

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

**Основная профессиональная образовательная программа
аспирантуры**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

**Основные профессиональные образовательные программы
магистратуры и бакалавриата**

222900 – нанотехнологии и микросистемная техника, 210100 – электроника
и наноэлектроника

**Название дисциплины Методы анализа и контроля
наноструктурированных материалов и систем**

А.В. Пирогов, Н. В. Малехонова, А.И. Бобров, Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов

**ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ЭЛЕКТРОННОЕ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

под редакцией профессора Д.А. Павлова

Нижний Новгород
2014

ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ А.В. Пирогов, Н. В. Малехонова, А.И. Бобров, Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов Электронное учебно-методическое пособие / под редакцией Павлова Д.А. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 73 с.

Рецензент к.ф.-м.н., доцент каф. физического материаловедения физического ф-та ННГУ М.Ю. Щербань

Данное пособие предназначается для студентов старших курсов, специализирующихся по направлениям «210100 – электроника и наноэлектроника» и «222900 – нанотехнологии и микросистемная техника», а также для аспирантов обучающихся по специальности «01.04.07 – физика конденсированного состояния». Оно будет частью практических занятий по дисциплине «Методы анализа и контроля наноструктурированных материалов и систем», в рамках которой студентами старших курсов изучаются различные микроскопические и аналитические методы анализа наноструктур. В том числе и метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Практическая часть работы будет осуществляться на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F (JEOL, Япония) с помощью энергодисперсионного спектрометра на основе безазотного детектора X-Max компании Oxford instruments, смонтированного на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F. Поскольку просвечивающий электронный микроскоп и ЭДС детектор требует высокой квалификации, студентам необходимо будет ознакомиться с основами его устройства данного оборудования и разобраться в физике процессов, протекающих во время эксперимента, чтобы иметь возможность грамотно объяснить полученные результаты.

Оглавление

1.	ВВЕДЕНИЕ.....	4
2.	ГЕНЕРАЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	5
2.1.	Тормозное рентгеновское излучение.....	6
2.2.	Характеристическое рентгеновское излучение.....	9
2.2.1.	Механизм образования линейчатого спектра характеристического рентгеновского излучения.....	10
2.2.2.	Закон Мозли.....	14
2.2.3.	Закон Мозли, как следствие квантовой теории атома.....	16
2.2.4.	Выход флуоресценции.....	17
2.2.5.	Тонкая структура характеристического рентгеновского излучения.....	18
3.	ПРИНЦИП РАБОТЫ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРОМЕТРА.....	21
3.1.	Энергетическое разрешение и эффективность.....	24
3.1.1.	Пространственное разрешение.....	24
3.1.2.	Энергетическое разрешение.....	24
3.1.3.	Эффективность регистрации детектора.....	25
3.1.4.	Отношение пик/фон.....	27
3.1.5.	Предел обнаружения энергодисперсионного рентгеновского спектрометра.....	27
3.1.6.	Анализатор импульсов и мертвое время.....	28
3.2.	Беззотный энергодисперсионный SDD детектор X-MAX.....	30
3.2.1.	Компоненты.....	30
3.2.2.	Детектирование.....	32
3.2.3.	Обработка сигнала импульсным процессором.....	35
4.	КАЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ.....	37
4.1.	Идентификация пиков в спектрах ЭДС.....	37
4.2.	Неопределяемые элементы.....	40
5.	КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ.....	41
5.1.	Коэффициент Клиффа – Лоримера.....	41
5.2.	Практика количественного анализа.....	42
5.3.	Особенности количественного анализа.....	43
5.3.1.	Поглощение рентгеновского излучения образцом.....	43
5.3.2.	Статистическая погрешность.....	45
5.3.3.	Вторичный пик, суммарный пик и другие.....	46
5.4.	Особенности анализа кристаллических образцов.....	47
5.4.1.	Когерентное тормозное излучение.....	47
5.4.2.	Влияние каналирования электронов.....	48
6.	МЕТОД КАРТИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА.....	50
7.	ЮСТИРОВКА МИКРОСКОПА ПЕРЕД ЭДС-АНАЛИЗОМ.....	53
7.1.	Перевод просвечивающего электронного микроскопа в рабочий режим.....	53
7.2.	Юстировка микроскопа JEM-2100F в режиме TEM.....	53
7.3.	Юстировка микроскопа JEM-2100F в режиме STEM.....	53
7.4.	Переход микроскопа в режим простоя (Stand By).....	54
8.	ПРОВЕДЕНИЕ ЭДС-ЭКСПЕРИМЕНТА И ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ INCA.....	54
8.1.	Общее описание системы INCA Energy.....	54
8.2.	Программное обеспечение INCA Energy.....	55
8.3.	Проведение эдс-эксперимента и программное обеспечение inca.....	59
	КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	70
	ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	70
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:.....	72

1. Введение

В настоящее время большая часть исследований различных наносистем невозможна без анализа их структуры и элементного состава. Как известно одним из наиболее информативных методов структурных исследований является просвечивающая электронная микроскопия, которая при оснащении микроскопа энергодисперсионным рентгеновским детектором позволяет строить карты элементного состава образца, проводить локальный количественный элементный анализ. Данный метод основан на регистрации и анализе энергетических спектров характеристического рентгеновского излучения (ХРИ), возбуждаемого проходящими через образец электронами.

Рентгеновское излучение представляет собой электромагнитные волны с длинами волн λ на несколько порядков короче оптических. Волновой характер рентгеновских лучей доказывается, прежде всего, дифракционным характером их рассеяния на кристаллах.

Во многих случаях метод рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) используется только для качественного определения элементного состава исследуемого объекта. Для количественного анализа концентрации интересующего химического элемента сопоставляется измеряемая интенсивность ХРИ линии к интенсивности той же линии в материале с известной концентрацией.

При падении на образец электроны претерпевают рассеяния, в результате чего при исследовании массивного образца область сбора ХРИ значительно превышает область, освещенную электронным пучком. Однако в тонких структурах, анализируемых ПЭМ, большая часть электронов проходит сквозь образец без рассеяния, следовательно, этим эффектом можно пренебречь. Таким образом, разрешение ЭДС-анализа зависит от толщины образца, ускоряющего напряжения и диаметра электронного зонда. Разрешение современных микроскопов может достигать 0,2 нм.

С таким разрешением возможен поточечный анализ, когда электронный пучок фокусируется в тонкий зонд и дискретно сканируется некоторая область вдоль заданного направления. В результате получается двухмерное распределение элементного состава, иными словами профилирование структуры. На основании полученных данных возможно построение распределение атомной концентрации интересующей примеси по образцу в определенном направлении.

2. Генерация рентгеновского излучения

Самым распространенным лабораторным источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка, представляющая собой evacuated баллон с двумя электродами [1]. Термокатод служит источником электронов, на анод подается высокий положительный потенциал порядка нескольких десятков киловольт (относительно катода). Низкое давление ($\sim 10^{-7}$ атм.) в трубке обеспечивает минимальные потери электронного потока в процессе ускорения. Электроны, проходя межэлектродное пространство, приобретают кинетическую энергию

$$E_{\text{kin}} = eU, \quad (1)$$

где U – разность потенциалов между электродами, e – элементарный заряд.

Энергия электрона, достигшего анода, практически совпадает с величиной (1) из-за пренебрежимо малой энергии термоэлектронов. Взаимодействие ускоренных электронов с атомами вещества анода приводит к образованию потока рентгеновского излучения, распространяющегося по разным направлениям из анода. Методика регистрации рентгеновских лучей базируется на физических эффектах, которые они производят.

2.1. Тормозное рентгеновское излучение

Спектрометрические исследования излучения, генерируемого рентгеновскими трубками, позволили обнаружить сложный характер его спектра. На фоне непрерывной составляющей спектра различаются резкие максимумы. Для любого материала анода спектр рентгеновских лучей всегда содержит непрерывную составляющую, имеющую максимум и резкую границу со стороны коротких волн (рис. 1).

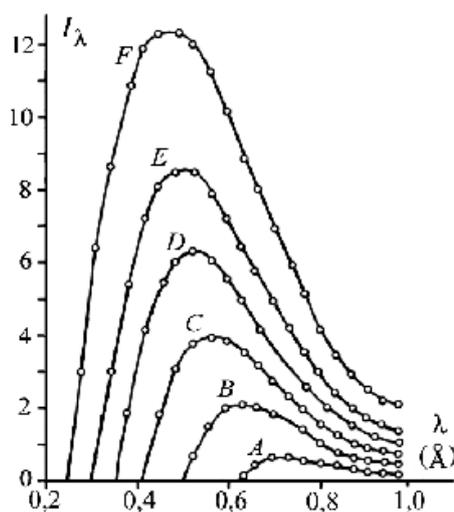


Рис. 1. Непрерывная составляющая спектров рентгеновских лучей при разных ускоряющих напряжениях U .
A) $U = 20$ кВ, B) $U = 25$ кВ,
C) $U = 30$ кВ, D) $U = 35$ кВ,
E) $U = 40$ кВ, F) $U = 50$ кВ.
Вольфрамовый анод. По вертикальной оси отложена интенсивность излучения в относительных единицах.

Измерения показали, что высота максимума и интегральная интенсивность излучения монотонно растут с увеличением ускоряющего напряжения U между анодом и катодом рентгеновской трубки. Положение коротковолновой границы непрерывного рентгеновского спектра не зависит от материала анода и определяется только напряжением U . Длина волны коротковолновой границы выражается следующей эмпирической формулой (2):

$$\lambda_{\min} \approx \frac{21,4}{U} \quad (2)$$

где напряжение U измеряется в киловольтах, а длина волны выражается в ангстремах.

Непрерывная составляющая спектра рентгеновской трубки образуется при торможении ускоренных электронов в материале анода. На электрон с большой

кинетической энергией, попавший в анод, действуют электрические поля атомных ядер и электронов атомов вещества анода. Под действием кулоновских сил электроны приобретают значительное ускорение и излучают электромагнитные волны непрерывного спектра. Согласно классической электродинамике, интегральная интенсивность тормозного излучения заряженной частицы (т.е. энергия, излучаемая в единицу времени во всех направлениях) пропорциональна квадрату ускорения тормозящейся частицы. Следует заметить, что генерирование тормозного излучения происходит, в основном, за счет взаимодействия с электрическими полями атомных ядер. Вклад электрон-электронных столкновений в интенсивность тормозного излучения сравнительно мал. В электродинамике показано, что вероятность излучения на фиксированной длине волны при торможении электрона в электрическом поле атомного ядра пропорционально квадрату порядкового номера атома, а при электрон-электронных столкновениях – порядковому номеру атома.

Положение коротковолновой границы непрерывного рентгеновского спектра легко вычисляется с помощью закона сохранения энергии. Максимальная энергия фотона ε_{\max} тормозного излучения определяется предельным случаем, когда вся кинетическая энергия электрона излучается в виде единственного фотона с энергией (3):

$$\varepsilon_{\max} = eU. \quad (3)$$

Понятно, что при торможении электрона атом получает импульс и, следовательно, кинетическую энергию. Однако можно показать, что в случае нерелятивистских электронов эта энергия отдачи пренебрежимо мала по сравнению с величиной eU , так как торможение происходит, в основном, из-за взаимодействия с массивным ядром атома. Максимальной энергии ε_{\max} соответствует минимальная длина волны фотона λ_{\min} , которая совпадает с эмпирической формулой (2) для коротковолновой границы непрерывного рентгеновского спектра.

$$\lambda_{\min} = \frac{2\pi c \hbar}{eU} \quad (4)$$

Согласно выражению, коротковолновая граница λ_{\min} при определенном ускоряющем напряжении U не зависит от материала анода (рис.2). Площади под кривыми пропорциональны атомному номеру материала анода.

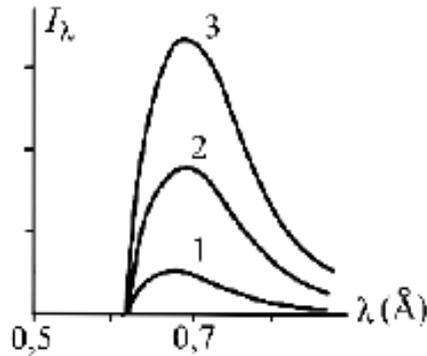


Рис. 2. Сравнительные спектры тормозного излучения для разных материалов анода при одинаковом ускоряющем напряжении и одинаковом токе электронов в рентгеновской трубке.

Материал анода: 1 – алюминий, 2 – молибден, 3 – платина.

В большинстве рентгеновских трубок максимум излучения формируется в направлении, перпендикулярном пучку ускоренных электронов (рис.3). На пути рентгеновских лучей в стенке рентгеновской трубки конструируется окно, закрытое тонкой пластинкой из вещества, слабо поглощающего рентгеновское излучение. В качестве такого материала используется алюминий, бериллий, пластик с запыленной пленкой графита и т.д.

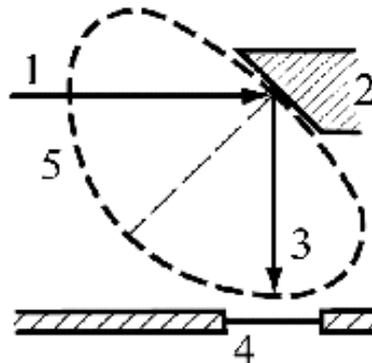


Рис. 3. Полярная диаграмма распределения интенсивности тормозного излучения рентгеновской трубки. 1 – поток ускоренных электронов, 2 – анод, 3 – ось пучка рентгеновских лучей, выходящих из трубки, 4 – окно в стенке рентгеновской трубки, 5 – полярная диаграмма распределения интенсивности тормозного излучения.

2.2. Характеристическое рентгеновское излучение

Исследование спектров вторичных рентгеновских лучей позволило обнаружить, что при достаточно большом ускоряющем напряжении между электродами рентгеновской трубки в спектре рентгеновских лучей на фоне непрерывной составляющей появляются узкие пики высокой интенсивности. Эти пики называются рентгеновскими спектральными линиями (по аналогии с оптическими спектральными линиями). В экспериментах было установлено, что расположение спектральных линий на оси длин волн определяется элементарным составом материала анода. При этом каждому химическому элементу соответствует определенный индивидуальный набор длин волн линейчатого рентгеновского спектра. Существенно, что численные значения этих длин волн не зависят от вида химического соединения, в который входит данный химический элемент. По этой причине рентгеновское излучение, имеющее линейчатый спектр, называется характеристическим рентгеновским излучением (ХРИ). Этим рентгеновские линейчатые спектры принципиально различаются от оптических спектров атомов, которые существенно изменяются при объединении атомов в молекулы. Линейчатый рентгеновский спектр, в отличие от атомных оптических спектров, состоит из небольшого числа резких пиков, которые объединяются в серии по близости значений длин волн.

Самая коротковолновая серия ХРИ называется *K*-серией. Для большинства химических элементов хорошо разрешаются 3 пика этой серии: K_α , K_β , K_γ , где греческие буквы расставлены в порядке убывания интенсивности спектральных линий.

В линейчатых рентгеновских спектрах присутствует также более длинноволновая *L*-серия спектральных линий. Для любого химического элемента длины волн *L*-серии в несколько раз больше, чем длины волн *K*-серии. Интенсивность линий *L*-серии, как правило, меньше, чем интенсивность линий *K*-

серии того же химического элемента, находящегося в тех же условиях эксперимента.

При увеличении разрешающей способности рентгеновских спектрометров и просмотре более длинноволновых участков рентгеновского диапазона обнаруживаются у тяжелых элементов рентгеновские спектральные серии, обозначаемые буквами *M*, *N* и *O*. Каждая из этих серий состоит из спектральных линий всё более длинных волн, которые постепенно смещаются в направлении ультрафиолетового диапазона шкалы электромагнитных волн. Длинноволновые серии ХРИ отличаются более сложным составом и меньшей интенсивностью спектральных линий по сравнению с коротковолновыми сериями для того же химического элемента.

2.2.1. Механизм образования линейчатого спектра характеристического рентгеновского излучения

Эмиссия рентгеновского излучения – это явление, обусловленное возбуждением внутренних оболочек падающими, электронами. Электрон с внутренней оболочки переходит на более высокий энергетический уровень под действием высокоэнергетических электронов, вакансия на внутренней оболочке заполняется электроном с более высокого энергетического уровня, что приводит к эмиссии характеристического рентгеновского излучения с энергией, равной разности энергий этих двух энергетических уровней.

Механизм возникновения линейчатого спектра характеристического рентгеновского излучения в первом приближении может быть описан в приближении электронных конфигураций.

Как уже писалось ранее, необходимой причиной образования ХРИ является образование вакансий во внутренних электронных оболочках атома. Ускоренные электроны с высокой энергией проникают во внутренние области атома и взаимодействуют с электронами внутренних оболочек. В квантовой механике доказано, что вероятность взаимодействия электрона-снаряда и внутреннего

электрона атома растет с увеличением плотности пространственного распределения электронной плотности, т.е. с величиной квадрата модуля волновой функции одноэлектронного состояния $|\Psi|^2$. Следовательно, наиболее вероятным будет взаимодействие электрона-снаряда с электронами оболочки $1s$, у которого главное квантовое число $n = 1$. Если при этом кинетическая энергия электрона, бомбардирующего атом, превышает энергию связи внутреннего электрона, то последний может оторваться от атома. Произойдет ионизация атома на электронном K -слое, и в электронной оболочке $1s$ образуется вакансия.

При ионизации атом получает энергию, равную энергии связи удаленного электрона, и поэтому атом переходит в возбужденное состояние. Возбуждение атома может сняться путем заполнения вакансии электроном из другой оболочки, обладающей большей энергией, а разность энергий может быть унесена из атома фотоном. Энергия такого фотона ε дается уравнением сохранения энергии

$$\varepsilon = E_{n2} - E_{n1} , \quad (4)$$

где E_{n2} и E_{n1} – энергии стационарных состояний, между которыми произошел переход. При этом энергия атома уменьшится на разность энергий верхнего и нижнего стационарных состояний. Так как каждый атом обладает определенным дискретным набором одноэлектронных стационарных состояний, то спектр испускаемых фотонов имеет линейчатый вид. Таким образом, ХРИ образуется радиационными переходами электронов при заполнении вакансий во внутренних электронных оболочках.

Рассмотрим механизм образования отдельных серий ХРИ. Пусть вакансия образовалась в первом электронном слое (с главным квантовым числом $n = 1$). Тогда становятся возможными переходы электронов из более высокоэнергетических электронных слоев (с главными квантовыми числами $n > 1$) в образованные вакансии. При этих переходах будут генерироваться характеристические линии K -серии.

Энергетическая схема образования K -серии приведена на рис.4а. Очевидно, что каждой линии соответствует переход из очередного электронного слоя. Квантовомеханические расчеты показывают, что вероятность радиационных

переходов в вакансию K -слоя резко уменьшается с увеличением главного квантового числа верхнего электронного слоя. Иначе говоря, интенсивность K_β – линии значительно меньше интенсивности K_α –линии, а интенсивность K_γ – линии гораздо меньше интенсивности K_β – линии.

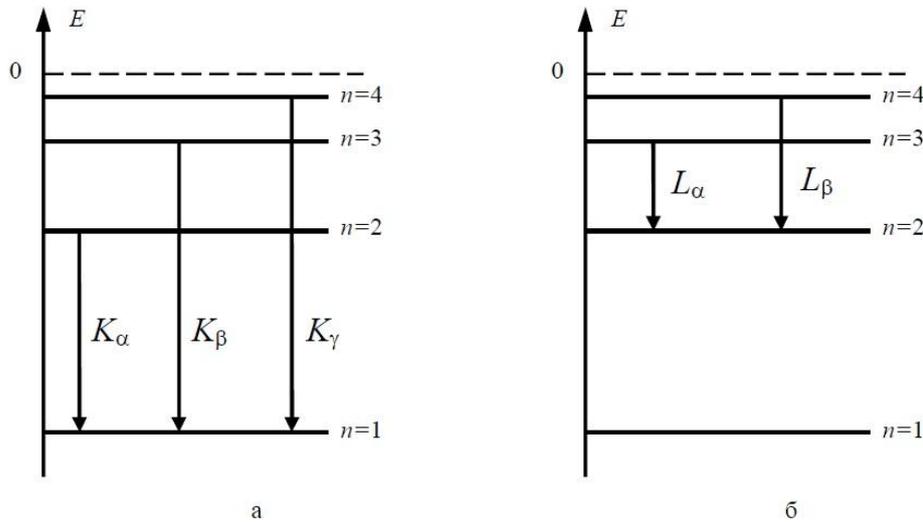


Рис. 4. Схема образования спектральных линий характеристического рентгеновского излучения K -серии (а) и L -серии (б). Сплошные горизонтальные линии обозначают средние энергии электронных слоев. Различием энергий электронных оболочек в данной схеме пренебрегается.

Ясно, что число спектральных линий в спектральной серии характеристического рентгеновского излучения в принципе определяется количеством электронных слоев атома, содержащих электроны. Но с ростом квантового числа n энергии слоев сближаются, и отдельные спектральные линии могут уже не разрешаться рентгеновским спектрометром.

Так как для образования K -серии необходимо создание вакансии в электронном K -слое, то очевидно, что пороговое напряжение возбуждения K -серии определяется энергией связи электронов этого слоя.

$$eU_K = E_1 \quad (5)$$

Если ускоряющее напряжение рентгеновской трубки недостаточно велико ($eU < E_1$), то характеристическая K -серия не может возникнуть. Но если при этом

$eU > E_2$, то возникают вакансии в оболочках второго электронного слоя. Заполнение этих вакансий переходами электронов из более высокоэнергетических слоев (с главными квантовыми числами $n > 2$) приводит к генерированию L -серии ХРИ. Переходы в вакансию из слоев с главными квантовыми числами $n = 3, 4, \dots$ генерируют спектральные линии L_α, L_β и т.д.

Энергетическая схема образования L -серии приведена на рис.4б с указанием обозначений характеристических спектральных линий. Из-за роста энергии электронных слоев с главным квантовым числом n , длины волн L -серии последовательно уменьшаются $\lambda_{L\alpha} > \lambda_{L\beta} > \dots$. M -серия ХРИ образуется аналогично после возникновения вакансий в электронном слое атома с главным квантовым числом $n = 3$.

При электронной бомбардировке в атомах с большим порядковым номером возможно образование вакансий в электронных слоях с главными квантовыми числами $n = 4, 5$ и 6 с последующим заполнением их электронами из более высокоэнергетических слоев. При этом радиационные переходы генерируют характеристические линии, которые можно, в принципе, объединить в N - , O - , P -серии. Например, в атоме урана (и других атомов 7-го периода таблицы Менделеева) возможно образование вакансии в P -слое (главное квантовое число $n=6$) , которая может заполниться переходом электрона из Q -слоя (с главным квантовым числом $n=7$). Испущенные при этом фотоны образуют характеристическую спектральную линию, которую, согласно выше описанной терминологии, следует отнести к P -серии ХРИ.

После заполнения вакансии вследствие электронного перехода возникает новая вакансия в более высоком энергетическом электронном слое. Следовательно, возникают условия для генерирования спектральной линии ХРИ более длинноволновой серии. Таким образом, электронные вакансии перемещаются из слоя в слой вверх по оси энергий. При этом может испускаться каскад спектральных линий ХРИ различных серий, атом в результате остается в ионизованном состоянии.

Поскольку характеристическое рентгеновское излучение имеет конкретную энергию, соответствующую каждому элементу, то, измеряя энергию пика излучения, можно проводить идентификацию элементов. При этом, измеряя интегральную интенсивность пика, можно определить количественное содержание данных элементов в веществе.

2.2.2. Закон Мозли

Спектральные исследования рентгеновских лучей позволили обнаружить монотонные зависимости длин волн характеристических линий от порядкового химического номера элемента Z . Тщательные измерения длины волн спектральной линии $K\alpha$ для 33-х химических элементов и последующая аппроксимация результатов дали эмпирическую формулу, связывающую длину волны $\lambda_{K\alpha}$ с номером Z .

$$\frac{1}{\lambda_{K\alpha}} = C(Z - a)^2, \quad (6)$$

где $C = 8,23 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ и $a = 1$ – эмпирические константы.

Соотношение (6), называемое законом Мозли позволяет выразить порядковый номер Z химического элемента через измеренную длину волны $\lambda_{K\alpha}$ спектральной линии $K\alpha$ характеристического рентгеновского излучения этого элемента. Ближайшее целое от величины

$$\frac{1}{\sqrt{C\lambda_{K\alpha}}} + 1 \quad (7)$$

дает точное значение атомного номера Z . При этом погрешность величины (6) значительно меньше единицы. Следовательно, используя закон Мозли, можно по измеренной длине волны $\lambda_{K\alpha}$ вычислить точно атомный номер любого химического элемента, который входит в состав исследуемого объекта.

Для спектральных линий других серий ХРИ Г.Мозли получил приближенные соотношения, аналогичные формуле (6). Различие заключалось лишь в величине констант C и a , входящих в формулу. Но при этом для всех

спектральных линий наблюдалась линейная зависимость между атомным номером химического элемента и величиной $1/\sqrt{\lambda}$ (рис. 5).

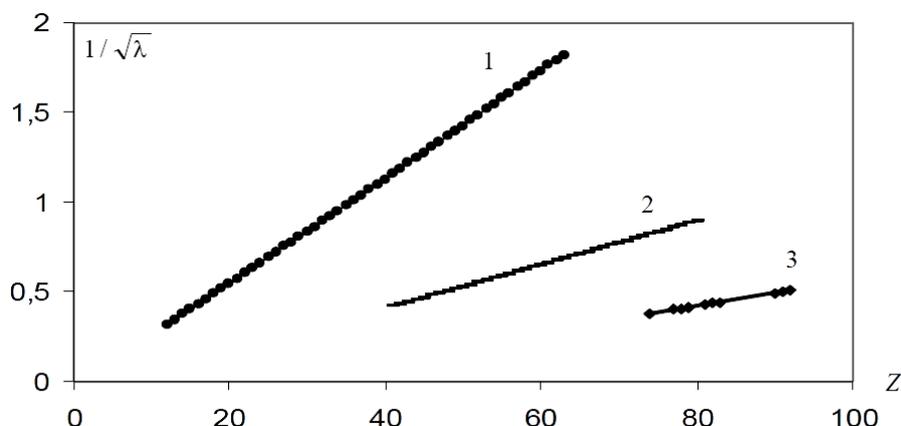


Рис.5. Зависимость величиной $1/\sqrt{\lambda}$ от атомного номера химического элемента (диаграммы Мозли) для спектральных линий $K\alpha$ (1), $L\alpha$ (2) и $M\alpha$ (3).

Закон Мозли впервые позволил достоверно расставить все химические элементы по клеткам таблицы Менделеева. Дело в том, что некоторые элементы трудно расположить, базируясь только на значениях их атомных масс и химических свойствах. Например, элементы с номерами от $Z=58$ до $Z=72$ (лантаноиды) обладают практически одинаковыми химическими свойствами, а трудность измерения атомных масс обусловлена их сложным изотопным составом и технологическими сложностями разделения элементов. С помощью закона Мозли было доказано, что Д.И.Менделеев был прав, когда при составлении таблицы в первую очередь ориентировался на химические свойства элементов, иногда нарушая тенденцию последовательного увеличения атомной массы M с возрастанием порядкового номера Z соответствующего химического элемента.

На базе соотношения (6) и аналогичных для других спектральных линий ХРИ разработан метод рентгеноспектрального анализа, который позволяет, не разрушая объект исследования, обнаруживать наличие определенного химического элемента, даже если его относительная концентрация составляет $10^{-4}\%$ (т.е. один атом на миллион).

2.2.3. Закон Мозли, как следствие квантовой теории атома

Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что энергии электронов К-слоя ($n = 1$) плавно изменяются с ростом порядкового номера Z химического элемента. Аппроксимация результатов позволяет приближенно выразить энергию этих электронов в следующем виде

$$E_1 = -R_y (Z - S_1)^2, \quad (8)$$

где для всех химических элементов можно приближенно положить $S_1 = 1$.

Представим энергии остальных электронных слоев атома в водородоподобном виде, вводя дополнительно поправки S_n на экранирование электрического поля атомного ядра электронами внутренних оболочек. Тогда эти энергии могут быть представлены следующей приближенной формулой:

$$E_n = -R_y (Z - S_n)^2 / n^2, \text{ где } n = 1, 2, \dots \quad (9)$$

Выразим обратную длину волны ХРИ спектральной линии $K\alpha$ с помощью выражений (5),(8),(9), используя постоянную Ридберга.

$$\frac{1}{\lambda_{K\alpha}} = \frac{E_2 - E_1}{2\pi c} = R_H [(Z - S_1)^2 - \frac{1}{4}(Z - S_2)^2] \quad (10)$$

где R_H — постоянная Ридберга для водорода.

Если положить константы S_1 одинаковыми S_2 (т.е. $S_1 = S_2 = S$), то последнее выражение совпадет с формулой Мозли (6)

$$\frac{1}{\lambda_{K\alpha}} = \frac{3}{4} R_H (Z - S_1)^2 \quad (11)$$

Таким образом, закон Мозли является следствием квантовой теории атома и имеет приближенный характер, т.е. дает приближенное значение длины волны спектральной линии $K\alpha$ характеристического рентгеновского излучения.

Анализ экспериментальных спектров ХРИ показывает, что $S_2 \neq S_1$. Данные экспериментов позволяют с определенным приближением положить $S_2=3,5$ и $S_3=10,5$.

Это означает, что более точно закон Мозли для $K\alpha$ линии ХРИ следует записывать в виде:

$$\frac{1}{\lambda_{K\alpha}} = R_H [(Z-1)^2 - \frac{1}{4}(Z-3,5)^2] \quad (12)$$

Используя численные значения констант экранирования S_1 , S_2 и S_3 можно вычислить длины волн спектральной линий K_α , K_β и L_α для химических элементов с заданным порядковым номером Z . Однако сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными показывает расхождение на 10–20%. Причина столь значительного различия заключается, прежде всего, в том, что, энергия стационарного состояния электрона зависит только от главного квантового числа, хотя для многоэлектронных атомов эта энергия даже в приближении конфигураций зависит еще и от орбитального числа l , об этом говорилось ранее.

2.2.4. Выход флуоресценции

Как было показано выше, при образовании вакансии во внутренней электронной оболочке атом переходит в возбужденное состояние. Энергия возбуждения равняется энергии ионизации данной оболочке. Снятие этого возбуждения происходит заполнением вакансии электроном из какого-либо более высокоэнергетического состояния. При этом разность энергий электронных состояний может испуститься в виде фотона характеристической спектральной линии. Этот процесс, подробно рассмотренный выше, часто называется рентгеновской флуоресценцией.

Кроме того, при заполнении электронной вакансии возможен конкурирующий процесс, который заключается в том, что избыток энергии атома передается одному из внешних электронов. Это явление автоионизации возбужденного атома называется эффектом Оже.

«Выход флуоресценции» обозначается ω_K (для K 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. 6), что компенсирует

падение сечения ионизации (QK) с ростом Z . Выходы флуоресценции других уровней ведут себя аналогично.

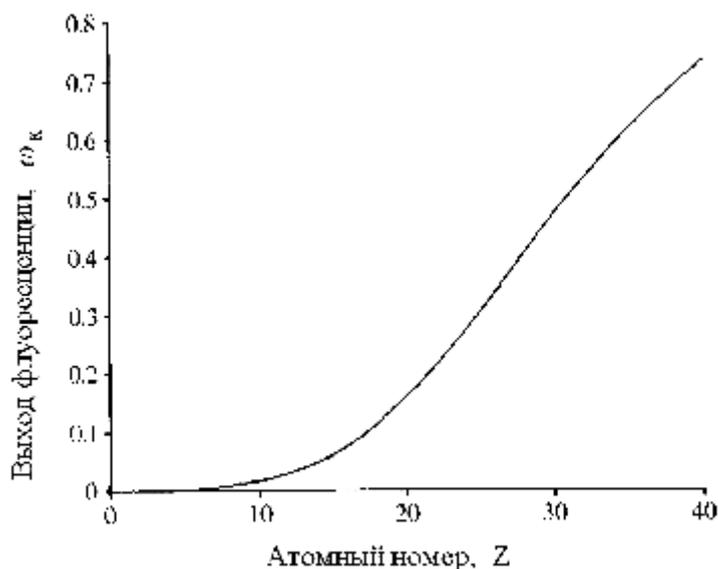


Рис. 6. Зависимость выхода флуоресценции от атомного номера для K уровня.

2.2.5. Тонкая структура характеристического рентгеновского излучения

В процессе совершенствования экспериментальной техники рентгеновской спектрометрии было обнаружено, что спектральные линии ХРИ, как и оптические спектры, обладают тонкой структурой. Например, самая интенсивная линия рентгеновских характеристических спектров представляет собой дублет, компоненты которого были названы $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. Структура остальных линий ХРИ оказались более сложной, причем L -серия оказалась более богатой компонентами тонкой структуры, чем K -серия.

Исследование спектров ХРИ доказывает, что влияние спин-орбитального взаимодействия на энергии одноэлектронных состояний с низким главным квантовым числом (особенно в тяжелых атомах) столь велико, что его уже нельзя считать малым возмущением. Сдвиг энергии одноэлектронного состояния при изменении на единицу как числа l , так и числа j имеет одинаковый порядок. Как следствие, при анализе тонкой структуры ХРИ необходимо ввести понятие электронной подболочки. Электронной подболочкой называется набор

одноэлектронных состояний с фиксированными квантовыми числами n , l и j . Для обозначения используется символ электронной оболочки с нижним субиндексом равным квантовому числу j . Электроны в подоболочке вырождены по квантовому числу m_j . При учете спин-орбитального взаимодействия спектральную линию ХРИ следует рассматривать как результат радиационного перехода между двумя электронными подоболочками. Каждой подоболочке соответствует определенная энергия (энергетический уровень). Первый электронный слой содержит одну подоболочку, второй электронный слой – три (L_I , L_{II} , L_{III}), третий – пять подоболочек (M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} , M_V) и т.д. При анализе тонкой структуры ХРИ следует учитывать правила отбора для радиационных переходов (13).

$$\Delta l_0 = \pm 1, \Delta s_0 = 0, \Delta j_0 = 0; \pm 1 \quad (13)$$

Например, K_α -линия представляет собой дублет, состоящий из K_{α_1} и K_{α_2} -линий, который образуется заполнением вакансии в К-слое (подоболочке $1s_{1/2}$) переходами электронов с уровней L_{III} и L_{II} (т.е. подоболочек $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$) соответственно. При этом орбитальное число изменяется на единицу. Переход $L_I - K$ (без изменения орбитального квантового числа) является запрещенным и имеет пренебрежимо малую вероятность по сравнению с выше указанными переходами.

Как показано на рис. 7, рентгеновские характеристические фотоны обозначаются такими символами, как K_{α_1} , K_{α_2} и т.п. Символ «К» обозначает рентгеновский фотон, излучаемый при переходе электрона с внешней оболочки на К-оболочку. Аналогично, серии L и M соответствуют рентгеновским фотонам, излучаемым при переходе электронов на L-оболочку и M-оболочку соответственно. Греческие буквы и числа (например, α_1 и α_2) обозначают конкретные фотоны, образующиеся за счет перехода, соответствующего конкретному характеристическому излучению. Эти символы впервые были введены Зигбаном. Когда разница энергий между характеристическими рентгеновскими фотонами слишком мала для того, чтобы ее можно было обнаружить, они представляются в виде $K_{\alpha_{1,2}}$ или просто K_α .

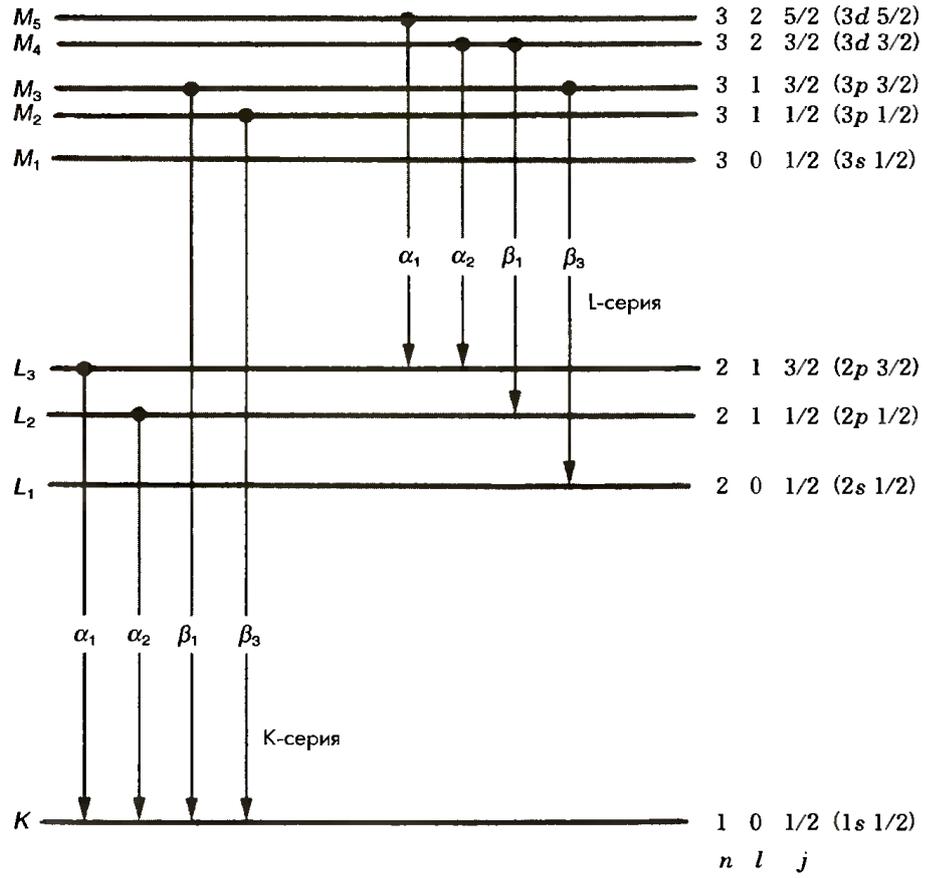


Рис. 7. Энергетические уровни электронов в атоме и типы характеристических рентгеновских квантов

3. Принцип работы энергодисперсионного рентгеновского спектрометра

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, 100с).

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 1.1эВ). 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, 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 $AlK\alpha$ (энергия 1,487 кэВ) производит в среднем 391 пару электрон-«дырка», тогда как фотон $NiK\alpha$ (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). Также существует кремний-дрейфовый детектор (SDD), используемый в настоящей работе.

Метод EDS используется для просвечивающей электронной микроскопии благодаря высокой эффективности детектирования [2]. Рентгеновское излучение, испускаемое образцом, попадает в детектор через коллиматор. На рис. 8 показан поперечный разрез детектора энергодисперсионного спектрометра, установленного на камере образцов.

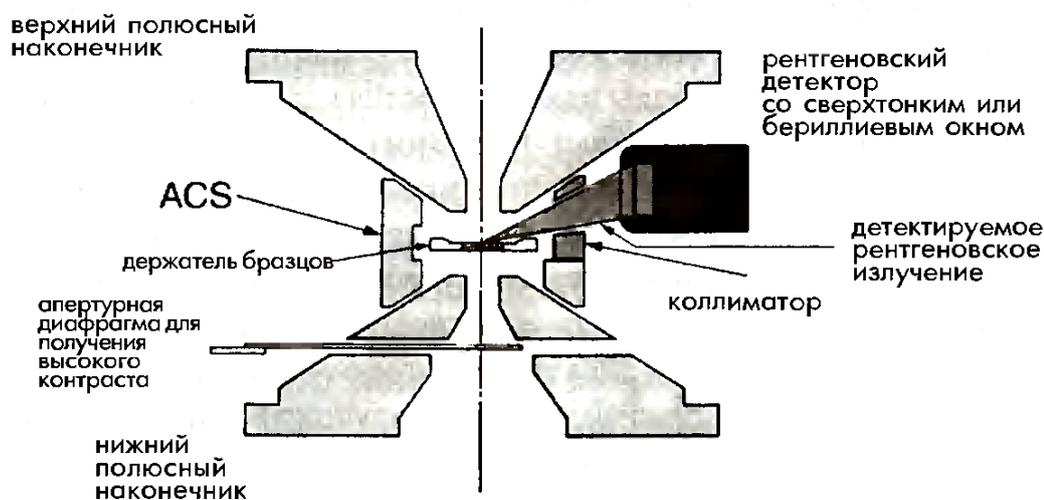


Рис. 8. Вид в разрезе энергодисперсионного рентгеновского детектора, установленного на камере образцов. ACS - система предотвращения загрязнения камеры образцов газовыделением образца.

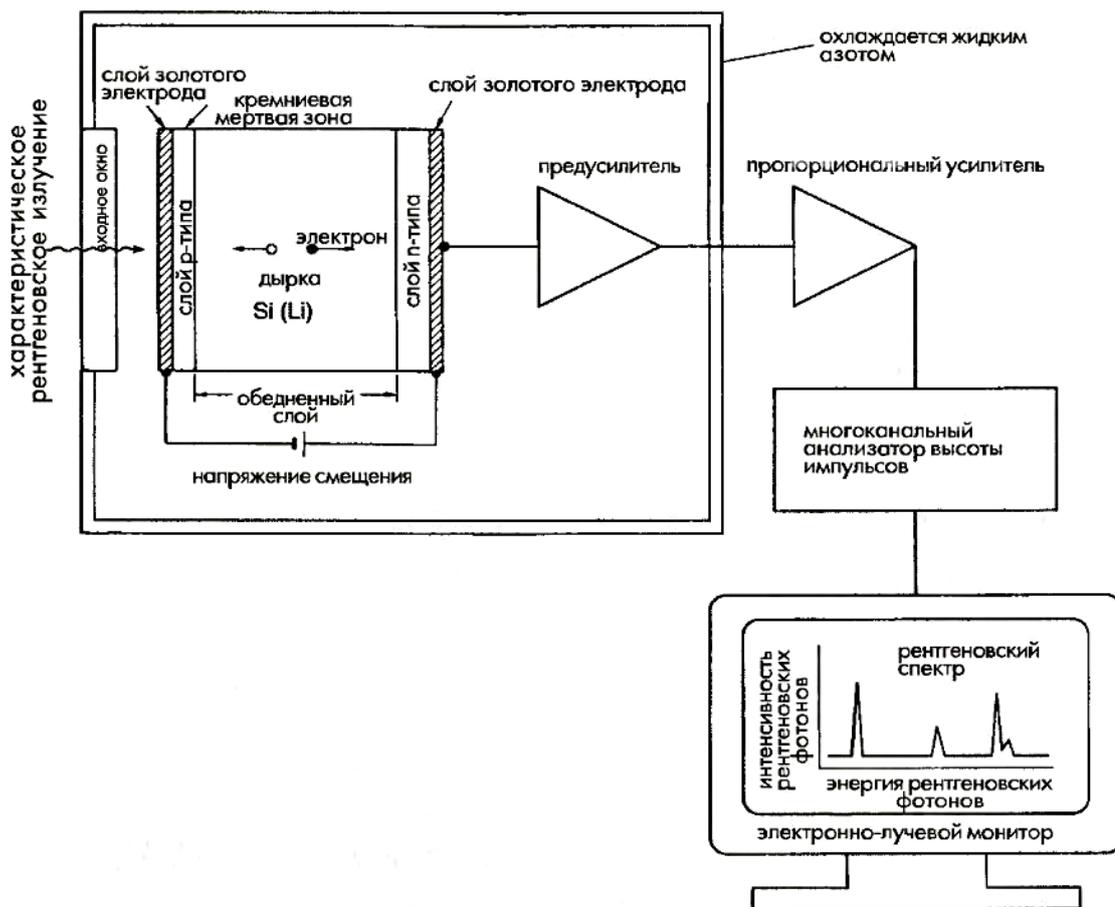


Рис. 9. Блок-схема энергодисперсионного рентгеновского спектрометра

Обычно в качестве энергодисперсионного детектора используется твердотельный детектор (или SSD – Solid State Detector) из монокристалла сверхчистого кремния, легированного небольшим количеством лития. SSD можно представить как твердую ионизационную камеру, в которой образуются электрические заряды, пропорциональные энергии падающего рентгеновского излучения. Заряды накапливаются на затворе полевого транзистора (или FET – Field Effect Transistor), а затем преобразуются в импульсы напряжения, где значение высоты импульсов пропорционально этим зарядам. Импульсы напряжения анализируются многоканальным анализатором высоты импульсов, в котором отображается количество импульсов, соответствующее высоте каждого импульса. Таким образом, получается спектр, на котором по горизонтальной оси откладывается энергия рентгеновского излучения, а по вертикальной оси откладывается количество рентгеновских фотонов. Для стабилизации лития в

кремнии и подавления теплового шума энергодисперсионный детектор, как правило, охлаждается жидким азотом, либо элементами Пельтье в более современных модификациях. Детектор как правило защищается окнами, причем свойства и характеристики каждого вида детекторов отличаются друг от друга.

3.1. Энергетическое разрешение и эффективность

3.1.1. Пространственное разрешение

На рис. 10 показано рассеяние падающего электронного пучка в области генерации рентгеновского излучения. Большая часть падающих электронов может проходить через тонкую пленку, и она используется для создания изображения проходящих электронов. Таким образом, как видно на рис. 9 (справа), рассеяние падающих электронов в тонком образце гораздо меньше, чем в массивном образце, и можно ожидать, что пространственное разрешение при анализе тонкопленочного образца будет выше. Основными факторами, определяющими пространственное разрешение, являются ускоряющее напряжение, диаметр пучка, толщина образца и плотность образца.

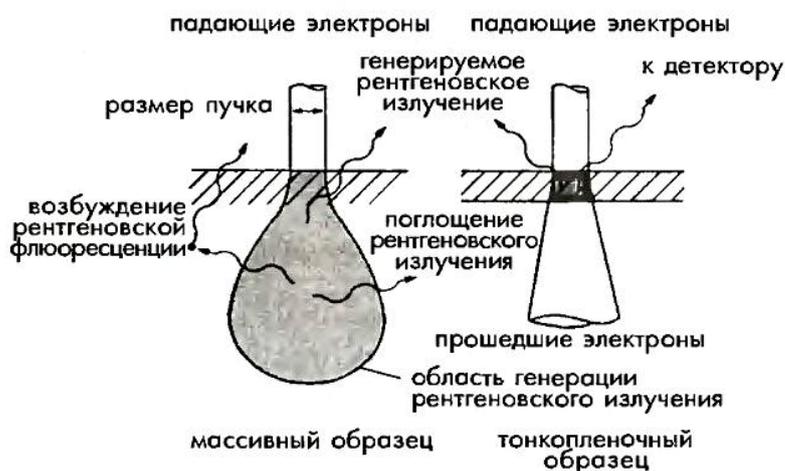


Рис. 10. Уширение падающего электронного пучка в образце.

3.1.2. Энергетическое разрешение

Число электронно-дырочных пар 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 гауссова распределения. Ширину линии обычно представляют через «полную ширину на полувысоте», которую можно выразить через энергетические единицы, как ΔE :

$\Delta E = (kE)^{0.5},$	(14)
--------------------------	------

где k – константа.

На практике форма пика не является идеальной гауссианой, всегда существует дополнительный вклад в форму пика шумов электроники, детектора и предусилителя (несмотря на их охлаждение до температуры жидкого азота). Шумы приводят к флуктуации высоты выходных импульсов, которые могут приниматься в расчет при добавлении в формулу (14) члена $(\Delta E_n)^2$, так что разрешение ΔE определяется, как:

$$\Delta E^2 = \Delta E_n^2 + kE, \quad (15)$$

Изменение ΔE , как зависимость от E имеет вид, представленный на рис. 11.

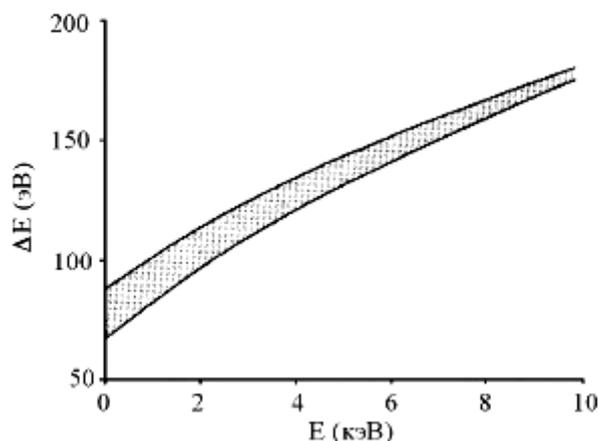


Рис. 11. Энергетическая разрешающая способность ЭД спектрометра, как функция энергии рентгеновского фотона (E); ΔE представляется полушириной (см. рис. 8); заштрихованная площадь – это значения, полученные с помощью Si(Li) детектора

3.1.3. 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 10мм^2 , а расстояние – 50мм ; при таких условиях величина телесного угла будет 4 миллистерadian. Максимальное значение телесного угла достигается при минимальном расстоянии детектора от образца, что определяется конструкцией камеры образцов. 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 20кэВ эффективность Si(Li) падает из-за небольшой (3мм) толщины детектора (в этом случае более эффективным является Ge детектор благодаря более высокому поглощению в материале детектора). При энергии рентгеновского излучения ниже 2кэВ 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. 12 показана зависимость эффективности детектора, как функция энергии при различных окнах детектора.

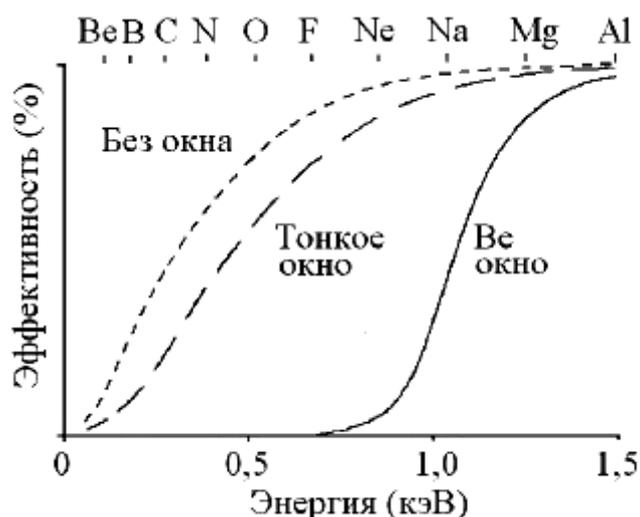


Рис. 12. Эффективность регистрации ЭД детектора (схематично, т.к. формы кривых зависят в каждом конкретном случае от толщины окна и его состава) в области низких энергий рентгеновских фотонов с разными окнами.

3.1.4. Отношение пик/фон

Отношение интенсивности характеристического рентгеновского излучения к фону называется Р/В, и можно ожидать, что для количественного анализа отношение Р/В будет более высоким [3]. В соответствии с работой Залузека интенсивность детектируемого характеристического рентгеновского излучения определяется формулой:

$$N=(I\sigma\omega\rho N_0\rho Ct\Omega\varepsilon)/(4\pi M) \quad (16)$$

где I – интенсивность падающего электронного пучка; C – концентрация элементов (в вес, %); σ – поперечное сечение ионизации; t – толщина образца; ω – выход флуоресцентного излучения; Ω – телесный угол детектора; p – анализируемая доля генерируемого характеристического рентгеновского излучения; ε – эффективность детектирования; N_0 – число Авогадро; M – атомный номер; ρ – плотность.

По мере увеличения ускоряющего напряжения интенсивность характеристического рентгеновского излучения падает лишь незначительно, тогда как фон рентгеновского излучения сильно уменьшается, что обычно приводит к увеличению отношения Р/В.

3.1.5. Предел обнаружения энергодисперсионного рентгеновского спектрометра

Пределом обнаружения является минимальная массовая доля (ММД), определяемая с помощью данного спектрометра. Предел обнаружения определяется интенсивностью пика в спектре (или отношением Р/В) и временем накопления спектра. С недавних пор характеристики электронных микроскопов были существенно улучшены путем использования электронных пушек с полевой эмиссией и детекторов с высокой чувствительностью

С помощью электронного микроскопа 200кВ, оборудованного электронной пушкой с полевой эмиссией, это соответствует пределу обнаружения на уровне примерно 20 атомов. Минимальную концентрацию, определяемую с помощью

энергодисперсионного спектрометра на эталонном образце, можно грубо оценить на уровне примерно в 1 ат. %.

В работе Ватанабэ и Вильямса [4] сообщается о пределе обнаружения на атомном уровне.

3.1.6. 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 «оживания» (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:

$$n' = n \cdot \exp(-n \cdot t) \quad (17)$$

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 130с, если установлено было 100с.

Лучшая разрешающая способность детектора по энергиям получается при увеличении временной константы (снижении скорости счета). При ее уменьшении, ΔE_n в выражении (15) увеличивается и разрешение ухудшается, но импульсы будут регистрироваться и при большей скорости. Энергетическое разрешение при увеличении скорости счета, часто важнее, чем максимально высокая разрешающая способность, которую можно получить только при низких скоростях счета.

Необходимо отметить, что непрерывное рентгеновское излучение и рассеянные рентгеновские лучи от держателя образцов могут проникать в рентгеновский детектор и создавать фон, вызывая при этом образование артефактов в рентгеновском спектре. Для уменьшения фона необходимо использовать бериллиевый держатель образцов. Кроме того, сеточка, на которой крепится образец, не должна содержать таких же элементов, которые входят в состав образца. Когда интенсивность испускаемого образцом рентгеновского излучения становится высокой вследствие большой интенсивности электронов в пучке, возрастают потери при счете импульсов. Величина ошибки счета импульсов называется мертвым временем ($T_{мерт}$) и определяется формулой:

$$T_{мерт} = (1 - R_{вх} / R_{вых}) \times 100(\%) \quad (18)$$

где $R_{вх}$ и $R_{вых}$ являются скоростями счета импульсов на входе в детектора и на выходе из детектора соответственно. Когда мертвое время превышает 50%, для оптимизации скорости счета импульсов требуется уменьшить интенсивность падающих электронов.

3.2. Безазотный энергодисперсионный SDD детектор X-MAX

3.2.1. Компоненты

SDD (от англ. silicon drift energy dispersive X-ray detectors) – кремний-дрейфовый детектор. Схема детектора X-MAX представлена на рис. 13.

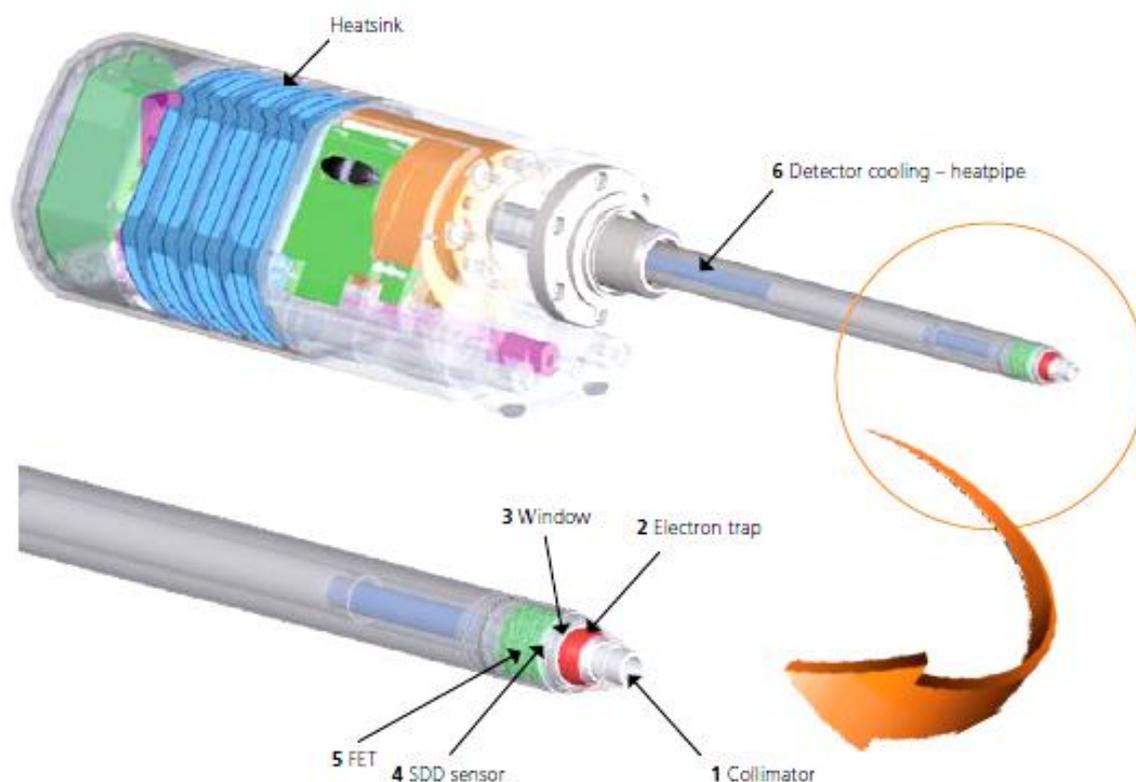


Рис. 13. Схема детектора.

1. Коллиматорная система

Коллиматор представляет собой отверстие перед детектором, ограничивающее область, через которую должны проходить рентгеновские лучи. Это необходимо для того, чтобы до детектора достигали только рентгеновские лучи, возбужденные электронным пучком в исследуемой области. Электронный пучок попадает не только на образец, но и на различные части микроскопа. В

результате этого, в камере присутствуют так называемые «паразитные» рентгеновские лучи, на фоне которых может потеряться нужный сигнал.

2. Электронная ловушка

Электроны, которые проникают в детектор, являются причиной фона и различных артефактов и, кроме того, могут перегружать цепь измерения. Для исключения такого эффекта нужна электронная ловушка. Электронная ловушка является постоянным магнитом и сильно отклоняет любые проходящие электроны. Данная сборка требуется только на детекторах с тонкими полимерными окнами. Если окна бериллиевые, толстый слой бериллия эффективно поглощают электроны с энергией, ниже 20 кэВ.

3. Окно

Окно должно обеспечивать барьер для поддержания вакуума внутри детектора. В то же время оно должно быть как можно более прозрачным для рентгеновских лучей с низкой энергией. Есть два основных типа оконных материалов: бериллий (Be) и материалы на полимерной основе. Бериллий является очень прочным, но сильно поглощает низкоэнергетический рентген. Это означает, что, при использовании такого материала, могут быть обнаружены только элементы, начиная от натрия (Na). Окна, сделанные из материала на полимерной основе могут быть гораздо тоньше, чем бериллиевые окна и, следовательно, являются прозрачными для рентгеновских лучей гораздо меньших энергий. Многие такие материалы позволяют обнаруживать рентгеновские лучи с энергией вплоть до 100 эВ. Данные материалы гораздо менее надежны, чем бериллий. Однако если помещать их на опорную сетку, они могут выдерживать достаточно большую разность давлений. Большая прозрачность для рентгеновских лучей и стала главной причиной того, что материалы на полимерной основе заменили бериллий в качестве материала, используемого для окон детекторов. При использовании оборудования, работающего в сверхвысоком вакууме (например, ПЭМ), можно использовать детекторы вообще без окон. В таком случае будет обеспечена максимальная чувствительность для легких элементов.

4. Датчик

Датчик представляет собой полупроводниковый прибор, который в процессе ионизации преобразует рентген конкретной энергии в электрический заряд пропорционального размера. В рентгеновских детекторах применяют два основных типа датчиков: традиционные так называемые «кремний литий-дрейфовые» или «Si(Li)», и более новые быстрые «кремний-дрейфовые» (SDD), которые в значительной степени заменили их. SDD устройства используют градиент поля на кольцевых электродах на задней поверхности детектора для сбора заряда, образующегося после каждого рентгеновского обнаружения на аноде.

5. Полевой транзистор

Полевой транзистор подключается непосредственно к датчику. Это первый этап процесса усиления, который заключается в измерении заряда, образующегося в результате попадания кванта рентгеновского излучения, и преобразовании его в выходное напряжение.

6. Охлаждение детектора

SDD детекторы работают при температуре в несколько десятков градусов ниже нуля. Для охлаждения используются элементы Пельтье. Тепло от этих устройств передается радиатору, находящемуся в теле детектора, на холодном пальце или тепловой трубке, где оно рассеивается.

3.2.2. Детектирование

ЭДС детектор преобразует энергию каждого отдельного кванта рентгеновского излучения в напряжение пропорционального размера. Это достигается через три стадии процесса. Во-первых, рентгеновский квант преобразуется в заряд ионизации атомов в полупроводниковом кристалле. Во-вторых, этот заряд преобразуется в напряжение с помощью предварительного усилителя на полевом транзисторе. Наконец, сигнал напряжения направляется в импульсный процессор для измерения. Выход от предварительного усилителя представляет собой 'рампу' напряжения, где каждый рентгеновский квант

появляется как шаг напряжения на ней. EDS детекторы предназначены для преобразования энергии рентгеновских лучей в напряжение с максимально возможной точностью. В то же время электронный шум должен быть сведен к минимуму, чтобы было возможно обнаруживать низкие энергии рентгеновского излучения.

SDD датчик изготовлен из высококачественного кремния чистоты с большой площадью контакта на лицевой стороне перед входящими рентгеновскими лучами. На противоположной стороне есть центральный, небольшой анодный контакт, который окружен несколькими концентрическими дрейфовых электродами (рис. 14).

Когда детектор подвергается облучению, в кремнии образуются электрон-дырочные пары. Дырки ведут себя как свободные положительные заряды в датчике. Электроны дрейфуют к аноду за счет градиента поля между анодом и кольцевыми электродами.

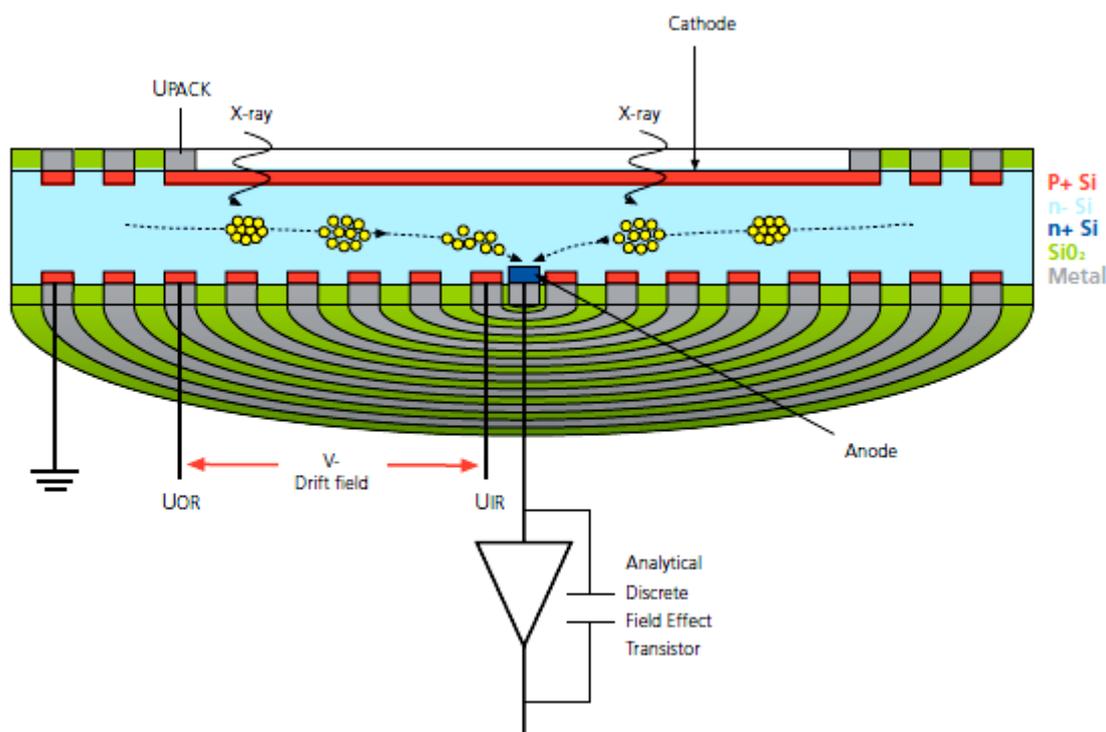


Рис. 14. Конструкция и принцип работы SDD датчика.

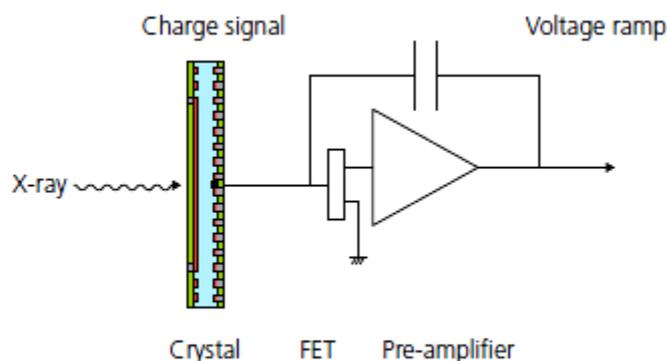


Рис.15. Схема соединения SDD с предварительным усилителем на полевом транзисторе и конденсаторе обратной связи.

Заряд, который накапливается на аноде преобразуется в напряжение на полевом транзисторе (рис. 15). Во время операции, заряд накапливается на конденсаторе обратной связи. Есть два источника этого заряда: ток утечки в материале датчика и заряд, индуцированный рентгеновским излучением, поглощенным в детекторе.

Есть два источника этого заряда, ток утечки из материала датчика и рентгеновский индуцированный заряд от фотонов, которые поглощаются в детекторе. Выход от предварительного усилителя, вызванного этим нарастанием заряда, представляет собой неуклонный рост 'рампы' напряжения из-за тока утечки, на который накладываются резкие шаги напряжения из-за заряда, созданного каждым событием прихода рентгеновского излучения. Все это происходит скачками во время каждого попадания на датчик рентгеновского кванта. Заряд должен периодически обнуляться, чтобы предотвратить насыщение предварительного усилителя. Поэтому при заранее определенном уровне заряда конденсатор разряжается, этот процесс называется восстановление или «перезагрузка».

Форма волны на выходе проявляет колебания из-за шума, что определяет предел того, насколько точно каждый шаг может быть измерен. Если измерение является неточным, это распространяется на гистограмму измерения для фотонов с той же энергией. Таким образом, шум влияет на ширину рентгеновских пиков, особенно при низких энергиях. Шум влияет на коэффициент усиления полевого

транзистора, входную емкость и ток утечки. Низкий уровень шума необходимо отличать от низкоэнергетических рентгеновских лучей, таких как бериллия $K\alpha$, кремния $L1$ и алюминиевой $L1$ от шума колебания (рис. 16).

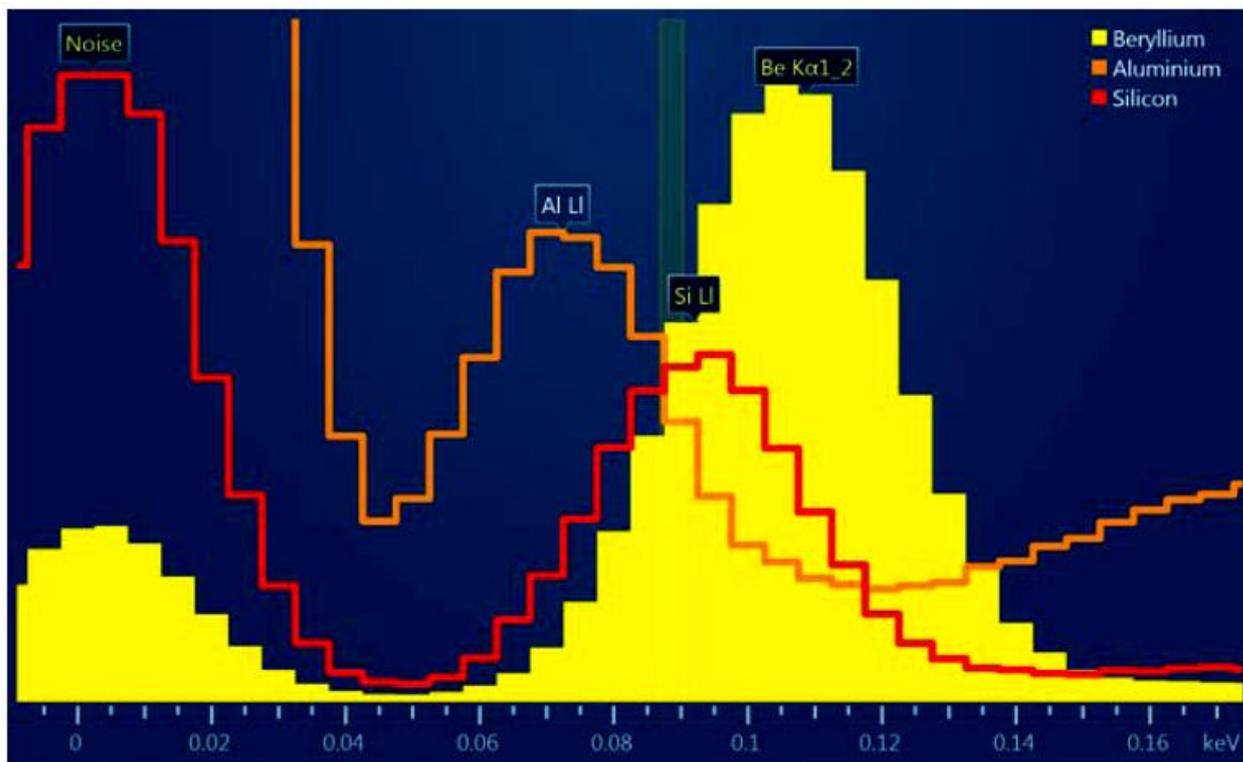


Рис. 16. Спектры алюминия, кремния и бериллия рядом с пиками шума.

3.2.3. *Обработка сигнала импульсным процессором*

Заряд, освобождающийся единичным рентгеновским фотоном, появляется в выходном сигнале усилителя как шаг напряжения на линейно увеличивающейся 'рампе' напряжения (рис. 17).

Работа импульсного процессора заключается в точном измерении энергии входящего рентгеновского фотона, и присвоении ему цифрового сигнала, рассчитанного в соответствующем канале в компьютере. Он должен оптимизировать удаление шума, присутствующего в первоначальном рентгеновском сигнале и распознать полезный сигнал. Это необходимо делать быстро и точно в широком диапазоне энергий – от 100 эВ до 40 кэВ. Кроме того, необходимо проводить различие между событиями, протекающими в детекторе

очень близко друг к другу по времени, чтобы предотвратить накопление эффектов.

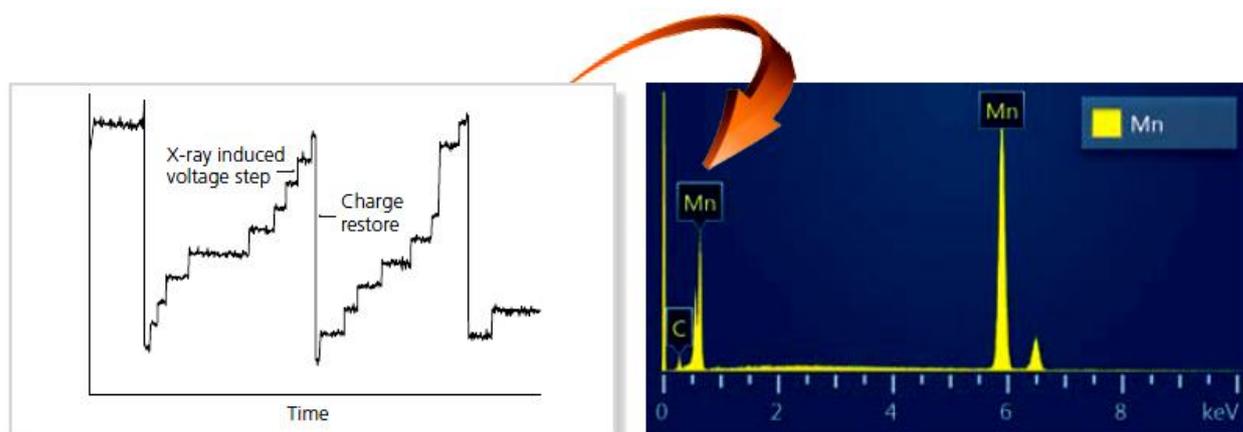


Рис. 17. Цифровое формирование импульсов сигнала от процессора преобразуется в ЭДС спектр.

Во время цифрового формирования импульсов, сигнал от усилителя оцифровывается на входе импульсного процессора, а подавление шума достигается за счет цифровой вычислений.

Выход предварительного усилителя оцифровывается непрерывно при помощи аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Амплитуды рентгеновских импульсов, как правило, измеряется путем вычитания среднего одного набора значений, измеряемого до рентгеновского события, из другого, измеряемого после события. Полученное значение измеренного шага сразу отправляется непосредственно к многоканальному анализатору компьютера.

Шум на рампе напряжения от детектора эффективно отфильтровываются путем усреднения сигнала. Время, за которое форма сигнала остается постоянной иногда называют как процесс времени, но это время может определяться по разному, в зависимости от используемой схемы обработки.

4. Качественный рентгеноспектральный анализ

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.

4.1. Идентификация пиков в спектрах ЭДС

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 M-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 моделировать маркеры линий и их положение в спектре; высоты маркеров обычно пропорциональны относительным соотношениям линий (по данным таблиц характеристических линий, которые могут не совпадать с их реальными соотношениями в исследуемом образце).

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. Случаи некоторой неопределенности между α -линиями могут быть представлены наложением линий других уровней (оболочек), например, $MgK\alpha - TbM\alpha$, $AlK\alpha - BrL\alpha$, $SK\alpha - MoL\alpha$, $AsK\alpha - PbL\alpha$. 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.

Бывают случаи, когда образец содержит два элемента, рентгеновские линии которых перекрываются и каждая из них сливается 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 $SK\alpha - PbM\alpha$ и $TiK\alpha - BaL\alpha$. Другие подобные, но менее известные случаи – это, например, $SiK\alpha - SrL\alpha$ и $PK\alpha - ZrL\alpha$. В таких случаях надо обратить внимание на отклонение формы пика от Гауссиана (рис. 18 и 19). 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 других пиков являются диагностическими

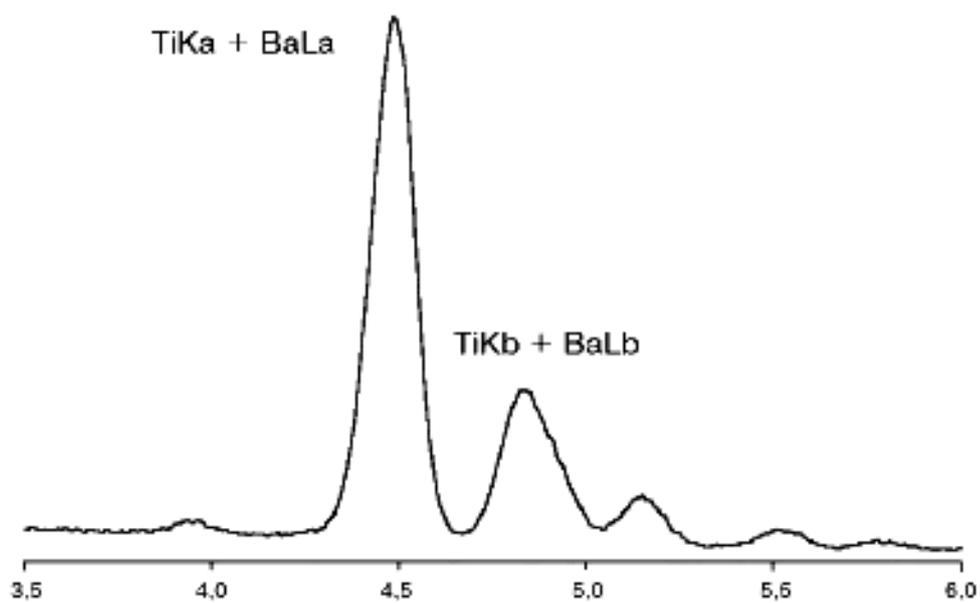


Рис. 18. Отклонение формы пика от Гауссиана, при перекрывании $TiK\alpha$ и $BaL\alpha$ -линий и $TiK\beta$ и $BaL\beta$ -линий.

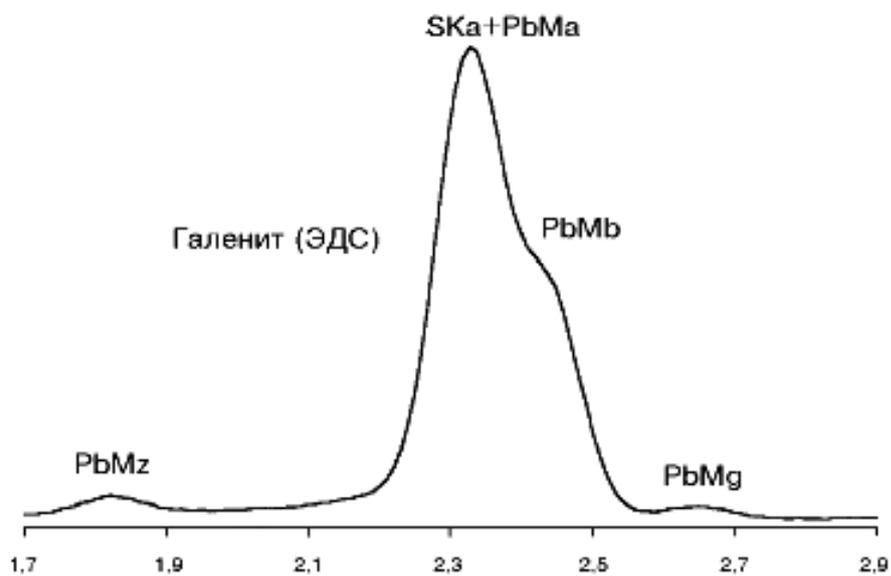


Рис. 19. Отклонение формы пика от Гауссиана, при перекрывании $SK\alpha$, $PbM\alpha$ и $PbM\beta$ -линий.

4.2. Неопределяемые 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" ($100\% - \text{сумма всех остальных элементов}$) 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 неопределяемого 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, 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).

5. Количественный рентгеноспектральный анализ

5.1. Коэффициент Клиффа – Лоримера

Когда образец является тонким (приближение тонкой пленки), детектируемое характеристическое излучение элемента А может быть получено из уравнения (16) в виде:

$$N_A = (I \sigma_A \omega_A \rho_A N_{0\rho} C_A t \Omega \varepsilon_A) / (4\pi M_A) \quad (19)$$

Таким образом, отношение интенсивностей характеристического излучения от элементов А и В в соединении А – В определяется формулой:

$$N_A/N_B = (\sigma_A \omega_A \rho_A C_A \varepsilon_A M_B) / (\sigma_B \omega_B \rho_B C_B \varepsilon_B M_A) \quad (20)$$

Отношение концентрации (вес .%) элементов А и В (C_A/C_B) определяется отношением интенсивностей рентгеновского излучения N_A/N_B как

$$C_A/C_B = [(\sigma_B \omega_B \rho_B C_B \varepsilon_B M_A) / (\sigma_A \omega_A \rho_A C_A \varepsilon_A M_B)] (N_A/N_B) = k_{AB} (N_A/N_B) \quad (21)$$

где k_{AB} – так называемый k-фактор либо коэффициент Клиффа – Лоримера [5] определяется как

$$k_{AB} = (\sigma_B \omega_B \rho_B C_B \varepsilon_B M_A) / (\sigma_A \omega_A \rho_A C_A \varepsilon_A M_B) \quad (22)$$

Из уравнения (21) видно, что соотношение концентрации элементов, входящих в образец, определяется интенсивностями рентгеновского излучения и k-фактором. Отношение атомных концентраций по аналогии определяется выражением:

$$C'_A/C'_B = [(\sigma_B \omega_B \rho_B \varepsilon_B) / (\sigma_A \omega_A \rho_A \varepsilon_A)] (N_A/N_B) = k'_{AB} (N_A/N_B) \quad (23)$$

показывающим, что отношение определяется фактором k_{AB} .

Для анализа элементного состава массивного образца с помощью электронно-зондового микроанализатора необходимо пользоваться так называемым методом ZAF коррекции, т.е. необходимо учитывать различие в рассеянии электронов, обусловленном атомным номером (Z), влиянием

поглощения (А) рентгеновского излучения и изменением интенсивности вследствие выхода флюоресценции (F) (Это означает, что флюоресценция характеристических рентгеновских лучей с энергией E_1 существенно усиливается, если энергия характеристического излучения E_2 чуть выше, чем E_1 : $E_2 = E_1 + \Delta E$).

5.2. Практика количественного анализа

Поскольку с помощью уравнения (21) можно определять элементный состав соединения, очевидно, что точность количественного элементного анализа зависит от точности определения k-фактора. Существует два пути определения k-фактора: один из них это расчет на основе теоретических формул, второй – экспериментальное определение с помощью эталонных образцов с известным элементным составом.

Для теоретического расчета k-фактора используется следующее уравнение для определения поперечного сечения ионизации:

$$\sigma = \frac{6,51 \times 10^{-20}}{E_c^2 U^{d_s}} n_s b_s \ln(c_s U) \quad (24)$$

где n – число электронов в данной оболочке (т.е. 2, 8 и 18 для K, L и M оболочек); U – отношение энергии падающего электрона E к энергии ионизации E_c , называемое перенапряжением; b_s , C_s и d_s – параметры, полученные для K, L и M оболочек. Обычно каждая система электронного микроанализа на просвечивающем электронном микроскопе укомплектована некоторым программным обеспечением, содержащим расчетное значение k-фактора для различных элементов. С помощью такого программного обеспечения легко определять элементный состав по формуле (21). Также эта программа может рассчитывать интенсивность каждого пика в перекрывающихся пиках рентгеновского спектра, и таким образом проводится количественный анализ. Вообще говоря, точность анализа с теоретически рассчитанным k-фактором является низкой. Нельзя ожидать количественного элементного анализа с высокой

точностью, особенно для соединений, содержащих элементы с сильно отличающимися атомными номерами.

Для экспериментального расчета k -фактора следует подготовить эталонные образцы с известным составом, который, как полагают, будет близок к составу анализируемого образца. Ожидается, что при наличии подготовленного эталонного образца и экспериментальном расчете k -фактора с помощью уравнения (21) ошибка при определении элементного состава будет меньше нескольких процентов. При наличии накладывающихся рентгеновских пиков расчет интенсивности каждого пика производится с помощью чистых спектров от эталонного образца.

5.3. Особенности количественного анализа

5.3.1. Поглощение рентгеновского излучения образцом

В процессе количественного анализа состава допускается, что поглощением рентгеновского излучения можно пренебречь. На рис. 20 показана зависимость k -фактора от толщины образца для кислорода и Al (k_{OAl}) по толщине. При увеличении толщины k -фактор, полученный при пренебрежении рентгеновским поглощением, отклоняется от значения, полученного для предельно тонких кристаллов, либо от значений, полученных в предположении наличия поглощения. Заметим, что отклонение является существенным для рентгеновского характеристического излучения с сильно отличающимися энергиями.

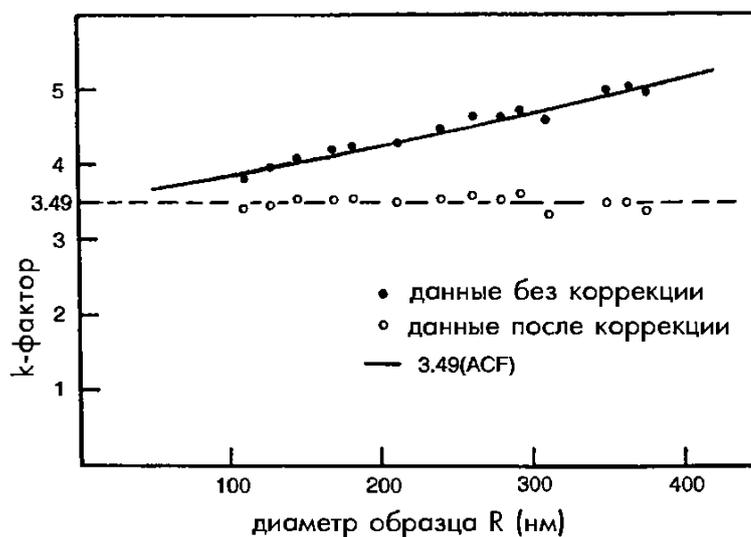


Рис. 20. Зависимость k-фактора для кислорода и алюминия (k_{OAl}) от толщины. Темными кружками показаны экспериментальные данные, светлыми кружками – значения, скорректированные с учетом эффекта поглощения рентгеновского излучения.

Когда образец имеет форму плоскопараллельной пластинки, показанной на рис. 21, коррекция на эффект поглощения выполняется путем оценки длины пробега рентгеновского излучения. Интенсивность характеристического рентгеновского излучения от элемента А задается коэффициентом массового поглощения.

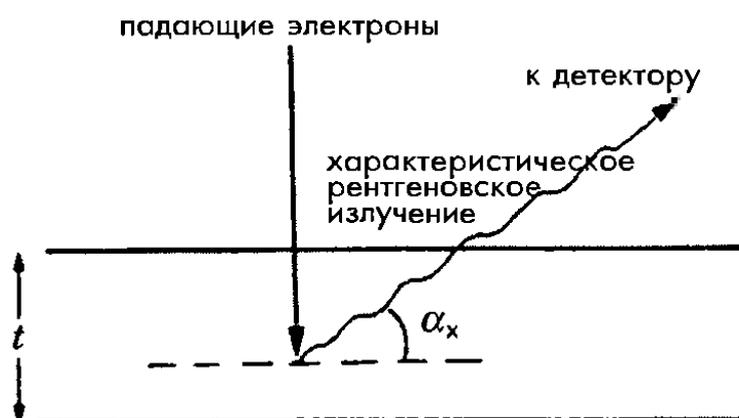


Рис. 21. Длина пробега рентгеновского излучения, генерируемого в образце плоскопараллельной формы.

$$N_A = \frac{I\sigma_A \varpi_A \rho_A N_0 \rho C_A t \Omega \varepsilon}{4\pi M_A} \int_0^t \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A \cos ec \alpha_s \rho z\right] dz =$$

$$\frac{I\sigma_A \varpi_A \rho_A N_0 \rho C_A t \Omega \varepsilon}{4\pi M_A} \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A \cos ec \alpha_s \rho t\right]}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A \cos ec \alpha_s \rho}$$
(25)

Таким образом, уравнения для отношения концентраций элементов А и В изменяются с учетом фактора коррекции CF:

$$C_A/C_B = (k_{AB} CF)(N_A/N_B),$$
(26)

Где

$$CF = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A \left[1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B \cos ec \alpha_s \rho t\right]\right]}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B \left[1 - \exp\left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A \cos ec \alpha_s \rho t\right]\right]}$$
(27)

Метод определения k-фактора путем экстраполяции также предложен на основе значений, полученных на участках образца различной толщины.

5.3.2. Статистическая погрешность

Когда соединение содержит небольшое количество элементов, необходимо длительное время накопления для уменьшения статистической ошибки. Если рентгеновский пик имеет гауссово распределение (нормальное распределение), стандартное отклонение определяется через интегральную интенсивность характеристического рентгеновского излучения:

$$\sigma = N^{1/2}$$
(28)

Например, погрешность для $\Delta N = 3\sigma$, определяемая с 99,7% достоверностью, может быть оценена как

$$\text{Погрешность} = (\pm 3N^{1/2}/N) \times 100 = \pm N^{1/2} \times 100(\%).$$
(29)

Из вышеуказанного уравнения оценивают, что погрешность должна быть около $\pm 1\%$ для $N=10^5$.

5.3.3. Вторичный пик, суммарный пик и другие

Вторичный пик

Когда характеристические рентгеновские лучи с энергией E_x попадают на кремний-литиевый детектор, то в детекторе образуется электрический заряд, пропорциональный энергии этих лучей. Когда кремний детектора, находясь в возбужденном состоянии, испускает характеристическое $K\alpha$ излучение (1,740 кэВ) и это излучение выходит из детектора, в спектре появляется искусственный рентгеновский пик с энергией

$$E_{esc} = E_x - 1,740 \text{ кэВ}. \quad (30)$$

Этот пик называется вторичным пиком. Подавление этого пика среди стандартных характеристических рентгеновских пиков является важным для идентификации составных элементов данного вещества.

Суммарный пик

Когда два рентгеновских фотона попадают в детектор практически одновременно, эти фотоны невозможно различить, поэтому появляется ложный пик с энергией, равной сумме энергий этих двух фотонов. Такой пик называется суммарным пиком. В случае попадания в детектор интенсивных рентгеновских лучей с энергиями E_1 и E_2 . Могут появиться суммарные пики с энергиями $E_1 + E_2$, а также пики с удвоенными энергиями E_1 и E_2 . Суммарный пик часто появляется, когда мертвое время детектора существенно возрастает.

Системное и паразитное рентгеновское излучение

Рентгеновское излучение, испускаемое линзой осветителя электронного микроскопа, называют системным рентгеновским излучением. Рентгеновское излучение, испускаемое из других областей, чем область образца, называется паразитным рентгеновским излучением. Для проверки влияния этих видов рентгеновского излучения рекомендуется произвести их оценку путем освещения первичным электронным пучком вакуума вблизи края образца.

5.4. Особенности анализа кристаллических образцов

5.4.1. Когерентное тормозное излучение

Когда электроны проходят вблизи ядер атомов, направление падающего электрона изменяется в результате силы их притяжения, приводя к эмиссии рентгеновского излучения (т.е. тормозного излучения). При осевом освещении электроны проходят вдоль цепочки атомов и периодически производят тормозной фон, это приводит к усилению интенсивности испускаемого тормозного рентгеновского излучения. В конечном счете, под влиянием такого тормозного излучения в спектре формируются небольшие пики. Это явление называется когерентным тормозным излучением.

Когерентное тормозное излучение обладает следующими характерными особенностями.

1. Энергия рентгеновского пика, связанного с когерентным тормозным излучением, обратно пропорциональна параметру решетки (L) в направлении, параллельном электронному пучку.

2. Энергия рентгеновского пика также сильно зависит от направления падающего электронного пучка, ускоряющего напряжения и угла установки детектора (α) (рис. 22).

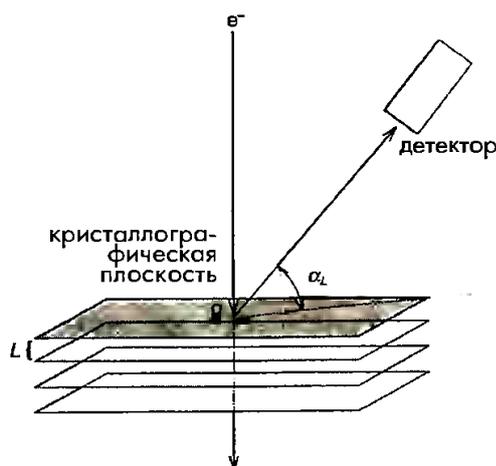


Рис. 22. Геометрическая конфигурация падающего электронного пучка, кристаллической плоскости и детектора

3. Рентгеновский пик, связанный с когерентным тормозным излучением, появляется в низкоэнергетической области спектра.

На рис. 22 показана геометрическая конфигурация взаимного расположения падающего электронного пучка, кристаллической плоскости и детектора. Энергия E_{CB} рентгеновского пика, связанного с когерентным тормозным излучением, определяется как:

$$E_{CB} = \frac{hc\beta_r}{L[1 - \beta_r \cos(90 + \alpha_L)]} \quad (31)$$

где h и β_r – постоянная Планка и отношение скорости электрона к скорости света (v/c) соответственно; L – соответствует параметру кристаллической решетки (в ангстремах); α_L – угол между кристаллической плоскостью и детектором. Рентгеновский пик, связанный с когерентным тормозным излучением, не наблюдается при отклонении кристалла от осевых условий Падения пучка на угол, превышающий несколько градусов.

5.4.2. Влияние каналирования электронов

В кристаллических образцах, кроме рентгеновского пика, обусловленного когерентным тормозным излучением, распределение интенсивности характеристического рентгеновского излучения может изменяться под влиянием эффекта дифракции или эффекта каналирования.

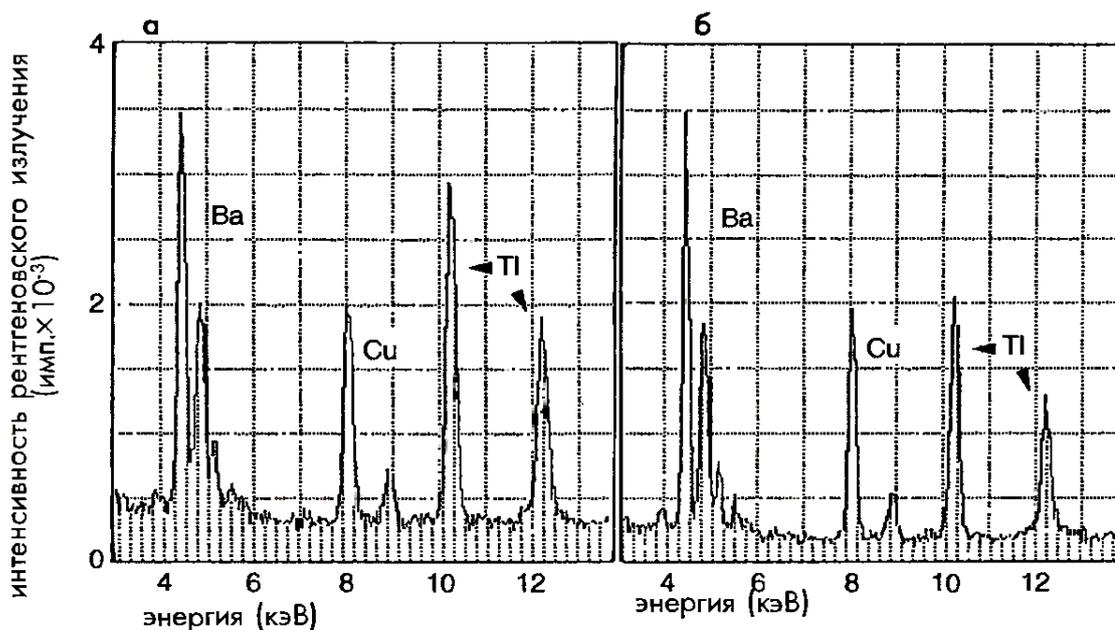


Рис. 23. Рентгеновские спектры сверхпроводящего окисла $Tl_2B_2CuO_y$ при двух различных условия дифракции: в условиях неканалирования (а) и каналирования (б) электронов.

На рис. 23 показаны рентгеновские спектры сверхпроводящего окисла $Tl_2B_2CuO_y$, наблюдаемые при двух условиях дифракции. Два спектра нормированы по интенсивности линии Ba-L. На рис. 23а показано так называемое условие «неканалирования», когда не происходит сильного возбуждения рефлексов с низкими индексами. Спектр, показанный на рис. 23б, соответствует одному из условий каналирования, т.е. возбуждаются систематические рефлексы вдоль оси c^* . Из-за сильного дифракционного эффекта хорошо заметно уменьшение характеристического рентгеновского пика от Tl. На рис 24 показаны рентгеновские спектры, наблюдаемые на квазикристалле Al-Fe-Cu. Спектры нормированы на интенсивность линии Al-K. Интенсивности характеристического рентгеновского излучения от Fe и Si наблюдаемые при осевом падении параллельном осям симметрии пятого и второго порядка, сильно отличаются от аналогичных значений, наблюдаемых в условиях «неканалирования».

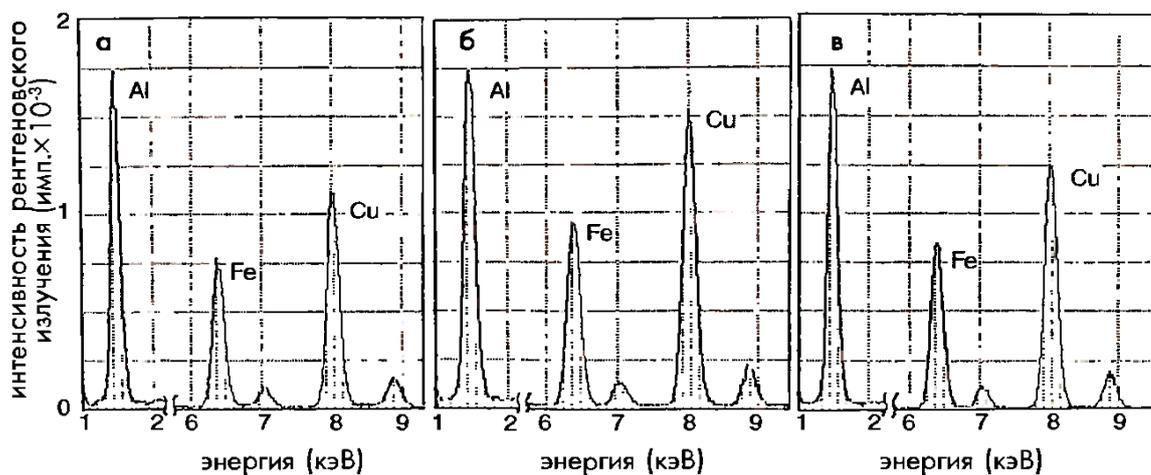


Рис. 24. Рентгеновские спектры, полученные от квазикристалла Al-Fe-Cu: а) условие неканалирования электронов; б), в) условие осевого падения электронов параллельно осям симметрии пятого и второго порядка соответственно

Как видно из рис. 23 и 24, эффект дифракции влияет на рентгеновский спектр и снижает точность количественного анализа состава. Таким образом, после наблюдения картин электронной дифракции либо изображений кристаллической решетки при условиях осевого освещения первичным электронным пучком следует обращать внимание на влияние дифракции на количественный элементный анализ. Когда структуру и состав на границе раздела исследуют методом энергодисперсионного микроанализа одновременно с получением электронно-микроскопических изображений с высоким разрешением, следует проводить сравнение рентгеновских спектров, полученных в матричной фазе при осевом падении электронов пучка (условие каналирования электронов), и спектров, полученных в условиях неканалирования. Если между этими спектрами имеются различия, необходимо уделить особое внимание сравнению концентраций элементов в матрице и на границе раздела.

6. Метод картирования элементного состава

Вид анализа, когда падающий электронный пучок устанавливают на какую-либо точку образца и детектируют рентгеновское излучение из данной области, называется точечным анализом. Электронный пучок может сканировать по

образцу с помощью системы развертки пучка, при этом измеряется интенсивность характеристического рентгеновского излучения с конкретной энергией. В случае, если на экране будет отображаться яркостной сигнал, соответствующий интенсивности измеряемого характеристического излучения, при синхронном сканировании пучка по образцу можно получить двумерное распределение интенсивности рентгеновского излучения. Этот режим наблюдения называют методом элементного картирования, и он эффективен для анализа распределения какого-либо элемента, содержащегося в образце, по двум координатам.

Интенсивность сигнала карты распределения элементов соответствует сигналу от чистого элемента, получаемого путем вычитания фона. По сравнению со спектром характеристических потерь энергии электронов, энергодисперсионный рентгеновский спектр имеет более низкий фон и может использоваться для количественного анализа. При использовании микрозонда, создаваемого электронной пушкой с полевой эмиссией, можно получать карты распределения элементов с разрешением лучше чем 1 нм.

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.

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, система ограничена в скорости счета и для одного элемента с высокой концентрацией максимальная скорость счета может

быть около нескольких тысяч импульсов в секунду. 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. 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

За счет уширения пика в энергетическом спектре (ЭД), интенсивность фона становится более важной характеристикой. 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.

На элементных картах, полученных при регистрации исходного "необработанного" рентгеновского излучения, фон может быть исключен просто с помощью нулевой настройки нижнего порога шкалы интенсивметра, 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 пикселю. Возможно, иногда необходимо использовать калибровочный фактор, учитывающий более точное значение непрерывного излучения и характеристических пиков.

7. Юстировка микроскопа перед ЭДС-анализом

7.1. *Перевод просвечивающего электронного микроскопа в рабочий режим*

1. Загрузить образец в шлюзовую камеру, дождаться установления рабочего вакуума в шлюзовой камере, ввести образец в колону микроскопа;
2. Залить жидкий азот в азотную ловушку;
3. Перевести микроскоп в режим «Normal»;
4. Включить линзы;
5. Открыть клапаны, соединяющие между собой рабочие объёмы пушки, колонны и смотровой камеры.
Микроскоп готов к работе.

7.2. *Юстировка микроскопа JEM-2100F в режиме TEM*

1. Произвести первичную юстировку по углу и положению электронного пучка относительно оптической оси микроскопа, используя диффлекторы осветительной системы.
2. Ввести конденсорную апертуру, произведя таким образом усечение первичного электронного пучка, сформированного на острие вольфрамовой нити (источника электронов).
3. Установить конденсорную апертуру чётко вдоль оптической оси микроскопа.
4. Повторить процедуру коррекции наклона электронного пучка с уже введённой конденсорной апертурой.
5. Устранить астигматизм системы конденсорных линз линзы при помощи соответствующего стигматора.
6. Найти интересующую область исследуемой структуры и произвести выставление её кристаллографической ориентации, наклоняя образец относительно электронного пучка. В большинстве случаев кристалл ориентируют таким образом, чтобы его ось зон совпала с оптической осью микроскопа.
7. Выставить образец в фокус объективной линзы.
8. Произвести фотосъёмку объекта исследований, при необходимости дополнительно устраняя астигматизм, проявляющийся с повышением увеличения микроскопа.

7.3. *Юстировка микроскопа JEM-2100F в режиме STEM*

8. Полная юстировка микроскопа в режиме HR TEM вплоть до получения атомного разрешения.

9. Увеличение 40.000, производится изъятие конденсорной апертуры.
10. Производится настройка токового центра осветительной системы микроскопа (выставление угла движения электронных лучей и положения электронного пучка относительно оптической оси).
11. Производится фокусирование объективной линзы. Эта процедура осуществляется по средством наблюдения «рон-чегран» - специфической дифракционной картины. Её возникновение обусловлено дифракцией электронов в сходящихся лучах на объекте исследования. Обычно для наблюдения «рон-чегран» выбирается аморфная область на образце.
12. Устраняется астигматизм конденсорных линз (критерий правильности юстировки – симметрия и чёткость «рон-чегран»).
13. Вводится конденсорная апертура размером 40мкм, производится её центрирование.
14. На линию оптической оси микроскопа вводится детектор светлого поля.
15. Производится малая доводка фокуса объективной линзы, настройка яркости и контрастности принимаемого с детектора сигнала. Получаем изображение.

7.4. Переход микроскопа в режим простоя (Stand By).

1. перекрыть клапанами электронный пучёк;
2. отключить линзы;
3. вернуть образец в нейтральное (ненаклонённое) положение;
4. выдвинуть образец из колонны в шлюзовую камеру, после чего произвести напуск N_2 в шлюз и извлечение держателя с образцом из микроскопа;
5. перевести микроскоп в режим Stand By – щадящий режим, в котором эмиссия поддерживается пониженным до 160 кэВ ускоряющим напряжением.

8. Проведение ЭДС-эксперимента и программное обеспечение INCA

8.1. Общее описание системы INCA Energy

Основные составляющие системы INCA Energy:

- Персональный компьютер (PC)
- Модуль «x-stream» и/или «mics»
- Энергодисперсионный (ED) детектор
- На персональном компьютере установлено программное обеспечение «INCA Energy», а также карта IEEE 1394 (Firewire).

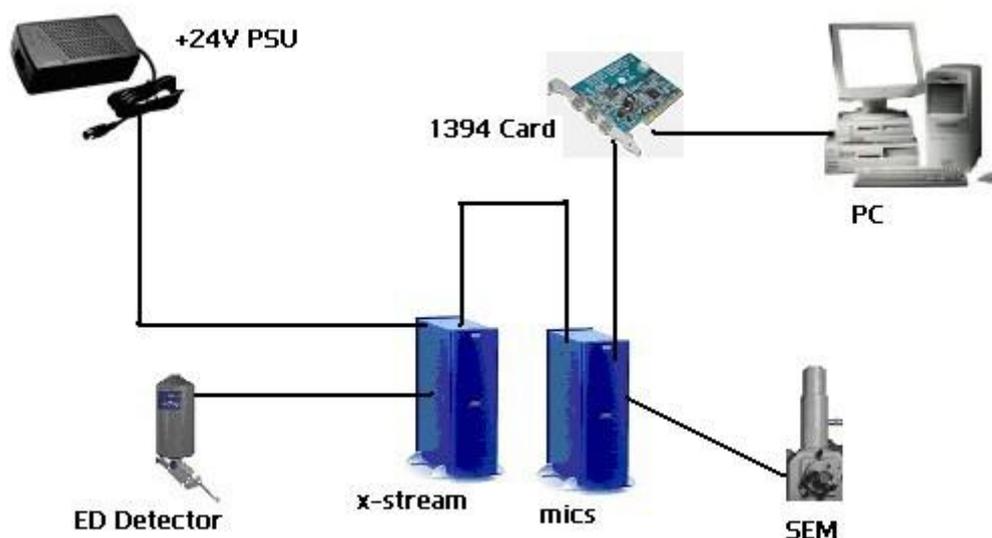


Рис. 25. Система «INCA Energy»

8.2. Программное обеспечение INCA Energy

В состав программного обеспечения INCA входят три основных компонента:

- Навигаторы
- Подсказка
- Параметры Energy

Навигаторы

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

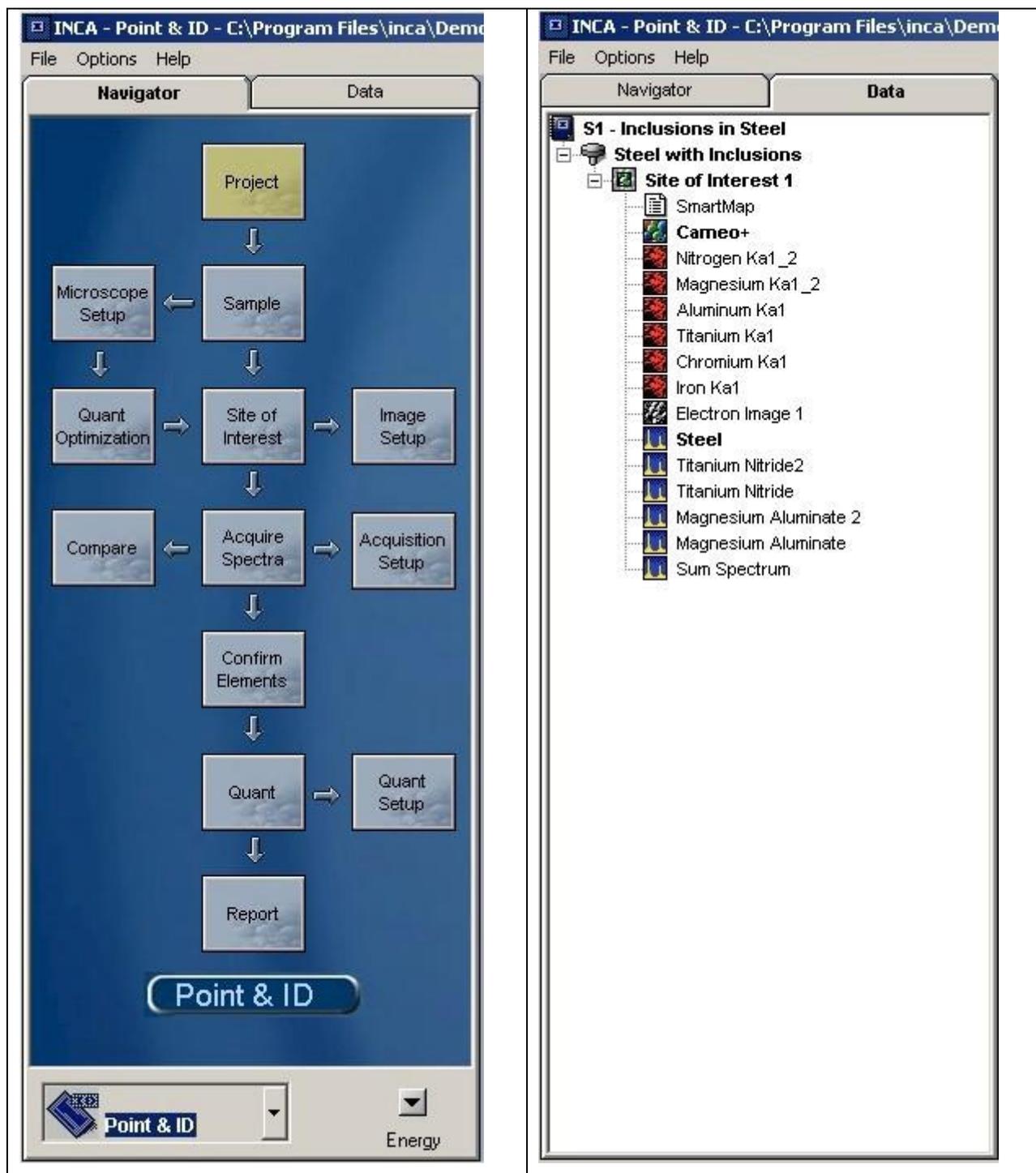


Рис. 26. Навигатор Point & ID и Структура данных проекта INCA Energy.

Подсказка

В программное обеспечение интегрирована экспертная мультимедийная система подсказки. Подсказка имеет следующие возможности: Всплывающие подсказки и аннотации инструментария для квалифицированного совета и руководства на каждом этапе процесса микроанализа. Интегрированная индексированная энциклопедия по микроанализу, предоставляющая исчерпывающие описания ключевых понятий, основ и теории микроанализа. Мультимедийная обучающая система, основанная на видеофрагментах.

Мультимедийная система 'Getting Started' для непосредственного обучения начинающего пользователя. Также советы по достижению лучших результатов при использовании конкретных приложений.

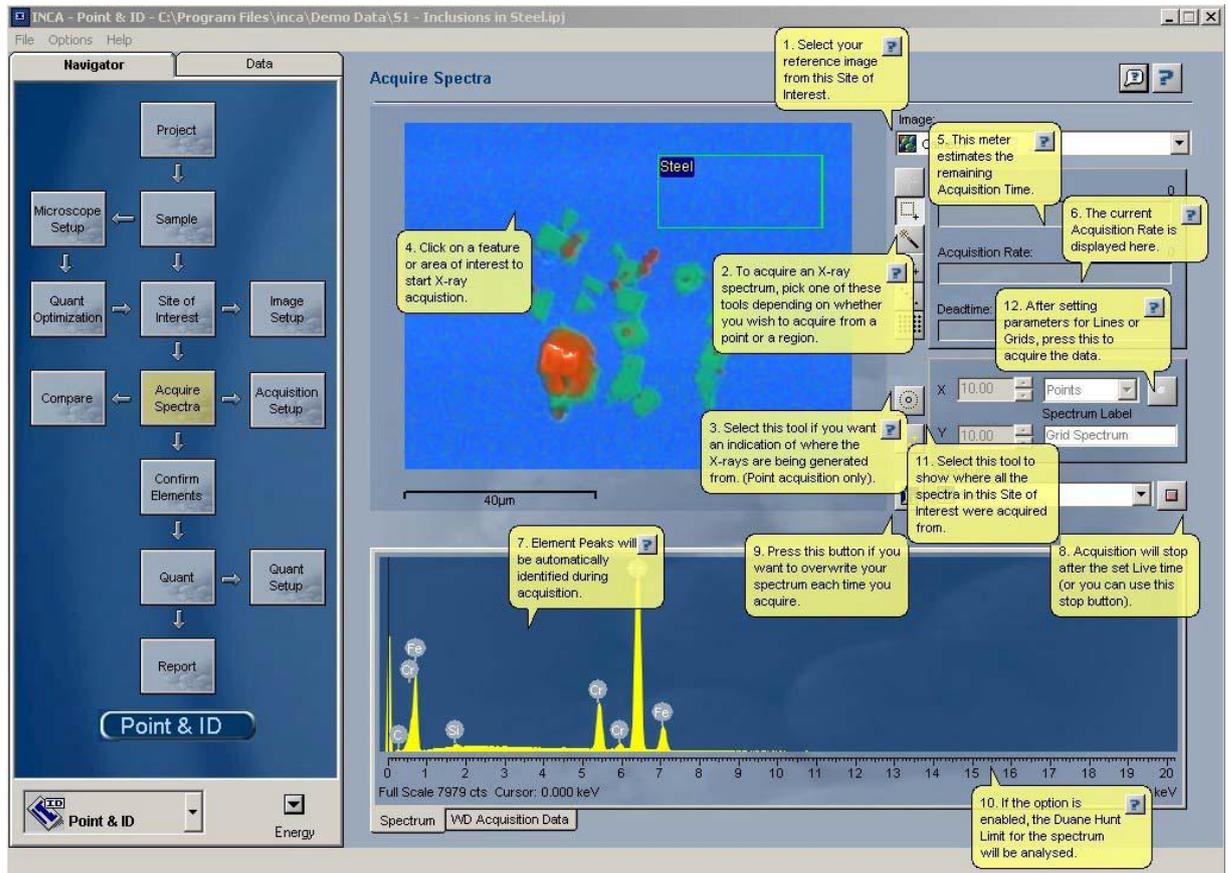


Рис. 3. Всплывающие подсказки INCA

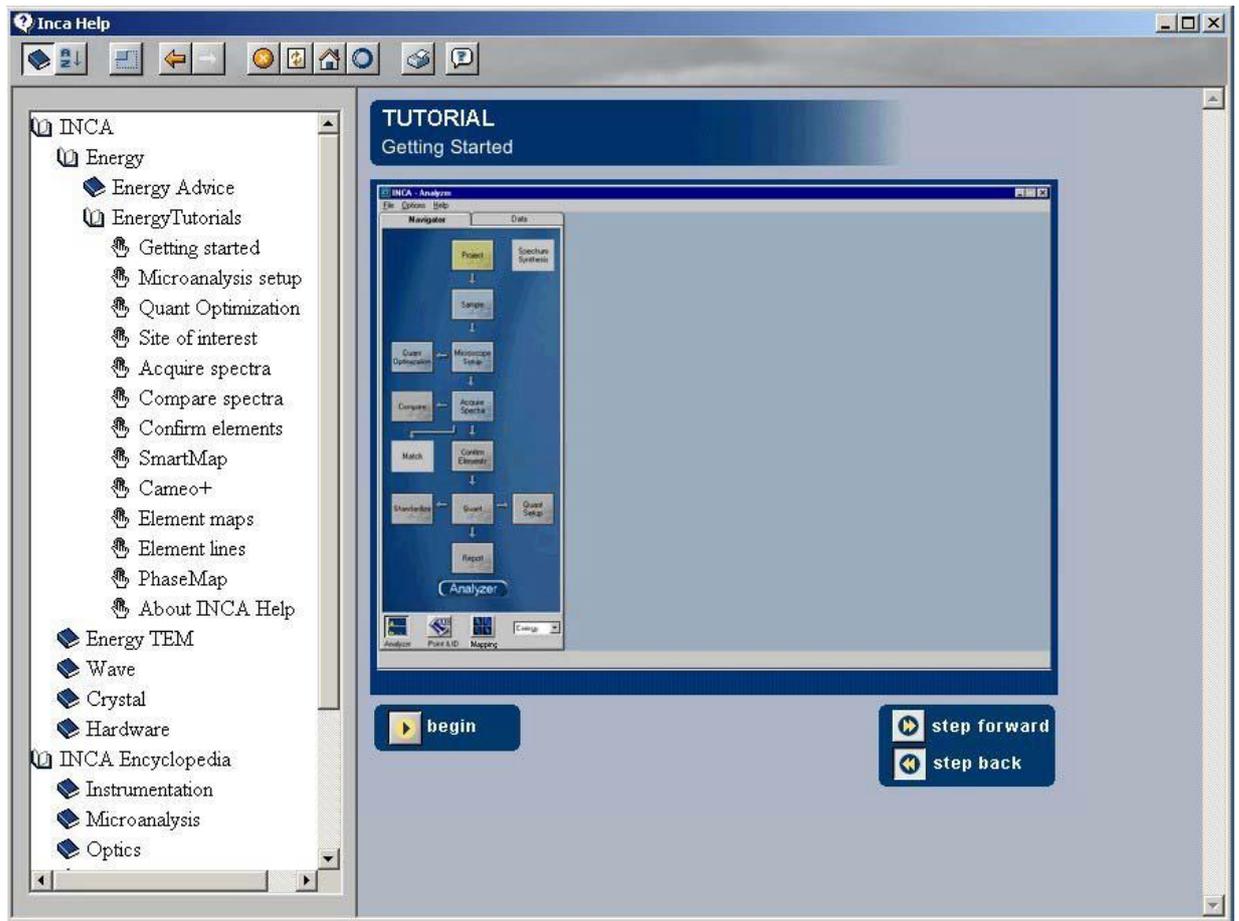
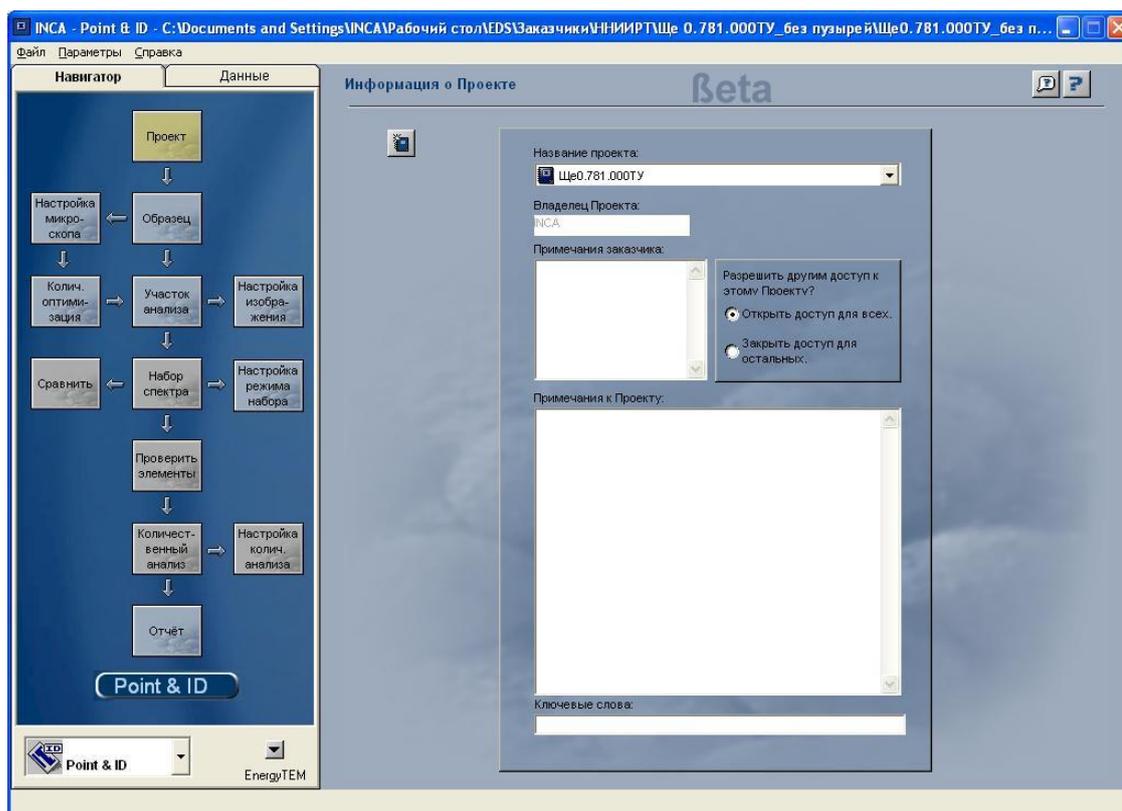


Рис. 4. Обучающая система INCA.

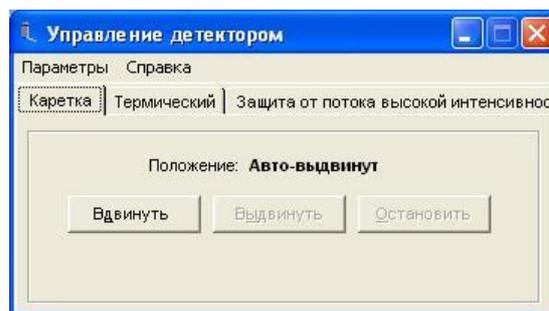
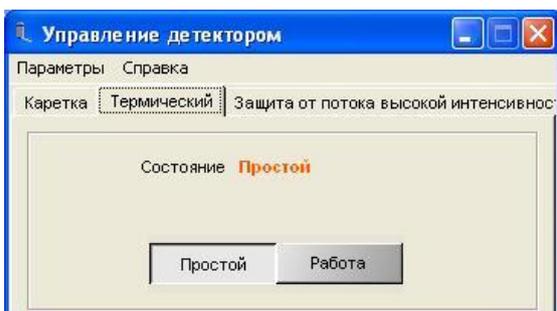
8.3. Проведение ЭДС-эксперимента и программное обеспечение INCA

После юстировки колонны и получения СПЭМ-изображения производятся следующие действия:

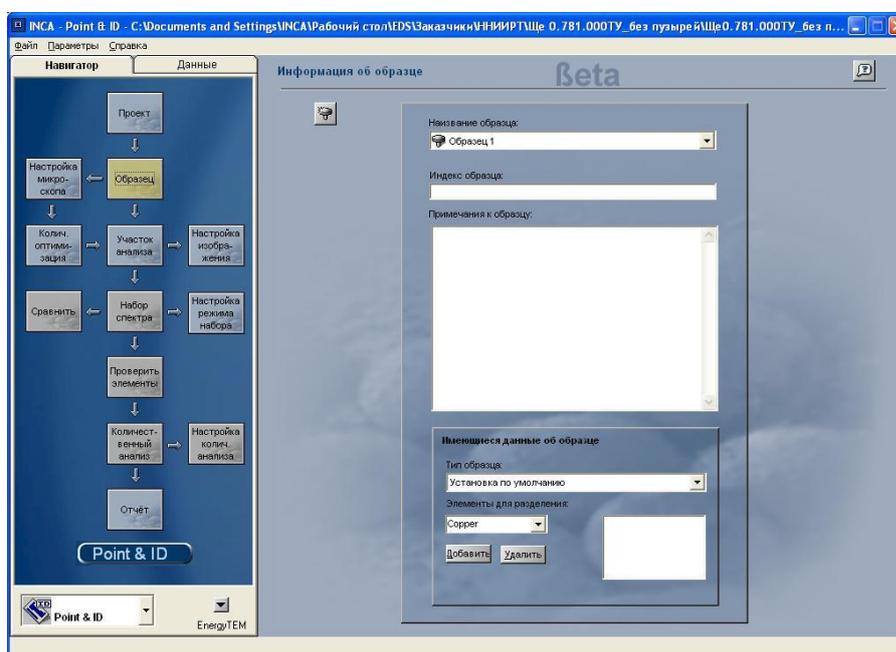
1. Запускаем приложение INCA EnergyTEM



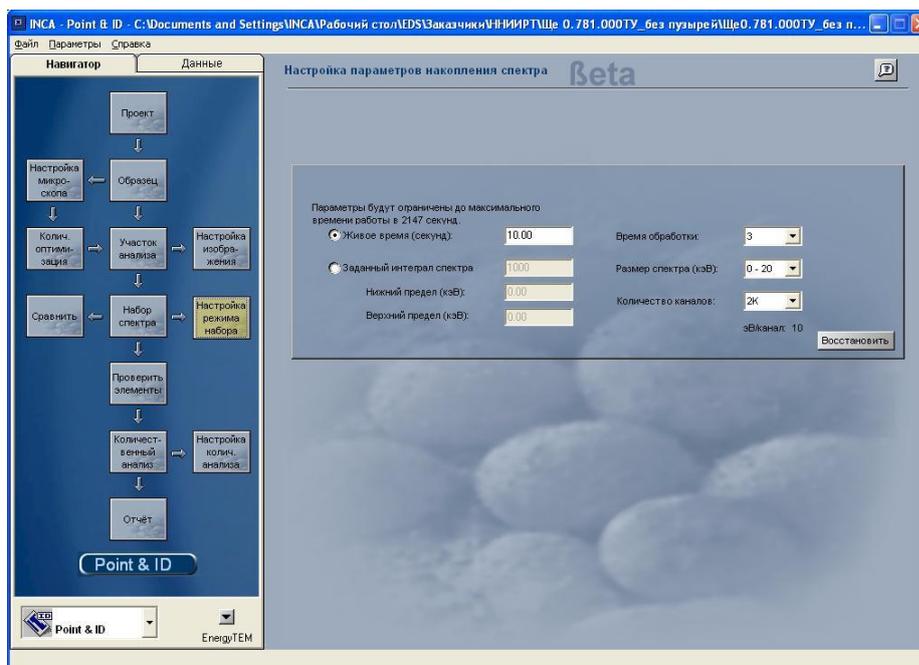
2. Заходим в «Параметры-Управление детектором-Термический» выбираем пункт «Работа» после чего включается система охлаждения детектора, через некоторое время в окне появится надпись «Холодный», после чего следует выбрать вкладку «Каретка» и активировать кнопку «Вдвинуть» - детектор начнет входить в колонну микроскопа, после чего можно закрыть всплывающее окошко.



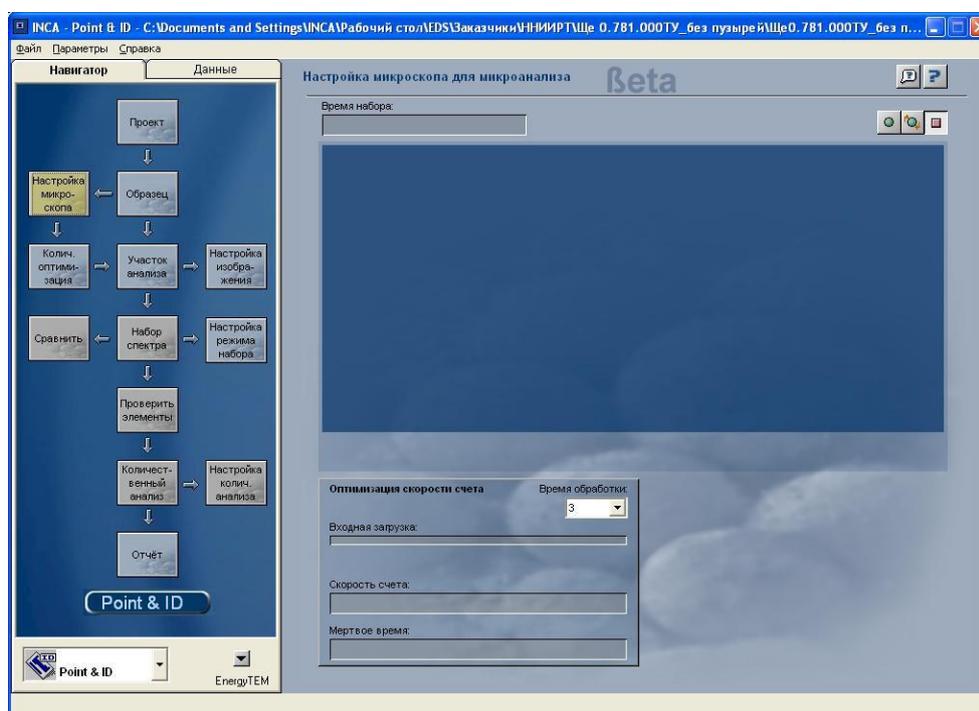
3. В основном меню вводим название проекта.
4. В навигаторе переходим на пункт «Образец» и присваиваем ему имя согласно классификации исследуемого объекта



5. В режиме СПЭМ выбираем участок в глубине образца, например в подложке, для более точной настройки микроскопа и калибровки количественной оптимизации.
6. Переходим в пункт «Настройка изображения» и указываем параметр живое время на 30-60 секунд.

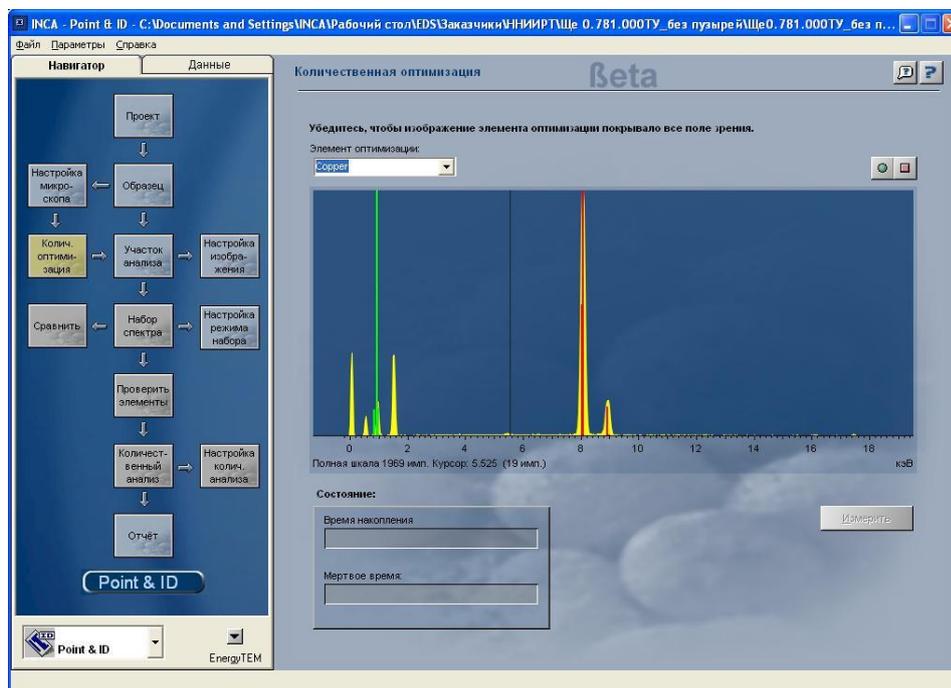


7. Переходим в пункт «Настройка микроскопа» и запускаем набор спектра нажав на кнопку с зеленым кружком. Если полное количество зафиксированных рентгеновских квантов оказалось меньше 1000 импульсов, следует сменить область сбора рентгена на более толстую.



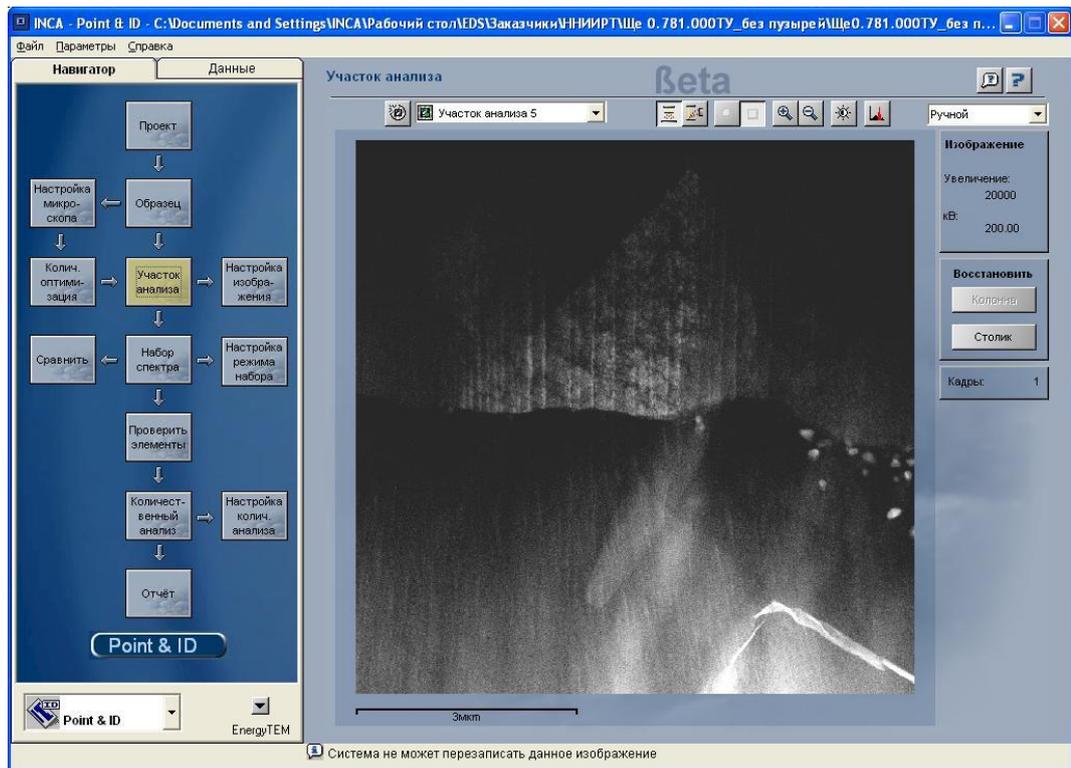
8. Далее переходим в пункт «Количественная оптимизация» и запускаем процесс накопления рентгеновского спектра. При этом необходимо следить, чтобы параметр «Мертвое время» не превышал значения 15%. Для завершения калибровки, по окончании набора спектра, необходимо выбрать элемент оптимизации и нажать на клавишу «Измерить». Если эта

операция будет выполнена без возникновения ошибки можно считать, что настройка, калибровка EDS-детектора и количественная оптимизация производимых им измерений произведена корректно.

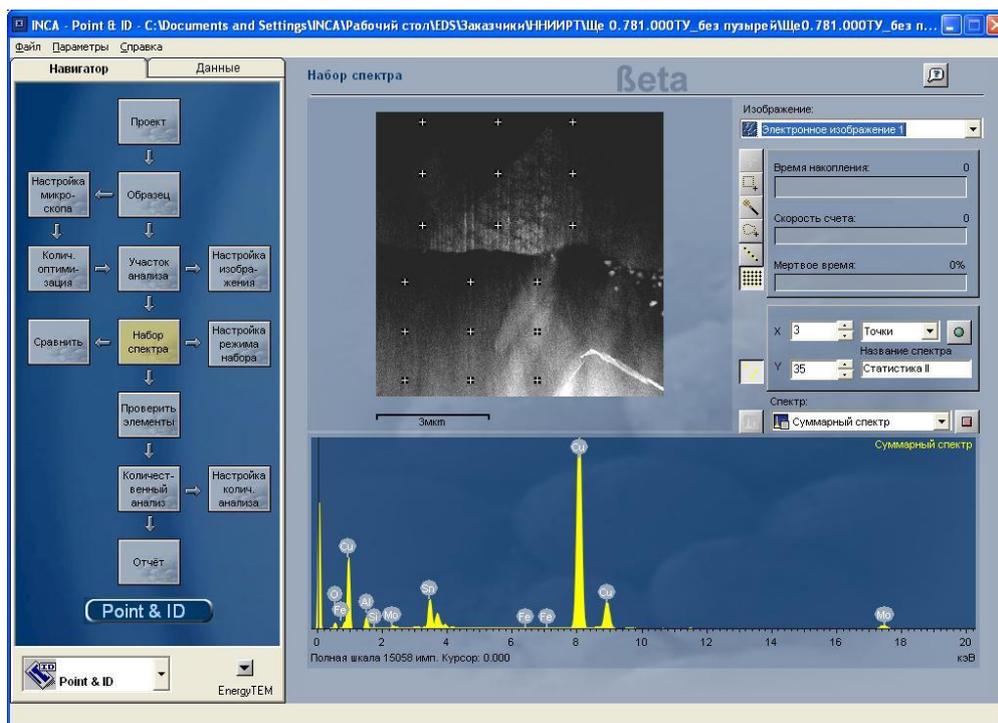


9. После этого необходимо установить положение образца в интересующую область исследования и в пункте «Настройка изображения» выставить живое время 10 секунд и включить функцию «site lock» для более точного позиционирования области исследований.

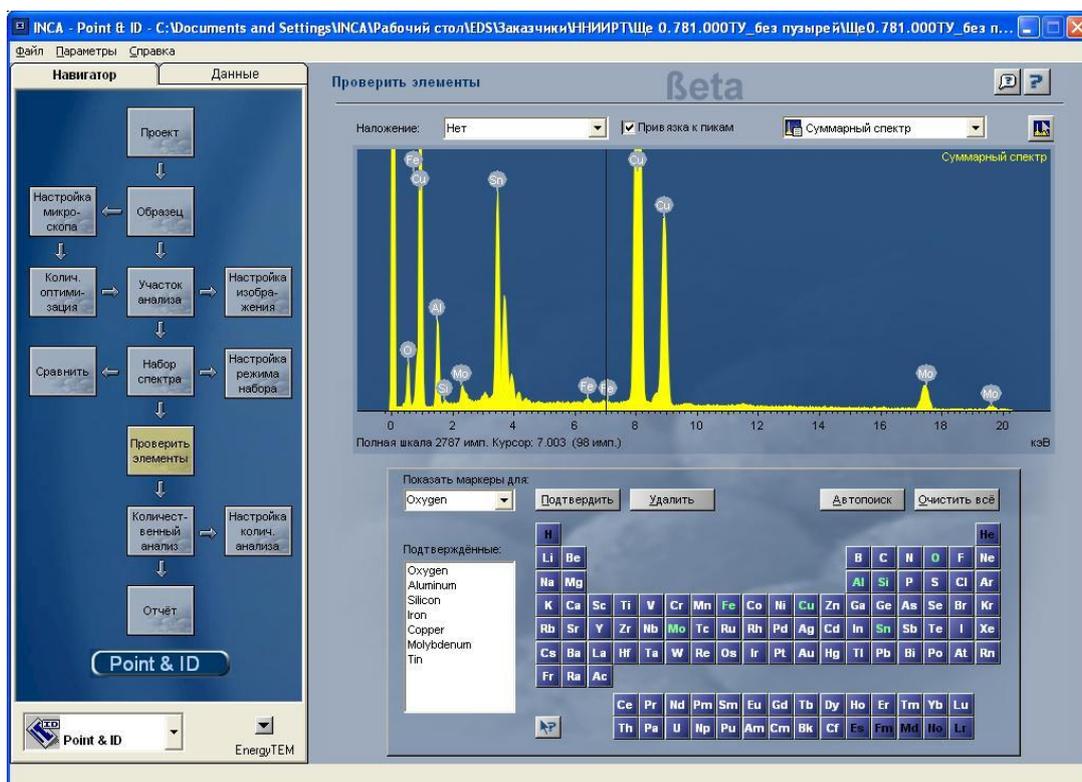
10. Далее выбираем пункт «Участок анализа», присваиваем ему название и производим захват изображения с микроскопа нажав на кнопку с зеленым кружком в верхней части рабочего окна.



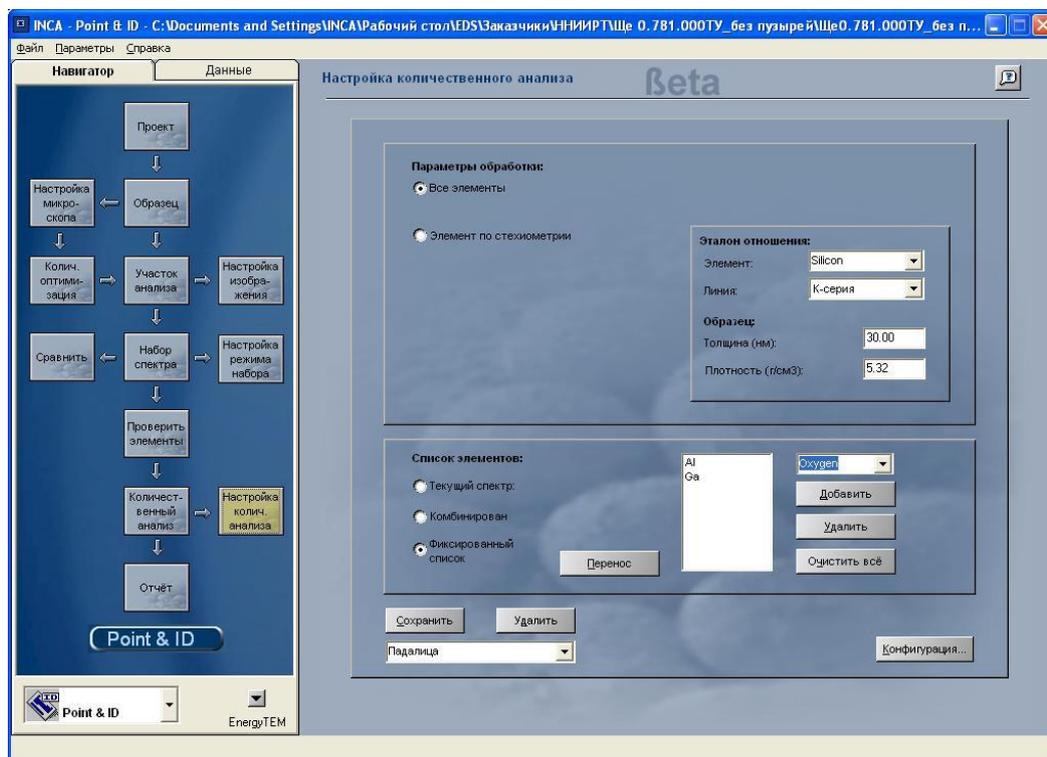
11. В левом нижнем углу необходимо выбрать режим работы детектора: Анализатор (набор спектра со всей площади исследуемой области), Point & ID (снятие спектров в точке, построение профилей, снятие спектров по матричному типу) и картирование (построение карт распределения элементов в области исследования). Выбираем Point & ID.
12. Переходим во вкладку набор спектра и в появившемся окне выбираем интересующий вариант снятия спектров и проведения количественного анализа, например поточечный анализ. После этого запускаем набор рентгеновского излучения (кнопка с зеленым кружком). Внизу под изображением образца можно увидеть набранный спектр.



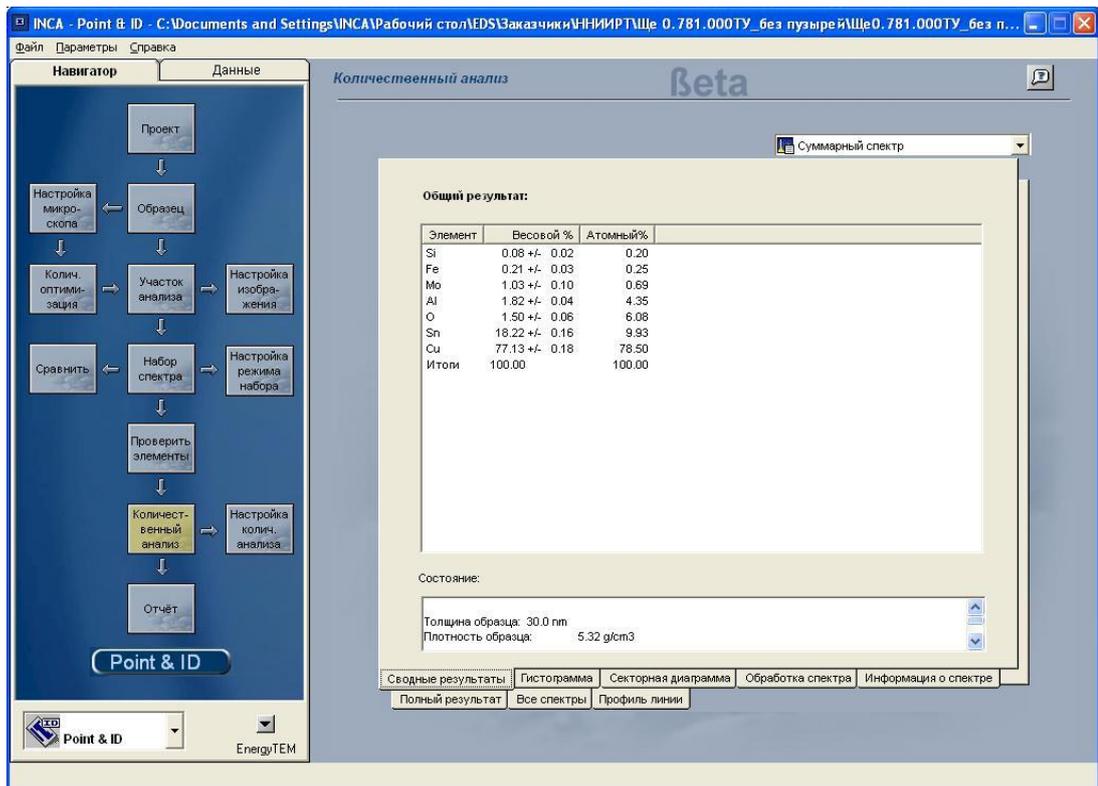
13. Далее переходим в пункт «Проверить элементы». Здесь необходимо отметить какие элементы присутствуют на спектре и выделить их на периодической таблице Менделеева. Соответствующий выбор может быть произведён исходя из уже имеющейся информации об объекте исследований (например, из ростовых условий), либо же из EDS-анализа, произведённого в режиме анализатора.



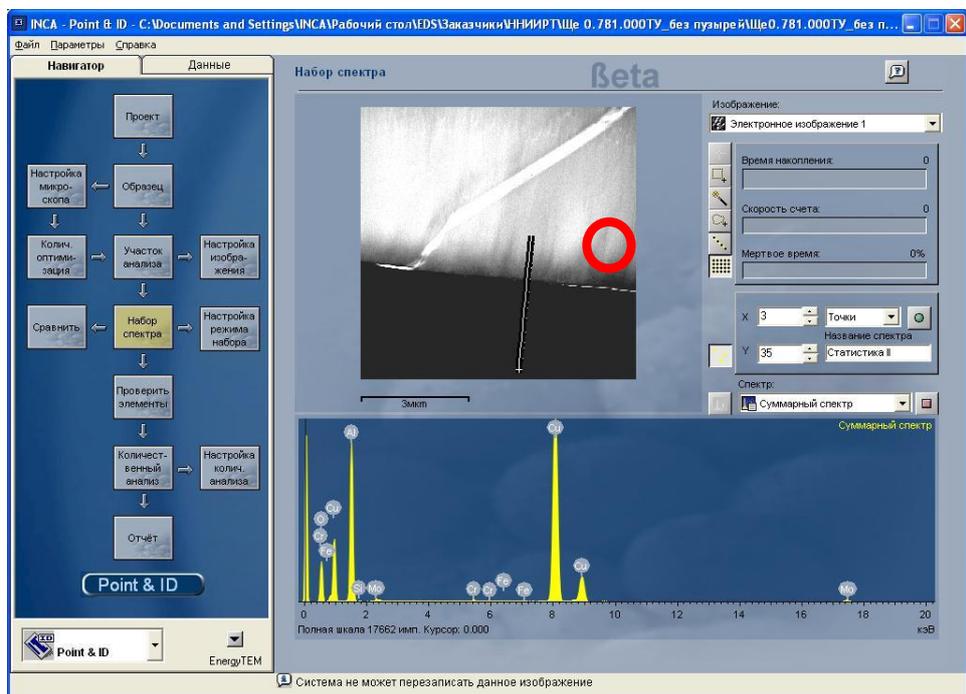
14. В настройке количественного анализа необходимо указать толщину образца и плотность основного материала образца, переносим список элементов, выделенных в предыдущем пункте.



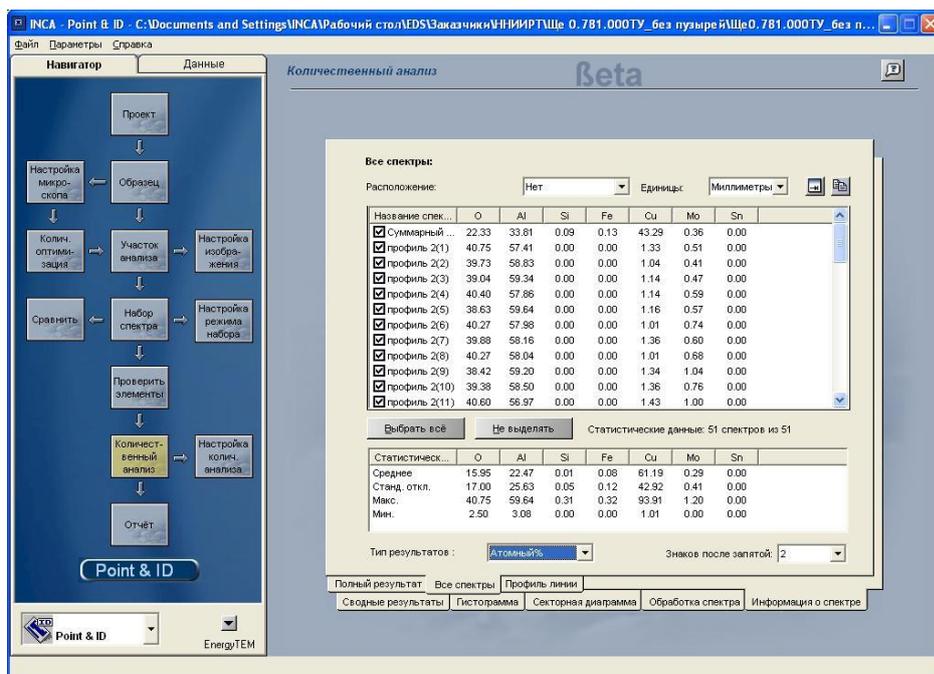
15. Переходим в количественный анализ. Здесь можем менять форму представления результатов.



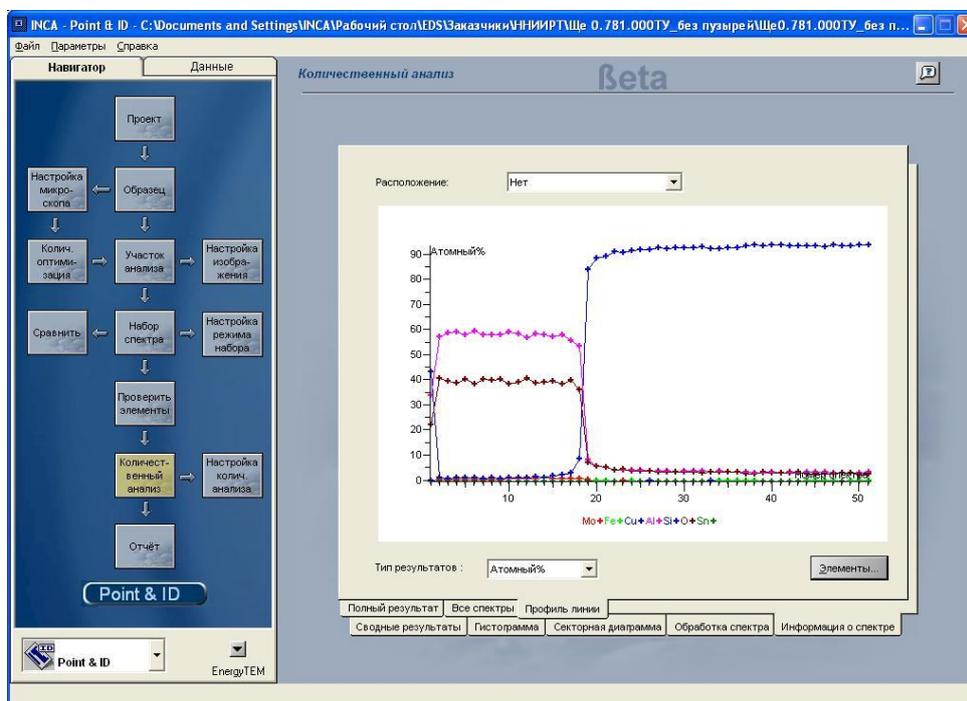
16. Согласно п.12 выбираем снятие профиля и проводим аналогичные операции пп.12-15.



17. В результате в закладке «количественный анализ» получаем таблицы данных, пригодные для построения профилей элементного состава.



18. Переходим во вкладку «профиль линии», в выпадающем списке выбираем пункт «положение зонда», выбираем тип результата «атомные проценты» и отмечаем профиль каких элементов необходимо построить, нажав на кнопку «Элементы». В итоге получаем профиль вдоль заданной нами линии на этапе 17.



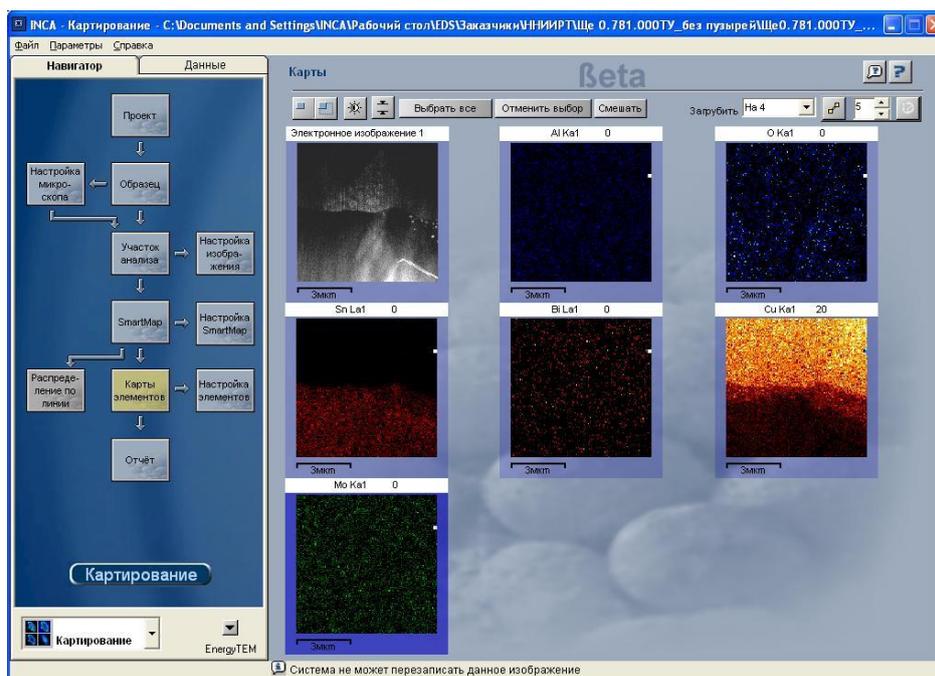
19. Далее выбираем режим картирования, захватываем изображение области образца в интересующей нас области. В меню «настройки изображения»

включаем функцию «SiteLock», которая предназначена для компенсации дрейфа образца под электронным пучком .



20. Переходим в пункт «Smart Mar» и запускаем процесс накопления рентгеновских спектров. В меню «настройка элементов» указываем те элементы, распределение которых необходимо визуализировать.

21. Открываем закладку «карты элементов», где в реальном времени можно видеть построение соответствующих изображений. При желании есть возможность подстроить формат отображения результатов для комфортного и понятного восприятия результатов эксперимента.



22. Сохраняем полученный файл INCA.
23. Для перевода детектора в режим ожидания заходим в «Параметры-Управление детектором-Каретка» и активируем кнопку «Выдвинуть»-детектор начнет выходить из колонны микроскопа. После полного извлечения выбираем пункт «Термический-Простой», после чего можно закрыть всплывающее окошко.
24. Производим корректное переключение микроскопа в ждущий режим, согласно инструкции.

Контрольные вопросы

1. Энергетические уровни электронов в атоме и типы характеристических рентгеновских квантов.
2. Принцип работы энергодисперсионного рентгеновского спектрометра.
3. Оптимизация скорости счёта импульсов. Мёртвое время.
4. Факторы, определяющие пространственное разрешение.
5. Какими параметрами определяется интенсивность детектируемого характеристического рентгеновского излучения.
6. Метод картирования элементного состава.
7. Коэффициент Клиффа-Лоримера.
8. Количественный анализ с использованием теоретических значений k -фактора и с использованием эталонов.
9. Коррекция k -фактора с учётом поглощения рентгеновского излучения.
10. Подавление вторичных, суммарных и паразитных пиков.

Практическая часть

1. Ввести в колонну предложенный преподавателем образец (операция выполняется только сертифицированным оператором!). Описание образца записать для отчёта.
2. Ознакомится с порядком юстировки микроскопа в режиме ПЭМ и СПЭМ. Кратко законспектировать действия оператора.
3. Получить изображение объекта при различных увеличениях. Выбрать участок для ЭДС-анализа и зафиксировать для отчёта снимок.
4. Ознакомиться с интерфейсом программы управляющей работой энергодисперсионного спектрометра INCA EnergyTEM 250. Кратко описать назначение режимов работы навигатора: анализатор, Point & ID и картирование.
5. Перейти на режим управления спектрометром. Перевести навигатор в режим анализатора. Оптимизировать параметры накопления и произвести

набор спектра со всего видимого участка образца. Произвести подтверждение элементов найденных автопоиском. Экспортировать спектр в .jpg формате для отчёта. Произвести количественный анализ, записав его результаты в ат. %.

6. Исследовать распределение химического состава предложенного образца в режимах Point & ID и картирование. Задокументировать все полученные распределения и результаты количественного анализа.

Прочитать разделы 4.1-4.5 книги Д. Синдо, Т. Оикава «Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. М. Техносфера. 2006. 256 с. (стр. 141 – 162).

Список литературы:

1. М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов Методы атомной физики в исследовании твердотельных структур *Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации «Современные методы исследования новых материалов электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем» ННГУ, Нижний Новгород, 2006, 219 с.*
2. Д. Синдо, Т. Оикава «Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия» М. Техносфера. 2006. 256 с.
3. Zaluzec N.J., Hen J.J., Goldstein J.I., Joy D.C. Quantitative X-ray microanalysis. In: Introduction to analytical electron microscopy. 1979, Plenum, New York, p. 121.
4. Watanabe M., Williams D.B. Atomic-level detection by X-ray microanalysis in the analytical electron microscope. Ultramicroscopy, 1999, 78:89.
5. Cliff G., Lorimer G.W. The quantitative analysis of thin specimens. 1975, J Microsc 103:203