

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА В ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

А. В. Мохов

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
(ИГЕМ РАН), г. Москва, avm@igem.ru*

Просвечивающая электронная микроскопия уже давно зарекомендовала себя как эффективное средство изучения минералов. Применение спектрометров энергетической дисперсии с полупроводниковым детектором еще больше расширило ее возможности. Таким образом, электронная микроскопия стала аналитической. По мере развития спектрометров и детекторов совершенствовались и методики анализа. Качественный анализ, после оснащения спектрометров цифровыми вычислительными машинами и соответствующим программным обеспечением, был дополнен полуколичественным и количественным. Современный аналитический просвечивающий электронный микроскоп позволяет получать с одной и той же частицы минерала изображения в проходящих, вторичных и отраженных электронах, серии картин микродифракции электронов при различных углах наклона частицы, данные о химическом составе частицы и распределении элементов в ней. На просвечивающие электронные микроскопы могут устанавливаться спектрометры с полупроводниковым детектором, способным обнаруживать элементы тяжелее Be ($Z = 4$), и анализаторы потерь энергии, которые обнаруживают элементы, начиная с Li ($Z = 3$).

Ввиду того, что интенсивность пиков рентгеновского характеристического излучения (число энергетических квантов, зарегистрированных спектрометром) пропорциональна содержанию в образце соответствующего элемента, имеется принципиальная возможность проведения количественного анализа на основе получаемых энергетических спектров.

Минеральные частицы, выбираемые для комплексного изучения в просвечивающем электронном микроскопе, с точки зрения определения их состава характеризуются как тонкие. Анализ тонких объектов в методическом плане сильно отличается от анализа массивных образцов. Поправки на поглощение и флюоресценцию для тонкого объекта незначительны, и ими обычно пренебрегают. Абсолютные интенсивности характеристических линий непосредственно зависят от объема возбуждения и, соответственно, при постоянном диаметре пучка, от толщины образца. При количественном расчете состава тонких частиц основная трудность заключается в том, что толщина их неизвестна. Это приводит к неопределенности при введении поправок. Действительно, в каждом уравнении, помимо неизвестной концентрации i -го элемента, присутствует неизвестная массовая толщина образца. В результате, число неизвестных на единицу превосходит число уравнений.

Многие авторы методических разработок пошли по пути определения толщины тонкого объекта. Однако, все эти методы трудоемки и, в основном, рассчитаны на анализ напыленных металлических пленок, утонченных сплавов и других объектов, имеющих ровную поверхность с площадью, заведомо большей, чем сечение пучка, и сравнительно простой состав.

Б. Н. Васичев в 1965 году первым предложил использовать для количественного анализа частиц не абсолютные, а относительные интенсивности [Васичев, 1965]. Однако, конструктивные особенности волновых спектрометров, устанавливаемых в то время на просвечивающих микроскопах, а также использование в качестве эталонов чистых элементов не позволило с достаточной эффективностью использовать эту разработку в минералогии.

Все существующие на сегодняшний день методы и реализующие их программы количественного анализа тонких объектов в просвечивающем электронном микроскопе обязательно используют процедуру нормировки концентраций. В настоящее время для анализа минералов считается основным метод Клиффа-Лоримера [Cliff G., Lorimer G. W., 1972] базирующийся именно на оценке относительных интенсивностей. Именно он реализован в программном обеспечении фактически всех зарубежных спектрометров. По этому методу оцениваются относительные интенсивности при допущении, что сумма концентраций элементов равна 100%, чем устраняются изменения интенсивностей аналитических линий, вызванные различиями в массовой толщине анализируемых частиц.

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1$$

При этом вносится только поправка на эталон. Кривая поправочных коэффициентов, нормированных к S_i , хранится в памяти компьютера и определяется как:

$$K_i = \left(\frac{C_i}{C_{S_i}} \right) \left(\frac{I_{S_i}}{I_i} \right)$$

где K_i – поправочный коэффициент i -го элемента, I_i и I_{S_i} – интенсивности линий определяемого элемента и S_i , а C_i и C_{S_i} – их концентрации.

К недостаткам метода Клиффа-Лоримера надо отнести определение одной кривой поправочных коэффициентов для всех типов анализируемых соединений, хотя, как показывает практика, для разных минеральных групп эти кривые будут различны. Пренебрежение таким изменением при анализе тонких объектов приводит к увеличению погрешности. Особенно это сказывается при определении состава частиц, соизмеримых с размером зонда, когда во всем объеме анализируемой частицы генерируется рентгеновское излучение.

Многочисленные усовершенствования и модернизации этого метода в последующие годы позволили повысить точность анализа, однако заложенные изначально проблемы в пределах этого метода решены быть не могут. Это: 1) несоответствие массовой толщины анализируемого объекта и эталона, что компенсируется поправочными расчетными коэффициентами лишь в некотором приближении; 2) выбранный в качестве постоянного множителя реперный элемент – кремний – к интенсивности которого, реальной или гипотетической, нормируются все остальные элементы (даже если кремния нет в текущем анализе); и, главное, 3) сама необходимость нормировки спектра, задающая принудительно сумму концентраций и не позволяющая получать истинные значения содержаний элементов.

Первые две проблемы позволял устранить альтернативный метод Клиффа-Лоримера метод анализа состава тонких частиц на базе контроля за постоянством объема возбуждения [Мохов, 1986]. Суть его заключалась в следующем.

Для проведения анализа достаточно, чтобы объем генерации рентгеновского излучения в образце был примерно равен объему генерации излучения в эталоне при условии близости средних атомных номеров образца и эталона (т.е. близости их средних плотностей). Практически оказывается ненужным определение конкретной величины толщины пленки или объема возбуждения. Достаточно при сравнении объемов возбуждения знать об их приблизительном равенстве. Отсюда вытекает возможность упростить процедуру выполнения анализа, избежать сложных корректировок на разницу в объеме возбуждения образца и эталона, чем избежать первой описанной выше проблемы. Контролировать объем возбуждения можно по суммарной интенсивности спектра и именно к этой величине, а не к интенсивности кремния нормируется спектр, чем устраняется вторая проблема.

Однако подобный анализ также реализуется только в условиях нормирования интенсивностей характеристического спектра. Такой подход лишает количественный анализ объективности и критерия сходимости, так как не позволяет обнаружить факт присутствия в образце неизмеряемых по каким-либо причинам элементов

Метод количественного анализа без процедуры нормировки.

При взаимодействии ускоренного пучка электронов с тонким слоем исследуемого образца возникает характеристическое (аналитический сигнал) и тормозное (фоновый сигнал) рентгеновское излучение.

Интенсивность аналитического сигнала ПЭМ в первом приближении можно представить суммой трех компонентов:

$$I_{i,\Xi}^{обр} = I_{i,E_0}^{обр} + I_{i,e_{omp}^-}^{Cu} + I_{i,Cu}$$

где $I_{i,E_0}^{обр}$ – интенсивность компонента i -линии образца, возбуждаемой первичным пучком электронов, $I_{i,E_0} \sim E_0, c_{эле.м.}$;

$I_{i,e_{omp}^-}^{Cu}$ – интенсивность компонента i -линии образца, возбуждаемого обратно

рассеянными электронами медной сеточки; $I_{i,e_{omp}^-}^{Cu} \sim (E_o^{эл} - E_{потерь\ в\ образце}^{эл}) \sim E' i$;

$I_{i,Cu}$ – интенсивность компонента i -линии образца, возбуждаемого рентгеновским излучением медной сеточки и, возможно, соседних частиц $I_{i,Cu} \sim (E_o^{эл} - E_{потерь\ в\ образце}^{эл}) \sim E' i$.

Интенсивность тормозного (фонового) сигнала ПЭМ в первом приближении можно представить так же суммой трех компонентов:

$$I_{b,\Sigma} = I_{b,E_0}^{обр} + I_{b,omp}^{e_o^-} + I_{b,Cu}$$

где $I_{b,E_0}^{обр}$ – интенсивность компонента, возбуждаемого пучком электронов в образце,

$I_{b,E_0}^{обр} \sim E_0, \bar{Z}_{обр}$ (закон Крамерса);

$I_{b,omp}^{e_o^-}$ – интенсивность компонента, возбуждаемого отраженными электронами на

окне детектора и деталях камеры образца [Романенко, 1979] $I_{b,omp}^{e_o^-} \sim (E_o)^5$;

$I_{b,Cu}$ – интенсивность компонента излучения медной сеточки и, возможно, соседних частиц, $I_{b,Cu} \sim (E_o^{эл} - E_{потерь\ в\ образце}^{эл}) \sim E' i$.

Все распространенные на сегодняшний день алгоритмы расчета ЭДС-спектров в качестве первого шага используют вычитание тормозной его составляющей с помощью, как правило, hat-фильтра или, реже, иных процедур.

Однако стоит обратить более пристальное внимание на интенсивность тормозного спектра, компонента, возбуждаемого пучком электронов в образце. Его интенсивность для тонкопленочной мишени в просвечивающем электронном микроскопе имеет вид:

$$I_{E_i} = \frac{k\rho Z_0 \rho Z^2 E_i^2}{E_0} \int_0^{\rho Z E_i} \varphi_{brem}(\rho Z) \exp(-\chi \rho Z) d(\rho Z)$$

где φ_{brem} – функция распределения тормозного излучения по глубине; ρZ – массовая толщина и ρZ_0 – она же для единичного, изолированного в пространстве, слоя; $-\chi$ – величина поглощения рентгеновского излучения в единичном слое.

Отсюда следует, что интенсивность тормозного фона напрямую связана с массовой толщиной анализируемой пленки и с ее средним атомным номером и может послужить недостающим звеном при количественном расчете состава, заменив нормировку по сумме возможностью определения массовой толщины.

С учетом этого предложен алгоритм количественного расчета концентраций элементов при анализе в ПЭМ. Используя такой алгоритм можно осуществить полноценный количественный анализ тонкопленочного образца без нормировки концентраций.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 09-05-00585 и программы ОНЗ-5.

Литература

Васичев Б. Н. О применении рентгеноспектрального анализа в электронной микроскопии // Завод. лаб. 1965. Т. 31, № 12. С. 1458–1461.

Мохов А. В. Метод анализа микрочастиц минералов в просвечивающем электронном микроскопе // Известия АН СССР, сер. геол. 1986. № 4. С. 99–104.

Романенко И. М. Исследование фона в рентгеноспектральном локальном анализе // Седьмая Всесоюзная конференция по локальным рентгеноспектральным исследованиям и их применению. Тезисы докладов. Черногловка, 1979. С. 57–59.

Cliff G., Lorimer G. W. Proc. of the 5th European conf. of Electron Microscopy, London, 1972, 1, 140.