергетическими потерями и благодаря этому можно получить достаточно высокое поперечное разрешение [36].

5.7.3. Применение выщелачивания

На фото 5.13 представлено изображение поверхности образца выше-

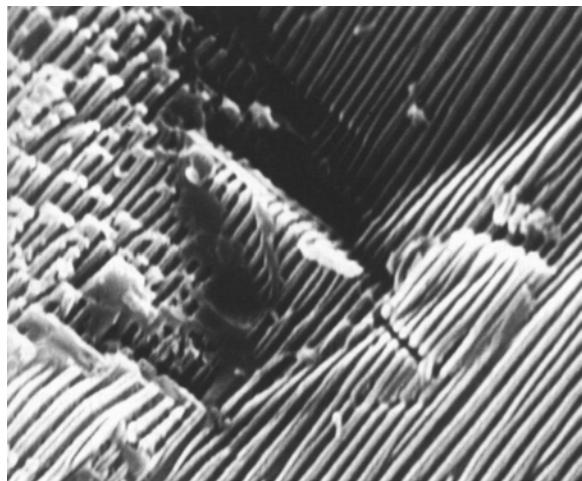


Фото 5.13. Изображение во вторичных электронах иридирующего лабрадорита, выщелоченного в процессе природного выветривания, дающего топографический контраст за счет выщелачивания ламелей полевого шпата противоположного состава; размер раstra 40×32 мкм. (С любезного разрешения Д. Джонса).

лоченного в природном процессе.

Выщелачивание образца, имеющего неоднородность по составу приводит к дифференциации по рельефу и может быть использовано для получения картинки с более высоким поперечным разрешением во вторичных электронах вместо обратно-рассеянных электронов. Такой способ можно использовать, например, для выявления тонких ламелей в пироксенах [37] и микро-перититовых текстур [38]. Некоторые способы выщелачивания обсуждаются в секции 10.5.

5.8. Различные способы улучшения изображений

Системы визуализации изображений РЭМ обычно имеют возможность выбора того или иного изображения по типу детектируемого сигнала. Обычной процедурой улучшения контраста является смещение черного уровня максимально вниз и увеличение усиления так, чтобы яркость была завышенной (рис. 5.8).

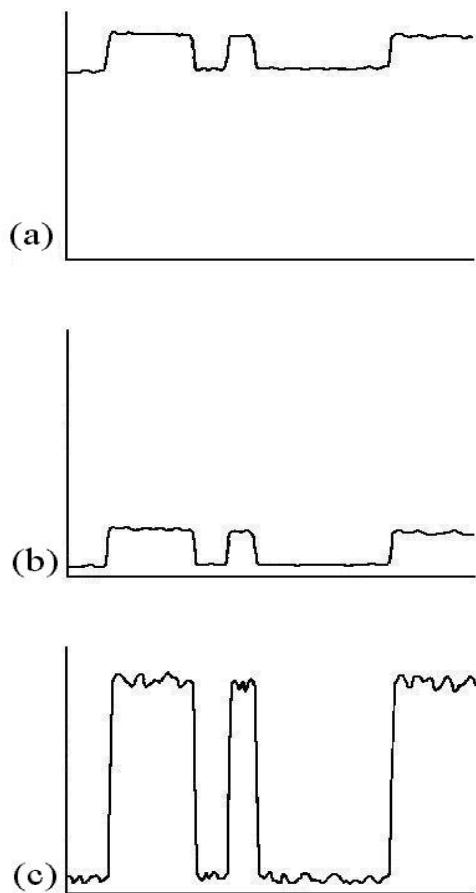


Рис. 5.8. Первичное изображение с низким контрастом (а) усиленное смещением темного уровня (б) и увеличением усиления (с).

Различные эффекты можно получить, изменяя «гамма» функцию, представляемую выражением $I_{\text{out}} = I^{\gamma}_{\text{in}}$. При гамма больше 1, контраст в темной части изображения увеличивается при смещении в светлую область, в то время как при гамма меньше 1 происходит усиление контраста в яркой области (рис. 5.9). Другой возможностью является диф-

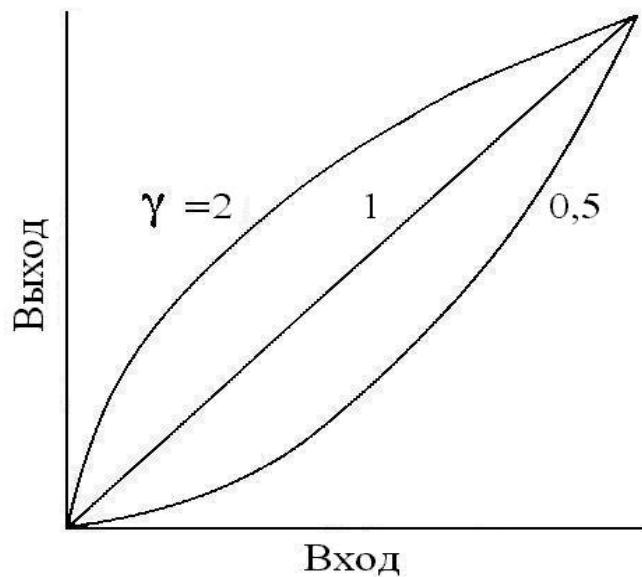


Рис. 5.9. Использование «гамма функции» для модификации контраста исходного изображения.

ференцирование электронного сигнала, в результате которого происходит подчеркивание границ при резком изменении яркости (рис. 5.10).

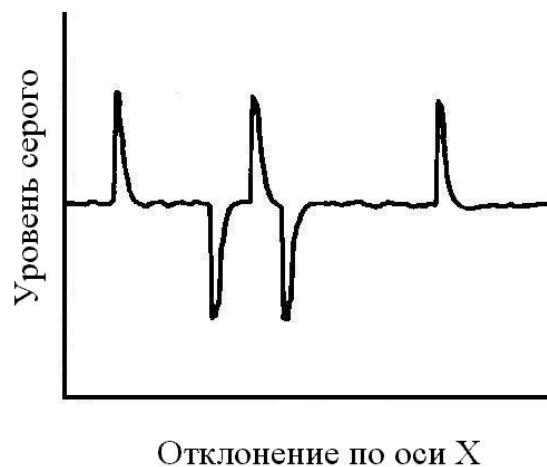


Рис 5.10. Разделяющий сигнал, полученный при дифференцировании первичного сигнала (см. рис. 5.8) для выделения границ между фазами одинаковой яркости.

Еще более мудреные операции с записями изображений можно проделывать при цифровой системе регистрации изображений (секция 6.9).

5.9. Другие типы изображений

Большинство РЭМ при работе используют изображения во вторичных или обратно-рассеянных электронах, представляя либо топографию поверхности, либо контраст по составу, соответственно. Однако, как показано в следующей секции, можно получать и различные другие типы изображений.

5.9.1. Изображения в поглощенном токе

Ток, стекающий с поверхности образца на землю равен току пучка, падающему на образец минус ток потерь за счет отраженных и вторичных электронов. Это значение тока может быть усилено и использовано для формирования изображения в «поглощенном токе» (секция 3.11). Контраст в таком изображении является противоположным по сравнению с отраженными электронами, поскольку темные зоны, от которых отразилось меньше электронов будут смотреться светлыми. Это может привести к путанице и часто требует восстановления «обычного» (нормального) контраста, путем инверсии сигнала в усилителе поглощенного тока.

Сигнал поглощенного тока реагирует на потерю электронов и, соответственно, изменение тока в каждой точке образца (в то время как другие типы изображений формируются при прямой регистрации электронного сигнала), поэтому теневые эффекты, наблюдаемые на картинках во вторичных и отраженных электронах, здесь отсутствуют. Топографическое изображение при этом может наблюдаться только из-за влияния на эмиссию электронов локальными углами на поверхности. Изображение, связанное с концентрационным эффектом зависит, главным образом, от количества отраженных электронов в данной точке образца.

5.9.2. Магнитный контраст

Благодаря взаимодействию электронов с магнитными полями макроструктурных компонентов образца, РЭМ позволяет получать изображения магнитных доменных структур. Основным механизмом появления такого контраста является отклонение вторичных электронов сразу же после выхода их из образца, что влияет на эффективность их регистрации. В то же время напряжение смещения на сетке детектора

Эверхарта-Торнли слишком сильно притягивает электроны и ухудшает магнитный контраст. Улучшить его можно, поместив перед детектором апертуру, что значительно повышает его селективность (избирательность). Более детально этот вопрос рассматривается в [39].

Альтернативным способом визуализации магнитного контраста является “метод Биттера”, в котором поверхность образца обрабатывается коллоидной магнитной жидкостью (на основе магнетита) и высушивается; при такой обработке магнитные частицы образца декорируются и их легко наблюдать во вторичных электронах [40].

5.9.3. Каналирование электронов

В случае кристаллических образцов выход обратно-рассеянных электронов может иметь аномальный характер, если угол входа электронного пучка близок к брэгговскому углу относительно атомных плоскостей (для соответствующей длины волны электрона), при этом первичный пучок проникает между атомными слоями в образец (“канализирует”) глубже обычного. Если пучок развернут в растр с небольшим увеличением, разница углов входа будет составлять несколько градусов относительно первичного пучка и тогда может получиться изображение состоящее из линий, соответствующих брэгговскому углу (фото 5.14). Изменение сигнала обратно-рассеянных электронов при этом

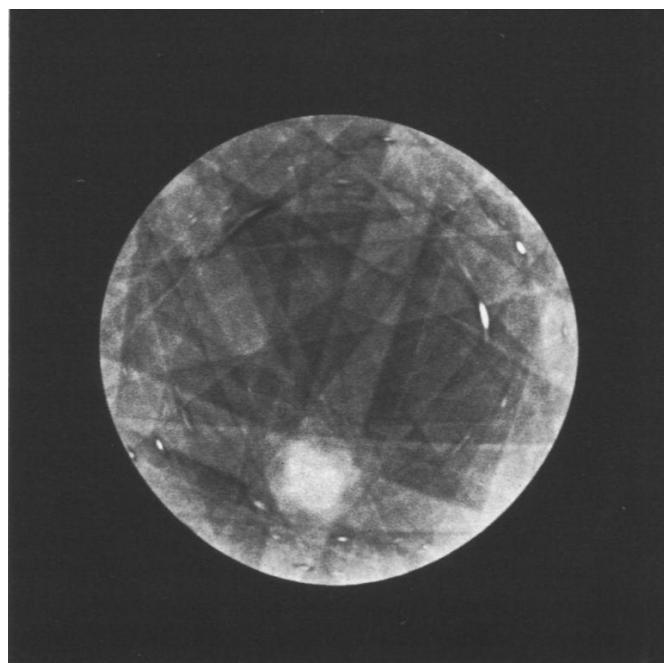


Фото 5.14. Участок кристалла кварца (ускоряющее напряжение 20 кВ) с эффектом канализирования электронов; диаметр ~ 10 мкм, угловое расхождение 18°; светлое образование в нижней части картинки представляет пересечение четырех основных кристаллических зон в направлении (11 00). (С любезного разрешения Дж.Е.Ллойда).

будет составлять всего несколько процентов и следует использовать максимальный контраст, чтобы получить четкое изображение (секция 5.8). «Эффект канализирования электронов» (ECP¹) является характеристикой кристаллической структуры и по такому изображению можно установить ориентацию кристаллической решетки. Более детально эффект канализирования электронов рассматривается в [25, 39, 41, 42].

В случае мелкозернистых поликристаллических образцов диапазон углов слишком мал, чтобы в него попало зерно монокристалла с необходимой ориентацией кристаллической решетки, однако на таких участках могут наблюдаться целые зерна, ориентированные нужным образом [43]. Пример такого изображения представлен на фото 5.15.

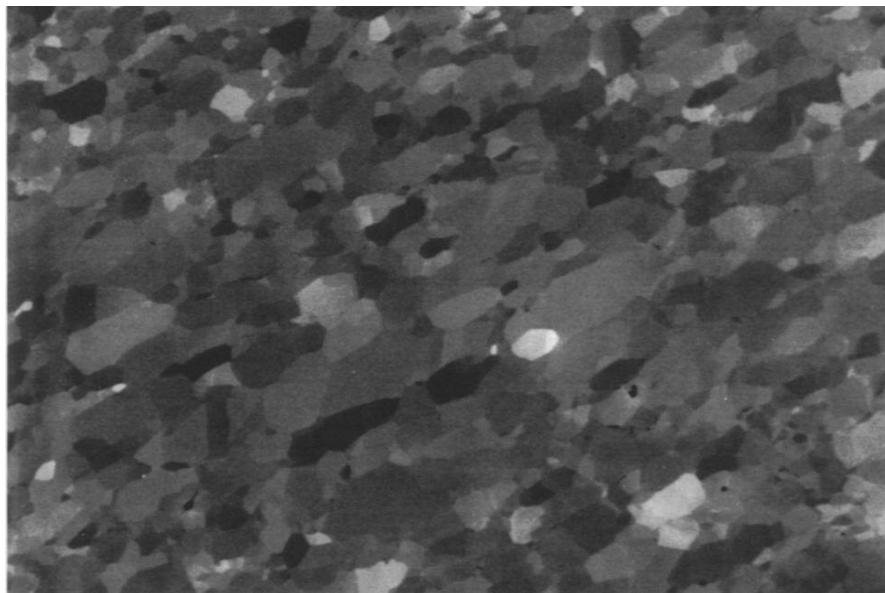


Фото 5.15. Изображение с эффектом канализирования электронов, показывающее зерна и субзерна кристаллов кварца в милоните с разной ориентацией; размер раstra 250x 170 мкм. (С любезного разрешения Дж.Е.Ллойда).

В том типе изображения, которое обсуждается выше, участвует большая площадь образца, а изображение с эффектом канализирования электронов получается на большом монокристалле (размером порядка миллиметра). Использование метода качания пучка около точки его падения на образец позволяет получать такие изображения с гораздо меньшей (несколько микрон) площади [44, 45].

Альтернативный способ получения кристаллографических данных с растра небольшой площади – «дифракция отраженных электронов» (EBSD²), при которой стационарный пучок падает на исследуемую

¹ Electron channeling pattern.

² Electron backscatter diffraction (EBSD¹) – английская аббревиатура.

площадь, а обратно-рассеянные электроны регистрируются ТВ камерой, чувствительной к отраженным электронам. Лучшие результаты получаются при наклоне образца. Изображения совершенно аналогичны картинкам канализования электронов. В процессе обычной пробоподготовки могут быть нарушены приповерхностные слои, что серьезно препятствует получению изображений канализования электронов, однако более мягкие способы пробоподготовки (секция 10.4) позволяют избавится от механических нарушений приповерхностных слоев образца. Толщина токопроводящего углеродного слоя должна быть минимальной при достаточной электропроводности.

5.9.4. Катодолюминесцентные изображения

Большинство геологических исследований с использованием катодолюминесценции (КЛ¹) проводятся на простых приборах, в которых электронный пучок от холодного катода бомбардирует образец и КЛ наблюдается с помощью оптического микроскопа [15]. Однако, использование микроанализатора или растрового электронного микроскопа (секция 3.12.2) позволяет получить КЛ информацию скоррелированную с информацией, полученной другими средствами (например, распределением рентгеновского излучения и отраженных электронов).

Цифровая запись сканирующих изображений КЛ позволяет обрабатывать такие изображения для получения более детальных данных [46]. Более того, в некоторых случаях необходимо выбрать длину волны КЛ с помощью фильтра или монохроматора или зарегистрировать длину волны за пределами видимого диапазона оптического спектра. В сканирующих КЛ изображениях, время затухания люминесценции имеет важное значение; если скорость сканирования слишком велика, изображение будет размытым из-за того, что время жизни на пиксель короче времени затухания.

Причины возникновения катодолюминесценции обсуждаются в секции 2.9. Многие минералы испускают КЛ излучение, например, кальцит, сфалерит, апатит, циркон, полевой шпат, пироксены и оливины с низким содержанием железа. КЛ изображения часто отражают зоны роста, невидимые в оптическом микроскопе. На фото 5.16 показан пример такого сканирующего КЛ изображения. Достаточно полная библиография применения КЛ в геологических исследованиях представлена Баркером [47] и Ремондом и др. [48].

¹ Catodoluminescence (CL) – английская аббревиатура

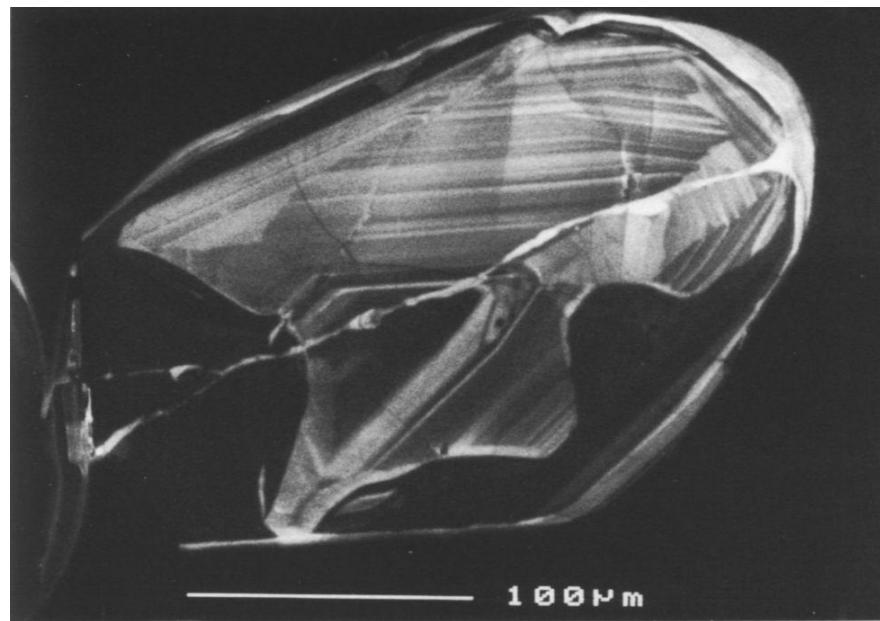


Фото 5.16. Растворное катодолюминесцентное изображение циркона из гнейса амфиболитовой фации, показывающее зональное изменение и краевые прорастания с изменением содержания U: низкие содержания U - светлые зоны, высокие содержания U – темные. (С разрешения А.Керси и С. Френда).

5.9.5. Растворная Оже-микроскопия

Оже-электронный спектрометр в комбинации с растворным электронным микроскопом представляет собой Оже-электронный микроскоп (ОЭМ¹), описанный в секции 3.12.1. Элементное изображение на нем (так называемая «карта» распределения химических элементов) формируется с помощью сигнала, полученного от электронного спектрометра, настроенного на характеристическую Оже-линию того или иного интересующего элемента. Этот метод очень чувствителен к состоянию поверхности образца и напыление ее токопроводящим слоем недопустимо, что, естественно, затрудняет применение его к исследованию геологических объектов. Чтобы обойти эту проблему используют низкие ускоряющие напряжения, низкие токи первичного пучка электронов (например, напряжение 3 кВ и ток в несколько наноампер) и наклонное положение образца, при котором увеличивается число отраженных и вторичных электронов [49]. Благодаря малой глубине выхода Оже-электронов поперечное разрешение (локальность) изображения очень высокое. Поперечная локальность на изображениях ОЭМ ограничивается вкладом Оже-электронов, производимых обратно-рассеянными электронами, выходящими из образца, но обычно не хуже 1 мкм, что

¹ “Scanning Auger microscope” (SAM) – английская аббревиатура.

значительно лучше, чем у рентгеновской карты распределения элементов [50, 51]. Эта методика представляет собой метод элементного анализа поверхности с лучшим поперечным разрешением. Достаточно детально применение метода представлено в [51- 53].

6. КАРТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

6.1. Введение

Распределение элементов по площади можно получить записывая интенсивность характеристической рентгеновской линии данного элемента во время сканирования пучка электронов. Если пучок сканирует по растрю в двух направлениях, то можно получить двумерную «карту» распределения элемента. Информация о составе образца также содержится на изображениях в отраженных электронах (секция 5.7), но в этом случае можно получить сведения только о среднем атомном номере, а не о конкретном элементе. Для получения изображения в рентгеновском излучении требуется гораздо больше времени, поскольку рентгеновский сигнал на несколько порядков величины слабее электронного. Изображение в рентгеновском излучении можно получать как с помощью волновой (ВД), так и с помощью энергетической (ЭД) дисперсии, однако, как показано ниже, при этом есть и существенные различия.

6.2. Точечные карты в рентгеновских лучах

Простейшей формой рентгеновского изображения является «точечная карта», на которой каждому излученному фотону соответствует яркая точка на экране монитора. Поскольку сфокусированный пучок электронов сканирует по образцу синхронно с разверткой катодно-лучевой трубы (КЛТ), плотность точек на экране показывает изменение концентрации выбранного элемента по площади сканирования (фото 6.1). В «живом» изображении время жизни на пиксель составляет несколько микросекунд и решающим может оказаться наличие значительных статистических флуктуаций; изображение может оказаться шумовым и только в случае большой разницы в интенсивности аналитического и шумового сигнала можно получить хорошее изображение. Значительное улучшение можно получить с помощью интеграции изображений за счет увеличения времени регистрации (с нескольких секунд до нескольких минут) при фотографировании с экрана. Такие изображения могут все еще содержать большое количество шумов; дальнейшее улучшение качества такого изображения требует большего времени регистрации, возможно часов, для которого предпочтительнее цифровая запись (см. следующую секцию).

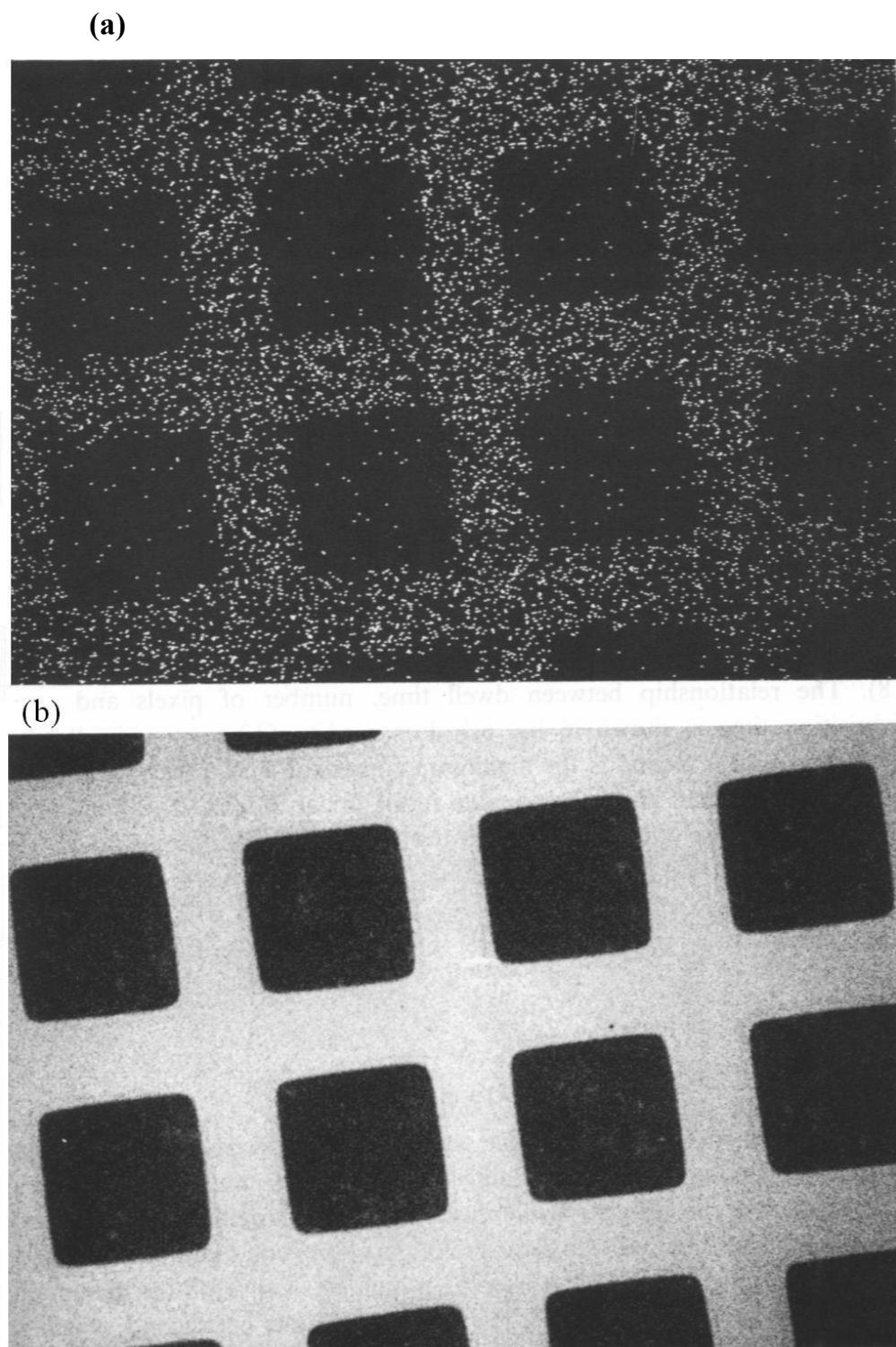


Фото. 6.1. Рентгеновская «точечная карта» медной сеточки 160 ячеек/см или (400 меш/дюйм): (а) низкая интенсивность рентгеновского излучения (б) изображение с относительно низкими шумами при высокой интенсивности и большом времени экспозиции.

6.3. Цифровое картирование

Значительное преимущество перед аналоговыми имеют цифровые системы хранения данных (секция 5.5), в которых количество накопленных рентгеновских фотонов хранится в памяти компьютера. Яркость точки на изображении (или карте) для хранения преобразуется в число, а число преобразуется в яркость точки на экране КЛТ (фото 6.2).

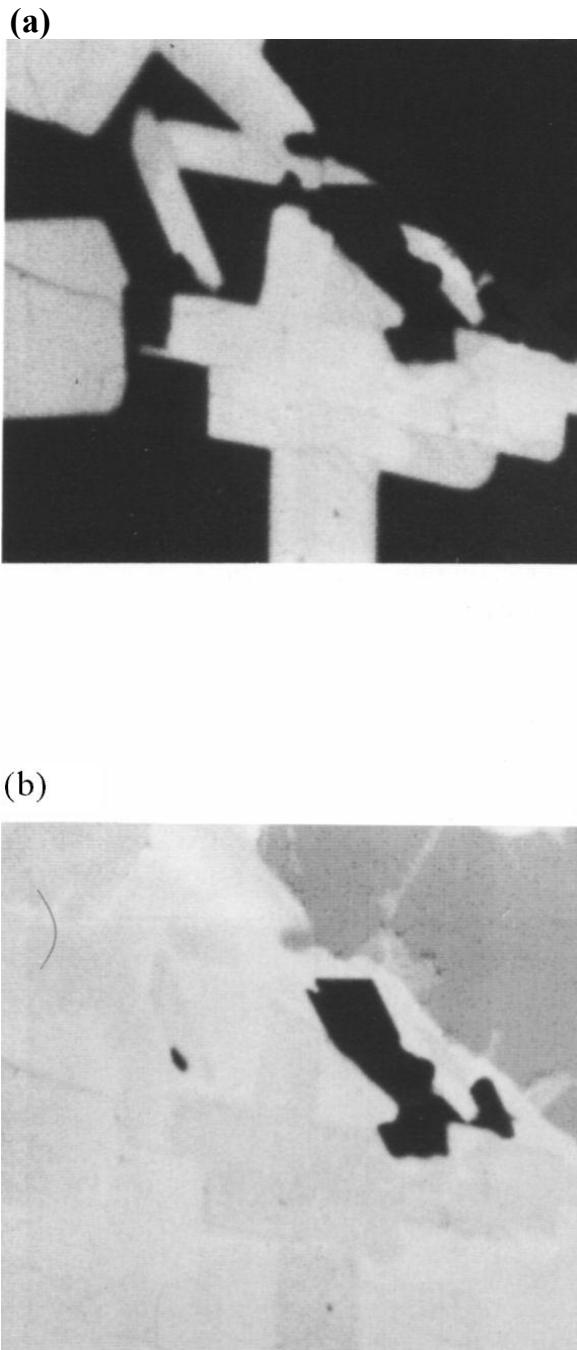


Фото 6.2.

Изображение можно выводить непрерывно по мере постоянного повторного сканирования пучка до получения изображения необходимой плотности и прерывания развертки. Если изображение по какой-то причине оказывается неудовлетворительного качества, его можно немедленно удалить. Главным преимуществом цифровой записи изображения является возможность его дальнейшей компьютерной обработки.

Числовое изображение состоит из единичных элементов картинки (пикселей) равномерно распределенных по осям x и y . Пучок локализуется в каждой точке (пикселе) и задерживается в ней конечное «живое время», пока происходит набор интенсивности рентгеновского излучения. Для качественного изображения требуется набрать достаточно большое количество пикселей (плотность точек), однако время набора в каждой точке должно быть достаточно коротким, чтобы обеспечить реальное общее время набора всей картинки. При этом статистические флуктуации интенсивности рентгеновских импульсов от точки к точке должны быть довольно большими в соответствии с реальным шумом (секция 6.8). Соотношение между реальным временем, числом пикселей и суммарным временем набора картинки представлены на рис. 6.1.

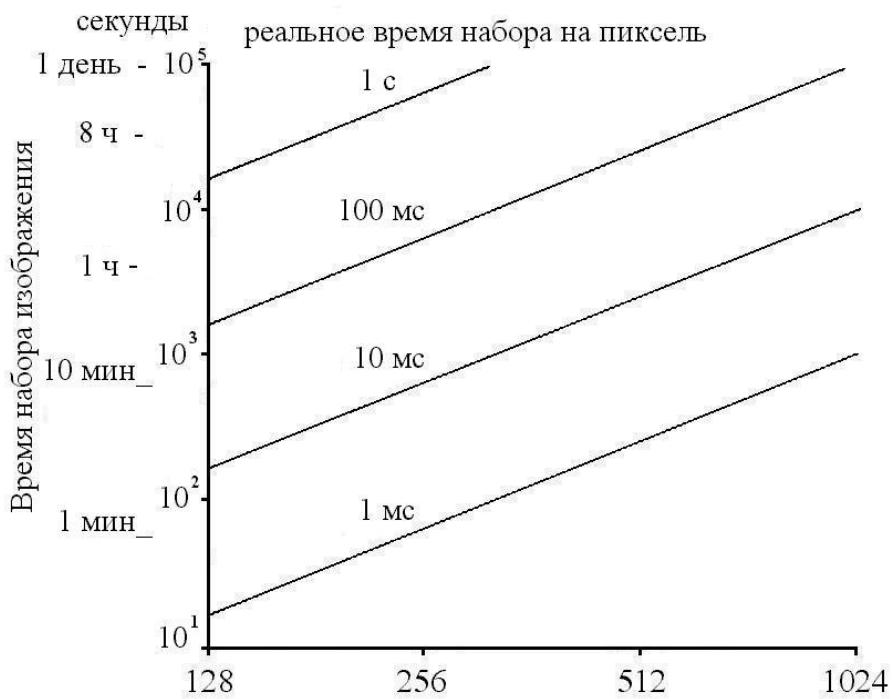


Рис. 6.1. Требуемое время набора импульсов для цифрового изображения в зависимости от числа пикселей и реального времени на пиксель.

Для набора карты размером 512×512 точек реальное время составляет доли секунды на точку и можно оценить общее время набора. Такой выбор можно использовать для интенсивной рентгеновской линии, но для

элементов с низким содержанием предпочтительнее использовать несколько пикселей с большим реальным временем. Для рентгеновской карты обычно используется 128×128 или 256×256 пикселей; для картинки в отраженных электронах можно использовать 512×512 пикселей с реальным временем порядка 1 мкс, при гораздо меньшем уровне шумового сигнала.

6.4. Картирование с помощью ЭДС

В ЭДС рентгеновский спектр набирается одновременно во всем энергетическом диапазоне, а "окна" или энергетические полосы, содержащие линии интересующих элементов, могут быть выделены для картирования. Благодаря эффекту мертвого времени, ЭД система ограничена в скорости счета (секция 4.2.4) и для одного элемента с высокой концентрацией максимальная скорость счета может быть около нескольких тысяч импульсов в секунду, которая достаточно низка по сравнению волновым (ВД) спектрометром. Разница во времени набора может быть уменьшена благодаря использованию импульсного процессора с более коротким временем, чем обычно или минимизации мертвого времени (ухудшение разрешающей способности спектрометра по энергиям в такой ситуации не очень важно). Если имеет место перекрывание аналитической линии мешающими линиями, нужно использовать соответствующую процедуру обработки спектра (секция 8.3). Следует исключить большое мертвое время (выше 50 %), поскольку в этом случае можно получить неверные результаты из-за того, что выходная интенсивность анализатора будет ниже интенсивности импульсов на входе (см. рис. 4.5).

За счет уширения пика в энергетическом спектре (ЭД), интенсивность фона становится более важной характеристикой, чем у волнового спектрометра (ВД). Из-за этого может быть ошибочно зарегистрирована значимая интенсивность рентгеновского излучения в той зоне поверхности, где данный элемент отсутствует. Более того, интенсивность фона (непрерывного излучения) зависит от атомного номера, за счет этого фаза с высоким эффективным атомным номером может проявиться, как зона, содержащая данный элемент, хотя там его может и не быть. Методы коррекции подобного эффекта обсуждаются в секции 6.6.

6.5. Картирование с помощью ВДС

Преимущества, связанные с использованием спектрометров с волновой дисперсией (ВДС) для получения карт распределения элементов, связаны с их более высокой разрешающей способностью и более высоким отношением пик/фон. Кроме того, их более высокая скорость счета

(интенсивность) снижает шумы на изображении полученном за установленное время (допуская, что можно использовать более высокий ток пучка без риска разрушения образца).

Недостатком элементного картирования с помощью ВДС по сравнению с ЭДС является эффект «расфокусировки» при небольших увеличениях, когда пучок электронов выходит за геометрические пределы, обеспечивающие сохранение условий Брэггов-Вульфа (секция 4.3.2.1). В результате падает интенсивность рентгеновского излучения на краях изображения (фото 6.3). Для преодоления этого недостатка необходимо менять угол настройки спектрометра на величину, являющуюся функцией

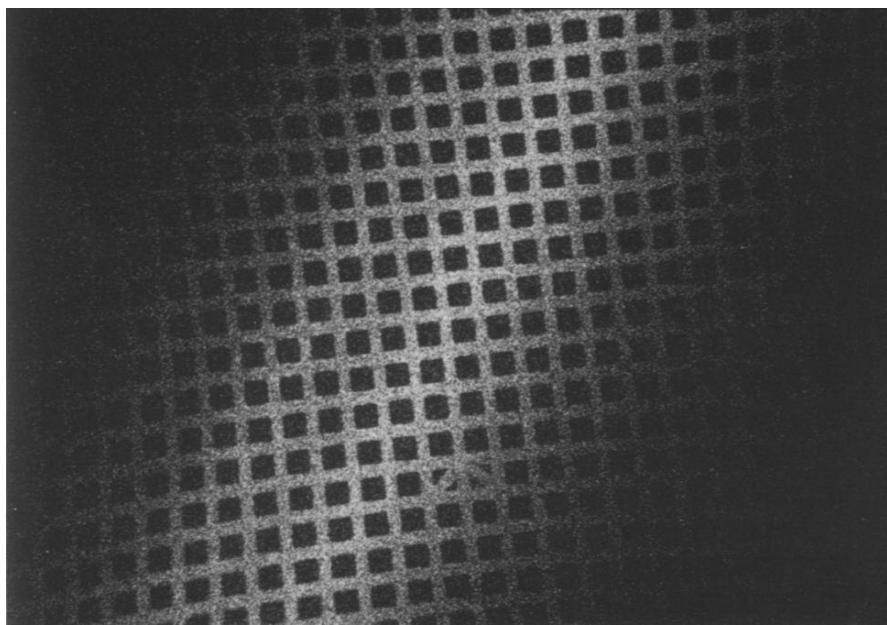


Фото 6.3. Изображение медной сеточки 160 ячеек/см (400 меш/дюйм) для просвечивающего электронного микроскопа (1 шаг = 60 мкм) в рентгеновском излучении (ВДС, CuК α -линия, кристалл-анализатор LiF), на котором показано падение интенсивности на краях в результате расфокусировки (см. секцию 4.3.2.1.).

отклонения пучка от нормали. Если линия сканирования перпендикулярна кругу Роуланда (боковое расположение ВД спектрометров), кристалл может перемещаться в фазе ($\pm\Delta\theta$) со сканированием пучка, причем при достаточно медленной скоростью развертки. Если спектрометр расположен под углом к кругу Роуланда, одновременное угловое смещение ($\pm\Delta\theta$) кристалла нужно рассчитывать отдельно для каждого спектрометра относительно осей x и y [54].

Альтернативным способом устранения этого эффекта является развертка раstra с механическим перемещением образца (например, по координате x) при фиксированном положении зонда по оси x и синхронном его сканировании по оси y . Однако такие способы устранения этого

недостатка имеют не все автоматизированные (и неавтоматизированные) приборы. Более того, если минимальный механический шаг шагового двигателя составляет 1 мкм, корректировка изображения при увеличениях более $200\times$ не получится¹, шаг должен быть меньше.

Проблема может быть решена при записи рентгеновской карты для каждого элемента с использованием гомогенных стандартов. Искажения интенсивностей после их записи исправляются с учетом расфокусировки. Затем интенсивности, записанные на образце корректируются с помощью стандартных карт для каждого пикселя, которые хранятся в памяти компьютера [55]. Недостатком этой процедуры является необходимость записи бездефектных на достаточно большой площади стандартов (без царапин, раковин и т.п.). Кроме того, запись таких стандартных изображений требует довольно значительных временных затрат, причем для каждого увеличения должна быть своя запись.

Эти недостатки можно устранить используя способ «моделирования расфокусировки» [56]. Сущность способа заключается в записи профилей интересующих рентгеновских линий на ВД спектрометре и оценке изменения Брэгговского угла при смещении пучка электронов. Профили могут быть записаны сравнительно быстро и храниться в памяти компьютера для дальнейшего использования; один раз записанные профили можно использовать в дальнейшем при любых увеличениях. Все эти процедуры коррекции рентгеновских изображений требуются только при низких увеличениях (менее $400\times$).

6.6. Вычитание фона

На элементных картах, полученных при регистрации исходного "необработанного" рентгеновского излучения, фон может быть исключен просто с помощью нулевой настройки нижнего порога шкалы интенсиметра, но этот прием не учитывает того факта, что интенсивность непрерывного спектра зависит от эффективного атомного номера образца, что может привести к искажению изображения. Поэтому требуется более тщательный подход.

При использовании ЭД спектрометра "карта фона" записывается с помощью окна, расположенного в зоне спектра свободной от характеристических линий. При формировании изображения в рентгеновском излучении фон можно последовательно вычесть от пикселя к пикслю. Возможно, иногда необходимо использовать калибровочный фактор, учитывающий более точное значение непрерывного излучения и характеристическихиков пиков.

¹ При увеличениях выше $400\times$ корректировка ВД спектрометра обычно не требуется. (Прим. переводчика).

Когда используется спектрометр с волновой дисперсией, фон значительно ниже благодаря гораздо более высокому отношению пик/фон. При необходимости может быть записана «карта распределения фона» для вычитания ее из распределения интенсивности характеристической линии, но это требует дополнительного времени, поскольку фоновое изображение должно быть записано отдельно от записи изображения на характеристической линии (в отличие от ЭДС). Альтернативный подход, экономящий приборное время предлагается в следующей секции.

6.7. Картирование по данным количественного ЭЗМА

Во многих случаях для элементного картирования вполне достаточно использования характеристического излучения, однако дальнейшим шагом в этом направлении стало картирование по составу образца в каждой точке (в каждом пикселе) изображения. Процедура вычитания фонового сигнала для последующего количественного картирования с помощью ВДС описана в [57]. Фон на каждом спектрометре, настроенном на свой элемент, измеряется без ухода с линии на стандарте не содержащем определяемого элемента. После получения карты в характеристическом излучении, в каждом пикселе вычитается фон измеренный ранее на стандартах с учетом среднего атомного номера и рассчитывается состав в каждой точке. Расфокусировкой спектрометра, обсуждавшейся в секции 6.5 можно пренебречь, поскольку изменение интенсивности при небольшом изменении брэгговского угла пренебрежимо мало.

В картировании с использованием энергодисперсионного детектора очень часто не разделяются соседние рентгеновские линии (например, К β и К α линии таких элементов, как Mn и Fe и L линии более тяжелых элементов). В случае перекрывания аналитического сигнала мешающими линиями в каждом пикселе можно применить методы обработки спектров, предлагаемые в секции 8.3. Благодаря большому количеству пикселей (точек) на обычной элементной карте, скорость обработки данных в каждом пикселе должна быть очень высокой, что требует от компьютера высокой производительности.

Нестабильность тока пучка во время набора элементной карты будет влиять на интенсивность рентгеновского излучения. Стабилизация тока пучка на микрозондовых приборах (в отличие от РЭМ) обеспечивает значительное преимущество первых при построении элементных карт. Как альтернатива, запись тока пучка в каждой точке (пикселе) позволяет нормализовать интенсивность и устраниТЬ влияние нестабильности.

Для полного количественного анализа в каждой точке карты необходимо использование ZAF поправок (секция 8.4). Процедура довольно дорогостоящая, однако здесь можно использовать упрощенные модели, например метод «альфа коэффициентов» (секция 8.4.4). конечным

же результатом при этом является действительно «количественная карта», соответствующая распределению элементов по концентрациям на данной площади.

6.8. Статистика и шумы в картировании

Излучение рентгеновских фотонов носит случайный характер и временной интервал при регистрации их интенсивности обусловлен статистическими флюктуациями, которые позволяют оценить реальный разброс (распределение) интенсивности. Разброс в количестве рентгеновских фотонов (или электронов в электронных изображениях) на какой-то площади с одинаковой яркостью пропорционален $n^{0,5}$, где n - общее число зарегистрированных событий (фотонов или электронов, секция 9.1). Таким образом, величина *относительной* флюктуации $n^{0,5}/n$ или $n^{-0,5}$. Основным вопросом при этом должен быть вопрос, каким должен быть контраст, обеспечивающий визуализацию объекта наблюдения на окружающем его фоне? Контраст (c) определяется как $(n' - n)/n$, где n' является числом рентгеновских фотонов или электронов приходящихся на данный объект. Минимальный контраст (c_{\min}) согласующийся с визуализацией пропорционален размеру статистических флюктуаций и определяется соотношением:

$$c_{\min} = k \cdot n^{-0,5}.$$

Из экспериментальных данных, полученных при компьютерном моделировании изображений [58] установлено, что минимальный контраст визуализации объекта наблюдается с заданной определенностью при $k = 70$. Поскольку n , как показано выше, является отношением к *общему* числу фотонов или электронов внутри границ объекта следовательно, чем больше площадь, тем проще детектируется объект с низким контрастом; таким образом, рост увеличения при наблюдении таких объектов ведет к их лучшей визуализации. Например, пусть на изображении в среднем на один пиксель (точку) находится 100 импульсов, $n = 10^4$ и $c_{\min} = 0,7$ (высокий контраст необходим для визуализации объекта). Тогда, при росте линейного увеличения в 10 раз, число пикселей возрастает до 10^4 , поскольку $n = 10^6$ и $c_{\min} = 0,7$, следовательно контраст, требуемый для визуализации будет в 10 раз меньше. Следует отметить, что обычно скорость счета рентгеновских фотонов составляет примерно 1000 имп/с, тогда для набора 100 импульсов на пиксель необходимо время около 0,1 с. Следовательно общее время записи картинки 256×256 пикселей будет около 2 ч; это подтверждает предположение, что получение рентгеновской карты высокого качества требует достаточно большого времени экспозиции.

6.9. Обработка и анализ изображений

Модификация «живого» растрового изображения уже обсуждалась в секции 5.8. При хранении изображений в цифровом виде существует гораздо больше возможностей для «обработки изображений», которая может проводиться на ранее записанном изображении. Цифровое изображение можно обрабатывать автоматически с помощью компьютера.

У простейшей формы изображения яркость или «уровень серого» прямо пропорциональна интенсивности полученного изображения (т.е. число рентгеновских фотонов отдельного химического элемента), но во многих случаях это дает преимущество при обработке такого изображения. Одним из полезных способов обработки картинки является «гистограмма уровня серого», в котором число пикселей для каждого значения серого уровня выводится на график. Если гистограмма показывает, что полезная информация на изображении равномерно распределена внутри диапазона, значит картинка имеет оптимальные характеристики серого уровня от белого до черного. Это примерно соответствует регулировке контраста при получении аналогового изображения (см. секцию 5.8).

«Скорость трансформации (преобразования)» может использоваться для манипуляций изображением более незаметным образом. Особенность способа заключается в том, что уровень серого представлен нелинейной функцией, которая влияет на расширение диапазона контраста на определенных участках интенсивности шкалы и сжатия его на других (простой случай такого приема – «гамма-функция», описанная в секции 5.8). Иногда полезно использовать «гистограмму нормализации», особенностью которой является высота вертикальных «баров» в гистограмме уровня серого.

Использование «деривативного» сигнала для выделения границ между однородным по яркости фоном описывается в контексте получения растровых аналоговых изображений (секция 5.8), при этом только границы сечений выделяются горизонтальными линиями. В цифровых изображениях можно выделять границу, ориентированную в любом направлении. Этот и другие эффекты можно получить с помощью цифрового оператора, известного, как «ядро». Эффект выделения проявляется ядром, представленным в виде матрицы:

$$\begin{matrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 4 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{matrix}$$

Такое изображение в свою очередь преобразуется локализацией ядра в каждом пикселе (точке) при расчете суммы составляющих в каждом пикселе и чисел в матрице ядра. В области равномерной яркости результирующая равна нулю, но при движении через границу получается

плюс. Обычно максимально качественная картинка получается при комбинации (суммировании) нормального и деривативного изображений. Дифференциация имеет тенденцию преувеличивать влияние шумов и более применима в электронных изображениях, нежели в рентгеновских.

Рентгеновские изображения, очищенные от шумов могут получаться в процессе сглаживания ядра, простым примером которого является:

$$\begin{matrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 4 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{matrix}$$

Это ведет к усреднению интенсивности в соседних пикселях посредством снижения статистических вариаций (но также ведет и к искажению изображения). Кроме того, сильное сглаживание ведет к возникновению ненужных артефактов и в любом случае желательно по возможности получать изображение с наибольшим числом импульсов (аналитического сигнала). Для более полной информации по анализу изображений можно обратиться к работам Петрука [59, 60].

6.10. Модальный анализ

Модальный анализ включает определение объемной фракции данной минеральной фазы в породе относительно площади измеренной плоской поверхности. В петрологии такой анализ традиционно делается с помощью просвечивающего оптического микроскопа при регистрации точек, принадлежащих визуально идентифицируемому минералу. Такой подход не только трудоемок, но и не всегда позволяет быстро идентифицировать минеральную фазу по оптическим критериям, кроме того могут представлять проблемы тонкие текстуры и присутствовать непрозрачные включения, которые также обычно не идентифицируются. Автоматизированный электронно-зондовый модальный анализ позволяет избежать большинства этих ограничений, хотя в некоторых случаях разделение фаз по атомным номерам осложняется их очень близкими средними атомными номерами или одинаковым составом при разной кристаллической структуре (например, кальцит и арагонит, CaCO_3).

Стандартное математическое обеспечение позволяет выделять информацию по относительным площадям при разделении фаз с помощью обратно-рассеянных электронов или рентгеновского картирования, но при этом с относительно небольших площадей (примерно 1 mm^2), достигаемых даже при очень небольших увеличениях. Во многих случаях применяется более приемлемые способы, позволяющие получать информацию за приемлемое время. Одна из таких процедур с использованием элементных рентгеновских интенсивностей для идентификации минеральных фаз

(секция 7.5), записанных с помощью ЭДС, предложена в [61]. Способ соотношений для фазового анализа руд, продуктов обогащения минералов и шлаков предлагается Джонсом [62]. В этом способе первичный пучок электронов, развернутый в линию перпендикулярно направлению сканирования, непрерывно перемещается по образцу таким образом, чтобы каждая фаза была зарегистрирована не менее одного раза. Интенсивности аналитических линий четырех элементов одновременно регистрируются четырьмя ВД спектрометрами, а минеральный состав оценивается на выходе спектрометра при определенной установке порога анализатора каждого спектрометра. Таким образом кроме объемного фазового анализа можно получить дополнительную информацию о размере зерна и минеральных ассоциациях. При анализе смонтированных шашек с зернами сигнал обратно рассеянных электронов используется для определения положения зерен определенных минералов и разделения их от вмещающей среды перед проведением рентгеноспектрального микроанализа. Подобный подход, но с применением на цифровом РЭМ с компьютерным управлением и ЭД спектрометром использован Рейдом и др. [63]. В способе, разработанном Вильямсом, Феррелом и Карпентером [64] для локализации фаз в эпоксидных шашках минеральных зерен песчинок и частичек или используется изображение в обратно рассеянных электронах. Анализ по точкам выполняется затем с помощью ЭД спектрометра по площади каждого зерна, так что проводится не только объемный фазовый анализ, но и определяется состав и его изменения в каждом зерне.

Особая форма модального анализа используется при определении объемной доли редких фаз. В этом способе быстро исследуются большие площади поверхности образца, сигнал в обратно рассеянных электронах указывает на возможное появление интересующей минеральной фазы, состав которой определяется затем методом рентгеноспектрального микроанализа. Такая методика может использоваться для «микрогеологоразведки» золота [65] и определения содержания рудных компонентов в кернах и отвалах для оценки перспектив их последующего извлечения [63].

6.11. Цветные карты

Человеческий глаз может разделять только 16 уровней серой шкалы при монохромном изображении. Гораздо больше деталей можно различить, если уровни серого представить произвольными или "искусственными" цветами, поскольку глаз может различить гораздо больше в цветовой гамме. Однако, если использовать слишком много цветов, то это может привести к бесполковой путанице, поэтому нужно использовать достаточно простую цветовую шкалу. Одной из таких шкал является "тепловая" шкала, цветовая гамма которой примерно соответствует излучению "черного тела" и в зависимости от температуры

эквивалентна ряду черный-пурпурный-красный-оранжевый-желтый-белый. Альтернативна ей "радужная" шкала (фиолетовый-голубой-зеленый-желтый-красный). Пример изображения с искусственным цветом представлен на фото 6.4.

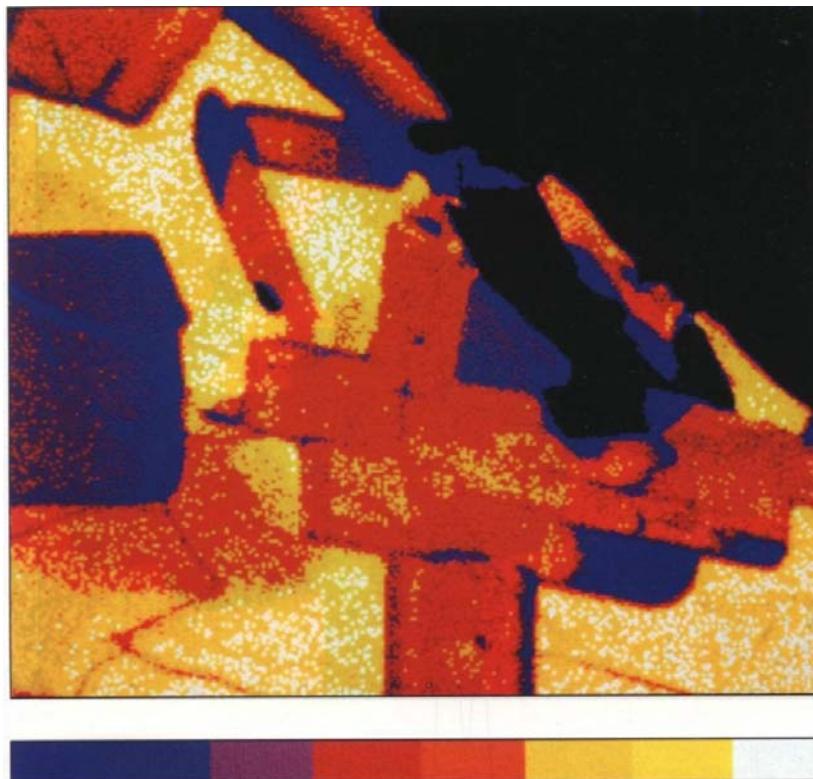


Фото 6.4.

Цвета могут также использоваться для передачи информации по элементному распределению, если каждый из них связать с определенным цветом. Разноцветные изображения можно использовать для представления фаз разного состава с учетом интенсивностей рентгеновских линий выше или ниже определенного порога (фото 6.5).

6.12.Линейное сканирование

Как показано в секции 6.8, рентгеновские карты подвержены влиянию статистических "шумов" из-за ограниченной интенсивности и



Фото 6.5.

короткого времени жизни на пиксель, которое получается, если учитывать общее время набора при соответствующих пределах. Однако, если интенсивность рентгеновской линии изобразить графически при сканировании пучка вдоль определенной линии, результат можно получить за относительно небольшое время. Например, линию сканирования с 256 точками с задержкой 1 с на точку получается за 4 мин, тогда как карта 256×256 точек потребует 17 ч. Такие линии сканирования иногда предпочтительнее при выводе информации об изменении состава на дисплей (рис. 6.2) и выводе линии сканирования с двумерной карты распределения элемента. Однако статистические шумы могут быть выше, если запись линии сканирования вести отдельно с большим временем на каждый пиксель.

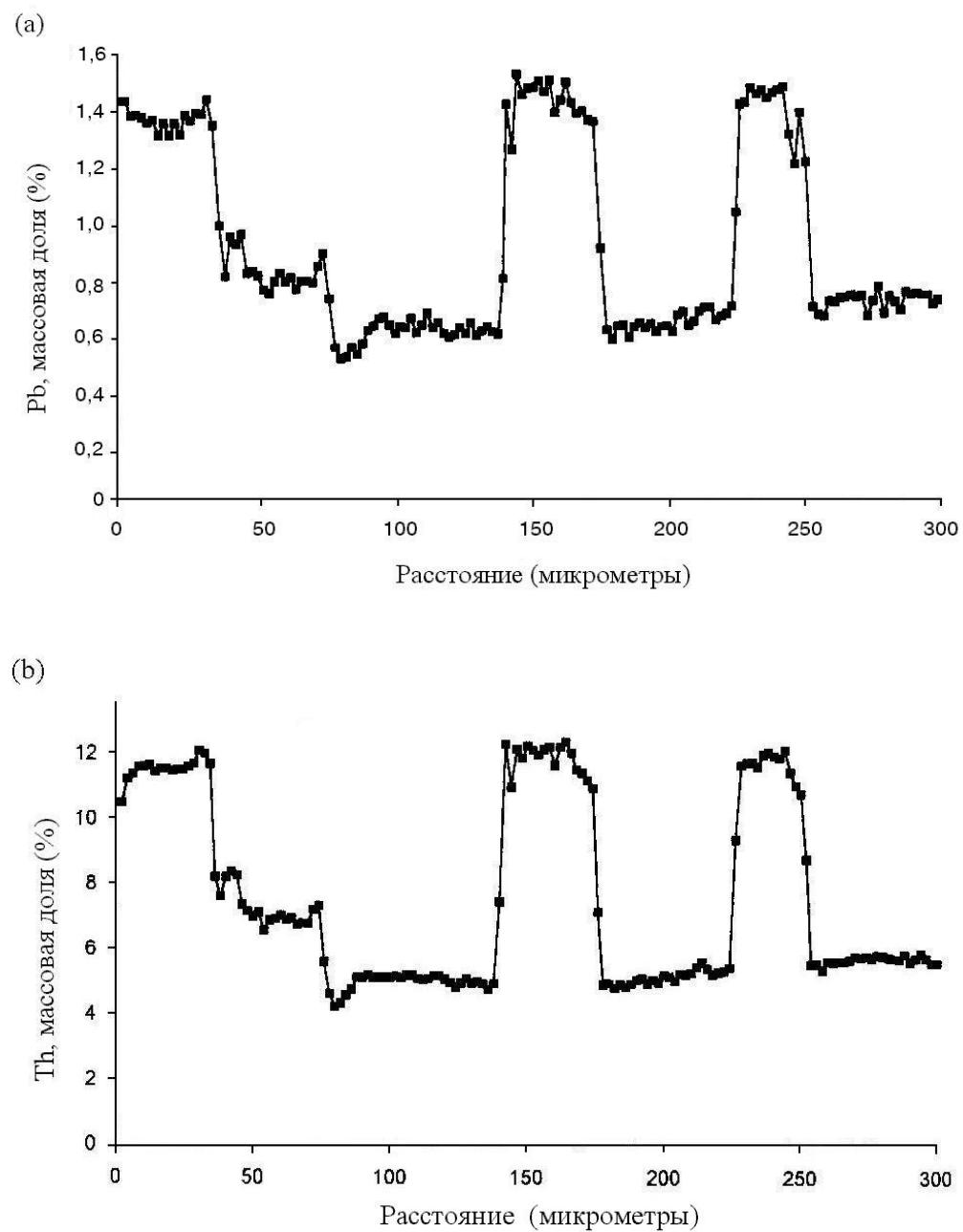


Рис. 6.2. График распределения (а) Pb и (б) Th вдоль линии сканирования по зерну монацита иллюстрирующие фото 5.10, полученные при перемещении образца с шагом 2 мкм; Pb образуется при радиоактивном распаде Th и на линии сканирования его распределение хорошо коррелирует с распределением Th.

7. КАЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

7.1. Введение

Понятие "качественный анализ" означает идентификацию присутствия элемента в данном образце или идентификацию минералов из определенных элементов, которые они содержат. Из двух имеющихся типов рентгеновских спектрометров, более подходящим для этих целей является ЭДС, благодаря своей возможности быстро регистрировать весь спектр. Буквально в течение нескольких секунд он позволяет установить основные элементы и даже оценить их примерное соотношение. Дальнейшее обсуждение в основном связано с качественным анализом с помощью ЭДС. Однако, в ряде случаев возникают трудности с идентификацией, в которых требуется использовать ВДС. Особенно это связано с определением элементов-примесей и следов элементов, пики которых слишком малы и не наблюдаются на уровне фонового сигнала ЭДС.

7.2. Рентгеновские спектры чистых элементов

Природа характеристического излучения и его особенности обсуждались в секции 2.2. К-спектры элементов с атомными номерами от 11 до 30 (Na - Zn) лежат в энергетическом диапазоне от 1 до 10 кэВ и перекрываются рабочим диапазоном ЭДС. При использовании ЭДС с тонким окном или безоконного спектрометра нижняя граница снижается до 3 атомного номера (Be). При этом верхняя граница может быть установлена на 20 кэВ и, таким образом, могут регистрироваться элементы с атомными номерами $Z = 31 - 44$ и L-линиями в диапазоне 1- 2,5 кэВ, которые также можно использовать при идентификации. Диапазон элементов с L-линиями ниже 10 кэВ расширяется до $Z = 80$ и только более тяжелыми элементами являются Pb, Bi, Th и U. M-линии элементов с атомными номерами $Z > 60$ детектируются с обычным Be окном. Одновременная регистрация в обычном рабочем диапазоне ЭДС K- и L-линий элементов со средними атомными номерами и L- и M-линий тяжелых элементов бывает полезна для подтверждения правильной идентификации. К-спектры зарегистрированные ЭДС содержат только две линии элемента K α и K β и для элементов с низкими атомными номерами они не разрешаются, а выглядят как "плечо" с высокоэнергетической стороны K α пика. Подобные случаи иллюстрируются на рис. 7.1.

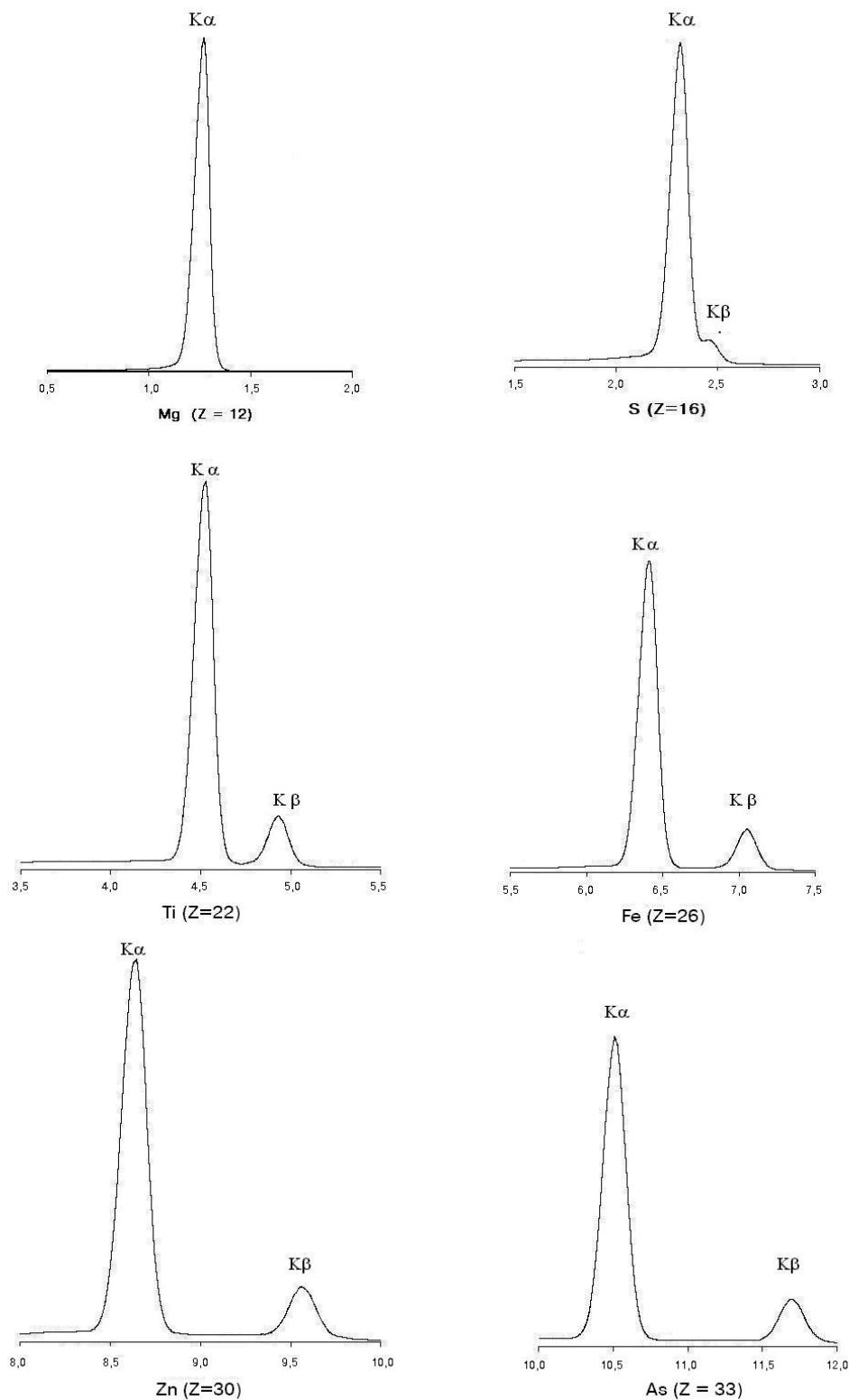


Рис.7.1. К спектры различных элементов, зарегистрированные с помощью ЭДС (по оси абсцисс - энергия в килоэлектронвольтах), показывающие зависимость от атомного номера (Z) энергии и положения $K\alpha$ пика и относительную интенсивность и положение $K\beta$ пика.

Похожее поведение демонстрируют L-спектры, за исключением того, что в спектре элементов с высокими атомными номерами могут наблюдаться шесть или более линий (рис. 7.2). M-спектры тяжелых элементов дополняются и подтверждаются дискретными линиями в области низких энергий (рис. 7.3).

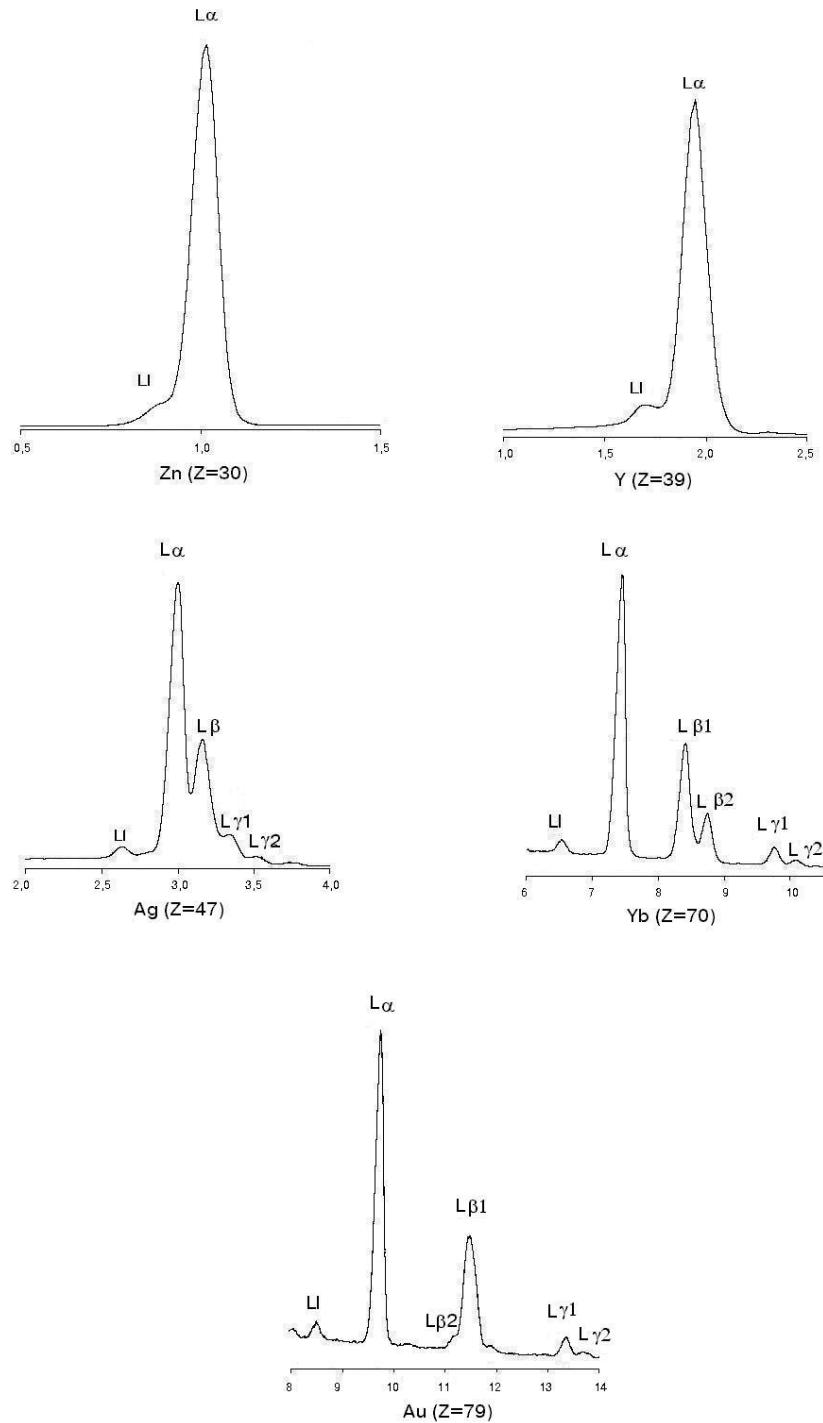


Рис. 7.2. L-спектры различных элементов, зарегистрированных с помощью ЭДС (по оси абсцисс энергия в килоэлектронвольтах), показывающие зависимость энергетической позиции α -линии и сложности формы L-спектра от атомного номера элемента.

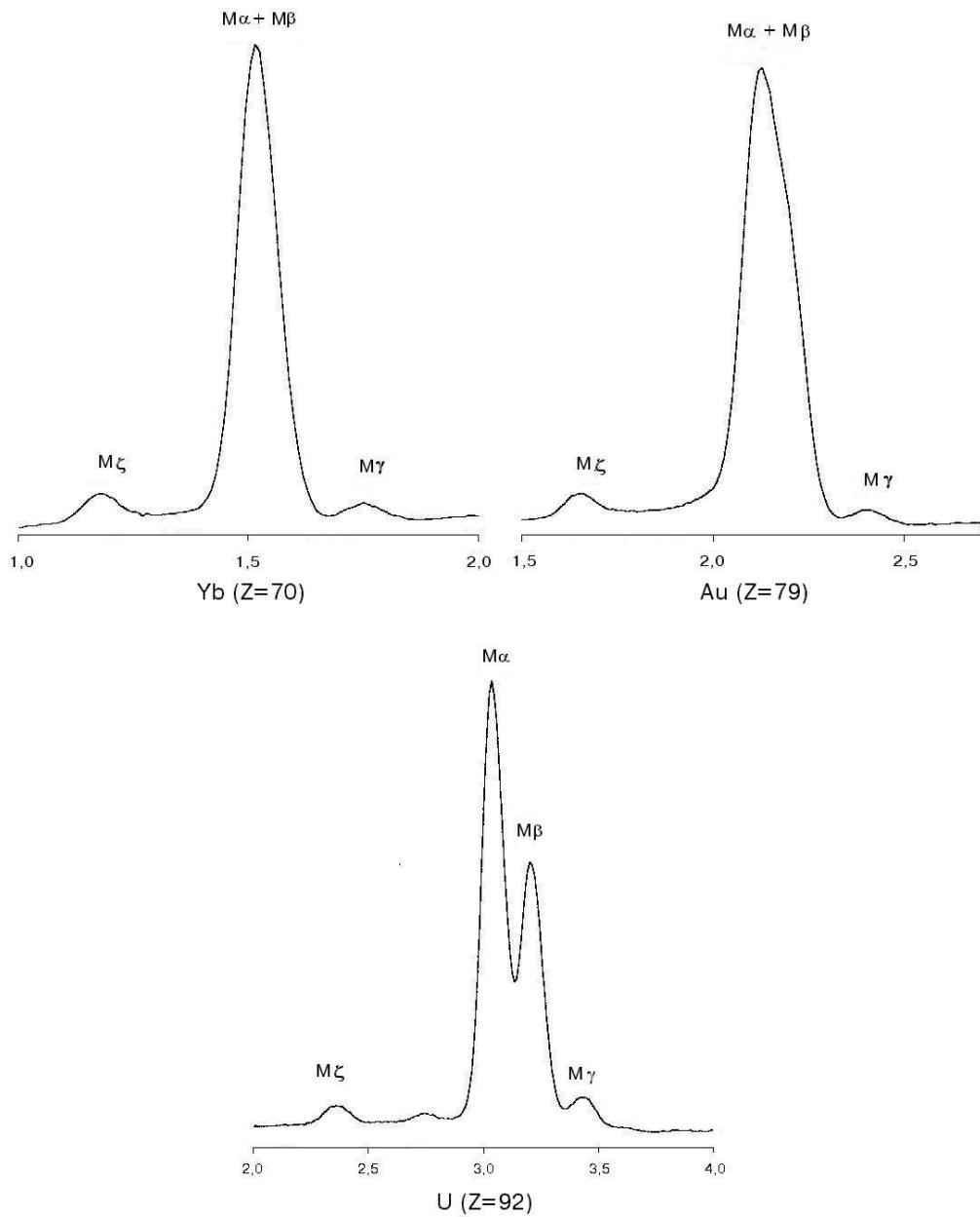


Рис. 7.3. М-спектры различных элементов, зарегистрированных ЭДС (ось абсцисс - энергия, кэВ), показывающие зависимость энергетического положения и разделения M α и M β пиков от атомного номера.

7.3. Идентификация пиков в спектрах с ЭД

Энергия "неизвестного пика" может легко определяться на дисплее ЭДС поскольку ширина одного канала обычно 10 или 20 эВ. Очевидно, что энергетическая шкала должна быть прокалибрована (ее можно проверить сравнивая с положением известного пика). Обычно компьютер связанный с ЭДС содержит базу данных обеспечивающих идентификацию рентгеновских линий. Таким образом можно получить перечень линий,

соответствующих данной энергии. Однако при этом существует возможность ошибки, поскольку К-, L- и М-линии (особенно при небольших интенсивностях) могут совпадать и создавать некоторую энергетическую неопределенность. Если пользователь (оператор) уже знает, линии каких элементов должны присутствовать в спектре он может проверить эти элементы. Кроме того компьютер может смоделировать маркеры линий и их положение в спектре; высоты маркеров пропорциональны относительным соотношениям линий.

В сложном спектре правильная идентификация может быть проведена с помощью следующей процедуры. С максимальной вероятностью можно предположить, что наиболее интенсивная линия должна быть α -линией. После идентификации элемента соответствующего этой линии можно установить, какие другие линии этого элемента могут быть в спектре кроме α -линии. Случай некоторой неопределенности между α -линиями могут быть представлены наложениями линий других уровней (оболочек), например, MgKa - TbMa, AlKa - BrLa, SKa - MoLa, AsKa - PbLa. Иногда в таких случаях могут помочь относительные интенсивности различных линий данного элемента (при этом следует отметить, что справочные данные по относительным интенсивностям линий носят приблизительный характер). Применение вышеуказанных приемов ко всем линиям спектра позволяет правильно установить элементный состав образца. Если все проблемы при этом не удалось преодолеть, следует снять спектр с помощью ВДС, который обычно позволяет решить все сложности, связанные с разрешающей способностью спектрометра (см. следующую секцию).

Бывают случаи, когда образец содержит два элемента, рентгеновские линии которых перекрываются и каждая из них сливаются в один пик (суммарный пик с максимальной интенсивностью и суммарный пик средней интенсивности, лежащий между интенсивной линией и более слабой линией). Такие случаи, встречающиеся в геологических объектах, это SKa - PbMa и TiKa - BaLa. Другие подобные, но менее известные случаи - это, например, SiKa - SrLa и PKa - ZrLa. В таких случаях надо обратить внимание на отклонение формы пика от Гауссиана (рис. 7.4 и 7.5). Элементы Pb и S могут быть разделены при наличии пиков PbL-серии между 10 и 15 кэВ. В случае Ba и Ti, положения β и др. пиков являются диагностическими.

Названия линий на экране монитора могут оказать помощь при качественном анализе и распечатке спектра для представления в отчете, etc. Однако, в любом случае пользователь должен убедиться, что маркеры линий точно соответствуют положениям линий и их относительным интенсивностям, иначе он может прийти к совершенно ошибочным результатам. Следует отметить, что спектры ЭДС содержат артефактные пики, имеющие разное происхождение (секция 4.2.6). Иногда их

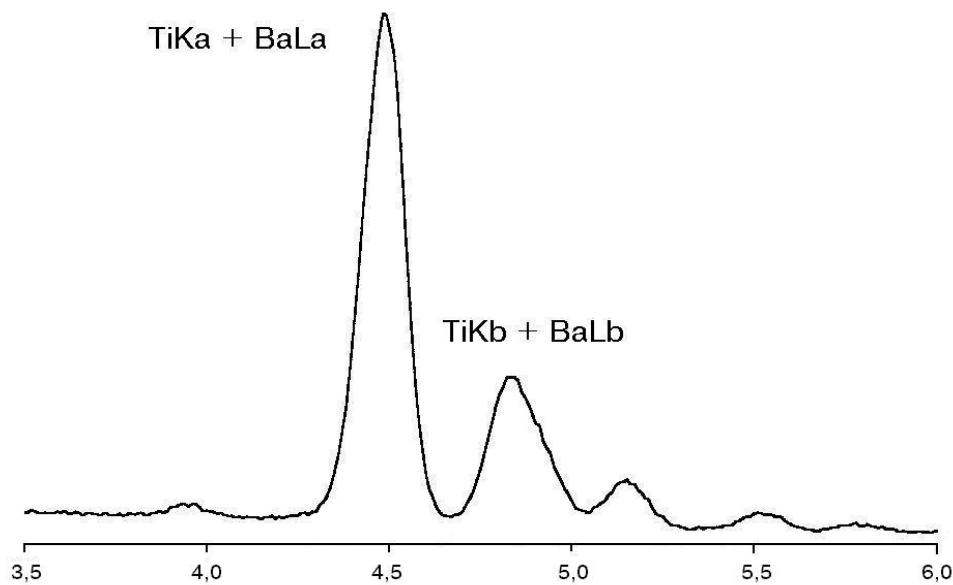


Рис. 7.4. Отклонение формы пика от Гауссиана, при перекрывании $\text{TiK}\alpha$ и $\text{BaL}\alpha$ -линий и $\text{TiK}\beta$ и $\text{BaL}\beta$ -линий.

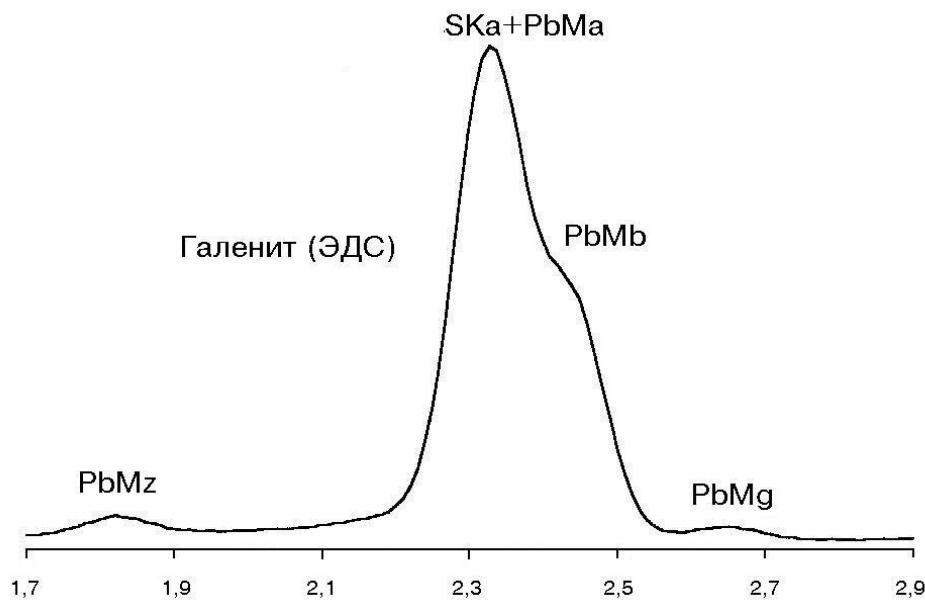


Рис. 7.5. Отклонение формы пика от Гауссиана, при перекрывании $\text{SK}\alpha$, $\text{PbM}\alpha$ и $\text{PbM}\beta$ -линий.

положение может не совпадать с большинством элементных пиков и их можно игнорировать сразу. Иногда они могут совпадать с реальными пиками. Однако эти пики, как правило, пренебрежимо малы.

7.4. Идентификация пиков в спектрах с ВД

В спектрах с волновой дисперсией пики намного уже, чем при энергетической дисперсии и их длины волн, соответственно, могут определяться с более высокой точностью. Спектры ВД регистрируются с помощью механической развертки по углам Брэгга. В приборах с цифровым управлением происходит пошаговая развертка, а выходные данные хранятся в памяти компьютера. Подобный результат получается при энергетической дисперсии, за исключением того, что спектральные линии ВДС гораздо уже (рис. 7.6). Следует заметить также, что обычно

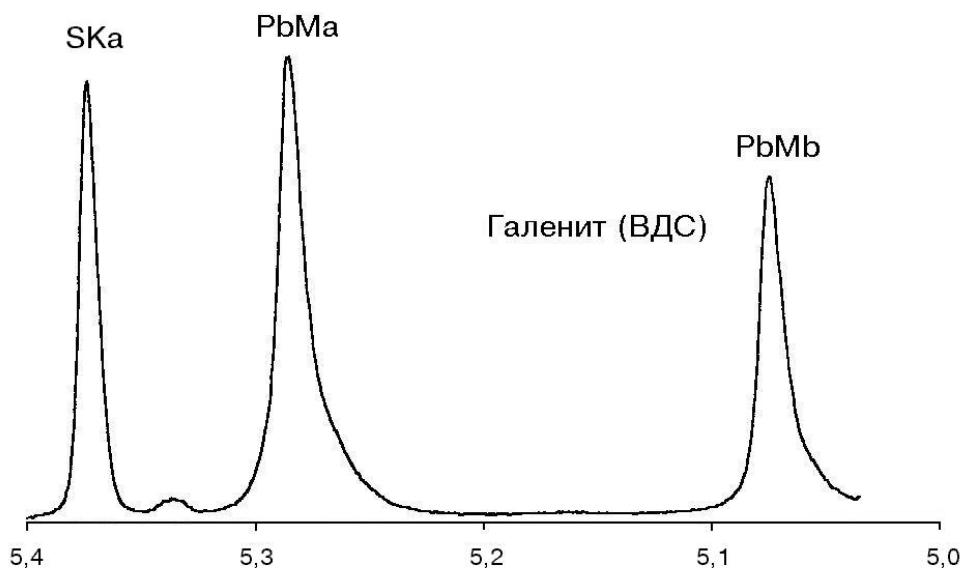


Рис.7.6. Спектр галенита, полученный на спектрометре с волновой дисперсией по сравнению с этим же спектром, полученным с помощью энергетической дисперсии (см. рис. 7.5).

графическое представление в зависимости от длины волны и положения линий имеет вид, обратный энергодисперсионному спектру, а линии идут в обратном порядке в отличие от ЭДС поскольку длина волны обратно пропорциональна энергии. Однако, за исключением особо слабых пиков, необходимый диапазон длин волн, который нужно просканировать, относительно невелик. Те же принципы идентификации пиков (которые представлены в секции 7.3) могут быть использованы и здесь. ВДС позволяет увидеть более слабые пики, чем ЭДС, однако для этого нужны сравнительные таблицы длин волн, чтобы точно удостовериться в наличии в спектре всех линий, которые должны быть идентифицированы. Обычно в хороших таблицах представлены значения $\sin \theta$ для наиболее популярных кристаллов от первого до восьмого порядков отражения. При относительно высоком разрешении, сомнения в идентификации линий маловероятны, но если это необходимо, можно перейти к линиям другой серии. На рис. 7.7

показан пример использования ВДС для разрешения линий, перекрывающихся в спектре ЭДС (рис. 7.8).

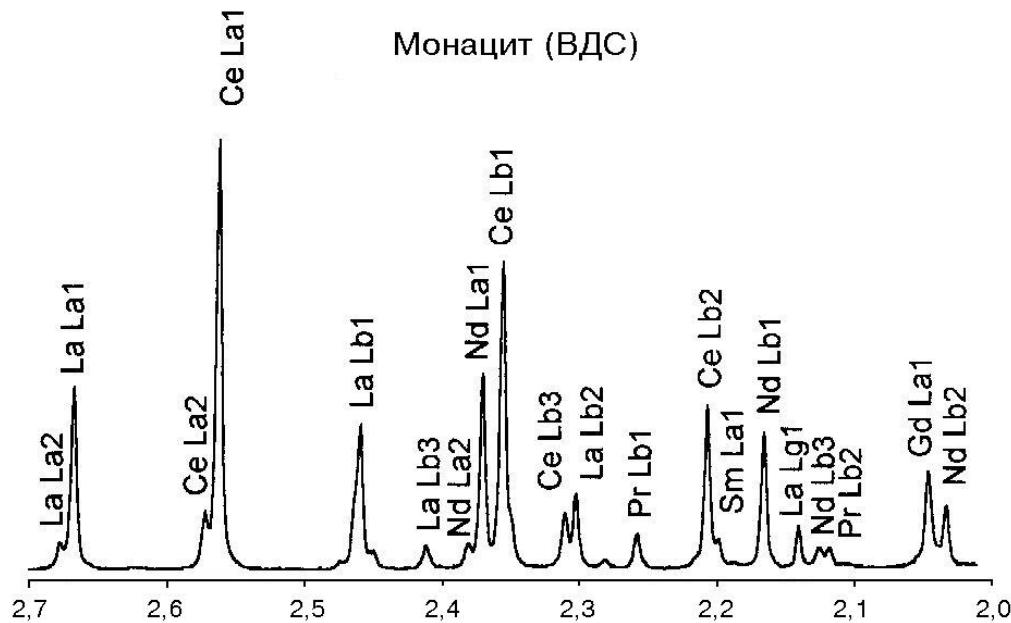


Рис. 7.7. ВД спектр монацита, показывающий большое число пиков редкоземельных элементов (РЗЭ) многие из которых, не разрешаются на ЭД спектре (рис 7.8).

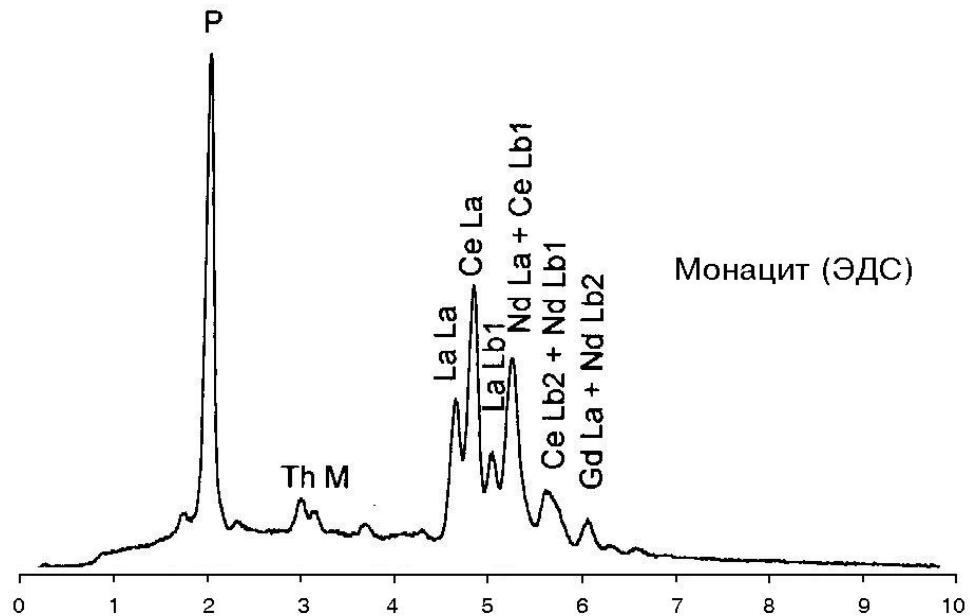


Рис. 7.8. ЭД спектр монацита, с частично разрешенными пиками РЗЭ, которые показаны на рис 7.7 (ВД спектр).

Присутствие линий более высоких порядков отражения (секция 4.3.1) является для спектра с ВД усложняющим фактором. Для подавления их можно использовать одноканальный анализатор импульсов, но линии второго порядка отражения подавляются не полностью (см. секцию 4.3.2.2).

7.5. Идентификация минералов

Главная цель поиска того или иного химического элемента аналогична идентификации соответствующей фазы. Наиболее распространенные породообразующие минералы (не считая сульфидов) содержат следующие основные элементы: Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Cr, Mn и Fe (а также O, который детектируется только безоконным ЭДС или ЭДС со сверхтонким (UTW) окном). Для сульфидов и связанных с ними фаз обычно характерны S, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb и возможно (реже) As, Se, Sb и Bi. В карбонатах наиболее характерны Mg, Ca, Mn, Fe, Sr, Ba, Pb (C обычно не детектируется, если только безоконным ЭДС или ЭДС со сверхтонким (UTW) окном).

Примеры ЭД спектров наиболее распространенных минералов представлены на рис. 7.9. (Следует отметить, что относительные интенсивности пиков иногда зависят от параметров прибора, включая ускоряющее напряжение, и вариации состава представленных минералов). Различные минералы содержат одни и те же элементы, но в различных пропорциях и их можно разделять по относительным высотам пиков (например, в пироксенах пик Si гораздо выше пика Mg, чем в оливине).

Специальные базы данных для идентификации минералов на основе электронно-микрозондовых данных описаны в [67], которые также включают другие данные, например оптические свойства. Автоматическая идентификация минералов полезна при модальном анализе (секция 6.10). Алгоритм универсальной идентификации минералов должен усложняться, но ограниченные группы минералов в породах особого типа очень упрощают методы сопоставления. Николс и Старт [61] использовали уровень содержания основных элементов в силикатных минералах по интенсивностям пиков, как основной принцип для идентификации, добавляя отношения интенсивности в случае необходимости (т.е., когда отношение Fe/Ti используется для разделения Fe-Ti оксидов). Так же можно применять уровень содержания элемента, полученный с помощью количественного анализа [64].

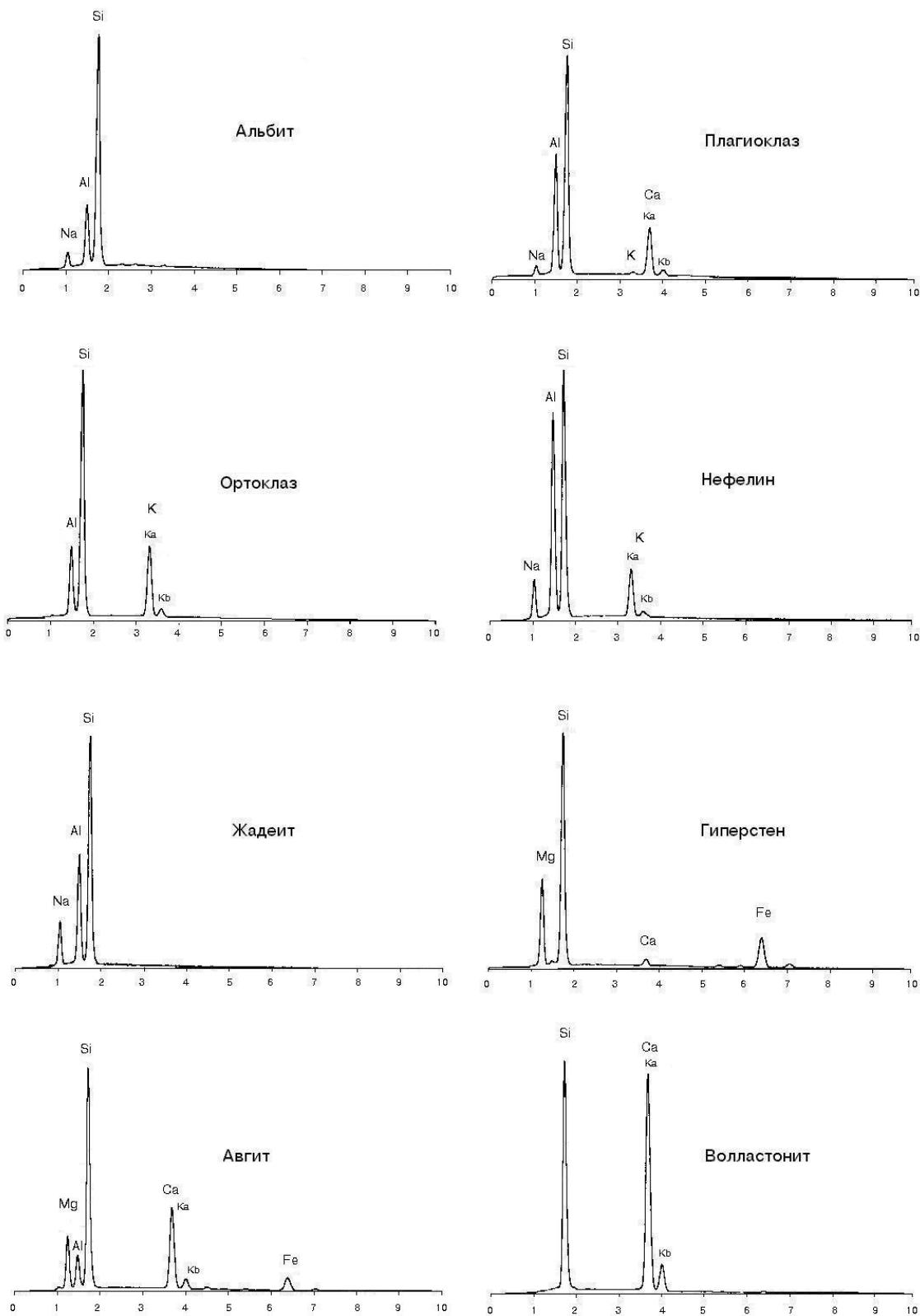


Рис. 7.9.

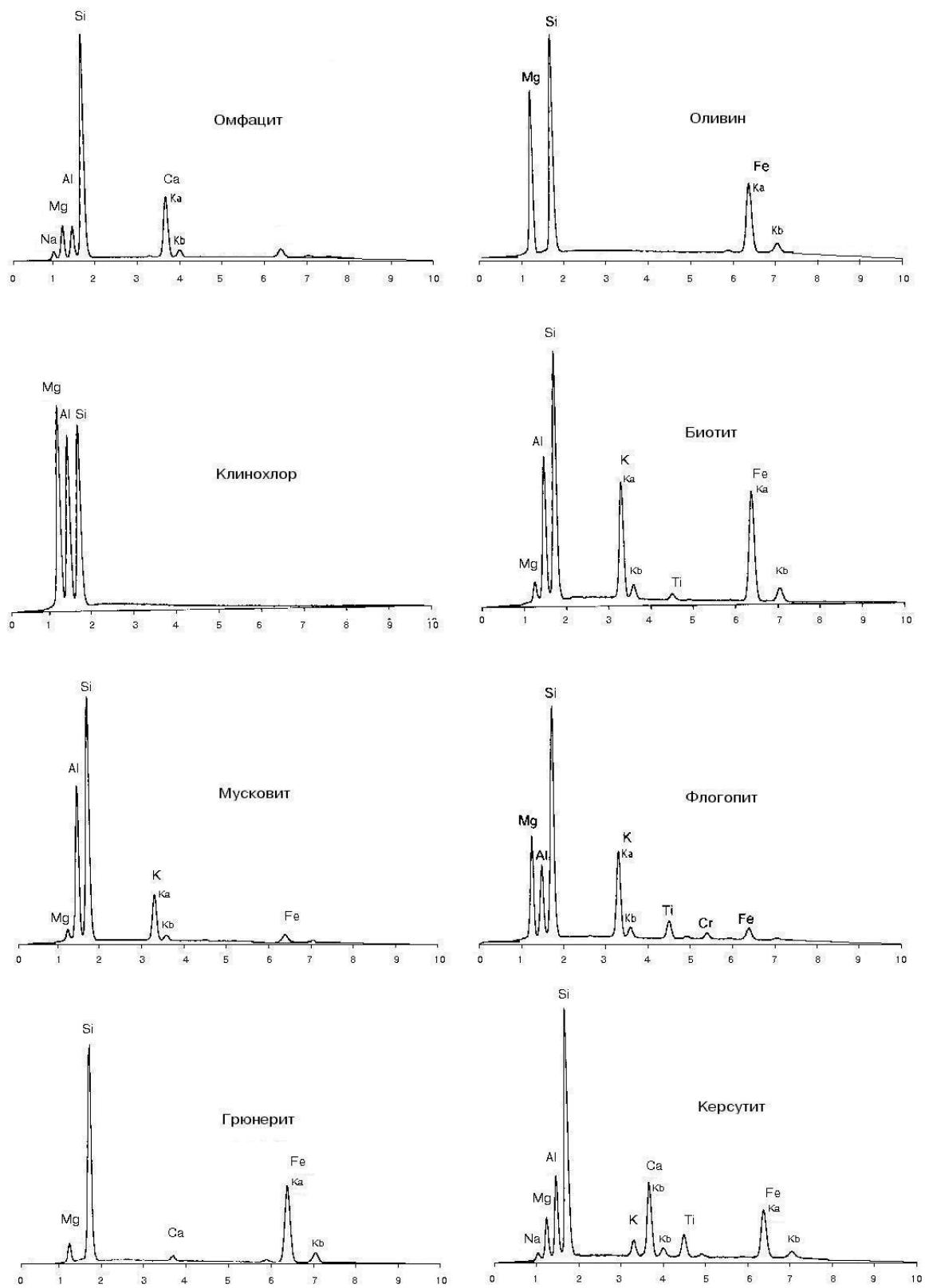


Рис. 7.9. Продолжение

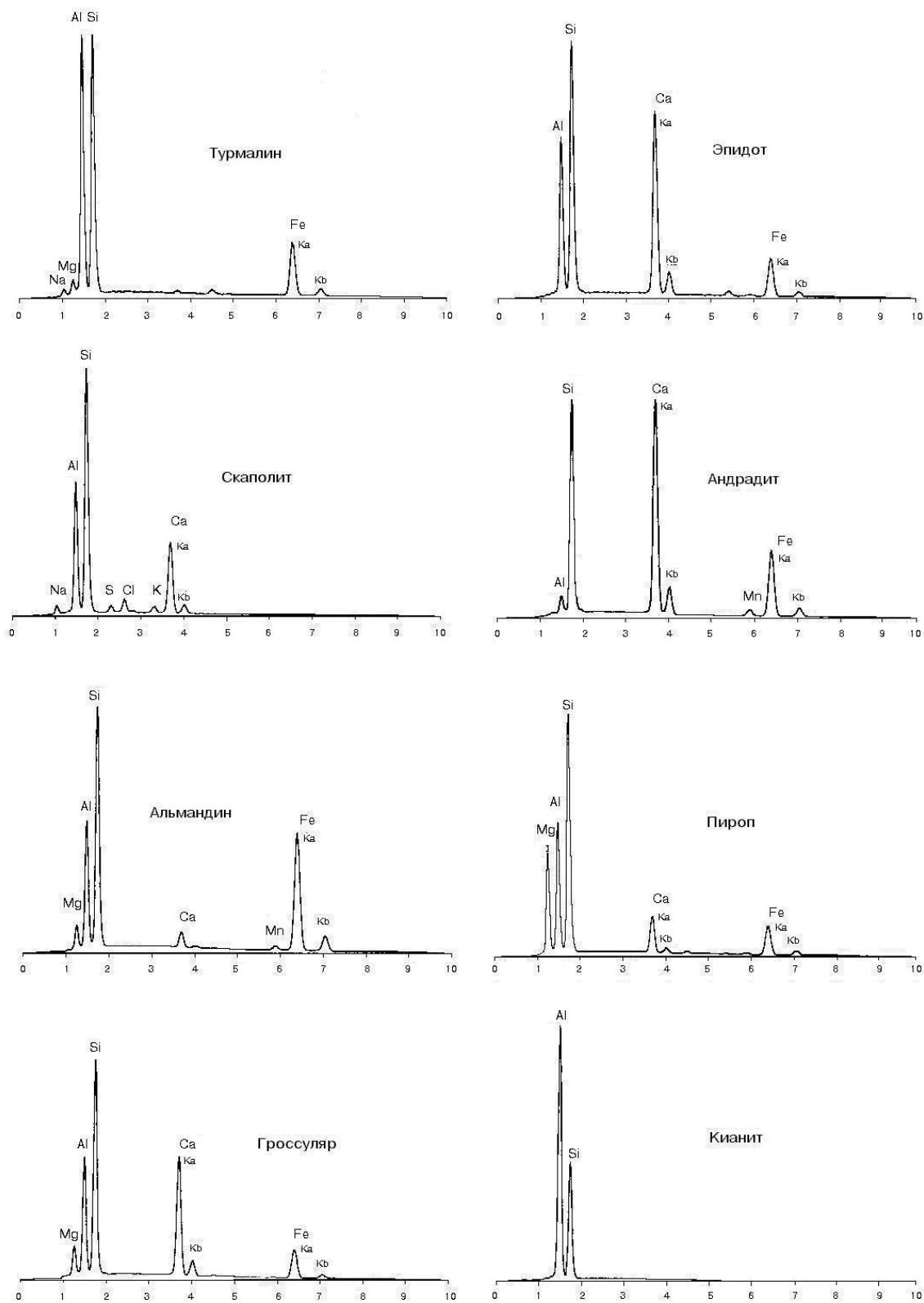


Рис. 7.9. Продолжение

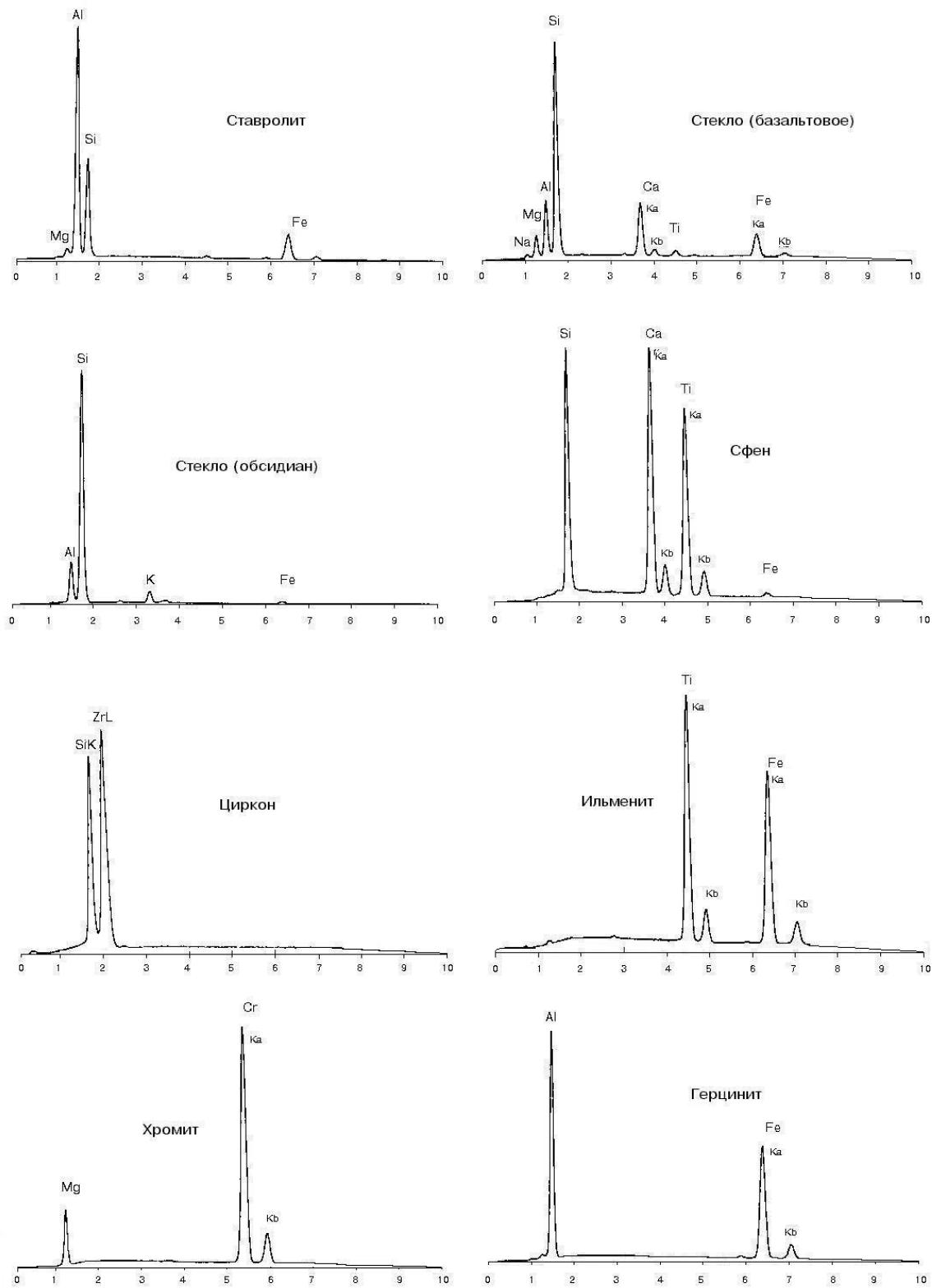


Рис. 7.9. Продолжение

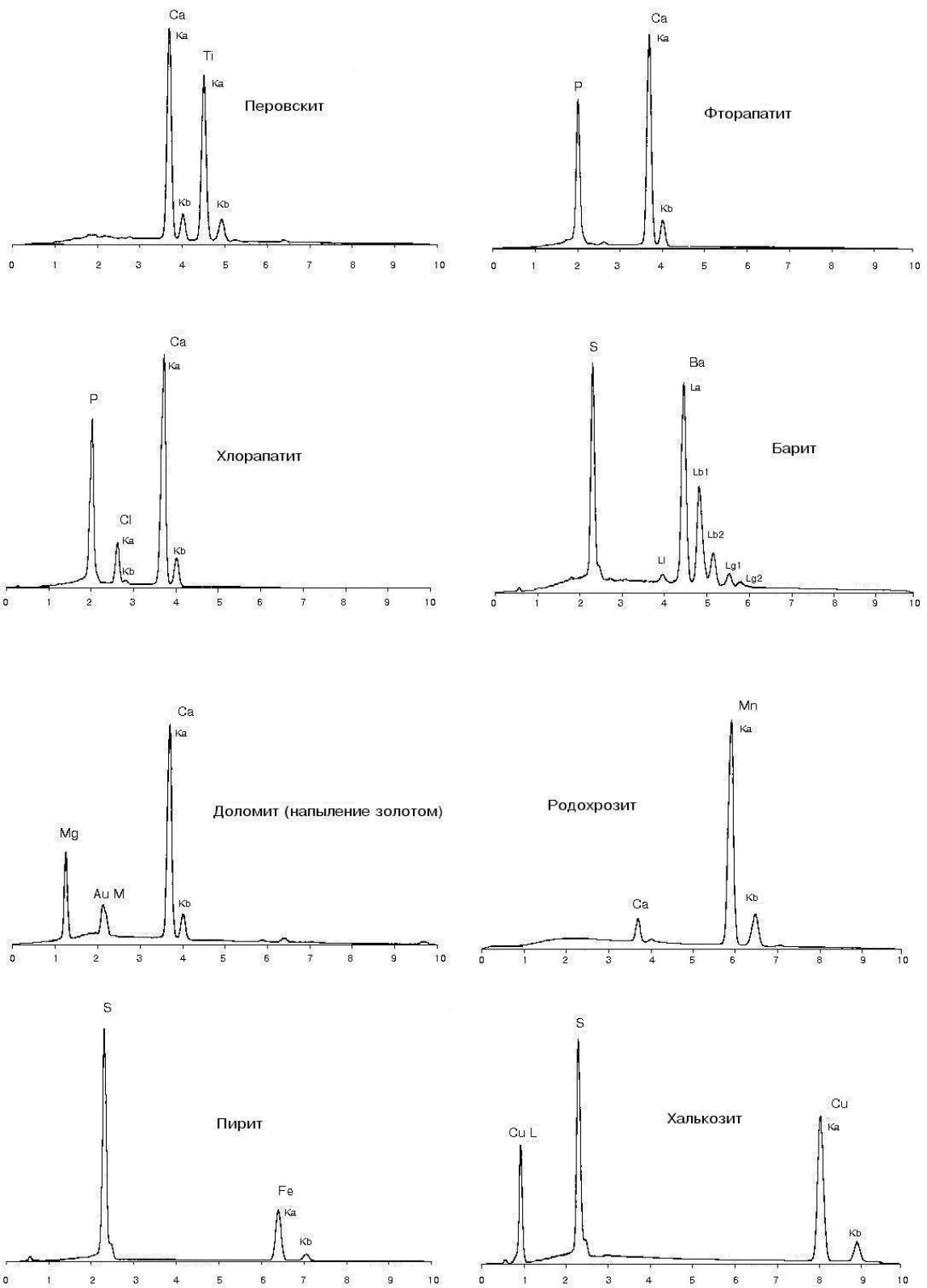


Рис. 7.9. Продолжение

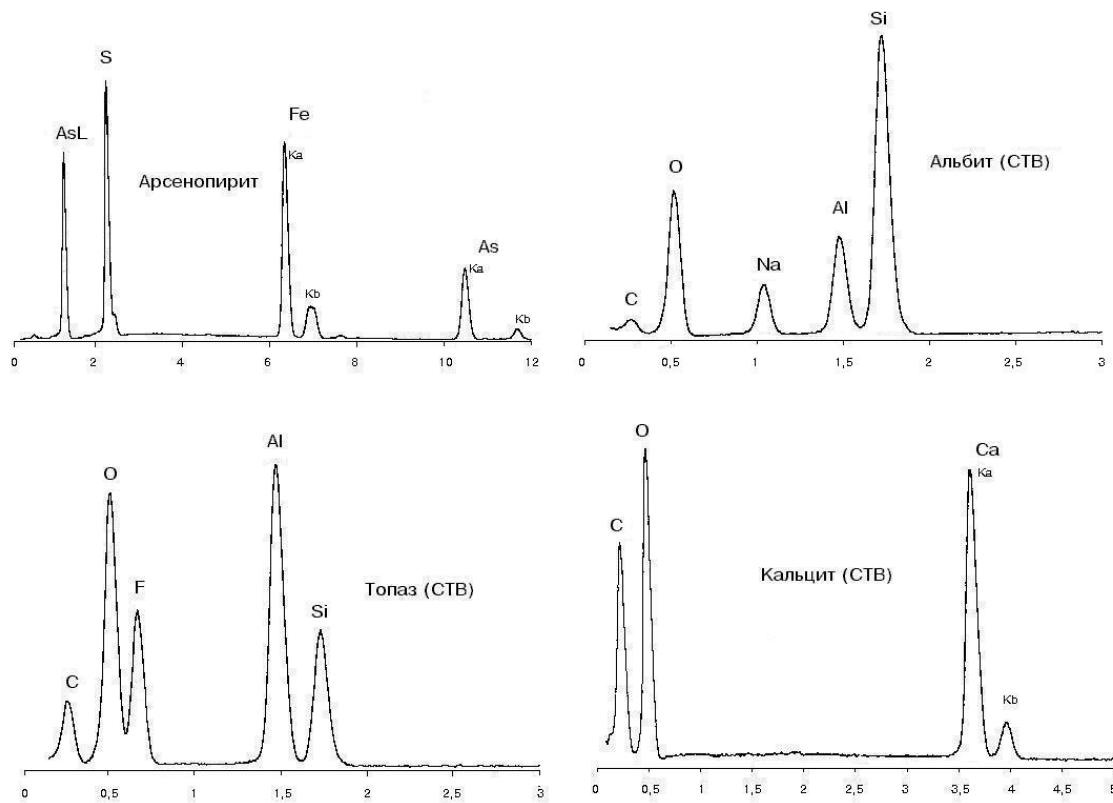


Рис. 7.9. ЭД спектры минералов (ось абсцисс - энергия, кэВ, ускоряющее напряжение - 20 кВ, Ка-пики указаны); спектры зарегистрированы с помощью детектора с бериллиевым окном, кроме случаев, когда указано сверхтонкое окно (UTW) (СК-пик содержащийся в спектрах связан с углеродным напылением).

8. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕКТРОНО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ (ЭЗМА)

8.1. Введение

Количественный анализ заключается в измерении интенсивностей соответствующих рентгеновских линий, генерируемых в образце и надлежащем стандартном образце состава, в одинаковых аналитических условиях (при одинаковых приборных параметрах, таких как: ускоряющее напряжение, ток пучка, геометрия установки образца и стандарта и etc.). Содержание элемента рассчитывается из отношения интенсивностей образца и стандарта и известной концентрации определяемого элемента в стандарте. Методы измерения интенсивностей и коррекции фона в спектрах ВД и ЭД рассматриваются ниже. В обоих случаях для учета разницы в составах образца и стандарта и их влияния на излучаемые интенсивности вводится поправка на "матричные" эффекты.

8.2. Количественный рентгеноспектральный анализ с ВД

При использовании ВД спектрометров оператор должен выбрать подходящие кристаллы для каждой линии (секция 4.3.1) и выбрать условия работы одноканального анализатора (4.3.4.1). Измеренные интенсивности должны быть исправлены с учетом мертвого времени (4.3.5). Ток электронов зонда следует выбирать исходя из максимально допустимой скорости счета (примерно 10^5 имп/с), чтобы не привести к снижению амплитуды выходного импульса и искажению поправки на мертвое время. Счетное время (время экспозиции) выбирается исходя из критериев, обсуждаемых в секции 9.1. При определении следов-элементов требуется использовать самый высокий ток, который может дать самую высокую скорость счета и недопустимо высокую интенсивность на стандарте; однако на стандарте можно использовать более низкий ток, и затем нормализовать его к одному значению тока. Для измерения интенсивности тока, спектрометр должен быть точно установлен на положение пика из позиции "поиск пика" на стандартном образце состава. Как правило, этот прием необходимо периодически повторять после длительного периода времени измерения или при изменении характеристик кристалл-анализатора в процессе измерения. Плоскости поверхности образца и стандарта всегда должна быть точно установлены¹, чтобы соблюдалось условие Брэггов-Вульфа (4.3.2.1), что контролируется с помощью оптического микроскопа (если он есть).

¹ По высоте (прим. переводчика).

Очень важно, чтобы ток пучка не изменялся в процессе измерений интенсивности различных пиков или при переходе от образца к стандарту. Медленный дрейф тока во времени не является проблемой, но его следует проверять после проведения каждой серии измерений и подправлять до номинального значения перед началом каждой серии измерений интенсивности. При наличии встроенного цилиндра Фарадея можно проводить промежуточные измерения тока и повторять измерения интенсивности на стандарте.

Обычно считается, что положение пика линии одно и тоже на образце и стандарте. Однако, за счет различий в энергии химической связи элемента на образце и стандарте может происходить небольшое смешение пика, хотя это явление можно исключить используя при измерении Mg в силикатах MgO , а не металл. Влияние химической связи еще более заметно на "легких" элементах с $Z < 10$, которые требуют специальных процедур измерений, что обсуждается в секции 8.9. Небольшие сдвиги пика связанные с влиянием химической связи или по другой причине (например, неточной установке образца по высоте) могут быть учтены и скорректированы при регистрации интенсивности в двух позициях, по одной в каждом положении пика [68] или при прохождении через пик в нескольких равноудаленных точках [69].

8.2.1. Вычитание фона

Измеренная интенсивность пика включает в себя фоновую интенсивность, которая представляет собой, главным образом, непрерывное рентгеновское излучение (секция 2.5). Как функция длины волны, интенсивность фона изменяется достаточно медленно и его интенсивность можно измерить рядом с пиком. Предпочтительнее проводить измерения с двух сторон от пика и усреднять полученное значение, чтобы учесть наклон (рис.8.1a). Если фон показывает (имеет) искривление (обычно это наблюдается на малых Брэгговских углах) то такое усреднение значения является некорректным (рис. 8.1b). Однако эту погрешность можно минимизировать при использования наименьшего ухода с линии; в данном случае не имеет значения, что "хвост" пика дает в этой позиции вклад в интенсивность фона, поскольку *отношение профиля интенсивности пика образец/стандарт остается постоянным* [13]. В случае необходимости. Кривизна фона на длине волны пика может быть измерена с помощью стандарта близкого по составу к анализируемому образцу, но не содержащего определяемого элемента. При выборе положения измерения интенсивности фона необходимо избегать положения спектрометра, когда оно попадает в место, вблизи края поглощения основной линии данного уровня¹. Кроме того, существует положение

¹ С коротковолновой стороны или со стороны высоких энергий (прим. переводчика).

спектрометра $3,870 \text{ \AA}^{\circ}$, соответствующее К-краю поглощения Ar при использовании пропорционального детектора с аргоновым наполнением.

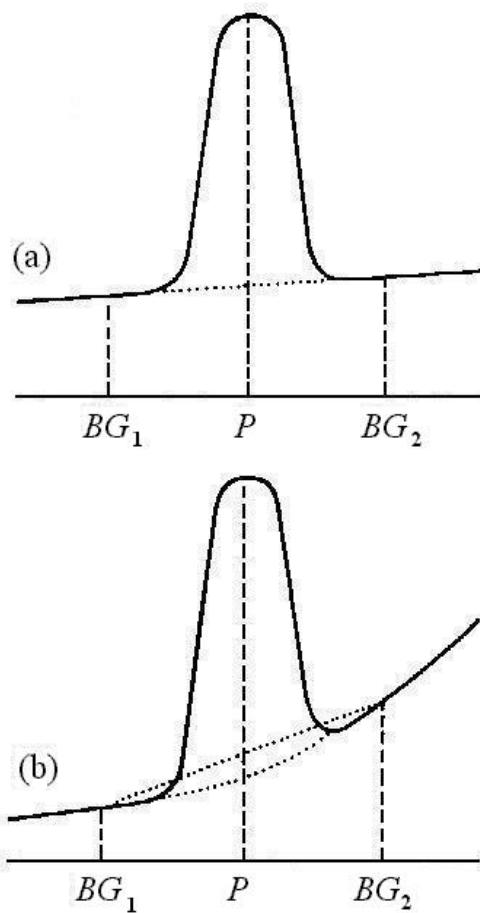


Рис. 8.1. Примеры схем измерения интенсивности фона с его усреднением при уходе с линии (BG_1, BG_2); (а) линейный фон - правильный результат получается под пиком; (б) искривленный фон - получается неверный результат.

8.2.2. Исправление наложений мешающих линий

Иногда кроме фоновой коррекции требуется исправление интенсивности пика или фона (или одновременно того и другого) с учетом "наложения мешающей линии" (рис. 8.2).

В [70] предлагается процедура, в которой искривление "хвоста" пика представляется полиномом второго порядка, позволяющего оценить требуемую коррекцию фона. Альтернативный прием учета вклада мешающего элемента показан на рис 8.2. Например, наложение TiK β -линии суммируется с интенсивностью измеренной VK α -линии и может учитываться как постоянная доля измеренной интенсивности TiK α -линии. "Фактор наложения" может быть определен на стандартном образце. Такой

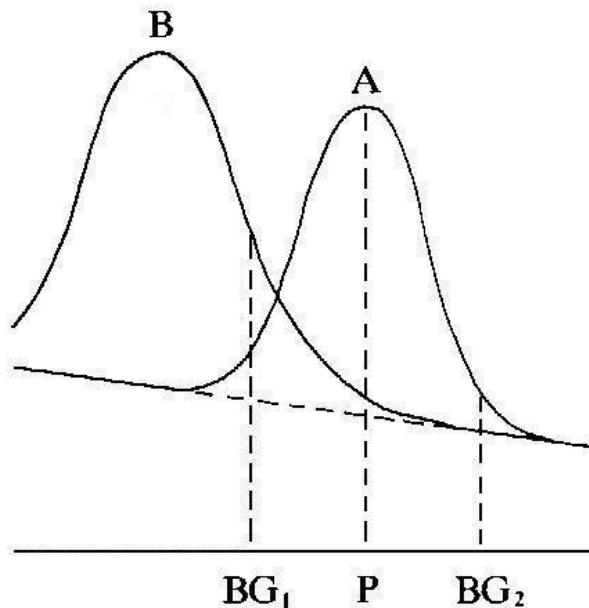


Рис. 8.2. Наложение пиков; на измерения, проведенные на пике А накладывается "хвост" пика В; фон в позиции наиболее искажен, что приводит к ситуации, когда фон будет отрицательным.

подход использовался в [71] и [72] для учета наложений редкоземельных элементов (РЗЭ). Кроме того, в [73] предложено аналитическое выражение для учета перекрывания L пиков РЗЭ, которое позволяет рассчитывать перекрывания линий РЗЭ (но здесь следует отметить, что форма пика может меняться от прибора к прибору).

Если фон с одной стороны выше пика, то интенсивность ("пик" минус "фон") может оказаться ниже, чем на самом деле и даже отрицательной. Этот эффект можно исключить, измеряя фон с двух сторон от пика (но здесь следует учитывать наклон). В некоторых случаях требуется, однако, делать точное определение степени наложения. В настоящее время не существует подходящего программного обеспечения, позволяющего по исходным экспериментальным данным учитывать степень наложения мешающей линии. Необходимые факторы наложения могут быть определены при анализе стандартов из чистых элементов. Например, если ложная концентрация в образце (за счет мешающего наложения) $x\%$ из X, получаемой на чистом стандарте Y, то мешающее наложение в "неизвестном" образце можно установить умножая концентрацию Y на $x/100$ и вычитая полученный результат из концентрации X. Мешающее наложение может быть по знаку и отрицательным и положительным, в зависимости от того на интенсивность пика или фона происходит наложение. В этом случае матричные эффекты пренебрежимо малы и должны приниматься в расчет через ZAF факторы [74].

8.2.3. Неисправленные концентрации

Согласно "аппроксимации Кастена" интенсивность характеристической рентгеновской линии пропорциональна концентрации (в массовых долях) определяемого элемента. В первом приближении концентрация данного элемента (A) в анализируемом образце получается из выражения:

$$C'_A(sp) = [I_A(sp) / I_A(st)] \cdot C_A(st), \quad (8.1)$$

где $I_A(sp)$ - интенсивность, измеренная на образце;

$I_A(st)$ - интенсивность, измеренная на стандарте;

$C_A(st)$ - концентрация элемента "A" в стандартном образце.

$C'_A(sp)$ представляет собой "неисправленную концентрацию" элемента "A" в анализируемом образце, а отношение $I_A(sp) / I_A(st)$ известно, как " k -отношение"¹.

Для полного анализа неисправленные концентрации всех элементов замещаются интенсивностями в соотношении (8.1) с использованием значений $C_A(st)$ в каждом случае. Стандартами могут быть чистые элементы или соединения, более подробно это обсуждается в 8.6. Примеры расчета неисправленных интенсивностей представлены в табл. 8.1.

Таблица 8.1.

Анализ оливина (ускоряющее напряжение 15 кВ;
Ка-линии, кислород не определялся)

Элем.	Станд.	Набор в пике (имп.)		Концентр. в станд. %	Неиспр. концентр.	Матр. факторы		Испр. %
		Образец	Стандарт			Образец	Станд.	
Mg	MgO	121743	270889	60,3	27,1	0,709	0,791	30,2
Si	CaSiO ₃	85421	184273	34,3	15,9	0,715	0,862	19,2
Fe	Fe	5512	98429	100,0	5,6	0,819	1,000	6,8

Неисправленные концентрации могут значительно отличаться от действительных значений из-за "матричных эффектов", которые связаны с расхождением аппроксимации Кастена и различиями в составах образца и стандарта, как показано далее.

8.3. Количественный рентгеноспектральный анализ с ЭД

Хотя ВД спектрометры для количественного анализа используются гораздо шире, ниже обсуждаются преимущества применения для этой цели ЭД спектрометра (секция 8.3.1). Хотя в случае растрового электронного микроскопа, оборудованного таким типом спектрометра это единственная возможность проведения анализа. Здесь обсуждается отличие ЭДС в достижении необходимой интенсивности в пике линии для количественного анализа. Эти данные требуются для получения первого

¹ Вообще-то понятие " k -отношение" относится к случаю, когда $I_A(st)$ измеряется на чистом элементе (прим. перев.).

приближения (неисправленных концентраций, см. предыдущую секцию) и дальнейшего применения процедуры ZAF коррекции.

Благодаря одновременному набору всего рентгеновского спектра в одном телесном угле, на относительные интенсивности пиков разных элементов не влияет изменение тока пучка, что является большим преимуществом при использовании РЭМ без каких либо устройств для стабилизации и регулировки тока зонда. Однако нестабильность тока зонда будет приводить к отклонению суммы проанализированных элементов от 100 %. В некоторых случаях анализ можно нормализовать к 100 % (такую процедуру нельзя применять при наличии в анализируемом объеме летучих компонентов, например, H_2O). Гриффин и Ноколдс [75] описали процедуру, в которой дрейф тока зонда учитывается через интенсивность непрерывного спектра (с учетом зависимости ее от среднего атомного номера образца). Интенсивность фона в ЭД спектре имеет более важное значение, чем в ВД спектре, поскольку отношение пик/фон в первом случае значительно меньше. Для повышения статистической точности при наборе интенсивности фонового сигнала предпочтительнее регистрировать суммарный фон не в одном, а в нескольких каналах. Линейная интерполяция фонового сигнала менее применима в ЭД спектре, чем в спектре с волновой дисперсией из-за более широкого диапазона и более высокой вероятности появления мешающих наложений между пиками. Самое лучшее приближение для непрерывного спектра дает выражение Крамерса (2.3), с дополнительными факторами, учитывающими поглощение в образце, окне детектора, etc [76, 77]. Это хорошо заметно при аппроксимации фона, представленного на рис. 8.3. Другим способом

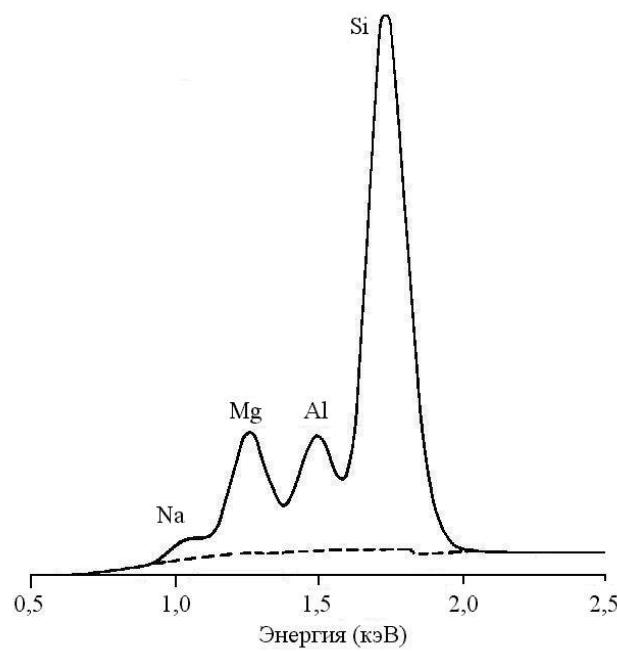


Рис.8.3. Аппроксимации фона ЭД спектрометра с использованием формулы Крамерса.

является регистрация непрерывного спектра на углеродном образце (который имеет спектр, свободный от пиков во всем диапазоне, кроме СКα) и введение коррекции на эффективный атомный номер образца [78].

Альтернативной процедурой удаления фонового сигнала является математическое фильтрование. Для этой цели используется фильтровальная функция "топ хэт"¹; в своей простейшей форме это "значение +1" в центральной зоне и "значение -1" в краевой зоне или "крыльях" (рис. 8.4). Отфильтрованный выход равен сумме продуктов фильтровальной функции и содержанию каналов, этот фильтр шагает на один канал во время прохождения спектра. На выходе функции, там где нет пиков,

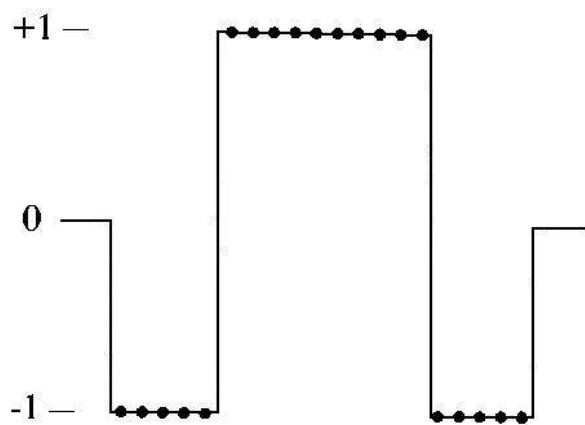


Рис. 8.4. Цифровой "топ хэт" фильтр используемый для выделения пиков от фонового излучения в ЭД спектре (см. текст).

получается нуль, таким образом фон удаляется. Пик же преобразуется в функцию с положительным центральным горбом и двумя отрицательными горбами по краям пика (рис. 8.5.). Такая процедура особенно полезна для случаев, когда моделирование непрерывного спектра затруднено, например, при анализе мелких частиц или неполированных образцов.

При измерении интенсивности пика нужно использовать как можно большее число каналов с целью достижения максимальной статистической точности. Простейшим путем достижения такой цели является выделение энергетического "окна" и суммирование импульсов, содержащихся в каждом канале [79]. Оптимальная ширина окна примерно равна полуширине пика (секция 4.2.2), если использовать более широкое окно, будет уменьшаться отношение пик/фон и повышается вероятность наложений мешающих пиков.

Альтернативой такому приему является подбор подходящей математической функции для каждого пика и определение его площади интегрированием. При мешающих наложениях нужно принимать во

¹ "Top hat" - "тулья шляпы".

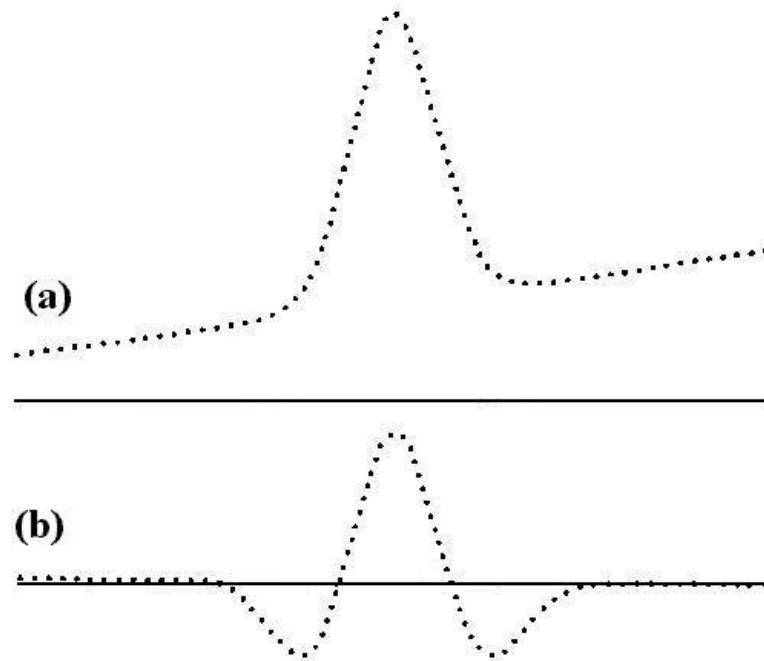


Рис.8.5. Цифровое фильтрование: (а) неотфильтрованный спектр с одним пиком и частью непрерывного (фонового) спектра, (б) тот же участок после применения "топ хэт" фильтра (см. рис.8.4) с удаленным фоном и пиком, трансформированным в биполярную форму.

внимание одновременный подбор всех пиков спектра. Гауссова функция является подходящим приближением при моделировании реальной формы пика, хотя следует учитывать некоторые неидеальные особенности, характерные для каждого отдельного детектора. Этого можно избежать, включая в формулу расчета формы пика дополнительные параметры [80].

Вместо смоделированных спектров можно использовать спектры, полученные от стандартных образцов. Для каждого элемента, нужно сохранить только ту часть спектра, которая содержит все пики этого элемента, включая самые слабые линии ($K\beta$, $L\beta$, etc.). Если для удаления фона использовать "топ хэт" фильтр, как показано ранее, форма пиков коренным образом изменится (см. рис 8.5). Тем не менее, если и профили стандартных спектров и набранного спектра пропустить через фильтр, то далее процедуру подгонки можно осуществить так же, как показано выше. Такой прием был описан, как "фильтр-фит" процедура в [81]. Результирующий спектр чувствителен к изменению ширины окна и смещению положения пиков, поэтому требуется соответствующее программное обеспечение для выбора информации о ширине пика и его положении перед проведением процедуры подгонки.

8.3.1. Сопоставление данных микроанализа с ВД и ЭД

Характеристики спектрометров с волновой и энергетической дисперсией значительно отличаются и каждый из них имеет определенные преимущества и недостатки. Более широко используется ЭД, если принять во внимание то количество растровых электронных микроскопов, оборудованных только ЭДС. Такие приборы менее приспособлены для количественного анализа по сравнению с "настоящими" электронными микрозондами (см. главу 3). Ограничения ЭД спектрометра почти целиком связаны с его относительно недостаточной разрешающей способностью. Во многих случаях (как то определение концентраций основных элементов в породообразующих силикатных минералах) это не играет важной роли и точность анализа вполне достаточна и сравнима с точностью, которая достигается с использованием ВД спектрометров, по крайней мере, для элементов с содержаниями выше 1 % [81-83]. Методы, описанные выше, прекрасно справляются с разделением таких наложений спектральных линий, как $TiK\beta \rightarrow VK\alpha$, $BaL\alpha \rightarrow TiK\alpha$, $PbM\alpha \rightarrow SK\alpha$ и даже перекрываниями пиков L-линий редкоземельных элементов (РЗЭ), но при этом могут быть случаи резкого увеличения погрешности определений, особенно, когда пик анализируемого элемента значительно слабее пика мешающего элемента [84].

Другой важной особенностью, связанной с шириной пика в ЭДС, является то, что отношение пик/фон примерно на порядок ниже, чем у спектрометра с ВДС и предел обнаружения, соответственно, хуже. Кроме того, общее ограничение по скорости счета в ЭД спектре ограничивает число импульсов на слабых пиках.

ВД спектрометр может быть установлен на РЭМ, что позволяет разрешать мешающие и аналитические линии и определять элементы с содержаниями ниже 0,1 %. Однако обычно на РЭМ предпочитают устанавливать спектрометр, позволяющий выполнять многоэлементный анализ. При этом следует учитывать, что без оптического микроскопа трудно точно устанавливать образец под пучком и тем самым легко можно нарушать условия Брэггов-Вульфа.

В случае классического микроанализатора оборудованного двумя типами спектрометров (одним ЭДС и несколькими ВДС) можно использовать оба метода, для более быстрого анализа можно использовать ЭДС (хотя это зависит от числа определяемых элементов). Большим преимуществом ЭДС при анализе геологических образцов является использование низкого тока пучка, благодаря чему минимизируется влияние тока пучка на материал образца (радиационное разрушение образца под воздействием пучка электронов), например, серпентин содержит более 10 % воды [83]. С другой стороны, анализ с ВД спектрометром улучшает предел обнаружения более, чем на порядок. Возможно сочетание двух методов, ЭДС для определения основных элементов и ВДС для определения примесей [85]. Для этого

требуется высокая чувствительность ЭД спектрометра, поскольку для ВДС требуется высокий ток пучка (секция 4.2.3).

8.4. Учет матричных эффектов

Учет матричных эффектов необходим для коррекции "нулевых приближений" и получения "исправленных" значений концентраций определяемых элементов. Общепринятые поправки выражаются в виде трех независимых факторов с аббревиатурой "ZAF", где Z является поправкой на атомный номер, A - поправка на поглощение и F -поправка на характеристическую флуоресценцию. Эти поправки (поправочные факторы) зависят от состава образца, который, в свою очередь, неизвестен пока не рассчитаны поправки. Эта проблема решается с помощью метода итераций (секция 8.5).

Применение корректирующей процедуры при определении состава оливина иллюстрируется данными, представленными в табл.8.1. Индивидуальные приемы коррекции представлены в следующей секции.

8.4.1. Поправка на атомный номер

"Поправка на атомный номер" относится к эффективности, с которой возбуждается характеристическое рентгеновское излучение образца в зависимости от среднего атомного номера. Основной вклад здесь дают два фактора - глубина проникновения электронов и обратное рассеяние электронов.

Падающие электроны теряют энергию в процессе взаимодействия с электронами атома, число которых равно атомному номеру Z . Атомная масса, приходящаяся на один электрон пропорциональна A/Z (где A является атомным весом), который увеличивается с ростом Z . Другой фактор - это "тормозная способность" (представляет собой потерю энергии падающего пучка электронов на единицу массы при проникновении в образец), который характеризуется потерей эффективности заполнения внутренних уровней атома с ростом атомного номера (рис. 8.6). Следовательно, вместо массовой глубины проникновения электронов с данной энергией можно использовать константу (что предлагается в приближении Кастена), хотя в действительности она изменяется (возрастает) с увеличением Z . Поэтому интенсивность рентгеновского излучения характеристической линии (на единицу концентрации) с ростом Z также будет возрастать и когда средний атомный номер образца будет выше, чем средний атомный номер стандарта поправочный фактор должен снижать концентрацию, полученную в нулевом приближении (и наоборот).

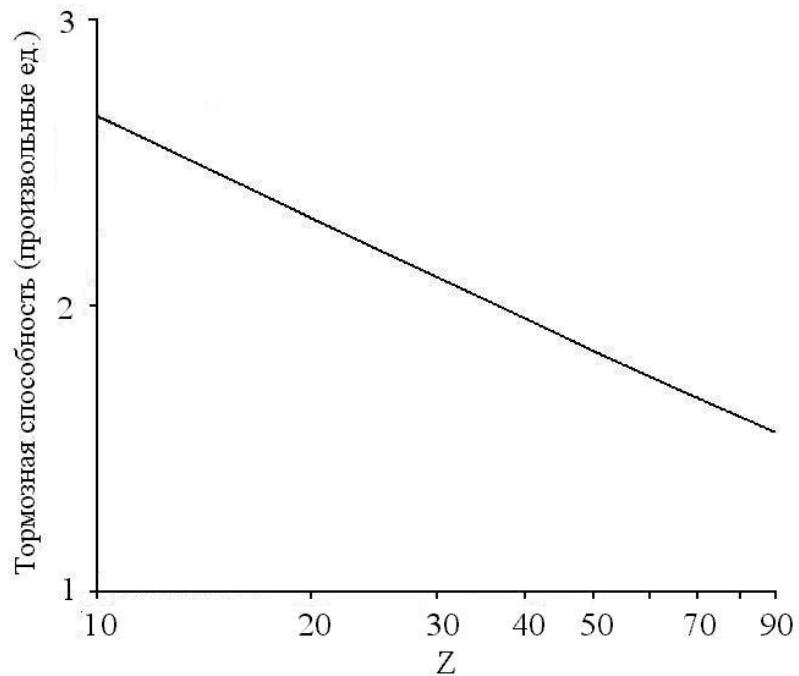


Рис. 8.6. "Тормозная способность" чистого элемента, как функция атомного номера (энергия электронов 20 кэВ).

Обратно рассеянные электроны выходят из образца благодаря большому углу отклонения от первоначальной траектории при взаимодействии электрона с ядром атома мишени или при суммировании малоугловых отклонений (секция 2.7.1). Фактор обратного рассеяния сильно зависит от атомного номера; связь коэффициента обратного рассеяния η с атомным номером Z (доля отраженных электронов относительно общего числа электронов в первичном пучке) представлена на рис.2.11. Поправочный коэффициент для рентгеновской интенсивности тесно связан с η ; обратное рассеяние ведет к потере интенсивности с увеличением атомного номера. Это частично компенсирует влияние глубины проникновения, описанное в предыдущем параграфе. В целом, в "поправке на атомный номер" доминирует эффект обратного рассеяния, поскольку его влияние превышает влияние тормозной способности (глубины проникновения). Поправка на атомный номер в классической процедуре ZAF-коррекции используется в виде, предложенном Данкамбом и Ридом [86].

8.4.2. Поправка на поглощение

Перед тем как попасть в спектрометр, рентгеновское излучение проходит некоторый отрезок пути в образце и, соответственно, претерпевает некоторое поглощение. Это влияние на параметр χ ,

определяется как $\mu \cos \psi$, где μ является массовым коэффициентом поглощения рентгеновского излучения в образце, а ψ - угол отбора излучения (рис.8.7). Для рентгеновских лучей, образованных на глубине z ,

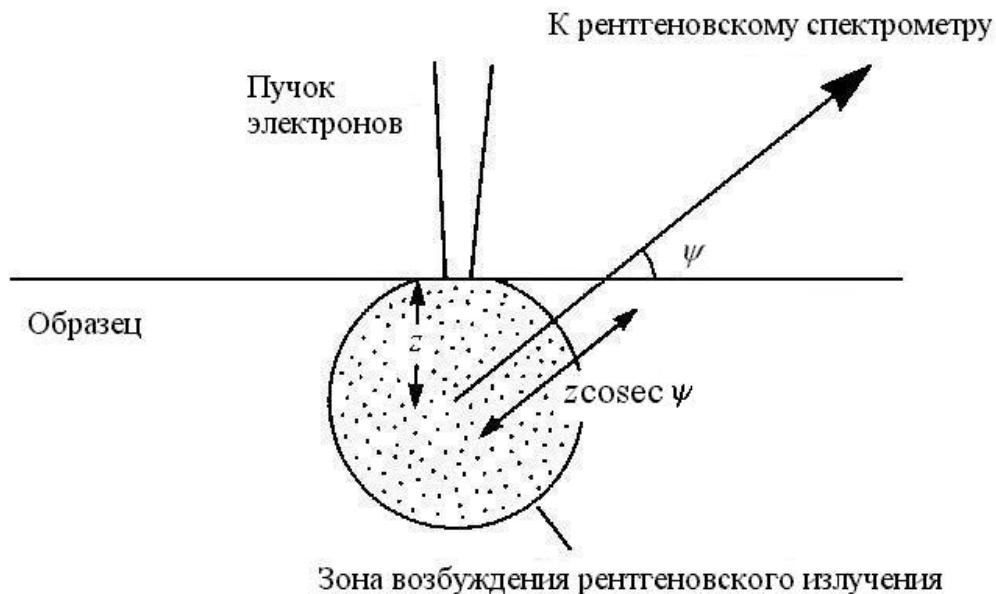


Рис. 8.7. Рентгеновское излучение образуется на глубине $z \cos \sec \psi$ и перед выходом из образца проходит расстояние z (ψ - угол выхода рентгеновского излучения).

фактор снижения интенсивности за счет поглощения излучения будет равен $\exp(-\chi \rho z)$, где ρ - плотность. В действительности рентгеновское излучение образуется в некотором диапазоне распределяясь по глубине и фактор поглощения будет определяться после интегрирования. Простейшее приближение функции распределения поглощения по глубине можно представить экспонентой $I = I_0 \cdot \exp(-\sigma \rho z)$. Комбинация экспоненты с предыдущим выражением и интегрирование дают следующее выражение для поправки на поглощение:

$$f(\chi) = 1/[1 + (\chi / o)]. \quad (8.2)$$

Параметр σ зависит от энергии падающих электронов и может быть получен из зависимости, представленной на рис. 8.8. Соотношение (8.2) дает приблизительную оценку поправки на поглощение; более точное выражение, которое используется на практике будет представлено ниже.

Принцип расчета поправки на поглощение иллюстрируется, представленным ранее примером учета поглощения MgK α -линии в оливине. (Ускоряющее напряжение 15 кВ, угол отбора излучения 40°). Вначале из таблиц массовых коэффициентов поглощения [87] выбираются

значения μ для чистых O - 1032, Mg - 468, Si - 347, Fe - 5518. Массовые коэффициенты поглощения для оливина рассчитываются с использованием массовых концентраций:

$\mu = 0,432 \times 1032 + 0,302 \times 468 + 0,192 \times 347 + 0,068 \times 5518 = 1035$,
а $\chi = 1035 \times 1,556 = 1610$. Из кривой, представленной на рис. 8.8, $\sigma = 5900$, следовательно из выражения (8.2):

$$f(\chi) = 1/[1 + (1610 / 5900)] = 0,786.$$

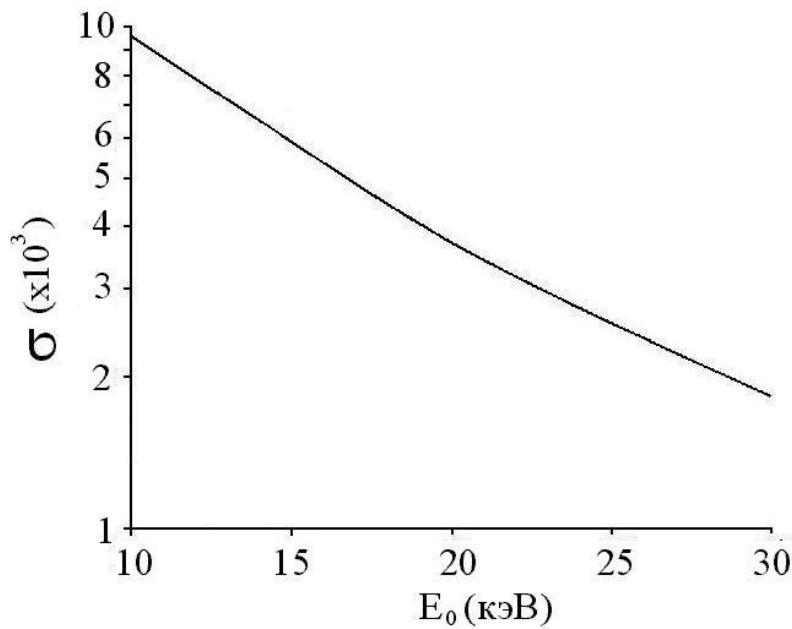


Рис. 8.8. Зависимость параметра σ , используемого в поправке на поглощение Филибера, от энергии электронов (E_0).

В более сложных способах расчета поправок на поглощение используются более точные функции распределения рентгеновского излучения по глубине, чем предложенная выше. Функция распределения по глубине $\phi(\rho z)$, определяется как интенсивность генерируемая в тонком слое на глубине z по отношению к такому же изолированному слою такой же толщины. Кривая, характеризующая эту функцию, представлена на рис. 8.9. В поправке на поглощение Филибера, $\phi(\rho z)$ представляется комбинацией двух экспоненциальных функций, одной возрастающей, а другой уменьшающейся. Выражение для $f(\chi)$, которое используется в этой "классической" форме ZAF-коррекции в поправке на поглощение [88] достаточно простое и не очень строгое, но дает удовлетворительные результаты. Однако эта функция $\phi(\rho z)$ плохо работает в приповерхностных слоях, приводя к грубым погрешностям при $f(\chi) < 0,5$.

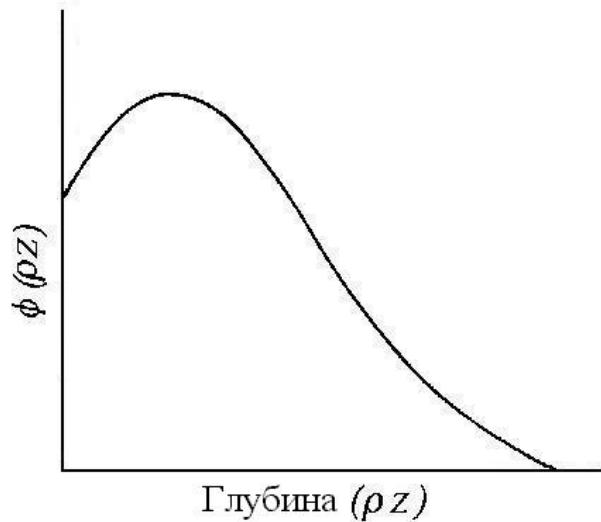


Рис.8.9. Функция "фи-ро-зет", представляющая распределение по глубине возбужденного рентгеновского излучения.

Более точное выражение для $\phi(\rho z)$ получено Хайнрихом и Ньюбери [89], применение которого предпочтительнее, особенно при определении более легких элементов (секция 8.9). Коррекции подобного типа широко известны, как методы "фи-ро-зет". В некоторых случаях используется комбинированный метод "ZA" коррекции, в котором площадь кривой под $\phi(\rho z)$ представляет собой действительно генерируемую интенсивность рентгеновского изучения [90]. Однако, при этом комбинация "Z" и "A" коррекции не действуют на такую глубину, как обычно (хотя такой подход может оказаться полезным в некоторых частных случаях, например в случае тонкослойных образцов).

В экспериментальных работах по определению стандартной формы кривой $\phi(\rho z)$ использовались электропроводные материалы. Геологические же образцы, обычно не являются проводниками и, вероятно, следует учитывать этот факт, несмотря на то, что даже при напылении значительного проводящего слоя падающие электроны могут влиять на форму кривой функции $\phi(\rho z)$. Так это или нет, в значительной степени зависит от скорости снятия заряда, а об этом механизме мало что известно. Одним из аргументов против значительного наличия такого эффекта является то, что *плотность тока* (которая должна достигаться при уравнивании потенциала) не влияет на значение интенсивности рентгеновского излучения, даже в случае значительного ожидаемого эффекта поглощения, что должно было бы повлиять на $\phi(\rho z)$. Другим косвенным подтверждением такого предположения является успешное применение процедуры ZAF-коррекции при анализе непроводящих геологических образцов. Однако, Фиалин [91] обнаружил некоторое несоответствие для элементов с атомными номерами 11 - 14 (при больших

значениях поправок на поглощение) отнеся это на влияние заряда и предложил модификацию процедуры расчета с учетом возможного эффекта влияния заряда. Кроме того в [92] отмечено различие в интенсивностях NK α -линии в электропроводном и непроводящем нитриде бора, подтверждая разницу в $\phi(\rho z)$.

8.4.3. Поправка на характеристическую флуоресценцию

Характеристическое рентгеновское излучение данного элемента может возбуждаться другими рентгеновскими лучами, если их энергия превышает энергию края поглощения (возбуждения) предыдущей линии (секция 2.3). Флуоресценция всегда возбуждается частью непрерывного спектра и иногда характеристической линией другого элемента (рис. 8.10). Поскольку вклад флуоресценции на образце и стандарте обычно различный, необходимо вносить поправку на флуоресценцию.

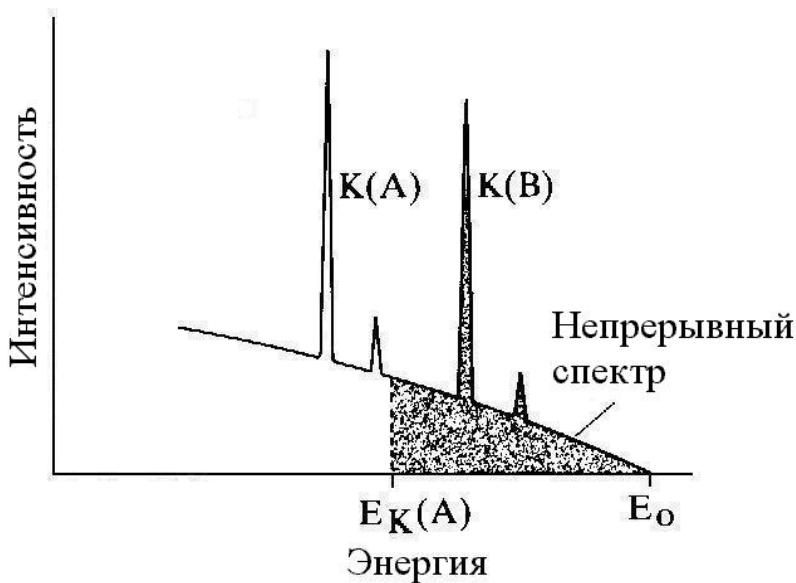


Рис. 8.10. Возбуждение флуоресценции: рентгеновские лучи возбуждаются той частью спектра, энергия которой больше, чем энергия возбуждаемого излучения, $E_K(A)$ элемента А, поэтому и непрерывный спектр и характеристические линии элемента В могут возбуждать флуоресценцию.

Наибольшая коррекция требуется для характеристической флуоресценции, но она имеет место только тогда, когда удовлетворяет энергетическому критерию описанному выше. Например, NiK α -линия (7,48 кэВ) возбуждает FeK α -линию (энергия края поглощения 7,11 кэВ), но FeK α -линия (6,40 кэВ) не может возбудить NiK α -линию (энергия края поглощения 8,33 кэВ). Поправочные факторы могут быть рассчитаны с

использованием выражения взятого из исходного выражения Кастена [93, 94].

Как пример значительной поправки на характеристическую флуоресценцию, фактор флуоресценции в сплаве Ni-Fe с низким содержанием Fe составляет 1,42 (при ускоряющем напряжении 25 кВ и угле выхода 40°). Эффект снижается с уменьшением атомного номера и с ростом разницы между возбуждаемым элементом и элементом возбуждающим флуоресценцию. В геологических образцах поправка на характеристическую флуоресценцию обычно достаточно мала (в случае оливина, как исходного примера, она пренебрежимо мала). Как показано на рис. 8.10. часть непрерывного спектра с энергией выше энергии края поглощения интересующего элемента (A) так же возбуждает флуоресценцию. Хотя флуоресценция, возбуждаемая непрерывным спектром также всегда имеет место, однако она не так интенсивна, как характеристическая в случае возбуждения $Ni \Rightarrow Fe$ и редко превышает 5 % от общей интенсивности линии. Более того, поскольку она имеет место и в образце и стандарте то она должна иметь тенденцию к взаимному сокращению. Хотя эту поправку так же следует учитывать, в большинстве программ ZAF-коррекции ею пренебрегают.

8.4.4. Альфа коэффициенты

Расчет факторов матричной коррекции можно значительно упростить используя чисто эмпирический подход в виде следующей формализации:

$$\text{поправочный фактор} = \sum_i C_i \cdot \alpha_i ,$$

где α_i называется "альфа коэффициентом" элемента i , представляющего влияние элемента i на интенсивность рентгеновского излучения других элементов образца. Суммирование производится по всем элементам матрицы (анализируемого образца). Предположение линейности вклада поправок на поглощение и атомный номер вполне допустимо. В отношении поправки на характеристическую флуоресценцию это допущение не вполне справедливо, но при анализе геологических образцов¹ эта поправка пренебрежимо мала.

Бенс и Олби [95] определили эмпирические альфа коэффициенты для оксидов породообразующих элементов, которые широко использовались при анализе геологических образцов (большинства породообразующих силикатных минералов). В этом случае концентрации

¹ Точнее, для большинства породообразующих минералов эта поправка пренебрежимо мала (прим. переводчика).

всех элементов заменяются на концентрации оксидов. В табл.8.2 даны значения альфа коэффициентов Бенса-Олби для основных оксидов породообразующих элементов. Наименьшая коррекция при $\alpha \rightarrow 1$. Если величина α значительно выше 1, то имеет место большая величина поправки на поглощение. Приведенные в таблице величины коэффициентов справедливы только для указанных значений ускоряющего напряжения и углов выхода рентгеновского излучения. (в данном случае коэффициенты даны для микроанализатора ARL, широко использовавшегося в США в 60 - 70-е годы XX столетия). Рассчитанные альфа коэффициенты для других условий представлены Олби и Рэм в [96]. Армстронг [97] предложил значения альфа коэффициентов для $\psi = 40^\circ$ и добавил члены второго порядка, повышающие точность коррекции.

Таблица 8.2
Альфа коэффициенты Бенса-Олби для некоторых оксидов (ускоряющее напряжение 15 кВ, угол отбора рентгеновского излучения $52,5^\circ$)

	Оксид						
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO
Na	1,00	1,88	1,23	1,27	1,48	1,66	2,54
Mg	1,90	1,00	1,02	1,12	1,13	1,22	1,67
Al	1,53	1,63	1,00	1,01	1,08	1,18	1,37
Si	1,26	1,29	1,34	1,00	0,98	1,03	1,19
K	1,15	1,17	1,18	1,20	1,00	0,93	0,97
Ca	1,12	1,13	1,11	1,18	1,21	1,00	0,90
Fe	1,15	1,16	1,15	1,17	1,12	1,15	1,00

8.5. Программы расчета поправочных факторов на ЭВМ

Неисправленные концентрации (первое приближение) полученные после расчета из измеренных интенсивностей аналитических линий образцов и стандартов преобразуются в "настоящие (действительные)" концентрации после введения поправок на поглощение etc (секция 8.4). Обычно расчет производится на ЭВМ связанной с прибором с помощью интерфейса в режиме "on line", т.е. непосредственно в процессе измерения всех интенсивностей. Программное обеспечение используемое для этих целей часто бывает лицензионным (запатентованным) и закрытым, но в них используются стандартные процедуры. Примером общедоступных программ являются следующие программы, разработанные сотрудниками Национального бюро стандартов США:

COR2 [98] - программа использующая строгие модели поправок на атомный номер, поглощение и характеристическую флуоресценцию и используемая "off-line" на обособленном компьютере;

FRAME [99] - программа использующая упрощенные модели поправок и требующая меньшего времени для расчета на ЭВМ;

FRAME С [100] - версия программы FRAME для количественного анализа с помощью ЭДС.

При расчете поправочных коэффициентов требуется стандартные образцы известного состава. В качестве первого приближения можно использовать неисправленные концентрации. После расчета поправочных коэффициентов неисправленные содержания заменяются исправленными концентрациями (первая итерация), которые, в свою очередь, замещаются значениями, полученными после второй итерации и рассчитываются следующие значения исправленных концентраций. Обычно после трех итераций (иногда до шести) процесс сходится и концентрации не изменяются. Поправки на поглощение etc. также должны быть рассчитаны и для стандартов, но в этом случае состав известен и дополнительных итераций не требуется.

8.5.1. Неопределляемые элементы

Широко известно, что не все элементы присутствующие в образце включаются в анализ, наиболее очевидный пример - кислород в оксидах или силикатах (в принципе кислород при рентгеноспектральном анализе может определяться, но для этого требуется много времени и сам процесс измерения достаточно неудобен и неприятен). Поскольку процесс расчета поправок требует знания концентраций в образце всех элементов, то необходим ввод некоторых "дополнительных элементов". Кислород можно вводить "по разности" (100 % - сумма всех остальных элементов) или по "стехиометрии" (когда концентрация кислорода рассчитывается по валентностям остальных элементов). Однако, в случае использования валентностей могут возникать проблемы, связанные с элементами, имеющими разные валентности (например, Fe) или в случае наличия в образце больших количеств воды.

Большинство общеизвестных программ не имеют возможности дополнительного ввода более, чем одного неопределенного элемента. Для карбонатов в этом случае при расчете "по разности" замена С на О имеет незначительное влияние на конечный результат. Некоторые приемы, позволяют очень просто обходить такие ситуации, например, в [101], предлагается использовать 4 атома кислорода на каждый двухвалентный атом металла, допуская валентность 8, получая при этом для карбоната MO_4 вместо MCO_3 . Такой же подход предлагается использовать для

стандартов карбонатов, минимизируя при этом возможную погрешность при замене С на О. (Влияние других, более легких элементов, на величину поправочного коэффициента так же незначительно, например, Н в формуле воды).

8.6. Стандарты

В качестве стандартных образцов при количественном рентгеноспектральном микроанализе могут использоваться чистые элементы, но в большинстве случаев по ряду причин это неприемлемо. Некоторые элементы (например, Cl) в виде твердого тела при нормальных условиях не существуют, другие на воздухе окисляются (например, La), третьи слишком мягкие и поэтому плохо полируются (например, Pb). Кроме того, при использовании чистого элемента можно получить завышенное значение поправки. Более того, при анализе с волновой дисперсией положение пика аналитической линии на чистом элементе может отличаться от его положения в химическом соединении из-за влияния химической связи, что может привести к значительной погрешности (хотя это наблюдается на линиях с большими длинами волн). Альтернативой стандартам из чистых элементов являются синтетические соединения и природные минералы, хотя синтетические обычно более чистые. Стандарты должны быть однородными в диапазоне микронной шкалы, стойкими по отношению к окислению и гидратации на воздухе. Также необходима их стабильность в условиях вакуума. Стандартные образцы удовлетворяющие вышеуказанным критериям перечислены в табл. 8.3 (стандарты, которые не газят в вакууме). Некоторые из перечисленных материалов могут быть в виде химического сырья (реактивы в виде порошкового материала) или минералов в коллекциях поставщиков или продавцов минералов. Поэтому монтировать и готовить стандарты желательно из образцов, полученных из проверенных источников.

Выбор стандартных образцов зависит от особенностей применения. Влияние длины волны на смещение (позицию) пика линии в зависимости от химического состояния можно минимизировать используя оксиды в качестве стандартов при анализе оксидных материалов (включая силикаты). Аргумент о минимизации матричных эффектов относится скорее к основным элементам, поскольку при определении элементов-примесей на первый план выходят факторы, связанные с погрешностью измерения интенсивности линии и большое значение поправки менее важно (тем более, если погрешность носит систематический характер).

Состав некоторых природных минералов можно получить расчетом из теоретической формулы соединения (из стехиометрии).

Таблица 8.3

Стандарты для электронно-микрозондового анализа

Элемент	Z	Чистый элемент	Синтетический материал	Природные минералы
1	2	3	4	5
Na	11		NaCl	галлит, альбит, жадеит
Mg	12	+	MgO	периклаз, форстерит
Al	13	+	Al ₂ O ₃	корунд, кианит
Si	14	+	SiO ₂	кварц, силикаты
P	15		GaP	апатит
S	16			пирит, ангидрит
Cl	17		NaCl	галлит
K	19		KCl	ортоклаз
Ca	20		CaF ₂	волластонит, ангидрит, кальцит
Sc	21	+		
Ti	22	+	TiO ₂	рутил, ильменит
V	23	+	V ₂ O ₅	
Cr	24	+	Cr ₂ O ₃	хромит
Mn	25	+		родонит
Fe	26	+		гематит, фаялит, пирит
Co	27	+	CoO	
Ni	28	+	Ni ₂ Si	муллерит
Cu	29	+		куприт, халькоzin
Zn	30	+	ZnS	виллемит, сфалерит
Ga	31		GaP, GaAs	
Ge	32	+	GeO ₂	
As	33	+	GaAs	арсенопирит
Se	34	+	NbSe ₂	
Br	35		KBr	
Rb	37		RbCl	
Sr	38		SrTiO ₃	целестин
Y	39	+	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	ксенотим
Zr	40	+	ZrO ₂	циркон
Nb	41	+	Nb ₂ O ₅ , Li ₂ Nb ₂ O ₆	колумбит
Mo	42	+	CaMoO ₄	молибденит
Ru	44	+		
Rh	45	+		
Pd	46	+	PdTe	
Ag	47	+	Ag ₂ Te, Ag ₂ S	
Cd	48	+	CdS, CdSe, CdTe	
In	49	+	InP, InAs	
Sn	50	+	SnO ₂ , SnTe	касситерит
Sb	51	+		стибнит
Te	52	+	TeO ₂ , In ₂ Te	
I	53		KI, CsI	
Cs	55		CsI	поллущит
Ba	56		BaF ₂	барит, бенитонит
La	57		LaB ₆ , LaF ₃	
Ce	58		CeO ₂ , CeAl ₂	
Pr	59		PrAl ₂ , PrSi ₂ , PrF ₃	

Продолжение табл. 8.3

1	2	3	4	5
Nd	60		NdAl ₂ , NdSi ₂ , NdF ₃	
Sm	62		SmAl ₂ , SmF ₃	
Eu	63		Eu ₂ O ₃ , EuF ₃	
Gd	64	+	GdAl ₂ , GdF ₃	
Tb	65	+	TbAl ₂ , TbSi ₂ , TbF ₃	
Dy	66	+	DyAl ₂ , DyF ₃	
Ho	67	+	HoAl ₂ , HoF ₃	
Er	68	+	ErF ₃	
Tm	69	+	TmSi ₂ , TmF ₃	
Yb	70	+	YbF ₃	
Hf	72	+	HfO ₂	
Ta	73	+	Ta ₂ O ₅	
W	74	+	CaWO ₄	вольфрамит
Re	75	+		
Os	76	+		
Ir	77	+		
Pt	78	+		
Au	79	+		
Hg	80		HgTe	циннабар
Tl	81	+	TlI	
Pb	82	+	PbO	галенит
Bi	83	+	Bi ₂ Te ₃ , Bi ₂ Se ₃ ,	
Th	90	+	ThF ₄	торит
U	92	+		уранинит

Замечание: + - чистый элемент (стабильный).

В случае необходимости элементы-примеси в данном минерале можно определить методом рентгеноспектрального микроанализа, а основные элементы рассчитать по стехиометрии, например, содержание Ca в волластоните можно рассчитать из формулы CaSiO₃ с учетом содержания примеси Fe, которое в небольших количествах замещает Ca.

Минералы сложного состава предпочтительнее использовать как "стандартные образцы сравнения" (для проверки правильности результатов анализа), а не в качестве калибровочных стандартов. Такие образцы можно анализировать, чтобы проверить соответствуют ли определяемые концентрации элементов, их содержаниям в данном типе минералов. При этом может представлять интерес роль элементов-примесей и даже следов элементов. В данном случае для химического анализа требуется адекватное количество мономинеральной фракции минерала, причем зерна минерала должны быть гомогенными и в пробе не должны присутствовать включения посторонних минеральных фаз. Способ проверка и анализ минеральных фаз пригодных для использования в качестве стандартов сравнения описаны в [102, 103] и для хромистого авгита в [104]. Породы верхней мантии являются наиболее подходящим источником гомогенных мономинеральных мегакристов (например, брекчии зоны Какануи, Новая

Зеландия); в качестве такого стандарта сравнения из этой зоны предлагается амфибол керсугит [105].

Для заполнения ниши, в которой отсутствуют природные минералы полезно использовать синтетические стекла, но их можно получать только в определенном диапазоне составов. Один из способов получения синтетических стекол описан Смелли [106]. Стеклам, особенно щелочным, свойственна нестабильность под воздействием электронного пучка, поэтому при калибровочных измерениях необходима расфокусировка пучка и низкие токи. Некоторые стандартные стекла были изготовлены Национальным бюро стандартов и технологий [107] (ранее Национальное бюро стандартов). Изготовление четырех стекол, содержащих редкие земли было осуществлено Дрейком и Вейлом [108]. Ярошевич и Бетнер [109] использовали метод готового флюса для выращивания ортофосфатов редких земель, подходящих для использования в качестве стандартов.

Некоторые различия в требованиях к стандартам для ВД и ЭД спектрометрии связаны с необходимостью (во втором случае) при записи стандартного спектра наличие в нем всех линий данного элемента без наложения на него посторонних мешающих линий. (Аналогичное требование, связанное с наложением мешающих линий *на аналитическую линю* существует и для ВД спектрометров, однако оно гораздо более легко выполнимо благодаря их более высокой разрешающей способности). Для получения "чистых" профилей элементных пиков используются неидеальные стандарты (т.е. не всегда можно использовать чистые элементы). В этом случае эффективная интенсивность пиков может устанавливаться на основе анализа стандартных образцов, содержащих данный элемент, но другого состава (например, минералов с большим количеством линий в спектре и поэтому неподходящими для прямого использования).

8.6.1. Бесстандартный анализ

"Классический" количественный анализ включает в себя процедуру сравнения интенсивностей рентгеновского излучения на образце и стандарте, измеренных в идентичных условиях. При анализе с ВД спектрометрами измерения интенсивностей на стандартах проводятся, по крайней мере, один раз за серию, однако, стабильность работы ЭД спектрометра значительно выше и запись стандартных опорных спектров можно хранить и использовать для повторных измерений несколько дней, недель, месяцев и даже лет. В "бесстандартном" анализе вместо измеренных значений используются *рассчитанные* интенсивности линий спектров чистых элементов (с использованием Гауссова распределения) и теоретическим учетом аналитических условий. Такой подход наиболее

полезен для ЭДС анализа, когда обычные стандарты не подходят (из-за наложений), хотя в этом случае точность хуже, чем при использовании "реальных стандартов".

8.7. Выбор условий количественного анализа

При подготовке процедуры для количественного анализа оператор должен контролировать все параметры, наиболее важными из которых являются ускоряющее напряжение и ток пучка. Ускоряющее напряжение должно быть больше потенциала возбуждения аналитической линии ("перенапряжение", т.е. отношение энергии пучка электронов к потенциальному возбуждения) по крайней мере вдвое или больше, чтобы получить подходящих интенсивностей. Для силикатов, содержащих железо, например, рабочее напряжение должно быть не ниже 15 кВ.

Интенсивность пика линии и отношение пик/фон увеличивается с ростом ускоряющего напряжения (кроме случаев, когда поглощение выходящего рентгеновского излучения проходит точку перегиба благодаря преобладанию поглощения). Известно, что работа при высоких ускоряющих напряжениях дает лучшую статистическую погрешность, которую можно получить при данном времени набора сигнала (или такую же точность за более короткое время), а так же получить лучше предел обнаружения (за данное счетное время). Эти преимущества, однако, "компенсируются" увеличением зоны возбуждения, повышением поперечной локальности и увеличением поглощения. Баланс этих значений в большинстве случаев ведет к выбору ускоряющего напряжения в диапазоне 15 - 25 кВ. Более низкие значения ускоряющего напряжения используются при анализе легких элементов для снижения эффекта поглощения. При анализе следов элементов предел обнаружения важнее, чем зона возбуждения и предпочтительнее более высокое отношение пик/фон и более высокие ускоряющие напряжения.

Конечно, интенсивность рентгеновского излучения прямо пропорциональна току пучка (при прочих постоянных аналитических условиях). По этой причине важен высокий ток пучка, но при этом следует принимать во внимание и некоторые другие факторы. Например, некоторые типы образцов подвергаются сильному разрушению при электронной бомбардировке (секция 9.6). С одной стороны при этом следует использовать низкие плотности токи пучка (увеличивая диаметр зонда и ухудшая поперечную локальность). Другим фактором, на который часто не обращают должного внимания, является мертвое время счетной системы. В случае ВД спектрометра интенсивность пика (особенно, если в качестве стандарта используется чистый элемент или чистый оксид) при высоких токах может превосходить возможности счетного тракта; особенно важно об этом помнить при токах выше 100 нА. ЭД

спектрометры работоспособны при более высоких значениях мертвого времени (секция 4.2.4), но их рабочие токи зонда порядка нескольких наноампер и это осложнение можно преодолевать применяя ограничивающую апертуру перед окном детектора для снижения интенсивности рентгеновского излучения.

8.8. Количественный анализ: особые случаи

Количественный электронный микрозондовый анализ в нормальных условиях осуществляется на образцах с плоско полированной поверхностью, сфокусированным пучком электронов. Если эти условия не выполняются, точность полученных результатов не может быть гарантирована. Ниже будут приведены примеры анализа, выполненные в неидеальных условиях, но представляющие практический интерес, а также некоторые приемы, позволяющие свести к минимуму погрешности в нестандартных случаях ЭЗМА.

8.8.1. Наклонные образцы

В электронном микрозонде поверхность образца лежит в определенной плоскости по отношению к пучку, обычно 90° . Однако в РЭМ образец обычно наклонен по отношению к пучку электронов, что изменяет как угол выхода рентгеновского излучения, так и угол падения электронного пучка. Влияние угла выхода рентгеновского излучения устраняется обычной тригонометрией. Изменение угла падения также исправляется тригонометрически, при допущении, что форма функции $\phi(\rho z)$ остается такой же, как и при нормальному (90°) падении пучка. Затем z нужно умножить на косинус угла между падающим пучком и нормалью к поверхности и требуемая модификация поправки на поглощение может быть достигнута заменой $\cos \phi$ на:

$$\cos T / (\sin T \cdot \cos A \cdot \cos E + \sin E \cdot \cos T),$$

где T - угол наклона;

A - азимутальный угол;

E - угол выхода рентгеновского излучения, как показано на рис. 8.11.

(На форму $\phi(\rho z)$ в действительности влияет угол падения пучка электронов, но этим обычно пренебрегают; кроме того угол наклона влияет и на поправку, связанную с обратным рассеянием; этим влиянием так же обычно пренебрегают).

Вышеприведенная формула требует знания угла наклона, который обычно неизвестен, если исследуемая поверхность неправильной формы. Способ определения локального значения этого угла предложен в [110].

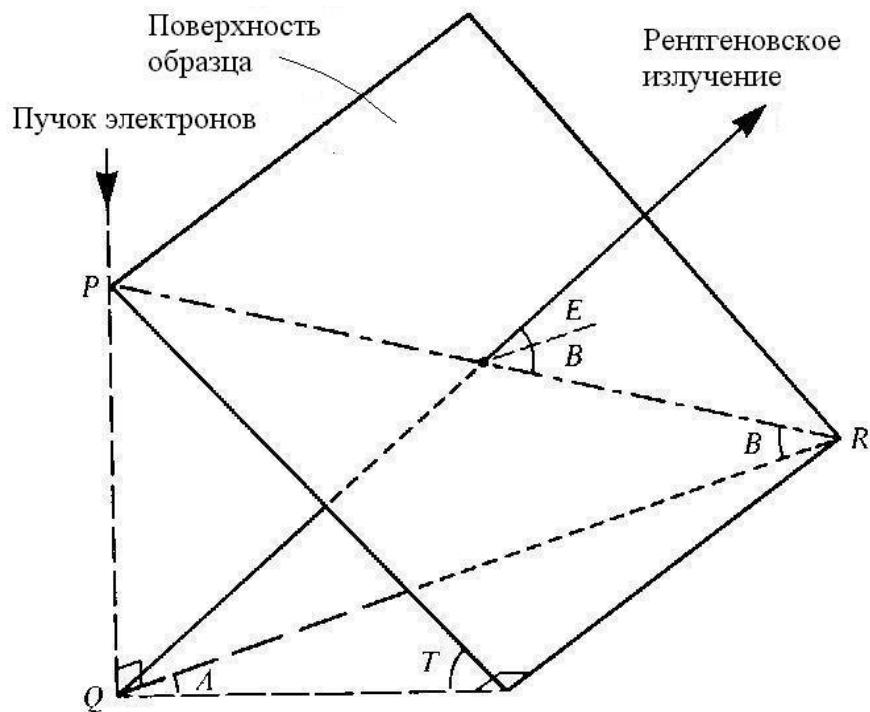


Рис.8.11. Геометрия поправки на поглощение для наклонного образца (см. текст)

Этот способ требует поворота образца на 180° для повторного измерения интенсивности рентгеновского излучения в одной и той же точке. Если поверхность наклонена, одно из измерений интенсивности будет больше другого из-за разницы в поглощении. Реальное значение интенсивности можно получить простым усреднением двух измерений, однако при большом значении угла и различии интенсивностей более чем на 50 % одна от другой, лучше использовать графическое представление зависимости интенсивности от угла наклона, полученное из экспериментальных данных (с использованием измерений на плоском стандартном образце при различных углах наклона) или с помощью теоретического расчета с использованием метода Монте-Карло (секция 2.7).

8.8.2. Анализ с расфокусированным пучком

Особой характеристикой ЭЗМА является пространственное разрешение (поперечная локальность), но иногда измерения проводятся расфокусированным пучком, например, чтобы проанализировать

относительно большую площадь (например, определить средний состав раскристаллизованного расплава). Для этой цели пучок можно расфокусировать с помощью объективной (конечной) линзы или развернуть в растр. При использовании ВД спектрометра, размер анализируемой площади ограничивается менее чем 100 мкм, чтобы минимизировать нарушение условий фокусировки спектрометра, которые будут различными для разных углов и разных элементов. Большую площадь можно проанализировать с помощью ЭД спектрометра (скорость счета при этом следует ограничить, чтобы исключить различия в мертвом времени от площадей разного состава во время сканирования по площади образца).

Взвешенная сумма матричных эффектов в индивидуальных фазах на проанализированной площади будет не той же самой в случае гомогенного образца того же состава, поскольку зависимости поправочных коэффициентов ZAF нелинейны с изменением концентрации. Результаты анализа с применением ZAF коррекции не будут столь же точны, как при точечном анализе одной минеральной фазы. Однако такой анализ полезен при полуколичественной оценке усредненного состава.

8.8.3. Валовый анализ пород

Расфокусированный пучок не очень подходит для определения валового состава породы, поскольку для хорошего усреднения должна быть перекрыта большая площадь (кроме случаев достаточно однородных тонкозернистых типов пород). Кроме того, на точность определений влияет гетерогенность образца, как отмечалось выше. Поэтому предпочтительнее сплавить порошкообразную пробу породы в стекло, чтобы получить гомогенный образец для анализа. Хотя метод ЭЗМА не является методом валового анализа в обычном представлении этого понятия, но иногда он может быть полезным.

Стекла, изготовленные для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) из порошкообразной пробы сплавлением с тетраборатом лития можно проанализировать методом ЭЗМА. Матричные эффекты усредняются при разбавлении образца. Для РФА в стекло обычно добавляются тяжелые элементы, такие как лантан, для снижения степени самопоглощения, но для РСМА этот прием лучше не использовать.

Стекла можно готовить прямым сплавлением пробы породы без разбавления, матричные эффекты при этом несколько возрастают, но хорошо корректируются с помощью ZAF-процедуры. Методы изготовления стекол описаны в секции 10.2. Потери щелочей при этом (из-за их высокой летучести) можно минимизировать выбором подходящих условий. Анализ при этом проводится расфокусированным зондом в нескольких точках, чтобы снизить влияние негомогенности. Точность и пределы обнаружения при этом сравнимы с обычным анализом в точке.

8.8.4. Анализ частиц

Мелкие частицы (размером менее 25 мкм) трудно монтировать и полировать с помощью обычных приемов. Однако их можно анализировать в неполированном состоянии, например, установив на столик для РЭМ. Частицы размером порядка 1 мкм следует разместить на тонкой углеродной пленке, которая дает минимальный рентгеновский фон. Очень маленькие частицы (менее 1 мкм) нужно анализировать на аналитическом электронном микроскопе (секция 1.4.1).

Обычные процедуры для количественного анализа не дают точных результатов анализа для мелких частиц. Формулы коррекции матричных эффектов, разработаны для образцов с идеальной плоско-полированной поверхностью, тогда как обычно неполированные частицы имеют неправильную форму, которая может давать заметное влияние на поглощение рентгеновского излучения (секция 9.5). (Существуют и другие процедуры коррекции, но их немного). Более того, если частицы слишком мелкие и частица целиком перекрывается пучком электронов, интенсивность всего рентгеновского излучения падает относительно общей зоны возбуждения в массивном стандартном образце (рис. 8.12). Поэтому требуется создание специальных процедур, что обсуждается ниже.

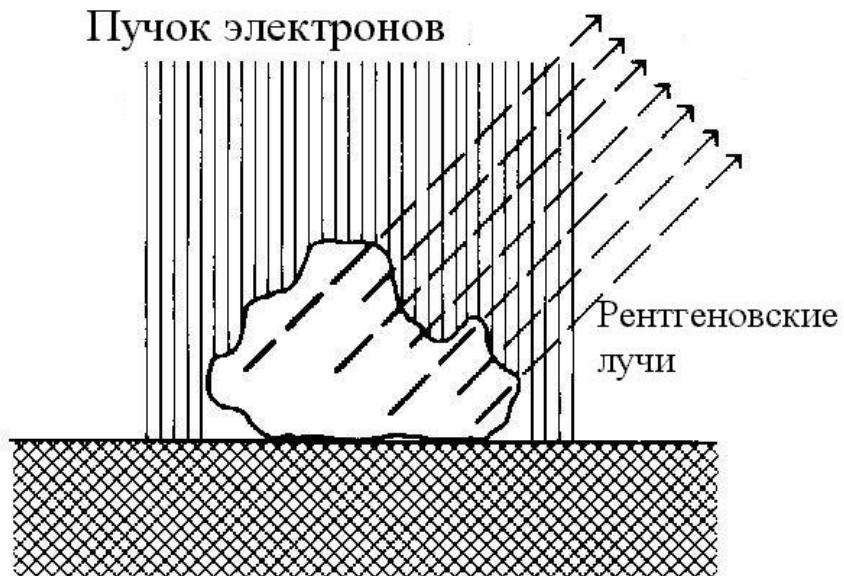


Рис. 8.12. Анализ частиц; пример потери интенсивности рентгеновского излучения, связанный с тем, что размер частицы меньше диаметра пучка и имеет неправильную форму.

Проблема потерь интенсивности при генерации рентгеновского излучения может быть решена путем использования *относительных концентраций*, как например в [111], где получены линейные

калибровочные кривые относительных концентраций в зависимости от отношений интенсивностей для частиц глинистых минералов в диапазоне размеров 1-5 мкм, однако, там не рассматриваются различия в поглощении между линиями разных элементов.

Более корректные приближения используются в модифицированной модели ZAF- поправок, учитывающей геометрию частиц [112]. В методе Армстронга -Бусека [112] рассматриваются различные идеализированные формы мелких частиц применительно к ZAF-поправкам, приближенным к действительной геометрии в каждом случае. Форма и размер выбираются в соответствии с изображением, полученным на РЭМ или оптическом микроскопе. В качестве альтернативы можно использовать моделирование по методу Монте-Карло для частиц любой формы (секция 2.7), однако фактически форма частиц при этом будет также идеализированной.

Другой возможностью является измерения отношения пик/фон, поскольку геометрия частицы будет практически одинаково влиять и на характеристическое излучение и на непрерывное излучение [113, 114]. Значения концентраций можно получить после измерения отношения пик/фон на стандартах. Этот же подход можно применить к определению состава образцов с неровной (необработанной) поверхностью. В ЭД спектрометрии часто возникает необходимость удаления из спектра каких либо пиков с помощью "стриппинга" (например, удаления "мешающей" характеристической линии из спектра стандартного образца для получения "опорного спектра" и определения фона) благодаря чему в спектре образуется гладкая зона, свободная от характеристических линий. Точность измерения отношения пик/фон определяется статистической погрешностью при относительно высокой интенсивности фона; снижение погрешности измерения фона (при более низкой интенсивности) требует повышения времени его измерения по сравнению с временем измерения пика.

8.8.5. Анализ тонкослойных (ненасыщенных) образцов

Ограничение поперечной локальности, связанной с глубиной проникновения пучка (локальностью по глубине) и его рассеянием в образце в тонких образцах можно исключить, используя тонкослойные образцы, сквозь которые пучок проходит с относительно небольшим рассеянием (рис. 8.13). "Тонкий" образец в данном контексте представляет собой образец толщиной значительно меньше глубины проникновения электронов, примерно 100 нм (10^{-1} мкм). В этом случае образец породы или минерала готовится так же, как для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), обычно с помощью ионного утонения. Для анализа такого образца может использоваться электронный микрозонд или растровый электронный микроскоп с ЭД спектрометром, но лучше использовать модифицированный просвечивающий электронный

микроскоп (ПЭМ) или "аналитический электронный микроскоп" (АЭМ) как это описано в секции (1.4.1). На таком приборе можно достичь поперечной локальности примерно 10 нм (0,01 мкм).

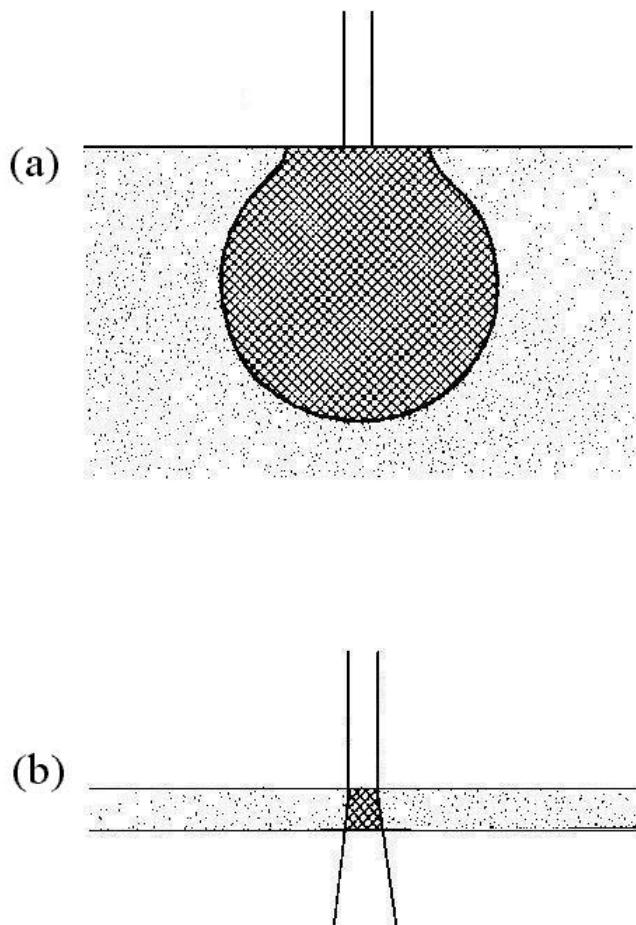


Рис.8.13. Высшее пространственное разрешение (поперечная локальность) возможна при анализе тонких образцов (б) по сравнению с массивным образцом (а) благодаря незначительному рассеянию пучка в образце.

В этом виде микроанализа предпочтительнее использовать ЭДС, который компенсирует низкую светосилу источника излучения высокой эффективностью детектирования. Для обработки спектра от тонких образцов используются обычные методы (см. секцию 8.3). Однако при переходе от интенсивностей к количественным результатам анализа (учет матричных эффектов) существуют некоторые особенности, поскольку имеется зависимость интенсивности линии от толщины образца, которая меняется, практически не контролируемым образом. Поэтому обычное простое сравнение со стандартом, используемое для "массивных" образцов здесь неприменимо. Обычно в этом случае используется метод отношения интенсивностей, причем в качестве опорного пика используется какой-

либо из характеристических пиков образца. Здесь также нужна информация о "факторе чувствительности" (интенсивность характеристической линии на единицу концентрации) для каждого элемента, который участвует в генерации рентгеновского излучения и оценке эффективности спектрометра. Первую можно рассчитать из базовых (фундаментальных) принципов, а второе можно оценить из технических условий, таких как толщина окна и т.д. [115]. Как альтернатива могут быть использованы эмпирические калибровочные кривые, измеренные на образцах известного состава [116]. Следует заметить, что такие кривые имеют индивидуальные особенности, характерные для конкретного прибора. С другой стороны в случае тонких образцов можно пренебречь поправками на поглощение, флуоресценцию, которые необходимы при микроанализе массивных образцов. На практике поправка на поглощение необходима при определении в геологических образцах содержаний таких элементов, как Na, Mg и т.д. В принципе, здесь форма поправки проще, чем для массивных образцов, но требует введения фактора толщины.

Более детальное изучения данного вопроса представлено в [117], а обсуждение геологических аспектов проводится в [118].

8.8.6. Флюидные (газово-жидкие) включения

Анализ флюидных включений является особой (и весьма дискуссионной) проблемой. Сухой остаток после вскрытия газово-жидкого включения можно проанализировать [119], как кристаллы, которые обычно сосуществуют с флюидом [120, 121]. Однако такие результаты носят качественный или полукачественный характер из-за неправильной формы образца (осадка).

Водные флюиды могут анализироваться *in situ*, если их заморозить [122 - 124]. Первоначальное замораживание должно быть быстрым, чтобы предотвратить сегрегацию в кристаллах льда; образцы после этого должны храниться замороженными в том числе и в процессе обработки и напыления проводящего слоя и установки его в прибор. Аналитические приемы в этом случае подобны тем, которые используются для работы с биологическими образцами. Например, в [123] использовались стандартные условия замораживания растворов содержащих известные количества хлоридов Na, K и Ca для количественного анализа замороженных природных флюидов близкого состава. Ток образца при этом должен быть снижен (примерно до 1 нА), чтобы предотвратить разрушение образца. Сходимость анализа составляет примерно 10 %.

8.9. Определение легких элементов

В данном представлении под "легким" элементом понимаются химические элементы с атомным номером ниже 10. H, He и Li не генерируют характеристического рентгеновского излучения; так что это понятие относится к элементам (и их атомным номерам, заключенным в скобках) Be(4), B(5), C(6), N(7), O(8) и F(9). Согласно закону Мозли (секция 2.2), K-линии этих элементов имеют низкие энергии и большие длины волн (см. табл. 8.4). Определение легких элементов требует особых условий, отличающихся, некоторым образом от тех, при которых определяются "обычные" элементы.

Таблица 8.4
Некоторые характеристики рентгеновских линий легких элементов

Элемент	Атомный номер	Потенциал возбуждения (эВ)	K _α -линия	
			Энергия (эВ)	Длина волны (нм)
Be	4	112	109	11,4
B	5	192	183	6,76
C	6	284	277	4,47
N	7	400	392	3,16
O	8	532	525	2,36
F	9	687	677	1,83

Из кристалл-анализаторов, используемых на ВД спектрометре наибольшее межплоскостное расстояние имеет ТАР - 1,295 нм ($12,95 \text{ \AA}$). В рабочий диапазон этого кристалла попадает линия F $K\alpha$ ($\theta = 45^\circ$); линия O $K\alpha$ ($\theta = 71,5^\circ$) еще попадает в верхний предел, но у некоторых приборов это положение выходит за пределы рабочего диапазона углов спектрометра. Псевдокристаллы стеаратов свинца перекрывают рабочий диапазон углов рентгеновских K-линий элементов с атомными номерами от 5 (B) до 8 (O). Напыленные многослойные структуры (секция 4.3.1), подходящие в качестве кристаллов-анализаторов для данного диапазона длин волн могут давать интенсивности гораздо выше, чем псевдокристаллы стеаратов свинца. Для регистрации длинноволнового рентгеновского излучения используются проточные пропорциональные счетчики с тонким окном.

K-линии легких элементов могут детектироваться с помощью ЭД спектрометров, но поглощение в бериллиевом окне требует либо его

замены на сверхтонкое окно, либо установки "безоконной" системы¹ (секция 4.2.1). К-линии легких элементов легко разрешаются на спектрометре с энергетической дисперсией, особенно при минимизации шумов с помощью процессорного усилителя с большой длиной импульса, (данный вопрос обсуждается в секции 4.2.4), но в этой области часто имеют место мешающие наложения L и M-линий более тяжелых элементов. В аспекте этого замечания, спектрометры с волновой дисперсией имеют преимущество благодаря гораздо более высокому разрешению. Мешающие наложения линий более высоких порядков отражения можно подавлять с помощью одноканального анализатора импульсов. С помощью ВДС также получаются более высокие отношения пик/фон.

В точке взаимодействия электронного пучка с поверхностью образца образуется углеродный нагар, мешающий при определении легких элементов, за счет дополнительного поглощения в этом слое (особенно это заметно при измерении интенсивности К-линии кислорода из-за близости К-края поглощения углерода). Кроме того, нагар дает дополнительный вклад в интенсивность пика углерода, мешающий при определении углерода в анализируемом образце, особенно при его низких концентрациях. Как показано в секции 3.9.1, необходимо использовать различные специальные приемы для снижения этого мешающего эффекта. Кроме того, нужно быть уверенным, что образец и держатель образца тщательно промыты перед их установкой в камеру образцов прибора. Углеродное напыление, используемое в качестве электропроводного слоя при анализе диэлектрических образцов, также приводит к дополнительному поглощению. Однако при постоянной толщине напыления, влияние этого эффекта взаимно исключается из процесса измерения интенсивностей линий на анализируемом и стандартном образце. Иногда в качестве альтернативного материала используются другие материалы (например, Al, Cu).

8.9.1. Влияние химических связей

К-линии легких элементов возбуждаются при электронных переходах между K и L или M-уровнями (секция 2.2). Последняя оболочка у элементов с атомными номерами ниже 10 не заполнена, поэтому либо электроны последней оболочки участвуют в химических связях, либо отбираются другие электроны. По этой причине спектры этих элементов зависят от химического состояния в отличие от спектров тех же уровней более тяжелых элементов.

¹ В настоящее время используются коаксиальные пленки нитрида кремния, обладающие очень высокой механической прочностью при толщине примерно 0,5 мкм, что делает их "прозрачными" для мягкого рентгеновского излучения.

Одним из эффектов, связанных с химическими связями является положение максимума пика характеристической линии. В анализе с ВД спектрометром это может потребовать установки линии на разные углы для анализируемого образца и стандарта. (Уширением пика при ЭД спектромерии можно пренебречь). Такой подход может оказаться недостаточным для компенсации влияния химической связи из-за изменения формы пика (рис. 8.14). Для количественного анализа определяющим параметром при измерении интенсивности является *площадь* пика линии. Иногда для этой цели используют такой трудоемкий процесс, как запись площади пика и его интегрирование при каждом определении данного элемента. Однако, сделав такое измерение для образца конкретного типа, высоту и площадь пика можно выразить через "параметр профиля" или "параметр площадь/пик" и в дальнейшем использовать для преобразования пика в его площадь при анализе любого аналогичного материала. В таких случаях можно использовать стандартный образец с близкими характеристиками, если таковой существует.

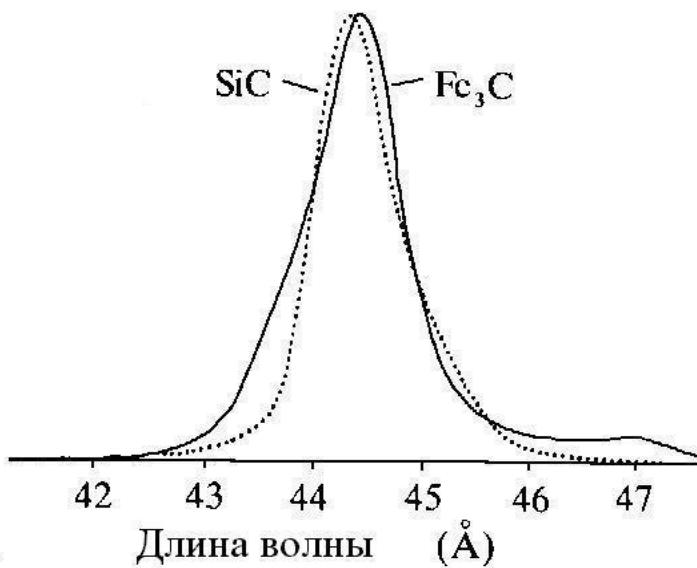


Рис. 8.14. Влияние химической связи на форму линии. СК-пик записанный на образцах и , показывает различие в положении пика линии и ее формы [125].

8.9.2. Поправки на поглощение для легких элементов

Для легких элементов поправка на поглощение более значительна по величине и представляется более точной (и сложной) моделью, что более

детально обсуждается в секции 8.4.2. Величины массовых коэффициентов поглощения К-линий легких элементов часто превосходит 10000 и фактор поглощения $f(\chi)$ может быть много меньше, чем 1 - что является только небольшой долей изначально генерируемого рентгеновского излучения. Снижение ускоряющего напряжения ведет к уменьшению глубины проникновения электронов в образец (что отражается на величине σ) и при этом снижается доля поглощения, поэтому при определении таких элементов ускоряющее напряжение должно быть 10 кВ или ниже, (хотя многие более тяжелые также должны определяться).

Когда поправка на поглощение слишком велика, очень важную роль играет знание вида функции распределения и генерации рентгеновского излучения по глубине, $\phi(\rho z)$. Неадекватность модели Филибера в приповерхностном слое становится серьезным источником погрешности и поэтому при определении легких элементов лучше использовать модели "фи-ро-зет". Поверхность образца должна быть гладкой и плоской, поскольку поглощение сильно зависит от состояния и формы поверхности, а также угла ее наклона по сравнению с условиями определения "обычных" элементов.

Значения массовых коэффициентов поглощения для К-линий легких элементов так же проблематичны, поскольку в длинноволновой области спектра существует недостаточное количество фундаментальных данных, а интерполяционная формула, используемая для "нормальных" длин волн неприменима. Специальные таблицы, предложены в [126, 127], но и они не лишены значительных неопределенностей. Особые трудности имеют место при определении значений L и M краев поглощения тяжелых элементов, так в [128] установлено, что табличные значения массовых коэффициентов поглощения OK α линии в Sn, Zr, Nb и Mo имеют существенные погрешности.

8.9.3. Применение многослойных псевдокристаллов анализаторов

Поттс и Тиндл [129] установили, что интенсивность линии FK α примерно в 100 раз выше при использовании многослойного псевдокристалла W-Si ($d = 3$ нм; или $d = 30 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$), чем при использовании кристалла-анализатора ТАР. Поправка на интерференцию от неполностью разрешаемых линий FeL α и второго порядка MgK α в силикатных минералах, содержащих эти элементы, установлена на уровне менее 0,01 % F на один процент мешающего элемента. Предел обнаружения фтора составил 0,05 % (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 20 нА, счетное время 100 с).

Применение подобного многослойного псевдокристалла для количественного определения кислорода в силикатах etc. описано Армстронгом [130]. Наблюдаемая интенсивность OK α линии была в 40 раз

выше, чем на кристалле-анализаторе ТАР. При использовании обычных методов коррекции матричных эффектов было установлено, что воспроизводимость определений такая же, как и для других элементов (хотя это требует больших усилий в самом процессе измерения). Продолжение работ по определению кислорода в минералах описано Нэшем [131]. Макгайр Франсис и Дьюар [132] представили данные, полученные при определении кислорода в различных минералах с помощью нейтронно-активационного анализа (с быстрыми нейтронами), которые предлагаются использовать в качестве стандартов для ЭЗМА (чтобы исключить зависимость от данных рассчитанных с помощью стехиометрических соотношений, которые не всегда соответствуют реальным значениям).

Опубликовано сравнительно небольшое количество работ по определению в минералах других легких элементов. В [133] показано, что в гиалофане (бариевый полевой шпат) можно определять азот на уровне 0,12 % с помощью многослойного псевдокристалла. Многослойный псевдокристалл Mo-B₄C ($d = 80 \text{ \AA}$) использовался Макги, Слаком и Харрингтоном [134] при изучении бора в различных минералах. Пик ClL-линий имеет почти ту же энергию, что и пик BК α линии и "мнимое" наличие B может наблюдаться в минералах, содержащих Cl.

8.10. Определение валентных состояний

Одним из важных ограничений количественного ЭЗМА является невозможность определения валентного состояния поливалентных элементов, таких как Fe. Валентное состояние является важным фактором при определении кристалло-химической формулы (секция 9.9.2) и неопределенность в соотношении Fe²⁺/Fe³⁺ сильно влияет на правильность результатов геотермобарометрии [135]. Это отношение может быть рассчитано из данных ЭЗМА при прямом определении кислорода, из которого сначала рассчитываются другие катионы (моновалентные), а оставшиеся разделяются между Fe²⁺ и Fe³⁺, однако результат подобной операции может быть не вполне корректным [136].

Перспективы такого подхода, основанного на изучении рентгеновского спектра электронно-зондового микроанализа очень притягательны, но особенности рентгеновского спектра не очень связаны с химическим состоянием (секция 2.2). Такие эффекты имеют место, однако они больше связаны с особенностями электронных переходов (межуровневых), межэлектронных связей и заметны на линиях низких энергий.

Отношение интенсивностей линий FeL β /FeL α связывается с валентным состоянием железа, как показано на рис 8.15.

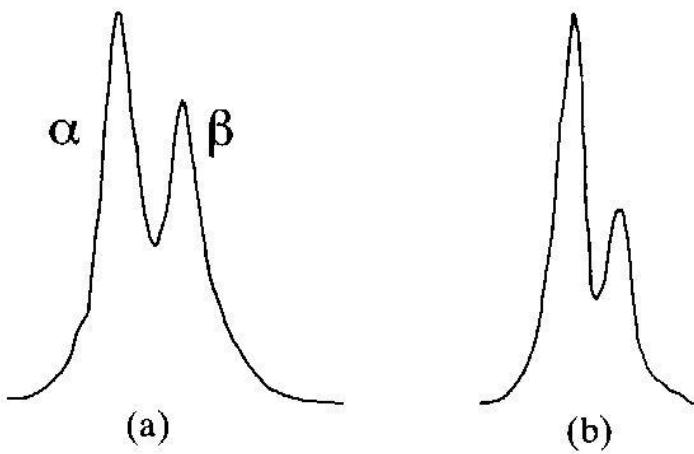


Рис. 8.15. Влияние валентности Fe на линии L спектра; Отношение интенсивностей пиков L α и L β линий различно для (а) Fe $^{2+}$ в фаялите и (б) Fe $^{3+}$ в акмите [137].

Олби и Чодос [137] обнаружили корреляцию между этим отношением и отношением Fe $^{2+}$ /Fe $^{3+}$ в Fe-Ti оксидах, смотри также [138]. Длины волн FeL α и FeL β пиков также связаны с валентностью и Хофер и др. [139] использовали для этой цели отношение измерений интенсивностей на плечах пиков, которое более чувствительно к валентностям. В силикатах, где возможность определения Fe $^{2+}$ /Fe $^{3+}$ особенно полезна, однозначная интерпретация данных усложняется тем, что в отличие от простых оксидов здесь имеет место влияние дополнительных факторов, таких как количество и характер окружающих атомов. Важность самопоглощения FeL линий отмечается О'Нилом и Смитом [140] и этот эффект следует принимать во внимание при интерпретации спектральных данных. Хофер и др. [139] исследовали поглощение в этой области проводя измерения при различных ускоряющих напряжениях.

Другим случаем поливалентного элемента является сера, которая меняет валентность от S $^{2-}$ (в сульфидах) до S $^{6+}$ (в сульфатах). Длины волн SK α линий между двумя состояниями различаются примерно на 0,0003 нм (0,003 Å или примерно 1 часть на 2000); эта разница использовалась для определения отношения серы [141] S $^{2-}$ /S $^{6+}$ в стеклах из подводной вулканической лавы и, следовательно, фугтивности кислорода [142].

Более точное определение валентного состояния может получиться при использовании других методов, например Мессбауэрской спектроскопии (для Fe), хотя этот метод требует большей массы мономинеральной фракции вещества образца. Спектроскопия характеристических потерь электронов также дает информацию о валентном состоянии [143], но образец должен быть подготовлен в форме тонкой пленки, как в просвечивающей электронной микроскопии.

9. СХОДИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

9.1. Погрешность измерения интенсивностей

Рентгеновские электроны излучаются случайным образом, а интенсивности измеряются при счете импульсов, зарегистрированных детектором, поэтому весь процесс представляется статистическими функциями. Параллельные измерения числа импульсов (например, n параллельных измерений, каждое из них за время t) подчиняются закону распределения Пуассона. При $n \gg 1$ закон распределения Пуассона приближается к закону распределения Гаусса (см. рис. 4.2). Ширина этого распределения определяется в единицах стандартного отклонения, σ , которое дается выражением: $\sigma = n^{0,5}$. Вероятность того, что единичное измерение n не будет ложным составляет при $1\sigma \approx 68\%$. Для $\pm 2\sigma$ вероятность правильного значения будет $\approx 95\%$ и для $\pm 3\sigma \approx 99\%$. Относительная стандартная погрешность s_r часто бывает более удобной в употреблении величиной; ее значение выражается в относительных единицах, $s_r = \sigma / n$ или, $s_r = n^{0,5}$. Для практических целей погрешность измерения принимается как $\pm 2\sigma$ (или $\pm 2 s_r$), это означает, что с вероятностью 95 % измеренные величины, лежащие в данном интервале имеют правильную величину. Зависимость воспроизводимости от числа параллельных измерений представлена на рис. 9.1. Поскольку воспроизводимость измерений обычно ограничена многими другими факторами, то относительная погрешность в 1 % обычно вполне достаточна, то есть достаточно при единичном измерении набрать 4×10^4 импульсов ($40000^{0,5} = 200$; $2 \times 200 = 400$; $(400/40000) \times 100\% = 1\%$).

Интенсивность пика, I_p , определяется скоростью счета, которая равна отношению n_p / t_p , где n_p - число импульсов, зарегистрированных на спектрометре, установленном на пик линии за время набора t_p . Интенсивность фона, I_B , дается отношением n_B / t_B , где n_B - число импульсов, зарегистрированных за время t_B на спектрометре, выведенном в положение измерения фона (сумма измерений с обеих сторон от положения пика линии). Стандартные отклонения скоростей счета на пике линии и фона составляют $n_p^{0,5} / t_p$ и $n_B^{0,5} / t_B$, соответственно. Интенсивность пика, исправленная с учетом фона равна $I_p - I_B$ и стандартным отклонением этой величины является σ_{p-B} , которое определяется квадратом суммы стандартных отклонений I_p и I_B . Таким образом:

$$\sigma_{p-B} = [(n_p / t_p^2) + (n_B / t_B^2)]^{0,5}, \quad (9.1)$$

Например, при $n_p = 54270$, $t_p = 10$, $n_B = 188$ и $t_B = 2$ получается: $I_p - I_B = 5427 - 94 = 5333$ имп/с и $\sigma_{p-B} = [(54270/100) + (188/4)]^{0,5} = 24$ имп/с.

Относительная погрешность $I_p - I_B$ (определяется, как два стандартных отклонения) составляет $\pm 0,9\%$. В этом случае отношение пик/фон достаточно высокое (58 : 1) и вклад погрешности измерения фона очень невелик. При низких концентрациях относительное влияние погрешности измерения фона значительно возрастает, что в свою очередь влияет на выбор времени измерения фона. Минимальное общее (пика и фона) время измерения $t_p + t_B$ для данной статистической погрешности получается при $t_p / t_B = (I_p / I_B)^{0,5}$, а при очень низких концентрациях, когда $I_p \rightarrow I_B$, оптимальное условие измерения при $t_p = t_B$. (Когда измерения интенсивности фона выполняются с обеих сторон от пика, t_B является общим временем измерения).

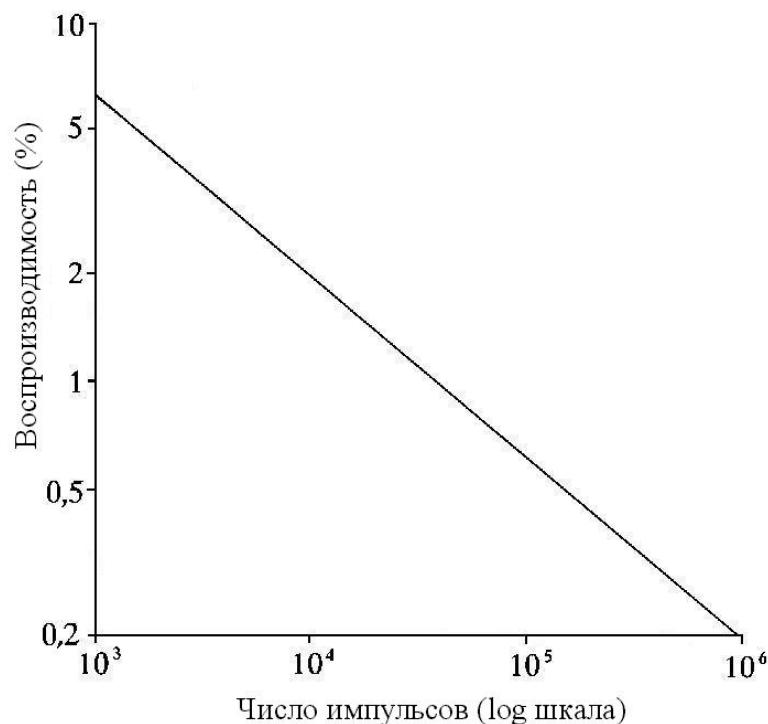


Рис. 9.1. Воспроизводимость скорости счета (2 стандартных отклонения, уровень доверительной вероятности - 95 %), в зависимости от скорости счета.

9.2. Предел обнаружения

"Пределом обнаружения" данного элемента является минимальная концентрация, которая может быть обнаружена по соответствующему пику, выделенному (с заданной достоверной вероятностью) из статистических флуктуаций фона (рис. 9.2). Обычно рабочая оценка такого пика заключается в том, чтобы его высота была не менее трех стандартных

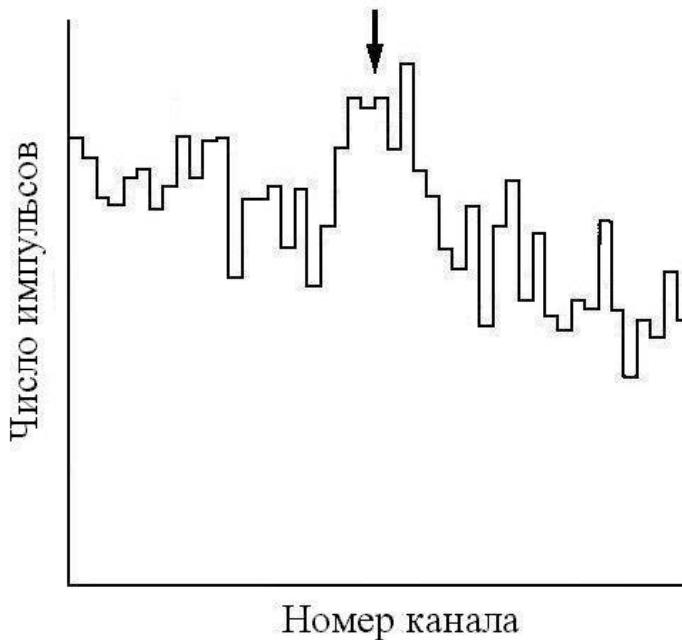


Рис. 9.2. Детектируемый (значимый) пик в ЭД спектре (показан стрелкой); обычно такой пик соответствует концентрации элемента около 0,1 % (в массовых долях).

отклонений относительно фонового сигнала. (вероятность ошибочной регистрации такого события менее 0,3 %). Применимость такого подхода иллюстрируется следующим примером: если исправленная интенсивность при измерении ее на чистом элементе составляет 10^3 имп/с, то время счета при регистрации фона составляет 10 с и предел обнаружения выраженный в импульсах будет $3 \times (10^3 \times 10)^{0,5} = 300$, что соответствует концентрации $[(300/10)/10^4] \times 100 \% = 0,03 \%$.

Относительно высокое отношение пик/фон в этом примере скорее соответствует спектрометру с волновой (ВД), а не энергетической дисперсией (ЭД). Пределы обнаружения в диапазоне 50 ppm (0,05 %) типичны для ВД спектрометров при анализе силикатов, использовании высоких токов пучка и увеличении скорости счета по сравнению с основными элементами, то есть примерно 100 нА и 300 с [144]. Даже если скорость счета и время измерения будут гораздо выше, в самых благоприятных случаях предел обнаружения вряд ли будет лучше 10 ppm (0,001 % для переходных элементов в силикатах), при этом большее внимание следует уделять погрешностям измерений, связанным с нелинейностью фонового спектра (секция 8.2.1). Предел обнаружения при рядовом анализе с ЭД спектрометром составляет около 0,1 % в силикатах [82, 145].

9.3. Погрешность поправок на матричные эффекты

Если используются стандартные образцы близкие по составу к анализируемым, то поправки на матричные эффекты будут невелики и их неопределенностью можно пренебречь. Однако на практике это условие часто не выполняется, поскольку сложно найти подходящий стандарт (секция 8.6) и поправочные коэффициенты могут быть достаточно большими, особенно поправка на поглощение. Если фактор поглощения $f(\chi)$ в используемой модели меньше 0,5, то поправочные коэффициенты также могут быть весьма значительными. Оператор может повлиять на значение $f(\chi)$ через выбор ускоряющего напряжения, обычно предпочтительнее использовать низкое значение, хотя следует учитывать и другие факторы влияющие на выбор ускоряющего напряжения, которые обсуждаются в секции 8.7 (следует отметить, что энергия падающего электрона должна превышать энергию края возбуждения каждого из имеющихся в образце элементов). Наклон образца в направлении спектрометра также снижает поглощение, но усложняет процесс расчета поправок. Обычно, если поглощение не выходит за пределы, которые обеспечивает выбранная модель, воспроизводимость анализа составляет примерно от $\pm 1\%$ до $\pm 2\%$ (в относительных долях). Однако величина погрешности может быть больше при экстремальном составе образца, особенно в присутствии очень тяжелых или очень легких элементов. Могут иметь место систематические погрешности, например, при определении серебра в сплавах золота [146], ведет к переопределению поправки на поглощение AgLa линии в Au, что выражается увеличением погрешности определения серебра с ростом ускоряющего напряжения. Аналогичные погрешности наблюдались при определении серы в киновари (HgS) [147].

В некоторых РЭМ образец при рентгеноспектральном анализе должен быть установлен в наклонное положение даже в случае нормальных условий для расчета поправок на матричные эффекты (секция 8.8.1), что ведет к росту неопределенности результата анализа по сравнению с нормальной геометрией пучка. Рекомендуется по возможности использовать держатель образца, обеспечивающий нормальное падение пучка.

9.4. Влияние проводящего покрытия

Геологические образцы как правило неэлектропроводные и для отвода заряда от электронного пучка их необходимо напылять электропроводным слоем, для которого обычно используется углерод (благодаря его минимальному влиянию на рентгеновский спектр). Методы напыления описаны в секции 10.6. Хотя влияние такого напыления на

интенсивность рентгеновского излучения невелико, но и не пренебрежимо мало (особенно для легких элементов). Здесь имеют место два эффекта, во-первых, это торможение первичного пучка электронов при прохождении напыленного слоя, в результате чего снижается интенсивность рентгеновского излучения, генерируемого в образце, а во-вторых, ослабление рентгеновского излучения в углеродном слое при выходе рентгеновского излучения из образца. Потерю относительной интенсивности $\Delta I/I$ в результате этого процесса можно определить из следующего выражения, которое справедливо для слоя небольшой толщины, t :

$$\Delta I/I = \{[8,3 \times 10^5 / (E_0^2 - E_c^2)] + \mu \cos \epsilon \psi\} \rho t, \quad (9.2)$$

где E_0 - энергия падающего электрона, кэВ;
 E_c - энергия возбуждения (края поглощения) соответствующего элемента, кэВ;
 μ - массовый коэффициент поглощения напыленного материала для соответствующей длины волны рентгеновского излучения;
 ψ - угол выхода рентгеновского излучения;
 ρ - плотность напыленного слоя. Значение плотности при углеродном напылении составляет $1,3 \text{ г/см}^3$ по данным [148] и $2,0 \text{ г/см}^3$ по данным [149].

Первый член в выражении (9.2) определяет влияние энергии электрона. Для линии FeK α потеря интенсивности благодаря этому фактору составляет 0,6 %, но возрастает до 2,2 % при 12 кэВ. Второй член этой формулы определяется поглощением рентгеновского излучения. Максимальное значение этого члена будет для элемента, рентгеновская характеристическая линия которого имеет самую большую длину волны, например, для линии NaK α поглощение составит 0,8 % при толщине углеродного слоя 20 нм и угле выхода 40° . Таким образом, общее влияние углеродного покрытия на потерю интенсивности составит около 1 %, что немного, но значимо, однако достаточно одновременно напылить исследуемые и стандартные образцы слоем углерода одной толщины (даже если они проводящие), чтобы устранить этот эффект (секция 10.6).

Иногда требуется использовать вместо углерода относительно толстый слой металла, такого как серебро, чтобы снизить разрушение образца под влиянием бомбардировки пучка электронов (секция 9.6). Одновременное напыление образца и стандарта позволяет минимизировать влияние толщины и материала проводящего слоя на результаты анализа. В ряде необходимых случаев для учета влияния толщины слоя можно использовать эмпирическую кривую зависимости измеренной потери относительной интенсивности определяемого элемента от напыленного элемента (рис 9.3).

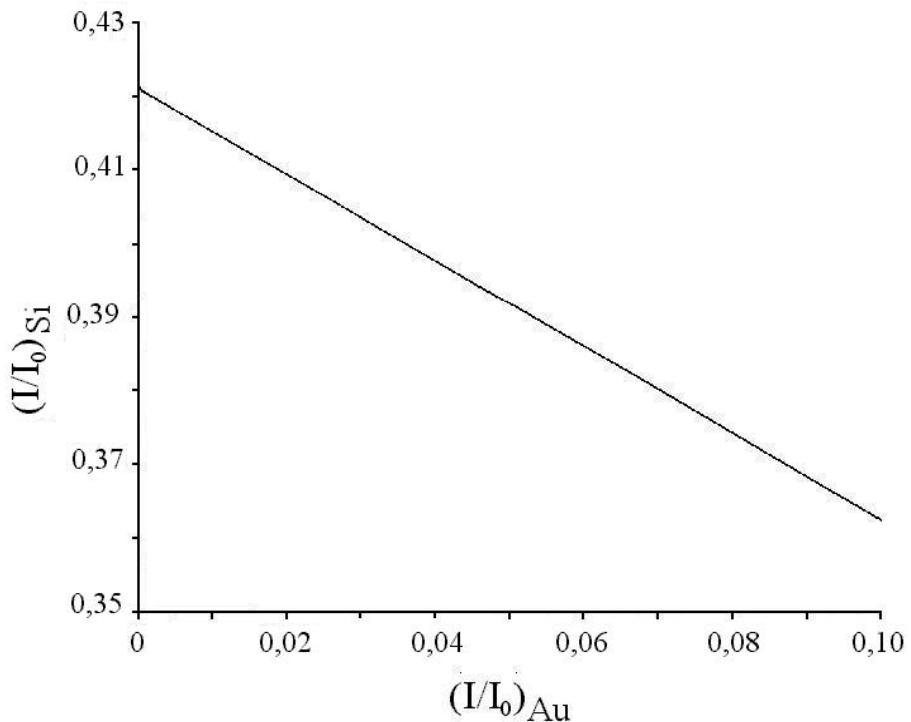


Рис. 9.3. Отношение $(I/I_0)_{\text{Si}}$ интенсивности SiK α -линии, измеренной на SiO_2 , и покрытого и непокрытого золотом стандарта из чистого Si при различных толщинах Au в зависимости от отношения $(I/I_0)_{\text{Au}}$. Эту кривую можно использовать для учета влияния золотого покрытия. Ускоряющее напряжение 10 кВ [150].

9.5. Влияние грубой поверхности и пористости

Метод используемый для расчета матричной коррекции и представленный в секции 8.4 основан на допущении, что поверхность образца совершенно гладкая и плоская. Поглощение и другие факторы, при неровностях поверхности влияют на поправки в меньшей степени, причем, если они меньше 1 мкм, они могут иметь более значительное влияние, что указывает на важность хорошей полировки. Угловое положение поверхности также является важным параметром и не должно отклоняться от общей плоскости более, чем на 1°. Поэтому следует осторегаться краевых эффектов в случае "завала" на краях зерна, образующихся при полировке, а при анализе в этих местах следует быть особенно осторожным и внимательным.

Пористость также влияет на результаты количественного анализа. Если поры заполнены материалом, в котором монтировался образец (например, эпоксидная смола), то часть электронов падающего пучка будет поглощаться в этой среде, приводя к потере выхода рентгеновского излучения и занижению результатов анализа. Если поры будут чистыми,

эффект будет менее заметен. Более того, при забивании пор при полировке может привести к совершенно ошибочным результатом (так при использовании корундовых полировочных паст или порошков может наблюдаться сильное загрязнение Al).

9.6. Разрушение образца под действием зонда

9.6.1. Нагрев

Большая часть энергии электронного пучка в процессе его взаимодействия с образцом превращается в тепло. Хотя рассеянная (общая) мощность пучка составляет порядка милливатт, мощность *приходящаяся на единицу площади* очень высокая, благодаря небольшому размеру бомбардируемой зоны. Температура нагрева минимальна в случае, когда образец металлический, но в случае, когда анализируется образец с низкой теплопроводностью, температура в точке взаимодействия может быть довольно значительной (см. секцию 2.10), возможно даже достаточной для механического разрушения образца. Температурное воздействие может привести к потере диоксида углерода при анализе карбонатов и воды при анализе гидратированных (водосодержащих) минералов. (Могут также разрушаться некоторые фосфаты, галиды и стекла). Потеря таких компонентов, как CO₂ и H₂O приводит к снижению суммы всех остальных компонентов образца (а в случае нормализации к 100 %, что часто, и неправомерно, используется при ЭДС анализе¹, концентрация остальных компонентов представляется завышенной). При ВДС анализе, когда измерение интенсивностей линий производится последовательно, прогрессирующее разрушение образца ведет к искажению измеренных интенсивностей линий и, соответственно, соотношения концентраций элементов в образце могут получаться некорректными. В случае анализа с ЭДС, когда набор спектра идет во всем диапазоне анализируемых элементов, соотношение компонентов (элементов) в образце остается постоянным.

Нагрев можно снизить, применяя для напыления материал с высокой теплопроводностью (то есть алюминий, медь или серебро, из которых обычно выбирается серебро) или увеличивая толщину проводящего слоя [151]. Влияние такого покрытия на интенсивность рентгеновского излучения и результаты анализа более значительно, чем влияние углеродного покрытия, но это влияние можно учесть (секция 9.4).

Пурвис [152] обнаружил, что волокнистые глинистые минералы могут коллапсировать под воздействием электронного пучка при углеродном напылении (в ходе рентгеноспектрального анализа), хотя

¹ (Прим. переводчика).

анализ еще возможен, но картинки на РЭМ получаются искаженными, поэтому в данном случае нужно использовать напыление золотом.

9.6.2. Миграция щелочных металлов и другие артефакты.

Иногда отмечается миграция ионов под влиянием электростатического поля, создаваемого электронным пучком. Самым печально известным примером такого эффекта является снижение интенсивности линии $\text{NaK}\alpha$ во время миграции Na^+ ионов из точки падания пучка; наиболее быстро происходит этот процесс в щелочных стеклах. Подобное, хотя и менее заметное поведение отмечается и для ионов K^+ . Полевые шпаты, слюды, нефелины, лейциты и другие минералы в разной степени подвержены этому эффекту.

При некоторых условиях может наблюдаться *увеличение* содержания щелочей по сравнению с действительным значением. Предлагаются различные способы снижения миграции ионов, такие как снижение тока пучка, расфокусировка пучка для снижения его мощности на единицу площади; наиболее эффективно последнее (рис.9.4).

Другая возможность снижения влияния этого явления - развертка пучка в растр и непрерывное сканирование образца под пучком. Конечно, при этом происходит значительная потеря в локальности анализа. Микроанализ с ЭДС в этом случае имеет значительное преимущество по сравнению с ВДС, поскольку достаточная для анализа интенсивность рентгеновского излучения может быть достигнута при значительно более низких токах (почти на полтора - два порядка). Увеличение ускоряющего напряжения также приводит к некоторому снижению скорости миграции ионов [153], но при этом возрастает поправка на поглощение. Процедура для экстраполяции изменения интенсивности линии $\text{NaK}\alpha$ назад к точке нулевого отсчета времени для оценки его "настоящей" интенсивности предложена Нильсеном и Сигурдсоном [155].

Стормер, Пирсон и Тэкер [156] обнаружили дрейф интенсивности линии $\text{FK}\alpha$ в вакууме при анализе апатита, зависящий от ориентации кристалла. Например, от плоскости (001) интенсивность в первые две минуты возрастает вдвое, а затем долго уменьшается (ток зонда 15 нА, диаметр зонда 5 мкм и ускоряющее напряжение 15 кВ.). Наоборот, на плоскости (100) наблюдался медленный рост интенсивности. Подобное поведение объясняется анизотропией диффузии ионов F к поверхности и выходом газообразного F в вакуум при долгом времени набора импульсов. Подобным образом, но не так ярко выраженно, ведет себя Cl.

Другими минералами, которые подвержены аналогичным эффектам, связанным с электронной бомбардировкой, являются некоторые сульфиды, такие как реальгар (AsS) и киноварь (HgS).

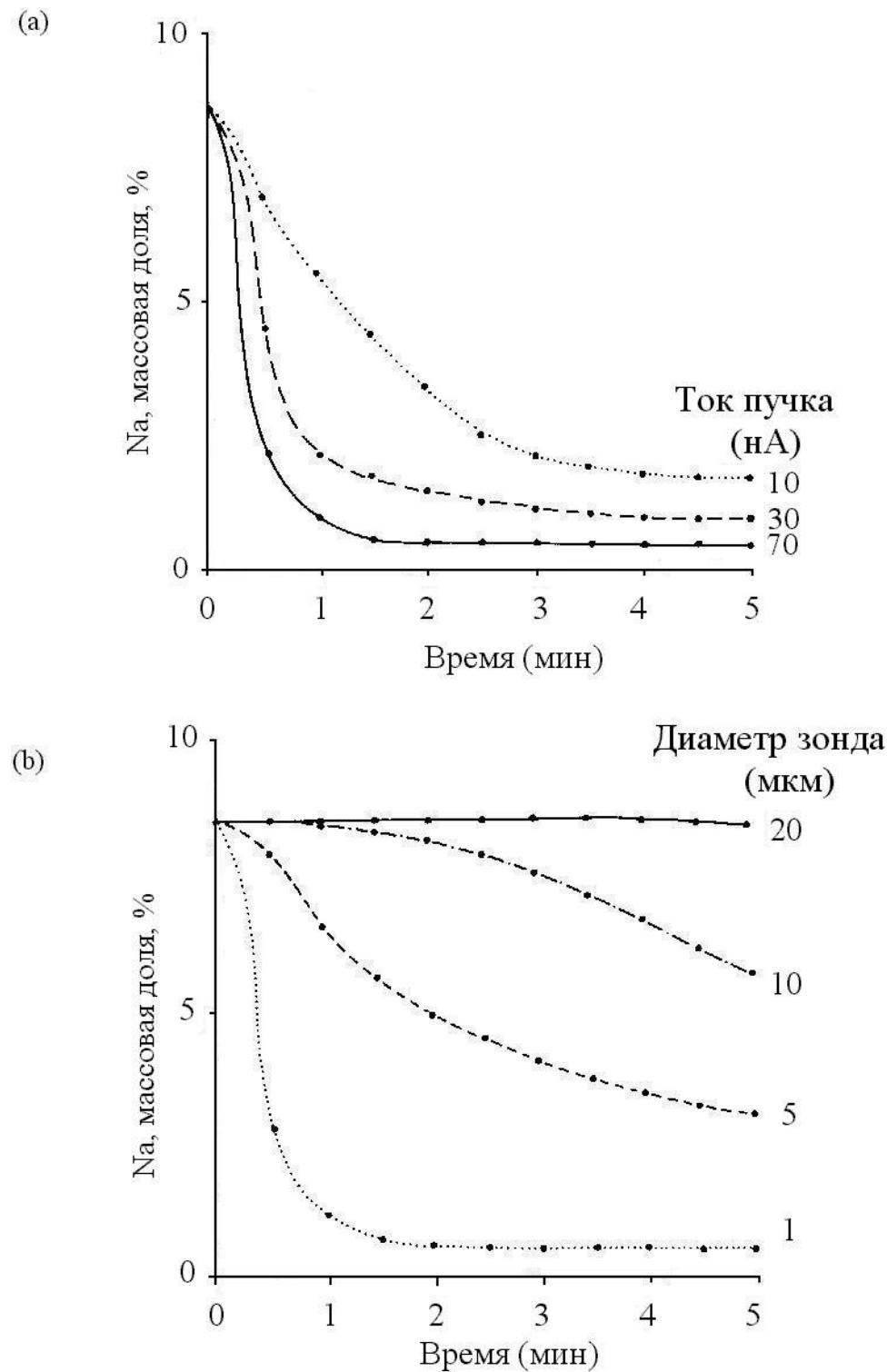


Рис. 9.4. Потеря в альбите, как функция времени (ускоряющее напряжение 15 кВ); (а) диаметр пучка 1 мкм при разной величине тока, (б) ток пучка 50 нА при разных диаметрах пучка [154].

9.7. Гомогенность

Гомогенность (однородность) является важной характеристикой стандартного образца сложного состава и может быть проверена при случайном рассеянии анализируемых точек. Оценка производится через определение: превосходит или нет погрешность анализа в каждой точке допустимую (аппаратурную) погрешность. Кроме того, иногда полезно применять подобную процедуру к природным минералам, чтобы установить значимость уровня негомогенности.

Наблюдаемая величина рассеяния никогда не может быть меньше статистических флюктуаций параллельно зарегистрированных импульсов и полезным рабочим *критерием* для оценки гомогенности является трехкратное стандартное отклонение, которое определяется как корень квадратный из набранного числа импульсов (секция 9.1). Такое допущение справедливо, если другие погрешности пренебрежимо малы по сравнению со статистической погрешностью, т.е. в основном, нестабильностью тока пучка.

Поттс, Тиндл и Исаакс [157] предложили ввести понятие "индекса гомогенности" (K), определяемого выражением:

$$K = \sigma \cdot C^{-0,5}$$

где σ - стандартное отклонение концентрации данного элемента (среднее значение которой (C), устанавливается из серии параллельных определений).

Если K превосходит определенное значение, можно сделать заключение, что образец негомогенный; ограничения значений K можно определить из счетной статистики или из экспериментальных данных, связанных с влиянием других флюктуаций. Такое решение проблемы связано с тем, что число импульсов не всегда может быть легко переведено в концентрацию (например, при наличии значительных матричных эффектов или при анализе на ЭДС).

В частности, отклонения концентраций различных элементов в данном природном минерале не являются независимыми; например, в ферромагнитных минералах увеличение содержания Fe сопровождается снижением содержания Mg. Здесь принят во внимание тот факт, что компьютерные модели распределения флюктуаций отличаются от реальной негомогенности при случайных аналитических флюктуациях [158].

9.8. Краевые эффекты

Результаты количественного анализа вблизи границ между минеральными фазами зависят от влияния размера источника рентгеновского излучения. Исходя из того, что диаметр зонда невелик

($<< 1$ мкм) размер источника и, соответственно, его пространственное разрешение (поперечная локальность) определяются проникновением электронов и рассеянием их траекторий в образце. Эффективная поперечная локальность при количественном анализе может определяться размером зоны, внутри которой генерируется 99 % измеренного характеристического излучения (секция 2.6.1). Эффективной зоной¹ является расстояние до границы, где энергия электрона становится ниже энергии возбуждения, E_c , (энергия края поглощения) аналитической характеристической линии определяемого элемента. Диаметр d (мкм) источника рентгеновского излучения можно оценить из следующего соотношения:

$$d = 0,22 \cdot (E_0^{1,5} - E_c^{1,5}) / \rho, \quad (9.3)$$

где E_0 - энергия падающего пучка электронов, кэВ;
 E_c -энергия края поглощения, кэВ;
 ρ -плотность образца.

Например, в случае силикатов $\rho = 3$ г/см³, а при $E_0 = 15$ кэВ и $E_c = 4$ кэВ (для Ca K α) $d = 3,7$ мкм.

Размер зоны возбуждения особенно важно знать при работе с образцом на *микронных шкалах*, при анализе и изучении распределения элементов зональных минералов, а также при получении диффузионных профилей для расчета коэффициентов диффузии. При исследовании диффузии для учета поперечной локальности предложен способ "деконволюции", основанный на допущении, что источник рентгеновского излучения имеет форму Гауссиана [159] и позволяющий реконструировать действительный диффузионный профиль.

9.8.1. Флуоресценция на границах зерен

Объем образца, в котором возбуждается флуоресцентное рентгеновское излучение из-за более высокой проникающей способности рентгеновского излучения значительно превышает тот, в котором генерируется первичное излучение, возбуждаемое электронами. При расчете поправки на характеристическую флуоресценцию (секция 8.4.3.), сделано допущение, что образец гомогенный, то есть его состав не меняется от точки к точке во всем анализируемом объеме. В случае нарушения этого условия в результаты количественного анализа будет

¹ Следует помнить, что значение E_c для каждого определяемого элемента в данном образце будет иметь свое значение и, соответственно, значение поперечной локальности также будет иметь свой размер; в частности, в силикатах минимальная величина зоны возбуждения будет для натрия и максимальная для железа (прим. переводчика).

привноситься погрешность, связанная с завышением или занижением корректирующего фактора.

Наиболее неблагоприятным случаем при расчете поправки на характеристическую флуоресценцию будет являться наличие в объеме генерации первичного излучения элемента, избирательно возбуждаемого рентгеновским излучением. Например, в случае присутствия небольшого никелевого включения в чистом железе, когда излучение никеля избирательно возбуждает рентгеновское излучение К-линий железа в результате чего без учета поправки на флуоресценцию, концентрация железа будет превышать действительное значение на 30 %. Такой случай является исключительным, практически влияние флуоресценции существенно меньше, особенно когда в возбуждении флуоресцентного излучения участвует только непрерывное излучение.

Размер зерна для эффективного возбуждения излучения электронами должен составлять несколько микрон, тогда как флуоресцентное излучение возбуждается на гораздо большем расстоянии. Этот эффект иллюстрируется кривыми, представленными на рис 9.5, где титан в ильмените возбуждается излучением железа, в большом количестве,

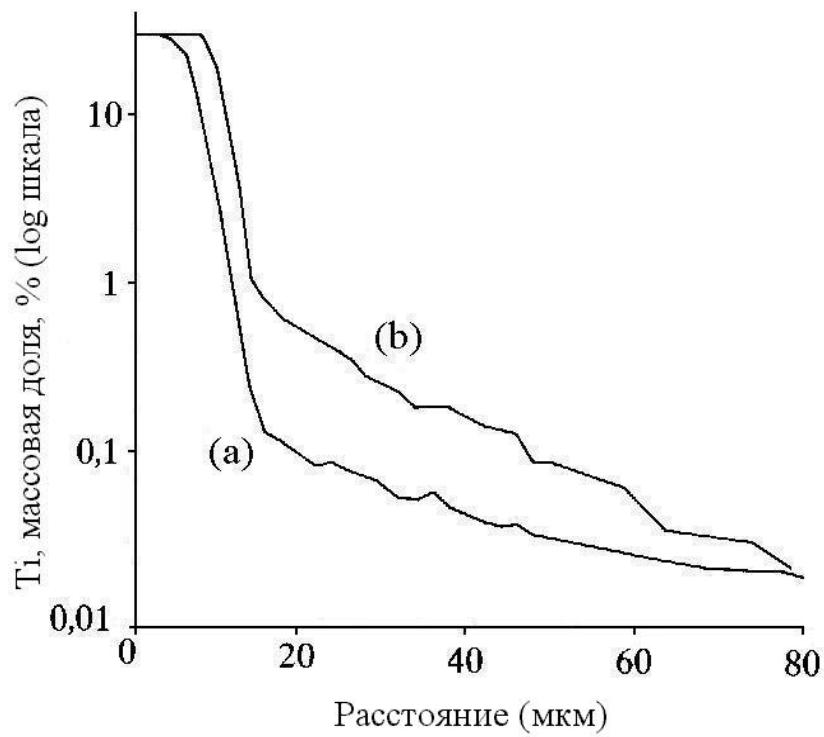


Рис.9.5. Флуоресценция на границе фаз. Концентрация титана, как функция расстояния пучка электронов от вертикальной границы между ильменитом и: (а) стеклом, возбуждающим флуоресценцию $TiK\alpha$ только непрерывным спектром и (б) и гематитом, возбуждающим излучение $TiK\alpha$ и тормозным и характеристическим спектром железа [160]. Ускоряющее напряжение 20 кВ, угол отбора рентгеновского излучения 75° .

присутствующем в окружающем его гематите; при содержании титана около 1 %, когда пучок находится вблизи границы и экспоненциально снижается при удалении пучка от границы фаз. Этот эффект становится пренебрежимо малым только при удалении пучка электронов от границы на расстояние более 50 мкм. Явление флуоресценции на границе фаз можно рассчитать для идеальной геометрии, то есть вертикальной плоскости [13].

9.9. Формы представления результатов

Результаты количественного электронного микрозондового анализа выражаются в первом представлении как концентрация элемента в процентах (в массовых долях). Концентрация неопределенного элемента, такого как О рассчитывается либо в зависимости от валентности катионов либо по разности (100 % - сумма всех остальных элементов). Для силикатов, etc., концентрацию обычно выражают в оксидной форме (в процентах), оксиды рассчитываются из валентности данного элемента (табл. 9.1). Железо обычно выражается через моноксид (FeO) хотя в некоторых минералах (таких как эгирин, андрадит, эпидот, скаполит, серпентин, содалит) он может быть в форме Fe_2O_3 и в других формах (см. ниже). Выражение результатов анализа в оксидной форме не всегда подходит, например, в случае сульфидов анализы всегда выражаются только в элементной форме.

Для многих минералов сумма оксидов элементов должна быть близка 100 %; из-за статистических флуктуаций допустимо, чтобы эта сумма находилась в пределах 99 % - 101 %. Низкая или высокая сумма может быть связана с дрейфом тока, неточной калибровкой спектрометра и другими инструментальными параметрами. Низкие суммы могут получаться и по другим причинам, например, из-за присутствия в анализируемом образце воды, или таких элементов, как В, С или Li, не включаемых в анализ. Так, углерод обычно не учитывается в анализах карбонатов и для кальцита получается сумма примерно 56 % (CaO).

Другой случай занижения суммы, это расчет железа на двухвалентное состояние, а в действительности оно может находиться (все или частично) в трехвалентном состоянии. Например, магнетит (Fe_3O_4) дает сумму 93,1 % при расчете на FeO и пренебрежении наличия в нем Fe^{3+} . В другом случае, сумма будет превышать 100 %, если все железо рассчитать как трехвалентное. Завышение суммы будет наблюдаться при замещении кислорода фтором или хлором. В таком случае анализ можно скорректировать снижением содержания кислорода с помощью выражения: $16C_x/A_x$ где C_x - концентрация (в массовых долях) и A_x - атомный вес замещающего элемента.

Таблица 9.1

Нормальные валентные и оксидные отношения,
оксид (%) /чистый элемент (%), для ряда элементов

Элемент	Валентность	Оксид	Отношение
Na	1	Na ₂ O	1,348
Mg	2	MgO	1,658
Al	3	Al ₂ O ₃	1,890
Si	4	SiO ₂	2,139
P	5	P ₂ O ₅	2,291
K	1	K ₂ O	1,205
Ca	2	CaO	1,399
Ti	4	TiO ₂	1,668
V	3	V ₂ O ₃	1,471
Cr	3	Cr ₂ O ₃	1,461
Mn	2	MnO	1,291
Fe	2	FeO	1,286
	3	Fe ₂ O ₃	1,430
Ni	2	NiO	1,273
Zn	2	ZnO	1,245
Rb	1	Rb ₂ O	1,094
Sr	2	SrO	1,183
Y	3	Y ₂ O ₃	1,270
Zr	4	ZrO ₂	1,351
Ba	2	BaO	1,117
La	3	La ₂ O ₃	1,173
Pb	2	PbO	1,077
U	4	UO ₂	1,134

В табл. 9.2 показан типичный силикатный анализ. Порядок элементов - "минералогический" (принятый в минералогии); использование атомных номеров более уместно при работе с рентгеновским спектром. Концентрации элементов обычно представляются с двумя знаками после запятой, однако это не относится к реальной сходимости, которая редко бывает лучше 1 % (относительная доля); обычно погрешность оценивается из счетной статистики, представленной в распечатке результатов. Большее количество знаков после запятой необходимо только для следов элементов. В колонке "weight percent oxide" содержание оксида Fe представлено в виде FeO (массовая доля, в процентах) хотя в действительности оно должно быть представлено

в виде FeO и Fe₂O₃ (смотри следующую секцию, чтобы получить дополнительную информацию по этому вопросу).

Таблица 9.2
Анализ железосодержащего пижонита

Элемент	Содержание, %	Оксид, %	Атомная доля, %	Число атомов	Сумма катионов
Si	24,64	52,70	19,57	1,962	(на 6 атомов O)
Ti	0,20	0,34	0,09	0,009	
Al	0,97	1,84	0,81	0,081	
Fe	5,82	7,33 ⁺	2,32	0,233	
Mn	0,12	0,16	0,05	0,005	
Mg	9,14	15,15	8,39	0,841	
Ca	15,43	21,58	8,59	0,861	
Na	0,36	0,49	0,35	0,035	
O	<u>43,32*</u>	-	<u>59,83</u>		
	100,00	99,59	100,00	6,000	4,027

* В виде FeO.

⁺Расчет по разности.

"Numbers of atoms" (число атомов) нормализовано к 6 атомам кислорода (что соответствует содержанию кислорода в этом минерале); кислород рассчитывается для каждого элемента согласно его валентности. Общее чисто катионов должно быть близким к его действительному значению (четыре для пироксена) и является полезным тестом¹, характеризующим правильность анализа. Число катионов различно для различных типов кристаллических решеток и позволяет представить структурную формулу минерала, что представлено ниже. Иногда предпочтительнее рассчитывать идеальное число катионов (целочисленное значение).

При большом числе анализов данные лучше представлять в табличной форме с перечнем элементов в вертикальном столбце. Этого можно достичь преобразовав выдачу данных с помощью программы, которая также позволяет редактировать форму выдачи данных, исправлять (удалять) бракованные результаты, собирать (представлять) все анализы данного минера вместе, рассчитывать средний состав данного минерала, представлять стандартные отклонения, etc. В таком виде аналитические данные легко представлять в графическом виде.

¹ (Хотя и косвенным, прим. переводчика)

9.9.1. Проблема валентности FeO

Невозможность определения (и представления) разных форм железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) является проблемой при анализе железосодержащих минералов. Однако, если формула данного минерала известна и Fe является единственным элементом с двойной валентностью, соотношение Fe^{2+} и Fe^{3+} можно оценить теоретическим расчетом, например, в случае хромита формула минерала FeCr_2O_4 , в котором Fe двухвалентное, а Cr трехвалентный. В реальном хромите Mg может замещать Fe, а Al и трехвалентное Fe могут замещать Cr. Разделение Fe между валентностями состояниями 2^+ и 3^+ можно осуществить, рассчитав по формуле общее число двухвалентных и трехвалентных катионов. В табл. 9.3 представлен пример такого расчета по данным ЭЗМА (колонка 1).

Таблица 9.3

Анализ хромита; алгоритм оценки соотношения Fe^{2+} и Fe^{3+}

(1) Элемент, %	(2) Оксид, %	(3) Число катионов	(4) Сумма катионов
Mg 5,71	MgO 9,47	0,471	
Fe 27,05	FeO 34,79	0,969	$\text{Fe}^{2+} \quad 0,529 \quad \quad 1,000$
Al 5,76	Al_2O_3 10,70	0,420	$\text{Fe}^{3+} \quad 0,440 \quad \quad$
Cr 29,61	Cr_2O_3 <u>43,26</u> 98,22	<u>1,140</u> 3,000	2,000

Здесь Fe представлено, как Fe^{2+} , но в действительности часть его находится в виде Fe^{3+} ; причем, отмечается дефицит кислорода, который ведет к тому, что сумма оксидов будет меньше 100 %. Число катионов в колонке 3 получается при делении содержания элементов (в процентах) на атомные веса и нормировке полученных результатов к 3 (число катионов в формуле). Число Fe^{2+} и Fe^{3+} ионов определяется делением общего содержания Fe, таким образом, чтобы получить количество двухвалентных и трехвалентных катионов в формуле (1 и 2 колонки, соответственно), сумма катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} представлена в колонке 4. (Примечание: отношение $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ оцененное таким образом чувствительно к погрешностям анализа, особенно при занижении содержания железа Fe).

Методы разделения Fe на Fe^{2+} и Fe^{3+} в силикатах более сложного состава обсуждаются в [161], для пироксенов в [162] и в более общем случае в [163]. Прямой расчет для гранатов и пироксенов существует, но для амфиболитов требуются данные о заселении узлов кристаллической

решетки [164]. Для слюд удовлетворительных процедур расчета не найдено. Метод расчета для железо-титановых оксидов предложен в [165]. Критическое обсуждение расчетных процедур сделано в [166].

9.9.2. Формула минерала (стехиометрия)

Вычисление числа атомов по концентрациям (массовая доля в процентах), полученным методом ЭЗМА можно провести по формуле минерала (например, по данным, представленным в табл. 9.2). Результаты анализа для силикатов обычно нормируются по числу атомов кислорода (табл. 9.4).

Таблица 9.4
Число атомов кислорода и суммы катионов в формулах
наиболее известных породообразующих минералов

Минерал	Число атомов O	Сумма катионов
амфибол	23	18
хлорит	28	20
кордиерит	18	11
эпидот	25	16
полевой шпат	8	5
гранат	24	16
ильменит	3	2
каолинит	18	8
кианит	5	3
слюда	22	16
муллит	13	8
нефелин	16	12
оливин	4	3
пироксен	6	4
шпинель	4	3

При этом учитывается число атомов кислорода связанного с катионами, исключая OH и H₂O, если они присутствуют в образце. В табл.9.4 представлено также теоретическое число катионов. (Согласие суммы числа катионов, рассчитанной из аналитических данных с теоретической (целое число) является хорошим косвенным тестом качества анализа).

Более детальный подход к расчету структурной формулы основывается на распределении катионов по узлам кристаллической решетки. Компьютерная программа для расчета структурных формул минералов предлагается Роком и Кэрроллом [167]. Специальные программы для расчета амфиболов были предложены в [168, 169] и для гранатов в [170]. Программа расчета структурной формулы амфиболов на основе

упорядоченных слоев с привлечением большого числа табличных данных описана в [171].

Формулы минералов, лишенные неопределенностей не всегда можно рассчитать, как например в случае литий содержащих слюд, хотя в [172] показано, что в случае триоктаэдрической структуры для слюд (исключая слюды типа флогопита с высоким содержанием MgO) существует эмпирическое соотношение между содержаниями Li_2O и SiO_2 , когда содержания Li и Si растут одновременно за счет перераспределения Al . Такой подход может использоваться для оценки концентраций Li_2O в слюдах, проанализированных на электронном микрозонде.

10. ПРОБОПОДГОТОВКА

10.1. Пробоподготовка материала образца

Большинство типов геологических образцов перед установкой в камеру образцов РЭМ или ЭЗМ требуют предварительной обработки. Часто требуется очистка материала образца от посторонних загрязнений. Образцы осадков и почв необходимо высушивать. Рыхлые и пористые материалы обычно требуют пропитки, особенно, если необходима полировка образца. Обработка образца должна предусматривать его резку на прозрачные шлифы требуемого размера, установку и полировку. Все эти процедуры описаны в следующем разделе.

10.1.1. Очистка

При отборе многие образцы содержат посторонние компоненты, которые могут помешать дальнейшему изучению и их следует удалить. Например, осадочные породы и почвы часто требуют промывания (дистиллированной водой), чтобы удалить растворимые соли (главным образом хлориды). Как правило, для этого используются только мягкие реагенты, ультразвуковая очистка может привести к повреждению зерен минералов. Безводные карбонаты могут удаляться с помощью соляной кислоты, оксиды железа с помощью хлорида олова, а органические материалы с помощью окисляющих реагентов, таких как марганцево кислый калий ("марганцовка") или перекись водорода. Гидрокарбонаты могут удаляться вымачиванием, например, в растворе трихлорэтана (в случае низкопористых материалов может потребоваться повышенное давление или продувание).

10.1.2. Сушка

Некоторые материалы в нормальном состоянии поглощают влагу и должны быть осушены перед установкой в камеру образцов РЭМ и ЭЗМ под вакуумом. Это можно производить с помощью легкого нагрева в воздушной струе (при температуре выше 50 °С может произойти потеря структурной воды у глинистых минералов). При работе с хрупкими образцами следует соблюдать другие предосторожности. Повреждение образца может произойти за счет замещения воды (перед сушкой) другими летучими жидкостями или жидкостями со слабым коэффициентом поверхностного натяжения (например, амил ацетат). Для сушки глинистых образцов и почв [173] могут использоваться и приемы, разработанные для высушивания хрупких биологических образцов. Одним из таких приемов

является леофилизация, "сушка вымораживанием", когда вода удаляется сублимацией в вакууме. Образец должен быть заморожен быстро, чтобы минимизировать размеры кристаллов воды; это достигается иммерсией образца в жидкости типа фреона, охлажденного жидким азотом.

Неразрушающим, но более медленным, является способ "сушка около критической точки", которая проводится при температуре выпаривания чуть выше критической точки, чтобы не было фазовых переходов. Для воды эта температура неприемлемо высокая, поэтому перед сушкой вода в образце замещается более подходящей жидкостью. Типичным примером такого замещения является замещение воды метанолом, затем жидким диоксидом углерода (жидкой углекислотой) Образец в этом случае нагревается всего до 32 °С (критическая точка такой смеси гораздо ниже) и CO₂ медленно откачивается из вакуумной камеры.

10.1.3. Пропитка

Волокнистые материалы часто требуется пропитывать в подходящей среде, чтобы появилась возможность механической обработки образца для его соответствующей подготовки к электронно-зондовому микроанализу. Более того, при этом не происходит набивания в поры и полости образца посторонних материалов, в том числе и полировочных в ходе дальнейшей пробоподготовки и предотвращается возможность пористого материала долго "газить" в камере образцов, нарушая рабочий вакуум. Наиболее общезвестный материал для пропитки - эпоксидные смолы. Следует выбирать смолу с низкой вязкостью. Большую вязкость эпоксидной смолы можно снизить нагревом, температура при этом не должна быть высокой, чтобы смола быстро не "встала". В некоторых случаях требуется разбавлять смолу растворителем типа толуэна или ацетона, которые испаряются в процессе затвердевания смолы.

Эффективность пропитки можно повысить, удаляя воздух из пор образца в вакуумной камере или повышая внешнее давление в камере с пропитанными образцами. Такой процесс можно осуществить, поместив образец в жидкую среду под вакуумом. (Примечание: для эпоксидных смол давление не должно быть ниже $1,2 \times 10^3$ Па или примерно 10 торр). При этом, образец, отдавая воздух в вакуумную камеру, пропитывается жидкой средой более интенсивно (рис.10.1). Для достижения оптимальных условий и максимальной пропитки необходимо несколько оборотов насоса. Давление в камере можно поднять с помощью газового баллона.

10.1.4. Изготовление реплик и оттисков поверхности

При исследованиях пористых структур на электронном микроскопе бывает полезно использовать реплики или слепки поверхности.

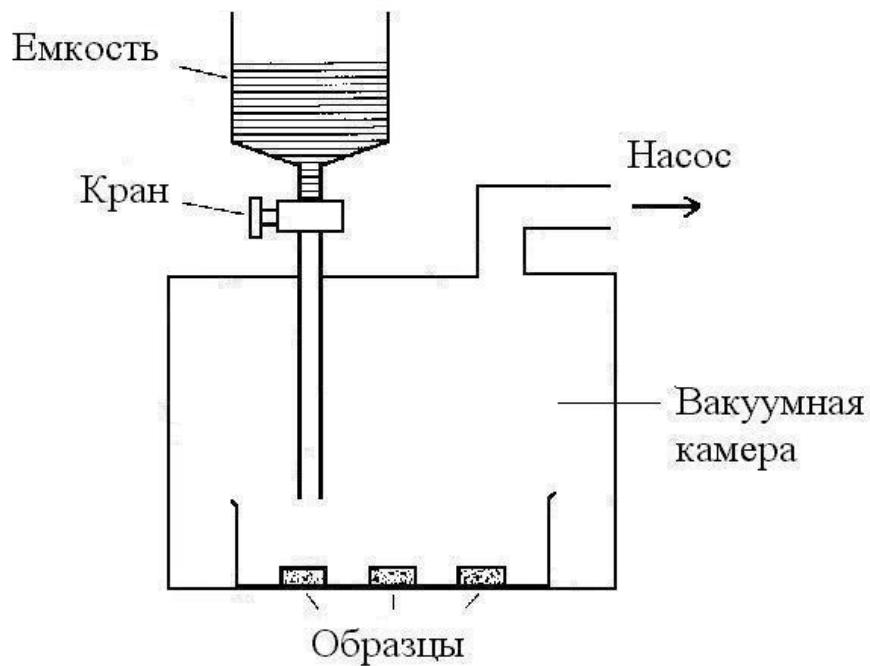


Рис.10.1. Вакуумная пропитка; камера для откачки воздуха из пор образца; устройство ввода жидкой среды (эпоксидной смолы) при открытом кране; в эту же камеру можно напускать газ для создания повышенного давления.

В этом случае, после пропитки образца материал образца нужно растворить (для карбонатов используется соляная кислота, а для силикатов - плавиковая) и удалить. Питтман и Душатко [174] для улучшения качества пропитки использовали процедуру повторной откачки и продувки. Подробности подходящего способа пропитки образцов мела даны Уолкером [175], а также Патсолюсом и Криппсом [176].

Пропитку останков ископаемых биологических тканей латексной смолой можно использовать для растровой электронной микроскопии при этом сохраняется оригинальная топография поверхности образца, но только в отраженном виде [177]. Латекс может применяться в несколько слоев; после высыхания одного слоя наносится следующий. Результирующий оттиск при исследовании на РЭМ хорошо выдерживает как воздействие вакуума, так и электронного пучка.

10.1.5. Резка образцов пород

Образцы пород предварительно следует разрезать, чтобы получить кусочки подходящей формы и размера для полировки и установки их в камеру образцов прибора. Обычно образцы режутся на циркулярной алмазной пиле на плоскогармонические пластинки (толщиной несколько миллиметров) и затем обрезаются до нужного размера, чтобы изготовить

прозрачный шлиф. Хрупкие или ломкие образцы перед резкой предварительно пропитывают наполнителем (как показано в пункте 10.1.3.). Разрушение образца в ходе обработки может быть достаточно значительным, поэтому методы механического воздействия должны быть максимально мягкими и осторожными.

10.2. Сплавление порошковых проб

Методом ЭЗМА можно выполнять валовый анализ пород, используя стекла сплавленные из порошкообразной пробы (см. пункт 8.8.3). Таким же образом из пород известного состава можно готовить стандартные образцы. В [178] предлагается способ сплавления примерно 100 мг порошкообразной пробы в графитовом тигле в печи с водородной атмосферой. Николс [179] использовал в качестве нагревателя полоску иридиевой фольги, раскаленную примерно до 1600 - 1800 °С с навеской порошкообразной пробы примерно 10 мг (иридий предпочтительнее платины, поскольку платина будет поглощать железо из образца, что приведет к снижению содержания железа в материале стандарта). Браун [180] приспособил подобный подход, но использовал в качестве нагревателя полоску молибденовой фольги и использовал аргоновую атмосферу, а Фоланд и Вагнер [181] то же самое сделали в платиновой лодочке, нагревавшейся в графитовой печи для атомно абсорбционной спектрометрии (серезной потери железа на уровне проблемы не обнаружено).

10.3. Подготовка образца в виде эпоксидного блока

10.3.1. "Специальный держатель образцов" для РЭМ

Обычно образцы для РЭМ крепятся на "специальном держателе образца" в виде алюминиевого диска диаметром 1 см с короткой "ножкой" для установки (крепления) его на столике в камере микроскопа (см. рис.3.9). (Иногда для минимизации рассеяния рентгеновского фонового излучения, особенно при исследовании отдельных частиц, используется графитовый держатель). Образец клеится к держателю и напыляется проводящим слоем для обеспечения электропроводности (подраздел 10.6). Для этих целей часто используется двухсторонняя клейкая лента (двуихсторонний скотч). Вместо нее можно использовать быстросохнущий клей. Очень важно, чтобы все используемые вспомогательные материалы имели низкое давление паров, чтобы не нарушать вакуум в приборе. Какой бы материал не использовался для фиксации образца, исследуемая поверхность образца обязательно должна быть заземлена, чтобы обеспечить сток заряда; при необходимости применяется

электропроводная краска, графитовая или серебряная (рис.10.2). Для фиксации мелких кусочков образцов некоторые преимущества дает использование стойких в вакууме восков [182]. Воск разогревается таким образом, чтобы равномерно покрыть поверхность держателя образца, а сам

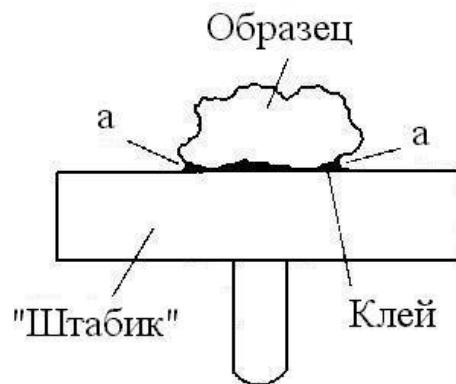


Рис. 10.2. Фиксация образца для РЭМ на держателе образца ("штабике"); проводящее покрытие может не контактировать с держателем (а) и его контакт необходимо обеспечить с помощью электропроводной графитовой или серебряной краски.

образец (образцы) в это время впрессовывается в размягченный воск. После охлаждения они плотно держаться в воске. В некоторых случаях образцы необходимо фиксировать на специальной сеточке, чтобы обеспечить координатную привязку каждого отдельного образца (для этого используется "калиброванная сеточка").

Особые проблемы возникают при фиксации и установке в прибор образцов почв [183].

10.3.2. Установка и крепление образца

Для некоторых образцов (как например, рудные минералы) нет необходимости использовать тонкие прозрачные шлифы и их готовят в виде блоков, установленных в эпоксидной смоле. Образец (кусочек породы, подготовленной как было показано в подразделе 10.1) помещается в медную или бронзовую чашечку и заливается каким либо жидким твердеющим материалом (например, эпоксидной смолой, рис. 10.3). Как альтернативу можно использовать металлическое или пластиковое кольцо, установленное на плоскую поверхность. В качестве наполнителя можно также применять бакелит (в виде порошка, который затем полимеризуется с помощью горячего прессования), но лучше все-таки спользовать эпоксидную смолу, тем более что не все образцы можно подвергать термической обработке. Возникающие при этом пузырьки воздуха могут удаляться с помощью среднего вакуума, получаемого с помощью

водоструйного насоса. При этом появляются некоторые преимущества для создания электропроводной среды путем добавления в жидкую смолу графитового или металлического порошка.

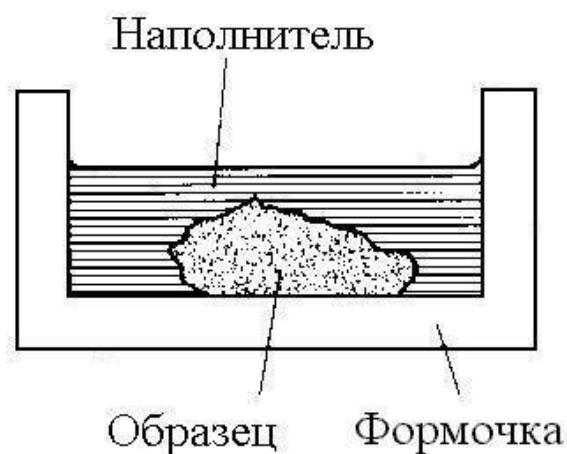


Рис. 10.3. Фиксация образца для дальнейшей полировки; жидкий наполнитель (например, эпоксидная смола) заливается в формочку (чашечку) с образцом и при необходимости слегка подогревается.

Более детально эти проблемы обсуждаются в работе Смарта и Тови [184].

10.3.3. Тонкие шлифы

Во многих случаях геологические образцы готовятся в виде тонких прозрачных шлифов, так чтобы их можно было исследовать в проходящем свете. Процедура их изготовления на первом этапе примерно такая же, но поскольку нагрузки при полировке могут быть достаточно большими и могут привести к разрушению образца, поэтому вместо "канадского бальзама" (Lakeside cement) надежнее применять эпоксидную смолу. Более того, эпоксидная смола, более стойкая в вакууме, особенно под действием электронного пучка¹. Обычно применяется специальная эпоксидная смола с особыми оптическими свойствами. Перед полировкой толщину шлифа нужно довести примерно до 30 мкм или немного больше. Стандартный (для оптического микроскопа) размер шлифа 75×25 мм длинноват для РЭМ или электронного микрозонда, однако, его можно обрезать до длины в 25 - 35 мм (до или после полировки). Иногда форма образца может быть не прямоугольной, а круглой, диаметром 1 дюйм (25,4 мм), такие чаще используются в США.

¹ Примечание переводчика.

10.3.4. Фиксация зерен образцов в эпоксидном блоке

Особые способы применяются при подготовке к анализу небольших отдельных зерен образца. Один из приемов заключается в том, что зерна смешиваются с наполнителем (например, бакелитом или эпоксидной смолой) и набиваются в чашечку (или кольцо). Другой способ - это установка зерен на стеклянной пластинке с их последующей запрессовкой в тонкий слой эпоксидной смолы и полировкой (рис. 10.4). При таком подходе материал образца используется более эффективно. Если требуется выделять зерна образца оптически, то не стоит эпоксидную смолу смешивать с графитовой пудрой [185].

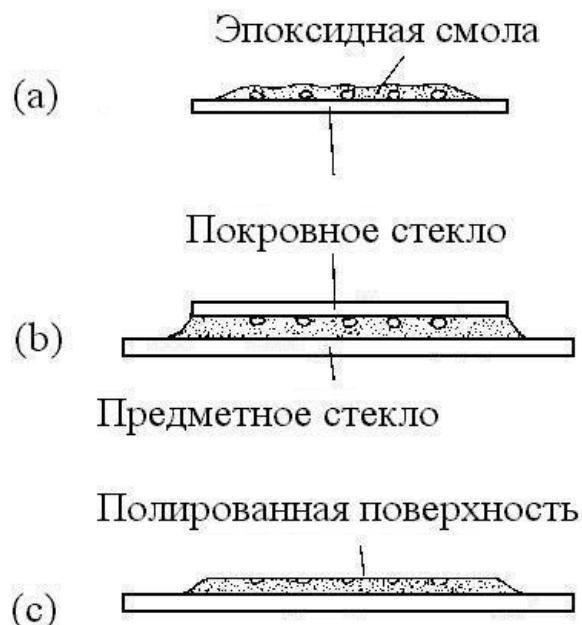


Рис. 10.4. Установка мелких зерен: (а) укладка (запрессовка) зерен в эпоксидную смолу, нанесенную на покровное стекло; (б) накрытие слоя смолы стеклянной пластинкой для прозрачных шлифов; (в) снятие покровного стекла при шлифовке затвердевшей смолы и полировка зерен.

Для исследований на РЭМ, полировка требуется не всегда. В ряде случаев зерна могут быть рассеяны по поверхности липкой ленты или на высущенной поверхности графитовой пластинки, etc, а также в виде суспензии или капли, в которую вводится проба из мелких частиц и затем выпаривается. (В последнем случае можно добавить в жидкость коагулянт или обработать суспензию ультразвуком). Подходящим материалом для пластиинки может служить бериллий (который дает минимальную эмиссию рентгеновского излучения), углерод (который в этом отношении почти также хорош, но на нем трудно получить гладкую поверхность) или кремниевая пластиинка, которая хорошо полируется (или уже отполирована

для технических целей). Однако кремний излучает свои рентгеновские линии, которые могут служить помехой в ряде исследований.

10.3.5. Стандарты для ЭЗМА

Способы установки зерен стандартных материалов аналогичны вышеуказанным. Обычно зерна стандартного материала достаточно малы (примерно 1 мм и менее), поэтому достаточно большое их количество можно смонтировать на одном держателе образца (в одной "шашке" стандартных образцов). Стандарты могут быть изготовлены в небольших индивидуальных держателях. В случае большого количества стандартных образцов в одной "шашке" могут возникнуть проблемы связанные со шлифовкой и полировкой из-за разницы в физических свойствах (например, твердость) обрабатываемых зерен. Готовые блоки стандартных образцов можно приобретать у их производителей. В этих случаях "стандартные" шашки содержат примерно одинаковые зерна стандартов, однако их обязательно следует тщательно проверить с помощью калибровочных измерений и затем снять, чтобы освободить место для установки исследуемых образцов.

10.4. Полировка

Для проведения рентгеноспектрального микроанализа с электронным зондом и получения качественных изображений в отраженных электронах (режим BSE), поверхность образца должна быть хорошо отполирована. Соответствующие процедуры для подготовки рудных образцов с последующим их исследованием на оптическом микроскопе представлены в [186] и в основе своей могут использоваться для подготовки силикатов [187]. Сначала для получения плоской поверхности образец шлифуется грубыми абразивами с поэтапным уменьшением крупности частиц абразива (обычно карборунд), а на последней стадии полировка производится тонкими алмазными порошками или пастами. Абразив или паста наносится на кусочек бумаги или нейлоновой ткани, (закрепленные на шлифовальном/полировальном круге) поскольку они предотвращают появление рельефа при шлифовке и полировке материалов разной твердости. Процесс шлифовки/полировки происходит при вращательном или вибрационном движении круга. Предварительно образец следует тщательно промыть и после каждой стадии обработки он также тщательно промывается, чтобы избежать набивания абразивного материала в трещины и полости полируемого материала. На последней стадии может использоваться очень тонкий корунд. В методике одностадийной полировки [188] используется только очень тонкий корунд. Полированные тонкие шлифы обычно изготавливаются путем доводки предварительно отрезанной плоско-

параллельной пластинки с помощью шлифовки и полировки примерно до толщины 30 мкм (рис.10.5).

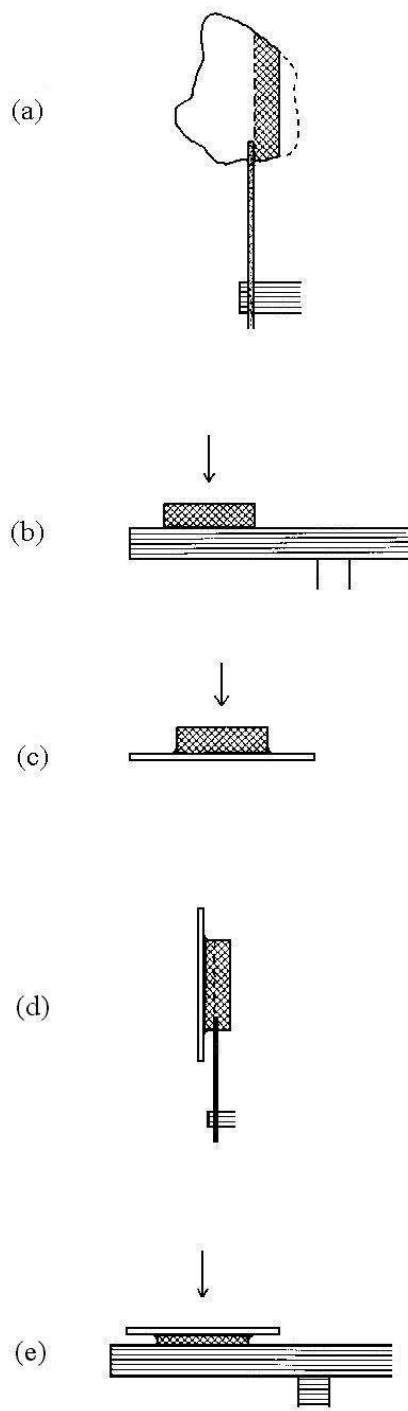


Рис. 10.5. Изготовление тонкого плоского шлифа: (а) срезание плоско-параллельной пластинки породы требуемого размера алмазной пилой; (б) шлифовка одной из сторон пластиинки породы; (в) крепление пластиинки обработанной стороной к предметному стеклу (канадским бальзамом или эпоксидной смолой); (г) отрезание лишнего слоя пластиинки тонкой алмазной пилой, как показано; (д) шлифовка и полировка поверхности пластиинки до толщины примерно 30 мкм.

Однако окончательная толщина доводится плохо, создавая проблемы для поляризационного оптического микроскопа. Снизить толщину шлифа можно, приклеив на его поверхность покровное стекло и затем снять его шлифовкой и еще раз отполировать.

10.5. Выщелачивание

Химическое выщелачивание (травление) позволяет создать фазовый рельеф на поверхности образца и преобразовать его в топографическое изображение на экране монитора РЭМ, причем выщелачивание может быть некоторой альтернативой изображению, отражающему состав образца. Этот прием совершенно противопоказан рентгеноспектральному микроанализу с электронным зондом, для которого требуется гладкая плоская полированная поверхность, особенно для количественного анализа. Карбонатные минерала могут выщелачиваться разбавленной (до 1 - 5 %) соляной кислотой, уксусной кислотой (20 %) или EDTA; более тонкий эффект получается при обработке образца последними двумя способами. В некоторых случаях сильное выщелачивание может привести к удалению карбонатных минералов, оставляя в эпоксидной смоле только зерна кварца. Для изучения поверхностной текстуры кварцевых зерен их можно протравливать концентрированной соляной кислотой. Травление полированной поверхности кварцевых зерен плавиковой кислотой (HF) можно использовать при изучении текстур кварцитовых песчаников и тонких текстур в силикатах (пункт 5.3.7). Полированный шлиф можно слегка полоскать в емкости с кислотой до появления дымка или погружать образец в нее полностью для усиления эффекта. Стеклянную пластинку при этом необходимо покрыть парафиновым защитным слоем.

10.6. Напыление проводящего покрытия

Большинство геологических образцов являются диэлектриками и не проводят электрический ток, а для отвода с поверхности электрического заряда, образующегося при электронной бомбардировке, их требуется напылять электропроводным слоем, использовать низкие рабочие напряжения (пункт 5.6.7) или "низковакуумный" электронный микроскоп. Наиболее подходящим элементом для напыления является углерод, так как он имеет минимальный рентгеновский спектр, причем с низкой энергией. Углерод также представляет собой лучший выбор при изучении катодолюминесцентного излучения. Однако он не идеален при исследовании образца с помощью РЭМ, из-за того, что у него низкий выход вторичных электронов. По этой причине на РЭМ предпочтительнее использовать металл с высоким выходом вторичных электронов (режим SEE), то есть золото или золото-палладиевый сплав (который имеет тонко

зернистую структуру). Однако такое напыление не очень пригодно при рентгеноспектральном анализе или работе с изображениями в отраженных электронах (режим BSE).

10.6.1. Напыление углеродного покрытия

При обычном способе напыления углеродного слоя образец помещается в вакуумную камеру с устройством для углеродного напыления, состоящим из двух графитовых стержней (диаметром 3 - 6 мм), которые постоянно легко прижаты друг другу специальной пружиной (рис. 10.6). Через стержни в течение нескольких секунд пропускается ток величиной примерно 100 А, вызывая испарение углерода из точки контакта стержней. Давление в вакуумной камере при этом должно быть меньше 10^{-2} Па (10^{-4} торр или 10^{-4} мм Hg), которое достигается либо с

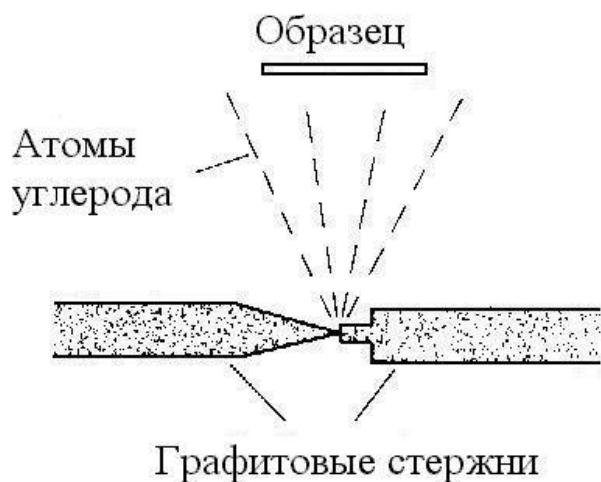


Рис.10.6. Схема нанесения вакуумного напыления на образец.

помощью диффузионного, либо турбомолекулярного насоса. (При плохом вакууме углеродный слой получается "сажеобразный" и имеет плохую адгезию с поверхностью образца). Поскольку в процессе напыления атомы углерода перемещаются по прямой, такой способ напыления годится только для плоских образцов, но непригоден для образцов неправильной формы. В последнем случае качественное покрытие получается при вращении образца в процессе напыления.

Оптимальная толщина углеродного слоя составляет около 20 нм. Толщину слоя можно примерно контролировать, используя фиксированный ток и время испарения. Оценивать толщину слоя можно с помощью полированной бронзовой пластиинки [189]; оранжевый цвет - 15 нм, индиго красный - 20 нм, голубой - 25 нм, голубовато зеленый - 30 нм (другие хорошо отражающие материалы дают примерно те же цвета). Более точно контролировать толщину напыления можно с помощью кварцевого кристалла, являющегося частью электронной колебательной цепи, одна из поверхностей которого напыляется параллельно с образцом при этом частота колебаний в цепи зависит от толщины слоя. Другие методы контроля толщины слоя основываются на измерении электрического сопротивления или оптической плотности напыленного слоя на чистой стеклянной пластинке (при нормальной толщине слоя пропускание света (прозрачность) составляет около 70 %). Образцы при напылении должны быть равноудаленными от точки испарения углерода (графита), чтобы толщина слоя была одинаковой.

Углеродную пленку можно напылять с помощью углеродной нити, установленной вместо графитовых электродов, как было показано выше. При "тепловой вспышке", которая возникает при прохождении через нить высокого тока, создается на короткое время очень высокая температура и при нагреве образца минимизируется. Однако, такой способ не подходит для напыления нескольких образцов одновременно.

10.6.2. Напыление металла

Хотя углерод является оптимальным материалом для напыление большинства анализируемых образцов, некоторых типов образцов бывает необходимо напылять более толстым слоем металла, чтобы предотвратить тепловое разрушение под воздействием электронной бомбардировки (см. подраздел 9.6). Для РЭМ обычно используется золото, хотя его лучше исключить, так как рентгеновские линии Au M-серии попадают в диапазон энергий 2,1 - 2,2 кэВ (см. рис. 7.3) и накладываются на линии K-серии P и S, так же как и линии L-серии элементов близких к Nb. Поэтому, как альтернативу иногда используют алюминий, медь или серебро. Эти металлы также можно напылять испарением в вакууме, используя вольфрамовую корзинку или молибденовую лодочку, которые нагреваются большим током (рис. 10.7). В некоторых случаях вместо него применяют ионно вакуумное напыление (см. следующий пункт).

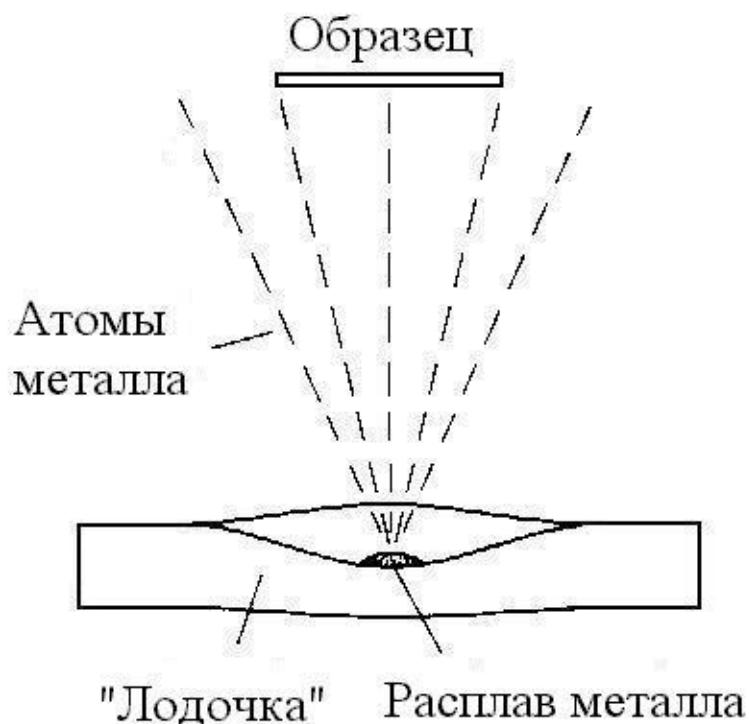


Рис. 10.7. Напыление металла (например, серебро, алюминий) с помощью термического испарения в вакууме из молибденовой "лодочки".

10.6.3. Ионное напыление в вакууме

Этот метод может использоваться для получения проводящих слоев из некоторых металлов на образцы для РЭМ, включая золото и золото-палладиевые сплавы. Напылитель "диодного" типа показан на рис. 10.8. Вначале с помощью форвакуумного насоса из камеры откачивается воздух и замещается аргоном до давления 10 Па (10^{-1} торр). Когда на мишень подается высокое напряжение в камере начинается газо-разрядный процесс и мишень из металлической фольги бомбардируется ионами аргона, которые выбивают из нее атомы металла. Эти атомы осаждаются на поверхности образца и образуют слой металла, толщина которого определяется током разряда и временем напыления. Ток определяется давлением аргона. В процессе напыления происходит значительный нагрев образца при его бомбардировке электронами, что может привести к разрушению образца. "Охлаждающее" покрытие отводит электроны от поверхности с помощью магнита.

Ионное напыление происходит быстро и особенно хорошее напыление получается при напылении золотом и его сплавами, которые используются при работе на РЭМ. В последнее время отмечается

тенденция автоматизации процесса, чтобы сохранит время пользователя. В ходе напыления атомы сильно рассеиваются молекулами газа, что позволяет получать качественное напыление на образцах неправильной формы.

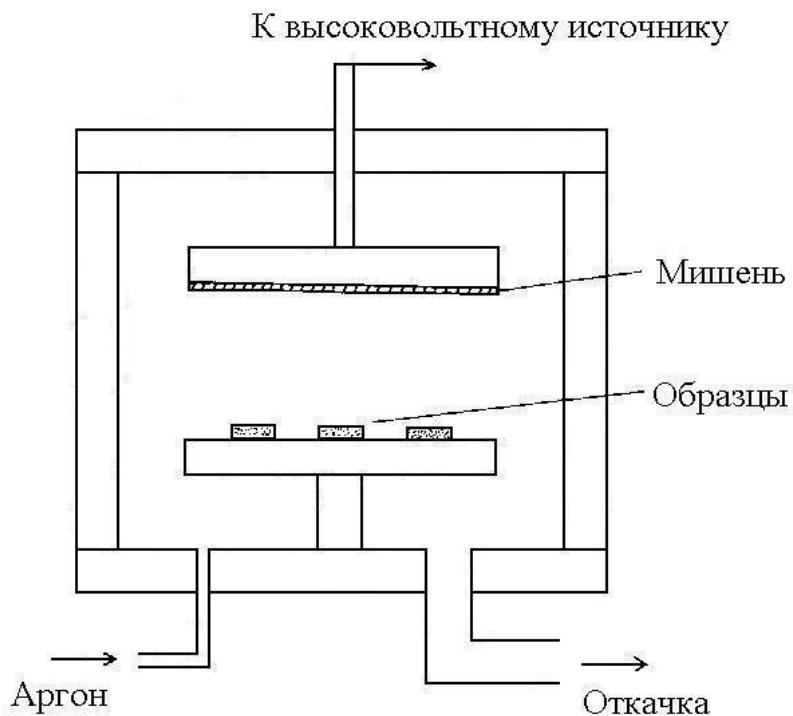


Рис.10.8. Ионно вакуумное напыление; воздух откачивается из вакуумной камеры и замещается аргоном при низком давлении; на электрод из соответствующего металла, расположенный вверху камеры подается высокое напряжение, вызывая газовый разряд; образцы покрываются атомами металла (например, золота), вырываемыми из мишени при бомбардировке ее ионами аргона.

10.6.4. Удаление покрытия

Иногда с поверхности образца требуется удалять проводящий слой, например для исследования ангидридов на оптическом микроскопе или заменить золотое напыление на углеродное. При высоком вакууме углеродное покрытие очень сильно связывается с веществом, но с поверхности полированного шлифа его можно снять с помощью полировальной пасты или порошка (например, алмазный абразив крупностью 0,25 мкм, нанесенный на кусочек ткани). Золото и другие металлы можно удалять тканью, но иногда остатки металлического покрытия могут попадать в различные дефекты на поверхности образца и давать яркие точки на экране монитора при работе в режиме обратно рассеянных электронов (BSE). Образцы с неправильной поверхностью после исследования их на РЭМ требуют других способов очистки. Золотое

покрытие с таких образцов можно снимать водным раствором (10 %) цианида натрия [190] с определенными предосторожностями, поскольку это вещество очень токсично¹. Серебро можно удалять с помощью значительно менее токсичного раствора фотографического проявителя [191].

10.7. Маркировка образцов

В целях идентификации, образцы должны иметь маркировку. Алюминиевые "штабики" для РЭМ можно подписывать тонкой металлической иглой или просто ручкой. В случае эпоксидных блоков ("шашек"), в которые образцы устанавливаются перед полировкой, бумажку с маркировочной надписью можно положить прямо в эпоксидную смолу с обратной стороны. Для обычных прозрачных шлифов также используют бумажки с маркировкой, однако полированные шлифы для рентгеноспектрального анализа имеют меньший размер и, соответственно, меньше места для такой бумажки, причем она может помешать исследованию образца в проходящем свете на оптическом микроскопе. В таких случаях маркировка обычно наносится с обратной стороны стекла с помощью алмазного "карандаша".

Иногда, с целью, облегчения поиска требуется отмечать зону, в которой должен проводиться микроанализ на микрозондовом приборе или исследование на РЭМ. В этих случаях можно нарисовать чернильное кольцо с *обратной* стороны прозрачного шлифа, если прибор имеет встроенный оптический микроскоп с приставкой для работы в просвечивающем режиме. Если оптического микроскопа нет, можно рабочую зону обвести чернильным кольцом или тушью на *поверхности* образца, но при этом напыление проводящего слоя производится только *после* нанесения всех отметок, чтобы не нарушить целостность проводящего покрытия. Для нанесения меток следует выбирать чернила (или лучше тушь) не растворяющиеся в жидкостях, используемых для очистки поверхности образца от проводящего слоя.

10.8. "Карта" образца

Поиск анализируемой зоны в микрозондовом приборе с помощью оптического микроскопа может быть весьма затруднен из-за высокого увеличения (примерно 400×) и небольшого поля зрения на поверхности образца (диаметр примерно 400 - 500 мкм). Вместо этого можно использовать картинку в электронном изображении при небольшом увеличении, но иногда бывает нелегко идентифицировать (согласовать)

¹ Наиболее универсальным средством для удаления любых покрытий является дистиллированная вода (иногда, в случае необходимости, с мылом). Покрытие снимается тряпочкой, слегка смоченной водой. (Прим. переводчика).

оптическое изображение с электронным. Чтобы сэкономить время на процедуре поиска можно использовать прием, описанный ниже.

Эскизная картинка или фотоснимок, полученный при небольшом увеличении, может оказаться при этом неоценимую помощь. "Макро фотографию" можно получить различными способами. Картинку на просвет можно получить, поместив негатив или позитив в фотоувеличитель, хотя фото при этом получится наоборот или позитивное или негативное. Другая возможность - использование прозрачного проекторного слайда на 35 мм пленке (в масштабе 1:1). Можно использовать и другие возможности фотооборудования с изменением увеличения до 1. К сожалению нет единого приема использования фотооборудования для этих целей¹.

Фото микроучастков образца, небольших площадей при больших увеличениях также иногда полезно и в этих случаях можно использовать обычные фотографии, сделанные на оптическом микроскопе. Наибольший интерес в этом плане представляют изображения в поляризованном свете, которые параллельно можно наблюдать и на оптическом микроскопе микрозондового прибора, но практически нет возможности увидеть на РЭМ. В качестве "маркеров" можно использовать мелкие зерна непрозрачных минералов, находящихся в зоне анализа, которые могут идентифицироваться и на растровых изображениях.

В некоторых случаях необходимая "карта" поверхности образца, которую можно получить с помощью измерительного оптического микроскопа имеющего координатную сетку. Полностью оборудованный оптический микроскоп - с объективами для низкого и высокого увеличения, поляризованного света, etc - позволяет легко найти интересующую исследователя зону анализа. Ее положение в камере образцов микроанализатора или РЭМ можно легко установить с помощью меток. Особенно упрощает дело наличие координатного столика или другой системы нахождения координат при перемещении образца в приборе, причем на приборах с компьютерным управлением координаты нужных точек образца можно сохранять в памяти ЭВМ.

Процедура локализации отдельных зерен минералов с помощью цифрового изображения образца, полученного с помощью видеокамеры или сканера описана в [192].

10.9. Хранение и уход за образцами

Образцы и стандарты должны храниться в среде без пыли, лучше в эксикаторе, чтобы избежать их взаимодействия с атмосфернымиарами воды и etc. В определенных случаях требуется использовать вакуумные

¹ При современном состоянии техники фиксации изображения (цифровые фотоаппараты, сканеры на персональных компьютерах и т.д.) решение этой задачи не составляет никаких проблем (прим. переводчика).

эксикаторы (для хранения стандартов чистых элементов, которые могут окисляться на воздухе и сульфидных минералов или сульфосолей). "Штабики" с образцами для РЭМ могут храниться в пластиковых коробочках, пригодных для этих целей.

Перед тем как начать работать с образцом, его следует почистить, чтобы удалить возможные следы старения поверхности из-за чего может ускоряться образование нагара на образце под воздействием электронной бомбардировки. В идеале с образцами следует работать в перчатках, хотя это не так уж и влияет на степень загрязнения образца.

Образцы можно почистить с помощью подходящего растворителя (например, петролейного эфира, гексана или этилового спирта). Растворитель не должен быть агрессивным по отношению к материалу образца, наполнителя и даже чернилам, которыми нанесена маркировка. Пыль можно удалить, сдувая ее с помощью фена¹.

¹ Или медицинской клизмы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Joy D.C., Romig A.D., Goldstain J.I., eds. *Principals of Analytical Electron Microscopy*.-New York: Plenum Press.-1986.
2. Czamanske G.K., Sisson T.W., Campbell J.L., Teesdale W.J. Micro-PIXE Analysis of silicate reference standards // *Amer. Mineral.*-1993.-No.78.-P.893-903.
3. Johansson S.A.E., Campbell J.L. *Proton-indused X-Ray Emission*.-New York: Wiley.-1988.
4. Fraser D.G. The nuclear microprobe – PIXE, PIGE, RBS,NRA and ERDA. /*Microprobe Techniques in the Earth Sciences*. Ed. P.J.Potts, J.F.W.Bowles, S.J.B.Reed and M.R.Cave. London: Chapman and Hall.-1995.-P.141-162.
5. Smith J.V., Rivers M.L. *Synchrotron X-Ray microanalysis*. / *Microprobe Techniques in the Earth Sciences*. Ed. P.J.Potts, J.F.W.Bowles, S.J.B.Reed and M.R.Cave. London: Chapman and Hall.-1995.-P.163-233.
6. Reed S.J.B. Ion microprobe analysis - review of geological applications. // *Mineral. Mag.* - 1989.- No.53.- P.3-24.
7. Hinton R.W. Ion microprobe analysis in geology. /*Microprobe Techniques in the Earth Sciences*. Ed. P.J.Potts, J.F.W.Bowles, S.J.B.Reed and M.R.Cave. London: Chapman and Hall.-1995.-P.235-289.
8. Perkins W.T., Pearce N.J.G. Mineral microanalysis by laserprobe inductively coupled plasma mass spectrometry. 1995.- /*Microprobe Techniques in the Earth Sciences*. Ed. P.J.Potts, J.F.W.Bowles, S.J.B.Reed and M.R.Cave. London: Chapman and Hall.-1995.-P.291-325.
9. Kelley S.P. Ar-Ar dating by laser microprobe. /*Microprobe Techniques in the Earth Sciences*. Ed. P.J.Potts, J.F.W.Bowles, S.J.B.Reed and M.R.Cave. London: Chapman and Hall.-1995.-P.327-358.
10. Wright I. /*Microprobe Techniques in the Earth Sciences*. Ed. P.J.Potts, J.F.W.Bowles, S.J.B.Reed and M.R.Cave. London: Chapman and Hall.-1995.-P.359-386.
11. White E.W., Johnson G.G. *X-ray Emission and Absorption Wavelength and Two-Theta Tables*. /ASTM data series DS37A (2nd ed.) Philadelphia: Amer. Soc. Testing. Mater.- 1970.
12. Agarwal B.K. *X-ray Spectroscopy* (2nd ed.).-Berlin: Springer-Verlag.-1991.
13. Reed S.J.B. *Electron Microprobe Analysis* (2nd ed.). Cambridge: Cambridge Univ. Press.-1993.
14. Kanaya K., Okayama S. Penetration and energy loss theory of electrons in solid targets. // *J. Phys. D*. - 1972.-No.5.- P.43-58.
15. Marshall D.L. *Cathodoluminescence of Geological Materials*. Boston: Unwin Hyman.- 1988.
16. Robinson B.W., Nickel Nickel E.N. A useful new technique for mineralogy: the backscattered-electron/low vacuum mode of SEM operation. // *Amer.Mineral.*-1979.-No.64.-P.1322-1328.

17. Danilatos G.D. Review and outline of environmental SEM at present. // J.Microsc.- 1991.-No.162.-P.391- 402.
18. Danilatos G.D. Environmental scanning electron microscopy and microanalysis. // Microch. Acta.-1994.-114/5.-P.143 – 155.
19. Holm R., Reinfandt B. Auger microanalysis in a conventional scanning electron microscope. // Scanning.- 1978.-No.1.-P.43-57.
20. Gould R.W, Healey J.T. Secondary fluorescence excitation in the scanning electron microscopy: improved sensitivity of energy dispersive analysis. // Rev. Sci. Instrum.- 1975.-No.46.- P.1427-1428.
21. Linneman B., Reimer L. Comparision of X-ray elemental analysis by electron excitation and X-ray fluorescence. // Scanning.-1978.-No.1.-P.109-117.
22. Smith D.G.W. Window contamination of energy-dispersive detectors in electron microprobe analysis. // X-ray Spectrom.-No.10.- 1981.-P78-81.
23. Rehbach W., Karduk P. and Burghard W.-G. Procedures to optimise the measuring methods in the electron probe microanalysis or low energy X-rays. // Microchim. Acta,. - 1985.- suppl.11.-P.309-318.
24. Stenly C.J., Roberts A.C., Harris D.C., Criddl A.J. and Szymansky J.T. Cannonite, $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, a new mineral from Marisvale, Utah, USA. // Mineral. Mag.- 1992.-No.56.- P.605-609.
25. Lloyd G.E. Atomic number and crystallographic contrast images in the SEM: review of backscattered electron techniques. // Mineral. Mag.- 1987.- No.51.- P.3 – 19.
26. Newbery D.E. and Myklebust R. Monte-Carlo electron trajectory simulation of the depth sensitivity of electron backscattering. // Microbeam Analysis. (ed. D.G.Howitt).-San Francisco: San Francisco Press.- 1991.-P.561-564.
27. Joy D.C. Contrast in high-resolution scanning electron microscope images. // J. Microsc.- No.161.- 1991.- P.343-355.
28. Smart P. and Tovey N.K. Elecron Microscopy of Solids and Sediments: Examples.- Oxford: Oxford Univ. Press.- 1981.
29. Barker V.C. and Emerson C.J. Preparation of SEM anaglyphs – stereo material for use teaching and research. // Scanning.- 1980.-No.3.- P.202-206.
30. Boyde A. The perception and measurement of depthin the SEM. // Scan. Electron Microsc.- 1979.-II.-P.67-78.
31. Tovey N.K. Potential developments in stereoscopic scanning electron microscope studies of sediments. / Scanning Electron Microscopy in the Stady of Sediments (ed. W.B.Whally).- Norwich: Geo Abstracts. 1978.
32. Uwins P.J.R., Baker J.C., Mackinnon I.D.R. Imaging fluid/solid interactions in hydrocarbon reservoir rocks. // Microsc. Res. Tech.-1993.- No.25.-P.465-73.
33. Taylor C.M. Scanning electron microscopy of uncoated fossile. // Paleont.-1986.- No.29.- P.685-690.
34. Ball M.D. and MacCartney D.G. The measurement of atomic number and composition in an SEM using backscattered detectors. // J. Microsc.- 1981.- No.124.- P.57-68.

35. Robinson W.E., Cutmore N.G. and Burdon R.G. Quantitative compositional analysis using a backscattered electron signal in scanning electron microscope. // Scann. Electron Microsc.- 1984/II.-P.483-492.
36. Wells O.C., Broers A.N. and Bremer C.G. Method for examining solid specimens with improved resolutions in the SEM. // Appl. Phys. Lett.- 1973.- No.23.- P.353-355.
37. Chapman P.A., and Meagher E.P. A technique for observing exolution lamellae in pyroxenes with the scanning electron microscope. // Amer. Mineral. - 1975.-No.60.- P.-155-156.
38. Waldron K., Lee M.R. and Parsons I. The microstructures of perthitic alkali feldspars revealed by hydrofluoric acid etching. // Contrib. Mineral. Petrol.- 1973.- No.116.- P.360 – 364.
39. Newbury D.E., Joy D.C., Echlin P., Fiori C.E. and Goldstain J.I. /Advanced Sacanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis.-New York: Plenum Press. 1986.
40. Moskovitz B.M., Halgedahl S.L. and Lowson C.A. Magnetic domain on unpolished and polished surfaces of titanium rich titanomagnetites. // J. Geophys. Res.- 1988.- No.93.- P.3372-3386.
41. Sghmidt N.-H. and Olsen N.O. // Computer aided determination of crystal-lattice orientation from electron channeling patterns in the SEM. // Canad. Miner.- 1989.-No.27.- P.15-22.
42. Lloyd G.E., Schmidt N.-H., Mainprice D. and Prior D.J. Crystallin textures. // Mineral. Mag.-1991.-No.55.- P. 331-345.
43. Lloyd G.E., Hall M.G. Cockayne B. and Jones D.W. Selected-area electron-channeling patterns from geological materials: specimens preparation, indexing and representation of pattern, and applications. // Canad. Mineral.- 1981.-No.19.-P. 505-518.
44. Van Essen C., Schulson E.M. and Donaghay R.H. The generation and identification of SEM channeling patterns from 10 μm selected areas. // J. Mater. Sci.- 1971.- No.6.- P. 213-217.
45. Saimoto S., Helmstaedt H., Kempson D. and Schulson E.M. Electron channeling and its potential for petrofabric studies. // Canad. Mineral.-1980.- No.18.- P. 251-259.
46. Steel I.M. Digitized cathodoluminescence imaging of materials. // Scan. Microsc.-1991.-No.5.- P.611-618.
47. Barker C.E. Bibliography on cathodolumiscence petrography. / Process Mineralogy (ed. R.D. Hagni).- New York: Metall. Soc. AIME.- 1986.- P.159-190.
48. Remond G., Cesbron F., Chapoulie R., Roque-Carmes C. and Schvoerer M. Cathodoluminescence applied to the microcharacterization of mineral materials: a present status in experimentation and interpretation. // Scan. Microsc. –1992.- No.6.- P.23-68.
49. Hochella M.F., Turner A.M. and Harris D.W. High resolution scanning Auger of mineral surfaces. // Scan. Electron Microsc. 1986/II.- P.1247-1257.

50. El Gomati M.M., Janssen A.P., Prutton M. and Venables J.A. The interpretation of the spatial resolution of the scanning Auger electron microprobe // Surf. Sci. 1979.-No.85.- P. 309-316.
51. Cazaux J. Mathematical and physical considerations on the spatial resolution in scanning Auger electron microscopy. // Surf. Sci. 1983.- No.125.- P.335-354.
52. Hochella M.F., Harris D.W. and Turner A.M. Scanning Auger microscopy as a high resolution microprobe for geologic materials. // Amer. Mineral. 1986.- No.71.- P.1247-1257.
53. Hochella M.F. Auger electron and X-ray photoelectron spectroscopies. / Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology (ed. F.C.Hawthorne). // Rev. Mineral. 1988.- No.18.- P.573-637.
54. Swit C.R., and Fiory C.E. Large-field X-ray compositional mapping with multiply dynamically focused wavelength-dispersive spectrometers. / Microbeam Analysis (eds. A.D. Romings and W.F. Chambers).- San Francisco: San Francisco Press.-1986.- P. 482-484.
55. Marinenko R.B., Myklebust R.L., Brite D.S. and Newbery D.E. Digital X-ray compositional mapping with “standard map” corrections for wavelength dispersive spectrometer defocussing. // J. Microsc.- 1987.-No.145.- P.207-223.
56. Marinenko R.B., Myklebust R.L., Brite D.S. and Newbery D.E. Defocus modelling correction for wavelength dispersive digital compositional mapping with the electron microprobe. // J. Microsc.- 1989.-No.155.- P.183 - 198.
57. Myklebust R.L., Newbery D.E., Marinenko R.B. and Brite D.S. Background correction in electron microprobe compositional mapping with wavelength-dispersive X-ray spectrometry. // / Microbeam Analysis (eds. R.H. Geiss).- San Francisco: San Francisco Press.-1987.- P. 25-28.
58. Bright D.S., Visibility of two intermixed phases as a function of grain size and signal to noise: a computer simulation. / Proc. 50th Ann. Meeting Electron Microsc. Soc. Amer., (ed. G.W. Baily, J. Bentley and J.A. Small).- San Francisco: San Francisco Press.-1992.- P.1610-1611.
59. Petruk W. The capabilities of the microprobe Kontron image analysis systems: application to mineral beneficiation. // Scann. Microsc.- 1988.- No.2.- P. 1247-1256.
60. Petruk W. (ed.). Image Analysis Applied to Mineral and Earth Sciences.- Ottawa: Mineral Ass. Canada.- 1989.
61. Nicholls J. and Stout M.Z. Electron beam analytical instruments and the determination of modes, spatial variations in minerals and textural features of rocks in polished section. // Contr. Mineral. Petrol.-1986.- No.94.-P.395-404.
62. Jones M.P. Recent developments in the rapid collection of quantitative mineralogical data. / Applied Mineralogy (ed. W.C.Park, D.M.Hausen and R.D.Hagny). New York: Metall. Soc. AIME.-1985.- P.141-155.

63. Reid A.F., Gottieh P., MacDonald K.J. and Miller P.R. QEM*SEM image analysis of ore minerals: volume fraction, liberation, and observational variances. / Applied Mineralogy (ed. W.C.Park, D.M.Hausen and R.D.Hagny). New York: Metall. Soc. AIME.-1985.- P.191-204.
64. Williams L.B., Ferrel R.E. and Carpenter P.K. CHEMOD: an automated chemical and modal analysis technique. // Amer. Mineral.-1988.- No.73.-P.1457-1464.
65. Harrowfield I.R., MacRae C.M., and Simmonds P.F. The automated scanning electron microscope as a tool for gold microprospecting. / Microbeam Analysis. (ed. D.E. Newberry).- San Francisco: San Francisco Press. – 1988.- P.481-482.
66. Doyle D.L., Chambers W.F., Ghristensen T.M., Hall J.M. and Pepper G.H. Sine θ setting for X-ray spectrometers. / Atomic Data Nuclear Data Tables.-1979.-No.24.-P.373-493.
67. Smith D.J.W. and Leibowitz D. MinIndent: a database for minerals and a cjmputer program for their identification. // Canad. Mineral.-1986.- No.24.- P.695-708.
68. Marion C. and Vannier M. Dosage par double mesure au microanalyseur a sonde electronique automatise. // J. Microsc. Spectrosc. Electron. -1983.- No.8.- P. 31 - 46.
69. Fergusson A.K. and Swell D.K. A peak integration method for acquiring X-ray data for on-line microprone analysis. // X-ray Spectrom.- 1980.- No.9. - P. 48 - 51.
70. Fialin M. Background determination in wavelength-dispersive electron microprobe analysis: some difficulties and presentation of a new analytical model. // X-ray Spectrom. -1992.- No.21.- P. 175 - 181.
71. Aml R. and Griffin W.L. Microprobe analysis of REE minerals using empirical correction factors. // Amer. Mneral.-1975.- No.60.- P.599 - 606.
72. Roeder P.L. Electron-microprobe analysis of minerals for rare earth elements: use of calculated peak-overlap corrections.- 1985.-No.23.-P.263 - 271.
73. Remond G., Coutures P., Gills C. and Massiot D. Analytical description of X-ray peaks: application to L X-tay spectra processing of lanthanide elements by means of electron-probe microanalysis. // Scann. Microsc. -1989.- No.3.- P. 1059 - 1086.
74. Donovan J.J., Snyder D.A. and Rivers M.L. An improved interferece correction for trace element analysis. // Microbeam Anal.-1993.-No.2.-P.23- 28.
75. Griffin B.G. and Nockolds C.E. A routine correction for electron beam intensity variation during quantitative EDS microanalysis using continuum radiation. // Scanning.-1991.-No.13.-P. 307 - 312.
76. Ware N.G. and Reed S.G.B. Background correction for quantitative electron microprobe analysis using a lithium drifted silicon x-ray detector. // J.Phys. E.-1973.-No.6.- P.286 - 288.
77. Fiory C.E., Myclebust R.L. and Heinrich K.F.J. Prediction of continuum intensity in energy-dispersive X-ray microanalysis. // Anal. Ghem. 1976.- No.48.- P.172 - 176.

78. Smith D.G.W., Gold C.M. and Tomlinson D.A. The atomic number dependence of the X-ray continuum intensity and the practical calculation of background in energy dispersive electron microprobe analysis. // X-ray Spectrom. -1975.- No.4.- 149-156.
79. Ware N.G. Computers programs and calibration with the PIBS technique for quantitative electron probe analysis using a lithium-drifted silicon detector. // Computer Geosci.- 1981.- No. 7.- P.167 - 184.
80. Campbell J.L., Perujo A. and Millman B.M. Analytical description of Si(Li) spectral lineshapes due to monoenergetic photons. // X-ray Spectrom.- 1987.- No.16.- P.195 - 201.
81. Statham P.J. Deconvolution and background subtraction by least-squares fitting with pre-filtering of spectra. // Anal. Chem.-1977.-No.49.-P.2149 - 2154.
82. Dunham A.C. and Wilkinson F.C.F. Accuracy, precision and detection limits of energy-dispersive electron microprobe analysis of silicates. // X-ray Spectrom. -1978.- No.7.-P50-55.
83. Wiks F.J. and Plant A.G. The accuracy and precision of routing energy-dispersive electron microprobe analysis of serpentenite. // X-ray Spectrom.-1983.-No.12.-P.59-66.
84. Potts P.J. and Tindle A.G. Evaluation of spectrum overlap correction in energy-dispersive X-ray spectrometry using the digital filter deconvolution procedure application to selected interferences encountered in the microprobe analysis of minerals. // X-ray Spectrom.- 1991.-No.20.-P.119-129.
85. Ware N.G. Combined energy-dispersive-wavelength-dispersive quantitative electron microprobe analysis. // X-ray Spectrom.- 1991.- No.20.- P.73-79.
86. Dunkumb P. and Reed S.J.B. The calculation of stopping power and backscattering effects in electron probe microanalysis. / Quantitative Electron Probe Microanalysis (ed. K.F.J. Heinrich).-NBS spec. publ. 298.-1968.- Washington D.C.:US Dept. Commergc.- P.133-154.
87. Heinrich K.F.J. Mass absorption coefficients for electron probe analysis. / Proc. 11th Int. Congr. On X-ray Optics and Microanalysis. (ed. J.B. Brown and R.H. Packwood). London Ont.: Univ. W. Ontario.- 1987.-P.67-119.
88. Philibert J. Method for calculation of afsorption correction in electron microanalysis. / X-ray Optics and Microanalysis (ed. H.H. Pattee, V.E. Cosslett and A. Engstrom). New York: Academic Press.-1963.-P.379-392.
89. Heinrich K.F.J. and Newbery D.E. Electron Probe Quantitation. New York: Plenum Press.- 1991.
90. Merlet C. An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis. Microchim. Acta.- 1994.-No.114/115.-P.363-376.
91. Fialin M. Modification of Philibert-Tixier ZAF correction for geological samples. // X-ray Spectrom.- 1988.-No.17.- P.-103-106.

92. Bastin G.F. and Heijlingers H.J.M. Quantitative electron probe microanalysis of nitrogen. // Scanning.- 1991.-No.13.-P.325-342.
93. Reed S.J.B. Characteristic fluorescence correction in electron-probe microanalysis. // Brit. J. Appl. Phys. B.- 1965.-No.16.-P.913-926.
94. Reed S.J.B. Fluorescence effect in quantitative microprobe analysis. / Microbeam Analysis (ed. D.B. Williams, P. Ingram and J. Michael). San Francisco: San Francisco Press.- 1990.- P.109-114.
95. Bence A.E. and Albee A.L. Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. // J. Geol.- 1968.-No.76.-P.382-403.
96. Albee A.L. and Ray L. Correction factors for the electron probe microanalysis of silicates, phosphates and sulfates.// Anal. Chem.- 1970.- No.42.-P.1408-1414.
97. Armstrong J.T. Bence - Albee after 20 years: review of the accuracy of α -factor correction procedures for oxide and silicate minerals. / Microbeam Analysis (ed. D.E. Newberry). San Francisco: San Francisco Press.- 1988.- P.469-476.
98. Henoc J., Heinrich K.F.J. and Myklebust R.L. A Rigorous Correction Procedure for Quantitative Electron Probe Microanalysis (COR2). / NBS tegh. Note 769.- Washington D.C.: US Dept. Commerce.- 1973.
99. Yakowitz H., Myklebust R.L. and Heinrich K.F.J. FRAME: an on-line correction procedure for quantitative electron probe microanalysis. / NBS tegh. Note 769.- Washington D.C.: US Dept. Commerce.- 1973.
100. Myklebust R.L., Fiori C.E. and Heinrich K.F.J. Frame C: a compact procedure for quantitative energy-dispersive electron probe X-ray analysis. / NBS tegh. Note 1106.- Washington D.C.: US Dept. Commerce.- 1979.
101. Lane S.J. and Dalton J.A. Electron microprobe analysis of geological carbonates. // Amer. Mineral.- 1994.-No.79.-P.745-749.
102. Jaroshevich E., Nelen J.A. and Norberg J.A. Electron microprobe reference samples // Smithson. Contrib. Earth Sci.- 1979.- No.22.-P.68-72.
103. Jaroshevich E., Nelen J.A. and Norberg J.A. Reference samples for electron microprobe analysis // Geostand. Newslet.-1980.-No.1980.-No.4.- P.43-48
104. Jaroshevich E., Gooley R. and Huster J. Chromium augit - A new microprobe reference sample // Geostand. Newslet.-1987.-No.11.- P.197-198.
105. Reay A., Johnstone R.A. and Kawachi Y. Kaersutite, a possible international microprobe standard. // Geostand. Newslet.-1989.-No.13.- P.187-190.
106. Smellie J.A.T. Preparation of glass standard for the use in X-ray microanalysis. Mineral Mag.- 1972.-No.38.-P.614-617.
107. Marinenko R.B. Standards for electron probe microanalysis. / Electron Probe Quantitation (ed. K.F.J. Heinrich and D.E. Newbury).- New York: Plenum Press.- 1991.- P.251-261.
108. Drake M.J. and Weill D.F. New rare earth element standards for electron microprobe analysis // Chem. Geol.-1972.- No.10.- P.179-181.

109. Jaroshevich E, and Boatner L.A. Rare-earth element reference samples for electron microprobe analysis. // Geostand. Newslet.-1991.- No.15.- P.397-399.
110. Wiens R.C., Burnett D.S., Armstrong J.T. and Jonson M.L. A simple method to recognize and correct for surface roughness in scanning electron microscope energy-dispersive spectroscopy. // Microbeam Anal.-1994.- No.3.- P.117-124.
111. Pyman M.A.F., Hillyer J.W. and Posner A.M. The conversion of X-ray intensity ratios to compositional ratios in the electron probe analysis of small peaks using mineral standards. // Clays and Clay Minerals.-1978.-No.26.- P.296-298.
112. Armstrong J.T. Quantitative elemental analysis of individual microparticles with electron beam instruments. / Electron Probe Quantitation (ed. K.F.J. Heinrich and D.E. Newbury). New York: Plenum Press.- 1991.- P.261-315.
113. Statham P.J. and Pawly J. A new method for particle X-ray microanalysis based on peak-to-background measurement. // Electron Microsc.- 1978/I.-P.445-454.
114. Small J.A., Newbury D.E. and Myklebust. R.L.- Analysis of particles and rough samples by FRAMEP, a ZAF method incorporation peak-to-background measurements. / Microbeam Analysis (ed. D.E. Newberry). San Francisco: San Francisco Press.- 1979.- P.243-476.
115. Goldstain J.I., Costley J.L., Lorimer G.W. and Reed S.J.B. Quantitative X-ray analysis in the electron microscope. // Scann. Electron Microsc.- 1977/I.-P.315-324.
116. Cliff G. and Lorimer G.W. The quantitative analysis of thin specimens. // J. Microsc.- 1975.- No.103.- P.203-207.
117. Principles of Analytical Electron Microscopy (eds. Joy D.C., Romig A.D. and Goldstein J.I.). New York: Plenum Press.-1986.
118. Champness P.G. Analytical electron microscopy. / Microprobe Technique in the Earth Sciences (ed. P.G. Potts, J.F.W. Bowles, S.J.B. Reed and M.R. Cave). London: Chapman and Hall.- 1995. P.91-139.
119. Eadington P.J. Microprobe analysis of the non-volatile components in fluid inclusions. // Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.- 1974.- P.518-525.
120. Metzger F.W., Kelly W.C., Nesbitt B.E. and Essene E.J. Scanning electron microscopy of daughter minerals in fluid inclusions. // Econ. Geol. 1977.- No.72.-P. 141-152.
121. Antony E.G., Reynolds T.J., and Beane R.E. Identification of daughter minerals in fluid inclusions using scanning electron microscopy and energy dispersive analysis. // Amer. Mineral.- 1974.- No.69.- P.1053-1057.
122. Kelly W.C. and Burgio P.A. Cryogenic scanning electron microscopy of fluid inclusions in ore gangue minerals. // Econ. Geol.- 1983.- No.78.-P.1202-1207.
123. Aiora C. and Fontarnau R. X-ray microanalysis of frozen fluid inclusions. // Chem. Geol.-1990.-No.89.- P.135 - 148.

124. Ayora C., Garcia-Veigas J. and Pueyo J.-J. X-ray microanalysis of fluid inclusions and its application to the geochemical modeling of evaporite basins. // Geochim. Cosmochim. Acta.-1994.-No.58.- P.43 - 55.
125. Bastin G.F. and Heijlinger H.G.M. Quantitative electron probe microanalysis of carbon in binary carbides. I - Principles and procedures. // X-ray spectrom. -1986.-No.-15.-P.135-141.
126. Henke B.L., Lee P., Tanaka T.J., Shimabukoro R.L. and Fujikava B.K. Low-energy X-ray interaction coefficients: photoabsorption, scattering, and reflection. // Atom. Data Nucl. Data Tables.- 1982.-No.27.- P. 1 - 144.
127. Henke B.L., Gullikson E.M. and Davis J.C. X-ray interaction: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50 - 30,000\text{eV}$, $Z = 1-92$. // Atom. Data Nucl. Data Tables.- 1993.-No.54.- P. 181 - 144.
128. Bastin G.F. and Heijlinger H.J.M. Quantitative EPMA of oxygen / Microbeam analysis (ed. P.E.Russell). San Francisco: San Francisco Press.- 1989.- P.207-210.
129. Potts P.J. and Tindl A.G. Analytical characteristics of multilayer dispersion element ($2d = 60 \text{\AA}$) in determination of fluorine in minerals by in electron microprobe. // Mineral Mag. -1989.-No.53.-P.357-362.
130. Armstrong J.T. Accuracy quantitative analysis of oxygen and nitrogen with a W/Si multilayer crystal. / Microbeam analysis (ed. D.E. Nweber). San Francisco: San Francisco Press.- 1988.- P.301-304.
131. Nash W.P. Analysis of oxygen with the electron microprobe: application to hydrated glasses and minerals. // Amer. Mineral.- 1992.- No.77.- P.453-457.
132. McGuire A.V., Francis C.A. and Dyar M.B. Mineral standards for electron microprobe analysis of oxygen. // Amer. Mineral.- 1992.- No.77.- P.1087 - 1091.
133. Beran A., Armstrong J. and Rossman J.R Infrared and electron microprobe analysis of ammonium ions in hyalophane feldspare. // Eur. J. Mineral.- 1992.- No.4.- P.847 - 850.
134. McGee JJ., Slack J.F. and Harrington C.R. Boron analysis by electron microprobe using MoB_4C layered synthetic crystal. // Amer. Mineral.- 1991.- No.76.- P.681 - 684.
135. Schumacher J.C. Empirical ferric iron corrections: necessity, assumptions, and effects on selected geotermobarometers. // Mineral. Mag.- 1991.-No.55.-P.3 - 18.
136. McGuire A.V., Dyar M.D. and Ward K.A. Neglected $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratios - a study of Fe^{3+} content of megacrysts from alkali basalts. // Geology.-1989.- No.17.-P.687-690.
137. Albee A.L. and Chodos A.A. Semiquantitative electron microprobe determination of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ in oxides and silicates and its application to petrologic problems. // Amer. Mineral.-1970.-No.55.- P.491-501.
138. Pavicevic M., Ramdohr P. and El Goresy A. Electron microprobe investigation of the oxidation states of Fe and Ti in ilmenite in Apollo 11,

- Apollo 12, and Apollo 14 crystalline rocks. // *Geochim. Cosmochim. Acta*, suppl. 3. Proc. 3rd Lunar Sci.-1972.- P.295-303.
139. Hofer H.E., Brey G.P., Shgulz-Dobrick B. and Oberhansli R.R. The determination of the oxidation state of iron by the electron microprobe. // *Eur. J. Mineral.*-1994.-No.6.-P.407-418.
140. O'Nions R.K., and Smith D.G.B. Investigation of the L_{II,III} X-ray emission spectra of Fe by electron microprobe. Part 2. The Fe L_{II,III} spectra of Fe and Fe-Ti oxides. // *Amer. Mineral.*-1971.-No.56.-P.1452-1463.
141. Carroll M.R. and Rutherford M.J. Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state: results from measured wavelength shifts of sulfur X-rays. // *Amer. Mineral.*-1988.-No.73.-P.845-849.
142. Walles and Carmichael.-1994.
143. Garvie L.A.J., Craven A.J. and Brydson R. Use of electron energy-loss near-edge fine structure in the study of minerals. // *Amer. Mineral.*-1994.-No.79.-P.411-425.
144. Ramsden A.R and French D.H. Routine trace-element capabilities of electron-microprobe analysis in mineralogical investigations: an empirical evaluation of performance using spectrochemical standard glasses. // *Canad. Mineral.*- 1990.-No98 .-P.171-180.
145. Reed S.J.B. and Ware N.G. Quantitative electron-microprobe analysis of silicates using energy-dispersive X-ray spectrometry. // *J. Petrol.*-1975.- No.16.- P. 499-519.
146. Reid A.M., le Roex A.P. and Minter W.E.I. Composition of gold grains in the Vaal Placer, Klerksdorp, South Africa. // *Mineral. Deposit.*-1988.- No.23.-P.211-217.
147. Harris D.H. Electron-microprobe analysis. / Advanced Microscopic Studies of Ore Minerals (ed. J.I. Jambor and D.J. Vaughan). Short Course Handbook no.17. Ottawa: Mineral Ass. Canada.-1990.-P.319-339.
148. Kerrik D.M., Eminhiser L.B. and Villaume J.F. The role of carbon film thickness in electron microprobe analysis. // *Amer. Mineral.*-1973.-No.58.- P.920-925.
149. Jurek K., Renner O. and Krousky E.. The role of coating densities in X-ray microanalysis. // *Microchim. Acta*.-1994.- No.114/115 .- P. 323-326.
150. Willich P. and Obertop D. Quantitative epma of ultra-light elements in non-conducting materials. / Proc. 12 ICXOM, Crakow, ed. S.Jasenska and J. Maksymowicz. Crakow: Acad. Mining Metall.-1990.-P.100-103.
151. Smith M.P. Silver coating inhibits electron microprobe beam damage of carbonates. // *J. Sed. Petrol.*-1986.No.56.- P.560-561.
152. Purvis K. Fibrous clay mineral collapse produced by beam damage during scanning electron microscopy. // *Clay minerals.*-1991.-No.26.-P141 - 145.
153. Goodhew P.J. and Gulley J.E.C. The determination of alkaly metals in glasses by electron microprobe analysis. // *Glass Technolgy.*-1975.-No.15.- P.123-126.

154. Autefage F. and Couderc J.-J. Etude du mecanisme de la migration du sodium et du potassium au cours de leur analyse a la microsonde electronique. // Bull. Mineral.-1980.-No.203.-P. 623-629.
155. Nielsen C.H. and Sigurdsson H. Quantitative method for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses. // Amer. Mineral.-1981.-No.66.-P.547-552.
156. Stormer J.C., Pierson M.L. and Tacker R.C. Variaton of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion in apatite during electron microprobe analysis. // Amer. Mineral.-1993.-No.78.-P.641-648.
157. PottsP.J., Tindle A.G. and Isaacs M.C. On the precision of electron microprobe data: a new test for the homogeneity of mineral standards. Amer. Mineral.-1983.-No.68.- 1237-1242.
158. Mohr D.W., Fritz S.J. and Eckert. J.O. Estimation of elemental microvariation within minerals analysed by microprobe: Use of model population estimates. Amer. Mineral.-1990.-No.75.-P1406-1414.
159. GangulyJ., Bhattacharaya R.M. and Chakrabarty S. Convolution effect in the determination of compositional profiles and diffusion coefficients by microprobe step scans. // Amer. Mineral.-1988.-No73.-P.901-909.
160. Maascant P. and Kaper H. Fluorescence effects at phase boundaries: petrological implications for Fe-Ti oxides. // Mineral. Mag...-1991.-No.55.- P.277-279.
161. Cawtorn R.G. and Collerson K.D. The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analyses. // Amer. Mineral.-1974.-No.59.-P.1203-1208.
162. Ryburn R.J., Raheim A. and Green D.H. Determination of the P,T paths of natural eclogites during metamorphism - record of subduction. // Lithos.-1975.-No.9.-P.161-164.
163. Droop G.T.R A general equation for estimation Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria // Mineral. Mag.-1987.-No.51.-P.431-435.
164. Jacobson C.E. Estimation of Fe^{3+} from electron microprobe analyses: observations on calcic amphibole and chlorite. // J. Metamorphic Geol.-1989.- No.7.-P.507-513.
165. Gidskehaug A. Method to determination the degree of non-stoichiometry of iron-titanium oxides. // J. Roy. Astron. Soc.-1975.-No.41.- P.255-269.
166. Schumacher J.C. Empirical ferric iron corrections: necessity, assumption, and effects on selected geothermobarometers. // Mineral. Mag.- 1991.-No.55.-P.3-18.
167. Rock N.M.S. and Carroll G.W. MINTAB: A general-purpose mineral recalculation and tabulation program for Macintosh computers. // Amer. Mineral.-1990.-No.75.-p.424-430.

168. Spear F.S. and Kimball K.L. RECAMP - a FORTRAN IV program for estimation Fe³⁺ contents in amphiboles. // Computers Geosci.-1984.-No.10.-P.317-325.
169. Richard L.R. and Clarck D.B. AMPHIBOL: A program for calculating structural formulae and for classifying and plotting chemical analyses of amphiboles. // Amer.Mineral.-1990.-No.75.-P.421-423.
170. Knowles C.R. A BASIC program to recast garnet end members. // Computers Geosci.-1987.-No.13.-P.655-658.
171. Tindle A.G. and Webb P.C. PROBE-AMPH - a spreadsheet program to classify microprobe-derived amphibole analyses. // Computers Geosci.-1994.-No.20.-P.1201-1228.
172. Tindle A.G. and Webb P.C. Estimation of lithium contents in trioctahedral micas using microprobe data: application to micas from granitic rocks. // Europ. J. Mineral.-1990.-No.2.-P.595-610.
173. McHardy W.J., Wilson M.J. and Tait J.M. Electron microprobe and X-ray diffraction studies of filament illitic clay from sandstones of Magnus Field. // Clay Minerals.-1982.-No.17.-P.23-39.
174. Pittmman E.D. and Duschatko R.W. Use of pore castes and scanning electron microscope to study pore geometry. // J. Sed. Petrol.-1970.-No.40.-P.1153-1157.
175. Walker B.M. Chalk pore geometry using resin pore casts. / Scanning Electron Microscopy in the Study of Sediments (ed. W.F. Whally). Norwich: Geo Abstracts.-1978.
176. Patsolus M.G. and Cripps J.C. A quantitative analysis of chalk pore geochemistry using resin casts. // Energy Sources.-1983.-No.7.-P.15-31.
177. Chaloner W.G. and Gay M.M. Scanning electron microscopy of latex casts of fossil plant impressios. // Palaeont.-1973.-No.16.-P.645-649.
178. Rucklidg.J.C., Gibbs F.G.F., Fawcett J.J. and Gasparrini E.L. Rapid rock analysis by electron probe. // Geochim Cosmochim Acta.-1970.-No.34.-P.243-247.
179. Nicholls L.A. A direct fusion method of preparation silicate rock glasses for energy-dispersive electron microprobe analysis. // Chem. Geol.-1974.-No.14.-P.151-157.
180. Brown R.W. A sample fusion technique for Whole rock analysis with electron microprobe. // Geochim Cosmochim Acta.-1977.-No.41.- P.453-438.
181. Foland K.A. and Wagner M.E. A simple method of preparation glasses from rock powders. // Amer. Mineral.-1981.-No.66.-P.1086-1088.
182. Finch E.M. An improved method of mounting palaeontological specimens for scanning electron microscope examination. // Palaeont.-1974.-No.17.-P.431-434.
183. Lohnes R.A. and Demirel T. SEM application in soil mechanics. // Scann. Electron Microsc.-1978.-No.1978/I.-P.643-654.
184. Smart P. And Tovey N.K. Electron Microscopy of Soils and Sediments: Examples. Oxford: Oxford Univ. Press.-1981.

- 185.Reid A.F., Gottlieb P., MacDonald K.J. and Miller P.R. QEM*SEM image analysis of ore minerals: volume fraction, liberation, and observational variances. / Applied Mineralogy (ed. W.C Park, W. M. Hausen and R.D. Hagni). New Yotk: Metall. SCI. AIME.-1985.-P.191-204.
186. Taylor C.M. and Radtke A.S. Preparation and polishing of ores and mill products for microscopic examination and electron microprobe analysis. // Econ. Geol.-1965.-No.65.-P.1306-1319.
- 187.Lister B. Preparation of polished sections. / Inst. Geol. Sci. Rep. No.78/27.-1978.-London: HMSO.
- 188.Allen D. A one-stage precision polishing technique for geological specimens. // Mineral Mag.-1984.-No.48.- P.298-300.
- 189.Kerrick D.M., Eminhizer L.B. and Villaume J.F. The role of carbon film thicknessin electron microprobe analysis. // Amer. Mineral.-1973.-No.58.- P.920-925.
- 190.Sela J. and Boyde A. Cyanide removal of gold from SEM specimens // J. Microsc. -1977.-No.-111.-P.229-231.
- 191.Mills A.A. Silver as a removable conductive coating for scanning electron microscopy. // Scan. Microsc.-1988.-No.-2.-P.1265-1271.
- 192.Potts P.J., Tindle A.G. and Stanford D. // A new procedure for relocating mineral grains for microprobe analysis. // Mineral. Mag.-1995.- No.59.-P.221-228.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- аберрация электронных линз, 25-28
- поглощенный ток (изображение), 39, 89-91
- поглощение, коррекция (поправка), 136-138, 154-155
- погрешности (сходимость) анализа, 158-167
 - коррекции матричных эффектов, 160-161
- центровка (юстировка) колонны, 29
- щелочки, миграция, 164
- альфа коэффициенты, 140
- аналитическая электронная микроскопия, 4, 150
- åнгстрем, 9
- апertureы, 28
- применение
 - ЭЭМА, 2-3
 - РЭМ, 2, 74-77, 80-81
- артефакты, в эдс, 51-52, 116
- астигматизм, 27, 69
- атомный номер, коррекция (поправка), 134-136
- атомная структура, 7
- Оже-спектроскопия, анализ, 5, 12
 - эффект, 5, 12
 - электронные спектрометры, 39
- фоновое излучение, коррекция, 127, 131
 - вычитание, в элементной карте, 104
- отраженные электроны, детекторы, 38-39
 - изображения (картинки), 77-79
- отражение (обратное рассеяние), 8, 17
 - коррекция (поправка), 135
- пучок электронов, ток, 28-29, 126, 134
 - разрушение образца, 163-164
 - дрейф, 30,127
 - установка тока, 30
- пучок электронов, диаметр, 28-29
- Бенс-Олби, см. альфа коэффициенты
- бенитоит, эд спектр, 116
- бериллиевое окно, 44, 47
- Бёте, формула, 14
- Брэгг, отражение (условие Вульфа-Брэггов), 54
- тормозной, см. непрерывный спектр
- яркость электронного источника, 23
- расфокусированный пучок, анализ, 148
- Кастен, приближение, 129,135
- реплика (оттиск поверхности), 175
- катодолюминесценция, 19,32
 - детекторы,40
 - изображение, 94
- характеристическое рентгеновское излучение, 7-10, 111, 152
- заряд, эффект, 83
- химический сдвиг (смещение), эффекты, 153-154
- хроматическая aberrация, 27
- чистка образца, 173
- проводящее покрытие, углерод, 153, 161-162, 182
 - металл, 163, 183
- охлаждаемый столик, 32
- коллиматор, для ЭД детектора,52-53
- состав, изображение 84-88
- автоматическое управление, 41
- конденсорная линза, 25
- нагар, углеродный, 34,153
- непрерывный рентгеновский спектр, см. непрерывный спектр
- непрерывный спектр, 8, 13, 127, 131
 - флуоресценция, 139
- контраст

по составу, 1, 84-88
 топографический, 1, 71-77
 коррекция матричных эффектов, программы, 140-141
 регистрации импульсов, погрешность, 158-159
 критическая энергия возбуждения (край поглощения), 11
 кристаллы-анализаторы для ВД спектрометров, 55
 образцы пород, резка, 175
 мертвое время
 ЭД спектрометра, 48
 ВД спектрометра, 62-63
 расфокусировки эффекты, ВД спектрометрия, 57, 103
 глубина поля зрения, 82
 эффективность регистрации (импульсов), ЭД детекторы, 47
 предел обнаружения, 1, 4, 6, 133, 159-160
 цифровые растровые изображения, 36, 71
 одноканальный анализатор (дискриминатор), 61
 элементная карта, точечная, 96
 сушка образца, 173-174
 Дуана-Ханта, предел, 13
 краевые эффекты
 на растром изображении, 74
 в рентгеноспектральном анализе, 166
 упругое рассеяние, 15
 электронные детекторы, 37-39
 каналирование электронов, пример 92-94
 энергетические уровни 7-9
 характеристические потери, спектроскопия, 4
 пушка, 21-24
 линзы, 24-29
 микрозондовый анализ, 1
 пробег электрона, 14-15
 оболочки (электронные орбиты), 7-12
 электронно-оптическая колонна, 21-42
 электрон-мишень, взаимодействие, 7-20
 установка и крепление образца, 177
 энергетическое разрешение ЭД детектора, 45-46, 49
 низковакуумный РЭМ, 35, 84
 пики потерь, 51, 62
 выщелачивание (травление), 88, 180
 Эверхарт-Торнли, детектор, 37, 72-74
 Фарадея, цилиндр, 30
 полевая эмиссия (источник электронов), 24, 79
 катод (нить накала), 21-23
 проточный пропорциональный счетчик, 60
 флюидное (газово-жидкое включение) включение, 151-152
 выход флуоресценции, 12-13
 коррекция, 138-139
 границы зерен, 167
 фокусировка растрового изображения, 69-70
 сплавление порошкообразных образцов пород, 176
 Гаусса распределение, 46, 61, 158
 германьевый рентгеновский детектор, 44
 фиксация (установка зерен образца), 178-179
 сеточка, 21-22
 уход за образцами, 186-187
 нагрев образца, 19-20, 163
 источник электронов высокой яркости, 23-24
 гомогенность (однородность, 164-165)
 яркость изображения, усиление, 88, 90
 обработка, 106-107
 пропитка образца, 174
 индуктивно-связанная плазма, 6
 неупругое рассеяние, 14

внутриатомные переходы (между уровнями), 10-12
 инициальный микрозондовый анализ, 6
 сечение ионизации, 11
 Иоганн (фокусировка по), 56
 Иоганнсон (фокусировка по), 56
 Крамерс, закон, 13,131
 лантан, гексаборид, 23, 29, 79
 лазерное возбуждение, масс-спектрометрия, 6
 лазерный микрозонд, 6
 стеарат свинца, 55, 152
 легкие элементы, анализ, 152-155
 линейное сканирование, 109-110
 кремний имплантированный литием, рентгеновский детектор, 44
 низковольтный рабочий режим, 84
 магнитные электронные линзы, 24
 контраст, 91
 увеличение, растровое изображение, 65-68
 картирование
 числовое, 98-102
 ЭДС, 98,102
 элементное, 96-109
 по данным количественного анализа, 105
 ВДС, 102-104
 карты
 цветные, 109
 образца, 185-186
 маркировка образца, 185
 матричная коррекция, 134-141
 средний (эффективный) атомный номер, 87
 идентификация минералов, 119-125
 формула минерала, 171-172
 минералы, ЭД спектры, 120-125
 модальный анализ, 107-108
 монацит, ЭД спектр, 118
 ВД спектр, 118
 Монте Карло метод, 16
 подготовка образца, 176-179
 многоканальный анализатор, 49
 многослойный монохроматор, 55, 155
 шумы (фоновый сигнал)
 в элементных картах, 105,109
 в ЭД системах, 45
 в растровых изображениях 70-71
 объективные линзы, 25
 оптический микроскоп, 32
 коррекция наложений мешающих линий, 128-129, 133
 оксидные отношения (оксид/чистый элемент), 169
 анализ индивидуальных мелких частиц, 149-150
 идентификация пиков
 в ЭД спектрах, 113
 в ВД спектрах, 116-119
 пик, процедура поиска, 126
 отношение пик/фон, 64, 150, 160
 проникновение электронов, 135
 фи-ро-зет методы, 137
 полировка, 179-181
 пористость, влияние, 163
 пропорциональный счетчик, 60-62
 протонное возбуждение рентгеновского излучения, 4
 анализатор импульсов одноканальный, 61-62, 119
 измерение счета (регистрация) импульсов, 62
 обработка в ЭД спектрометре, 45
 качественный анализ, 1, 111-125

количественный анализ, 1, 126-157
 условия (анализа), 145-146
 количественный ЭД анализ, 130-133
 ВД анализ, 126-130
 квантовые числа, 7
 редкоземельные элементы, 56, 118, 128, 133
 интенсиметр, 63
 рефлексы, 175
 разрешение, растровые изображения, 65-68
 результаты, обработка, 167-172
 необработанная поверхность, влияние, 163
 Роуланд, круг, 56-59
 пробоподготовка, 173-187
 растровый Оже микроскоп, 6, 94-95
 электронная микроскопия, 1-3, 65-95
 изображения, 35-37
 просвечивающая электронная микроскопия, 4
 сцинтилляционные детекторы, 38
 отпаянный счетчик, 60
 детекторы вторичных электронов, 37-38
 электронные изображения, 72-76
 электроны, 18, 72-74
 вторичные ионы, масс-спектрометрия, 6
 полупроводниковый детектор электронов, 38
 поперечная локальность (разрешение), 1, 4, 6, 65-68, 88, 151
 столик образца, 31
 сферическая аберрация, 25-27
 ионное вакуумное напыление, 183-184
 стандартное отклонение, 158
 бесстандартный анализ, 143-144
 стандарты, 142-145
 подготовка, 179
 стереоскопические изображения (картинки), 83
 тормозная способность, 14, 135
 хранение образца, 187
 блуждающие поля 27, 79
 держатель образца, "штабик", РЭМ
 суммарные пики, 52
 синхротрон, 5
 шлифы прозрачные, изготовление, 178
 тонкие образцы (ненасыщенный слой), 150-151
 наклонные образцы, 146-147
 "топ-хэт" фильтр, 131-133
 топографические изображения, 71-76
 сверхтонкое (ультратонкое) окно, 44
 неопределляемые (неанализируемые) элементы, 141
 неисправленные концентрации, 129
 вакуумная система, 33-35
 валентность, 169
 определение, 156-157
 (валентность) Fe, 170-171
 волновая дисперсия (ВД), рентгеновские спектрометры, 43, 53-61
 венелть, см. сетка,
 валовый анализ породы, 148
 ЭД детектор, безоконный, 45, 153
 рентгенофлуоресцентный анализ, 5, 40
 спектры элементов, 111-115
 спектрометры, 2, 43-64
 энергодисперсионные (ЭД), 43-53, 63
 волновой дисперсией (ВД), 53-64
 угол отбора, 59, 136
 длина волны, 9-11, 59
 ZAF коррекция, 134-141, 149

Законы Мерфи в рентгеноспектральном микроанализе

В просвечивающем электронном микроскопе электроны имеют зеленый цвет, в растровом электронном микроскопе – черно-белый, а на мониторе энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (ЭДРС), в зависимости от изготовителя монитора, приобретают 11000, 256000 или 16000000 цветов.

"Неразрушающий" рентгеноспектральный микроанализ, в зоне взаимодействия электронов с поверхностью приводит к появлению в образце следов, аналогичных последствию ядерного взрыва.

Самым неудачным местом для установки прибора, чувствительного к внешним вибрациям является фундамент здания.

Особенности: самое подходящее место для таких приборов - крыша здания, а еще лучше, если рядом находится вал грузового лифта.

Объем, в котором рассеиваются электроны в образце имеет форму правильного куба, а не капли.

Образец в форме шарика всегда будет скатываться к центру держателя образца, а анализируемая сторона всегда будет попадать на сторону противоположную месту падения электронного пучка.

Нестабильность тока электронного зонда имеет место только в процессе количественного анализа и никогда не наблюдается при измерении тока зонда.

Запасные части называются так потому, что необходимую в данный момент деталь никогда не найдешь.

Носик детектора ЭДРС - это самая замасленная деталь растрового электронного микроскопа.

Оборудование электронно-микроскопической лаборатории никогда не бывает удобным.

Та часть системы, которая перед продажей работала безупречно, будет создавать основные проблемы, после того, как вы ее купили и остались с ней в лаборатории один на один.

Гомогенные образцы отличаются от остальных тем, что меняют свой состав от точки к точке.

Жидкий азот необходимо менять каждые 6 месяцев или через 6.000 миль, главное, что бы это делал тот, кто придет первым.

Скорость испарения жидкого азота из сосуда Дьюара ЭДРС прямо пропорциональна высоте колонны просвечивающего электронного микроскопа.

При наклоне образца на угол более 30°, электроны будут скатываться с него и засорять вакуумную систему.

Углеродная проводящая краска обязательно покроет ту часть образца, которую надо проанализировать.

Понятие "микроанализ" относится ко всем данным со временем набора 10 с.

Лучший способ устранения заряда с поверхности образца - отказать ему в кредите.

Маркер с 1000° шкалой интерпретируется просто и правильно; маркер со шкалой в 100 нм недоступен пониманию.

Чем хуже поверхность образца, тем лучше результаты количественного анализа.

Количественный анализ получается лучше всего на образцах чистых элементов.

При перемещении вдоль своей оси, носик детектора энергодисперсионного рентгеновского спектрометра всегда будет останавливаться раньше, чем дойдет до концевого выключателя.

Любые образцы содержат небольшие количества C, Ag или Au, которыми можно пренебречь при анализе.

В любом образце присутствуют все элементы, но с содержаниями ниже предела обнаружения.

Как правило, изображение в рентгеновских лучах ориентируют таким образом, чтобы азот был вверху, а сера внизу.

Оже-электроны появляются из небольших дырок, образованных в образце электронным пучком.

$\phi(rz)$ является тайным братством, необходимым для микроанализа, причем Паули исключается.

Любой аналого-цифровой преобразователь (АЦП), сконструированный неделю назад сегодня уже безнадежно устарел.

Вероятность обнаружения Ar в образце падает с ростом опыта работы.

Германиевые детекторы наиболее эффективны при поиске маленьких красных цветочков.

Сервис-инженер несет персональную ответственность за все конструктивные недостатки системы.

ЭДС устанавливается для "экстраординарной спецификации дисплея". Любой "промышленный стандарт" будет иметь, по крайней мере, четыре версии состава.

При регистрации легких элементов работа на детекторе всегда является квантовомеханической.

При изучении отражения пучка рентгеновских лучей Брэгг был справа от длины волны.

Сверхтонкое окно (UTW) устанавливается для доказательства "неприменимости тонкого окна".¹

Чем выше быстродействие компьютера, тем выше качество анализа.

Аксиома Ньюбери (Newbury): электроны хитры и злобны.

В своих принципах Гейзенберг всегда был определенным.

¹ Игра слов в английской аббревиатуре UTW (Ultra Thin Windows – Unacceptably Thin Windows).

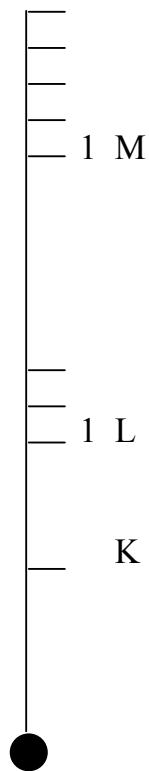


Рис.2.1. Схематическая диаграмма внутренних атомных электронных оболочек (K; L₁, L₂, L₃; M₁, M₂, M₃) ; характеристические рентгеновские линии образуются при переходах между этими оболочками.

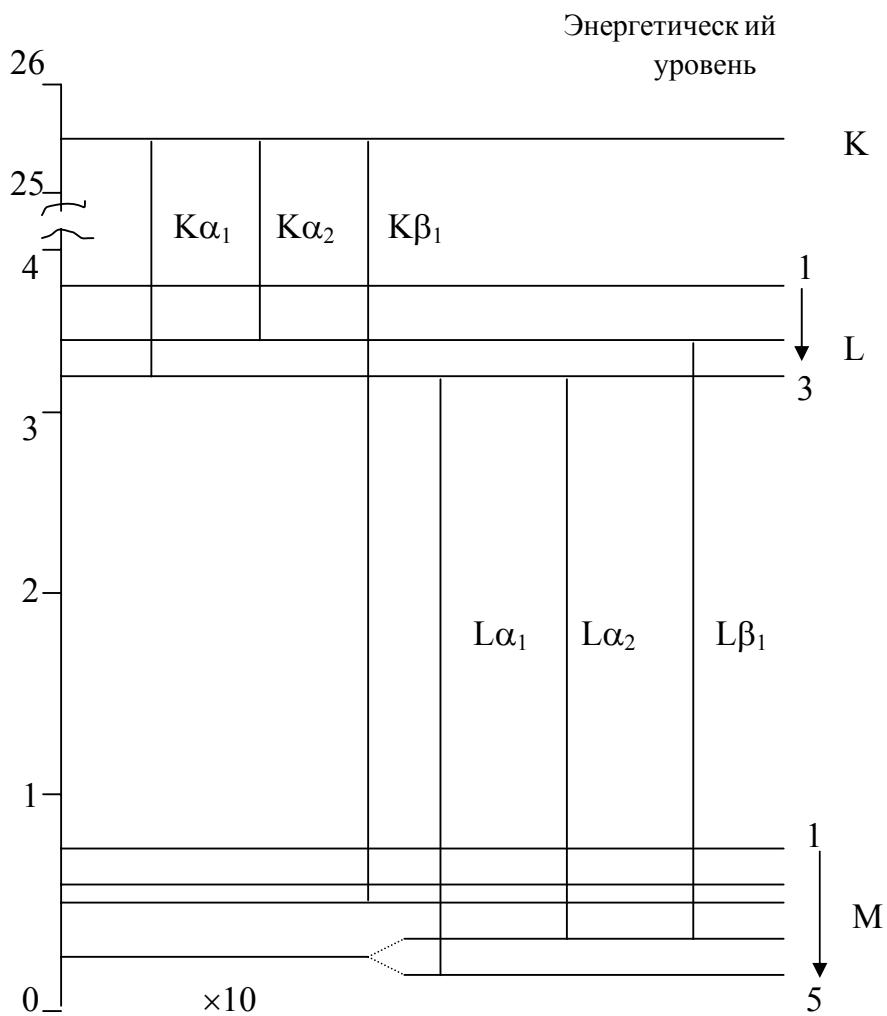


Рис.2.2. Диаграмма энергетических уровней для серебра ($Z = 47$); энергии характеристических рентгеновских линий (кэВ) равна разнице энергий между уровнями показанных переходов. ($K\alpha_1 = 22,159$ кэВ, $K\alpha_2 = 21,987$ кэВ; $L\alpha_1 = 2,984$ кэВ, $L\alpha_2 = 2,978$ кэВ, $L\beta_1 = 3,150$ кэВ).

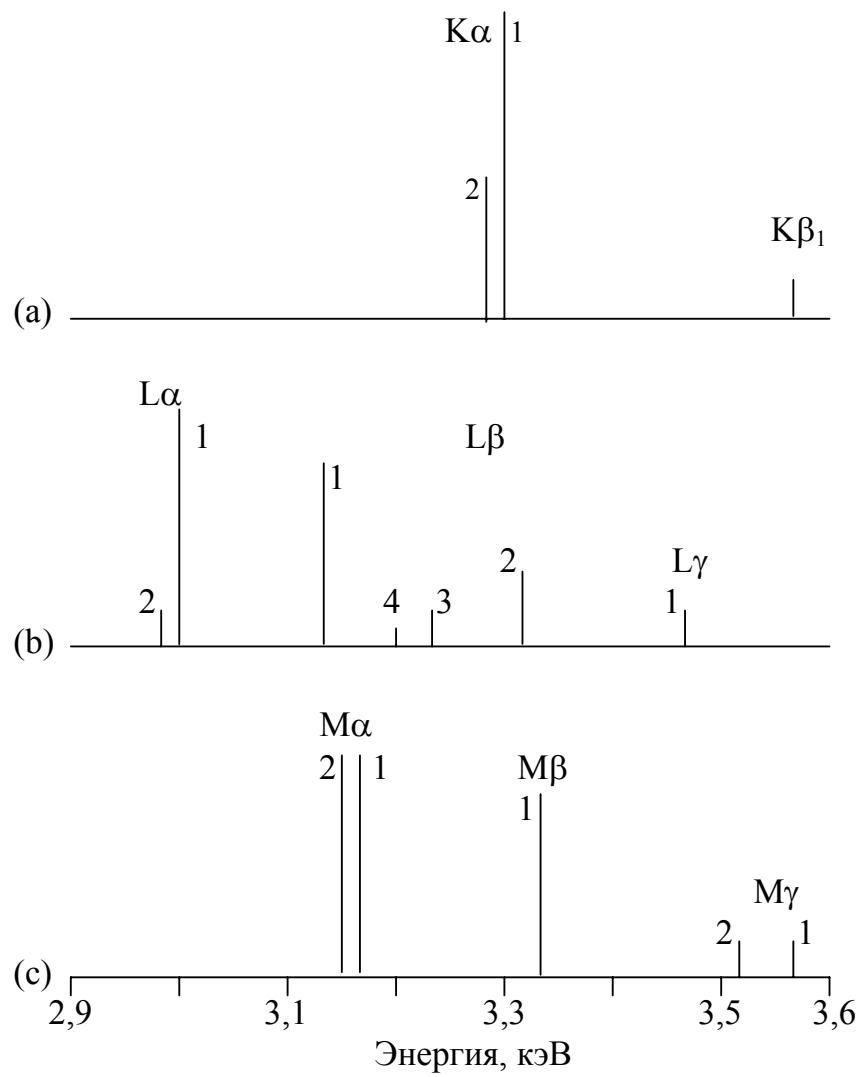


Рис.2.3. Типичные примеры характеристических рентгеновских спектров (показаны только основные линии): (a) K спектр калия ($Z = 19$); (b) L спектр серебра ($Z = 47$); (c) спектр урана ($Z = 92$).