

**Электронно-зондовый  
рентгеноспектральный  
микроанализ**

# Применение

1. Определение и уточнение химического состава
2. Исследование стехиометричности и нестехиометричности состава
3. Исследование явлений изоморфизма
4. Изучение внутренней химической неоднородности монокристаллов
5. Исследование процессов диффузии элементов на контакте зерен

# Теоретические основы метода

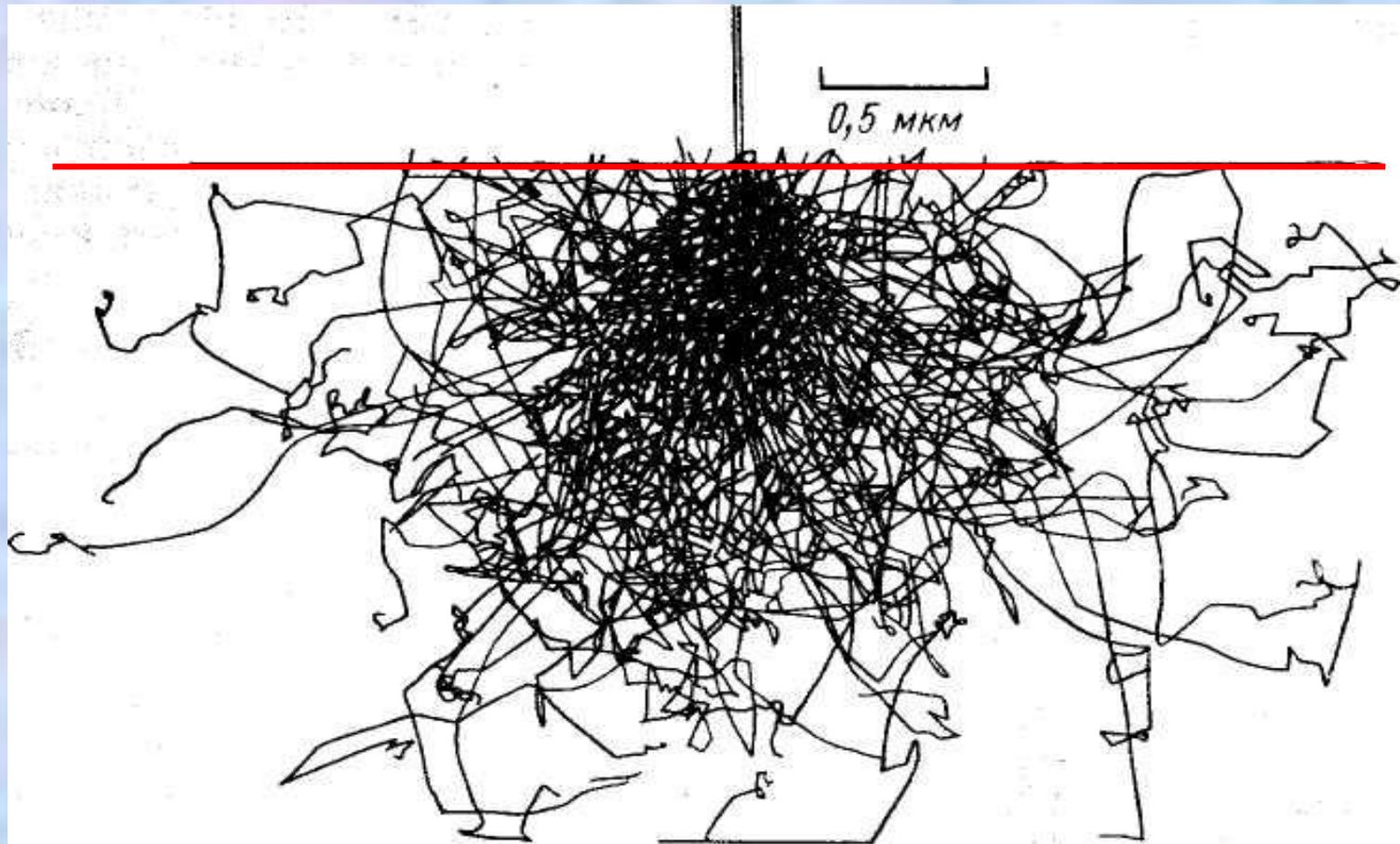
1. Формирование электронного пучка ( $d < 1$  мкм,  $E = 5-50$  кВ)
2. Взаимодействие пучка с атомами образца – возникновение рентгеновского излучения
3. Разложение излучения в спектр с помощью кристалла-анализатора
4. Регистрация излучения с определенными длинами волн.

**Качественный анализ** – каждый элемент характеризуется определенным набором линий рентгеновского спектра

**Количественный анализ** - сравнение интенсивностей излучения одной из линий спектра определяемого элемента и эталона

# Траектории электронов в железе

Пересекающие поверхность траектории соответствуют отраженным электронам



# Виды рассеяния электронов веществом

```
graph TD; A[Виды рассеяния электронов веществом] --> B[Упругое]; A --> C[Неупругое]; B --> D[Изменение траектории без существенного изменения энергии]; C --> E[Передача энергии от пучка к атомам вещества];
```

**Упругое**

Изменение траектории без существенного изменения энергии

**Неупругое**

Передача энергии от пучка к атомам вещества

# Виды рассеяния электронов веществом

**Упругое**

**Неупругое**

п р о ц е с с ы

Отражение  
электронов  
(обратнорассеянные  
электроны)

1. Образование вторичных электронов
2. Непрерывное рентгеновское излучение
3. Характеристическое излучение
4. Образование оже-электронов
5. Като�олюминесценция

# Применение для анализа

## 1. Обратнорассеянные электроны

*Фазовый состав образца*

## 2. Вторичные электроны

*Рельеф поверхности*

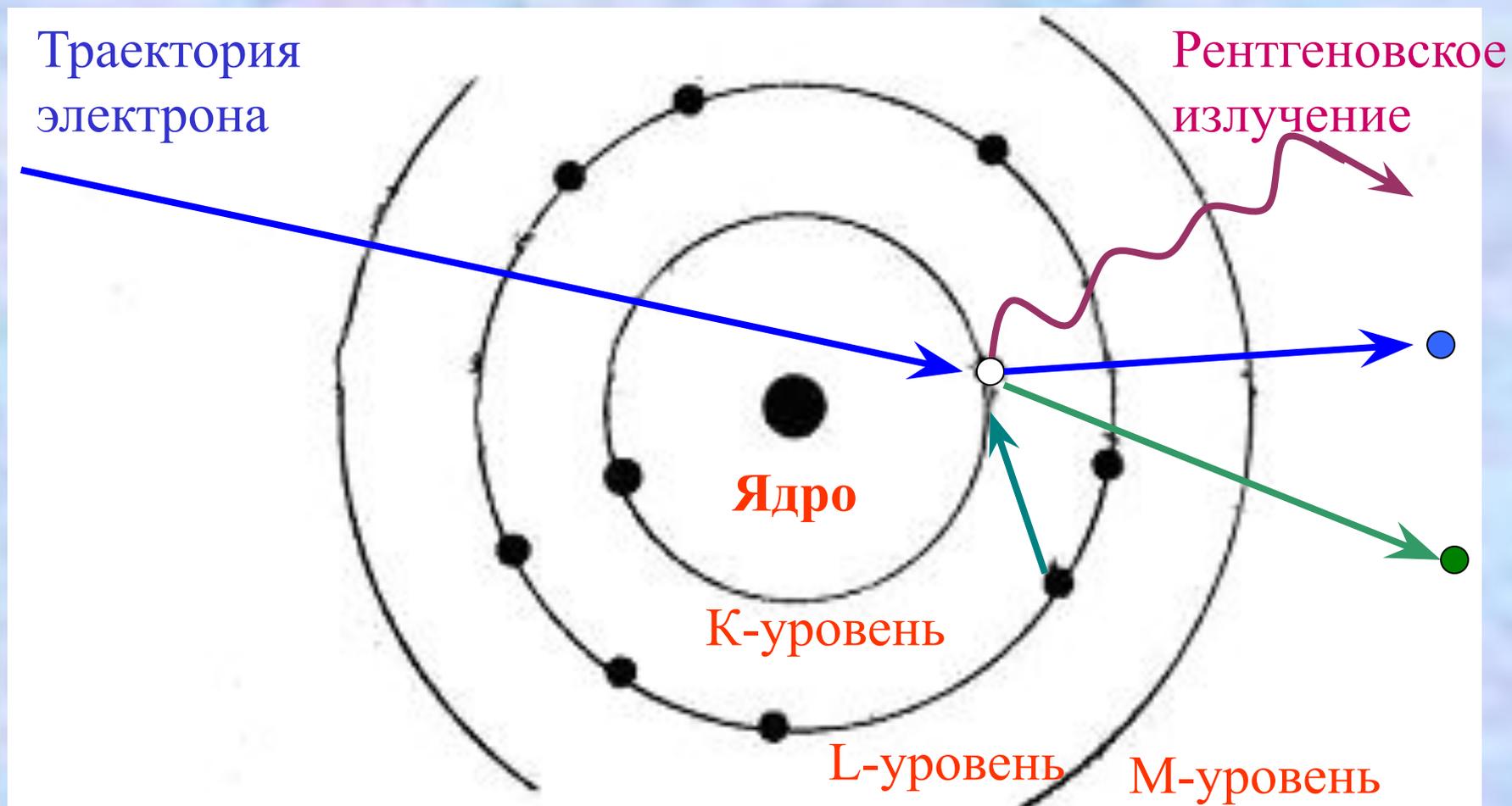
## 3. Характеристическое излучение

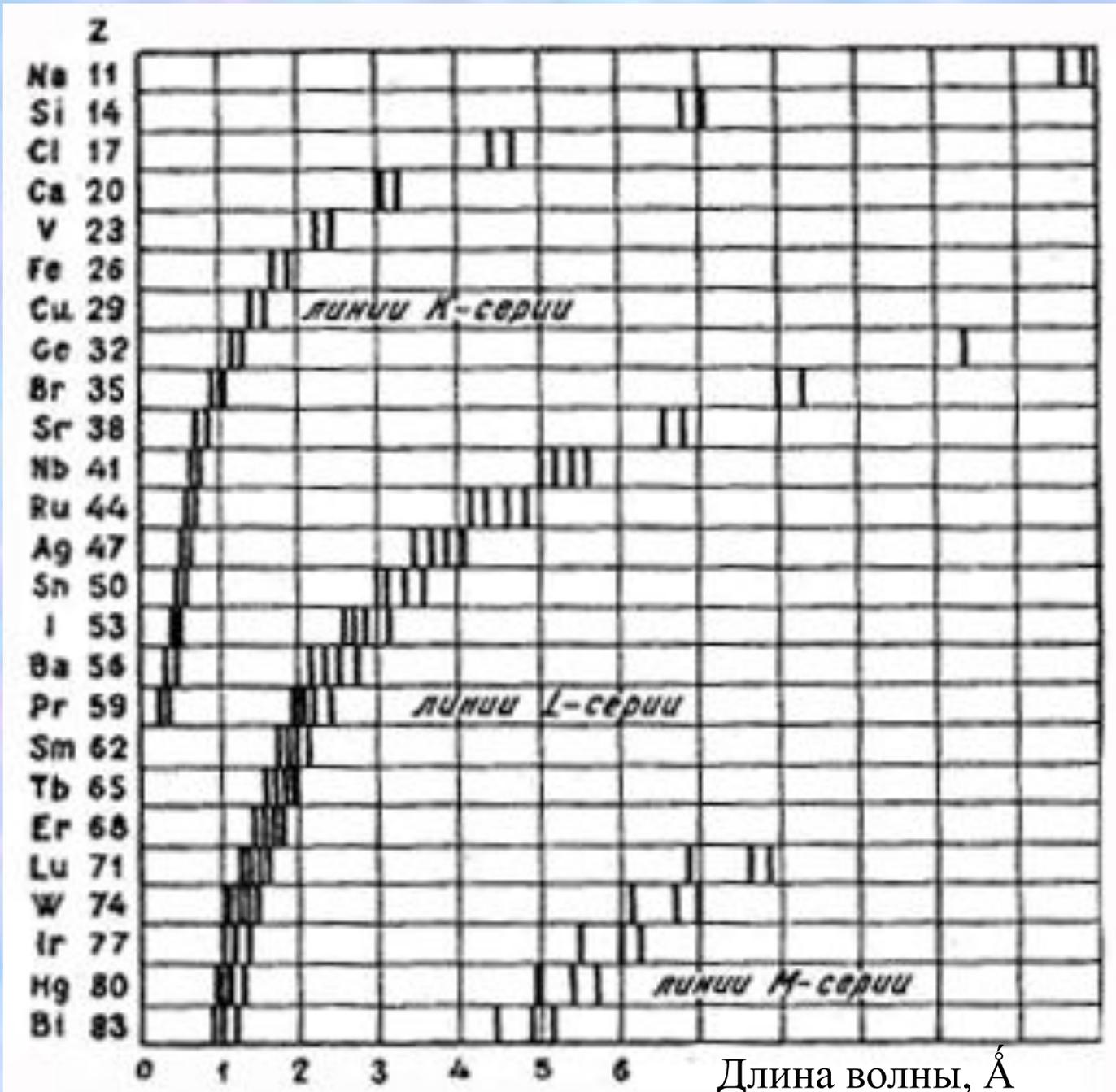
*Качественный и количественный анализ*

## 4. Образование оже-электронов

*Оже-спектроскопия*

# Схема возбуждения рентгеновского излучения





# Закон Мозли

$$\frac{1}{\lambda_{ij}} = R \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) (Z - a)^2$$

$\lambda_{ij}$  — длина волны спектральной линии, возникающая при переходе электрона с уровня  $j$  на уровень  $i$

$Z$  — порядковый номер элемента

$n_i$  и  $n_j$  — главные квантовые числа энергетических уровней атома, между которыми происходит переход электронов

$a$  — постоянная экранирования (для линий К-серии она равна 1)

$R$  — постоянная Ридберга, равная  $109737 \text{ см}^{-1}$

# Соотношение энергии фотона и длины волны

$$E_m - E_n = \frac{12396}{\lambda} (\text{эВ}) \approx \frac{12,4}{\lambda} (\text{кэВ})$$

$E_m$  и  $E_n$  - энергии электрона на ближней и дальней орбитах

# Основные блоки микроанализатора

## Главная консоль

- Электронно-оптическая колонна
- Спектрометры
- Камера и столик для образцов
- Оптический микроскоп
- Вакуумная система

## Электронно-сканирующее устройство

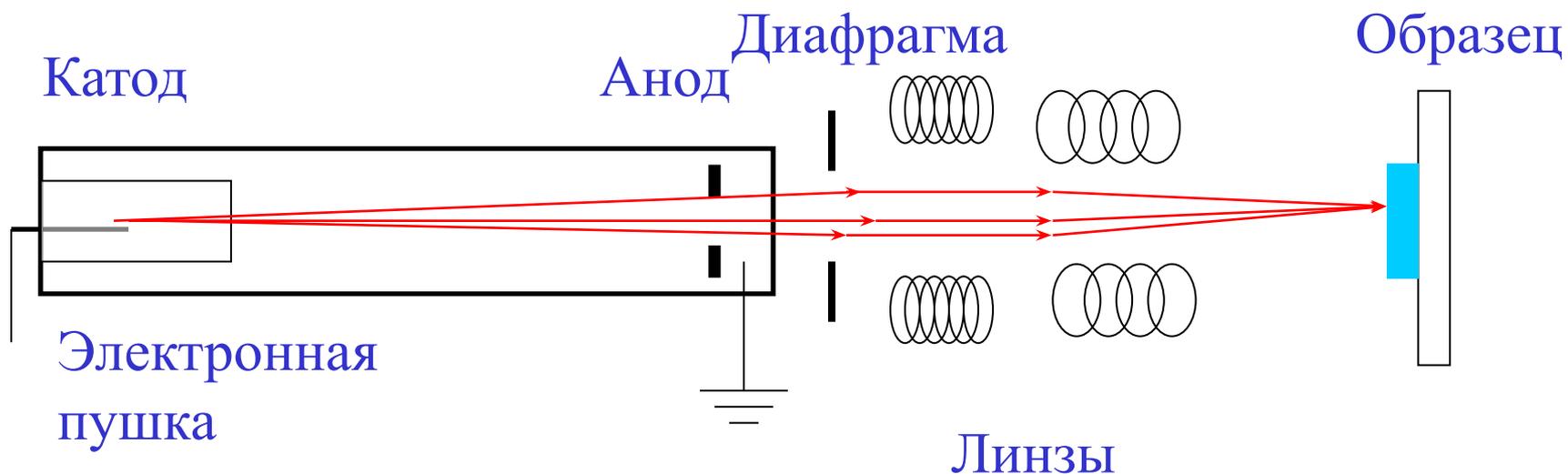
## Система для регистрации и счета

## импульсов

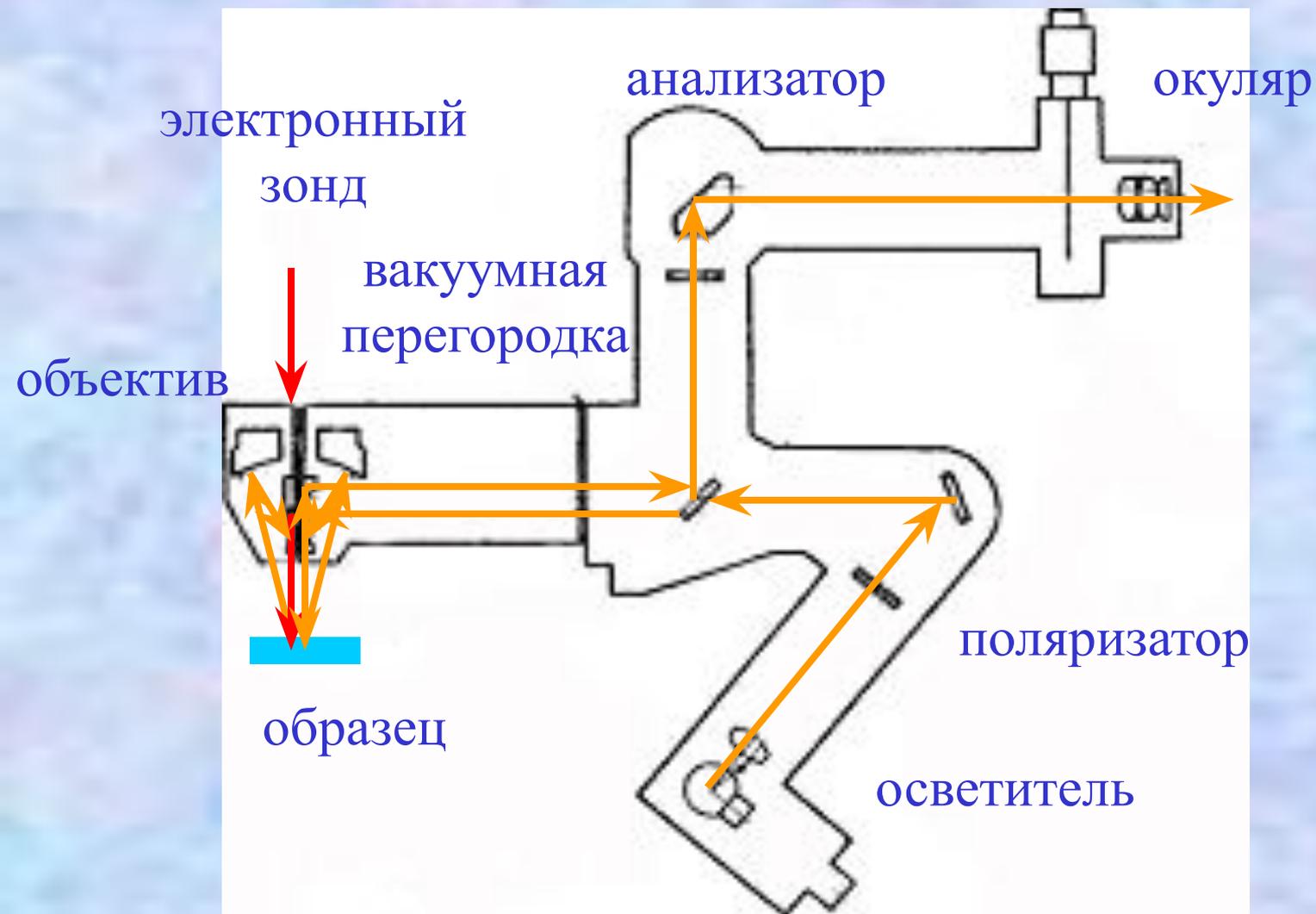
## Аналогово-цифровой преобразователь

## Пульт управления

# Схематическое устройство прибора



# Схема оптического микроскопа



# Спектрометр

Состоит из:

1. Кристалл-анализатор (LiF, InSb, стеараты)
2. Детектор излучения

формула Вульфа – Брегга

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \phi,$$

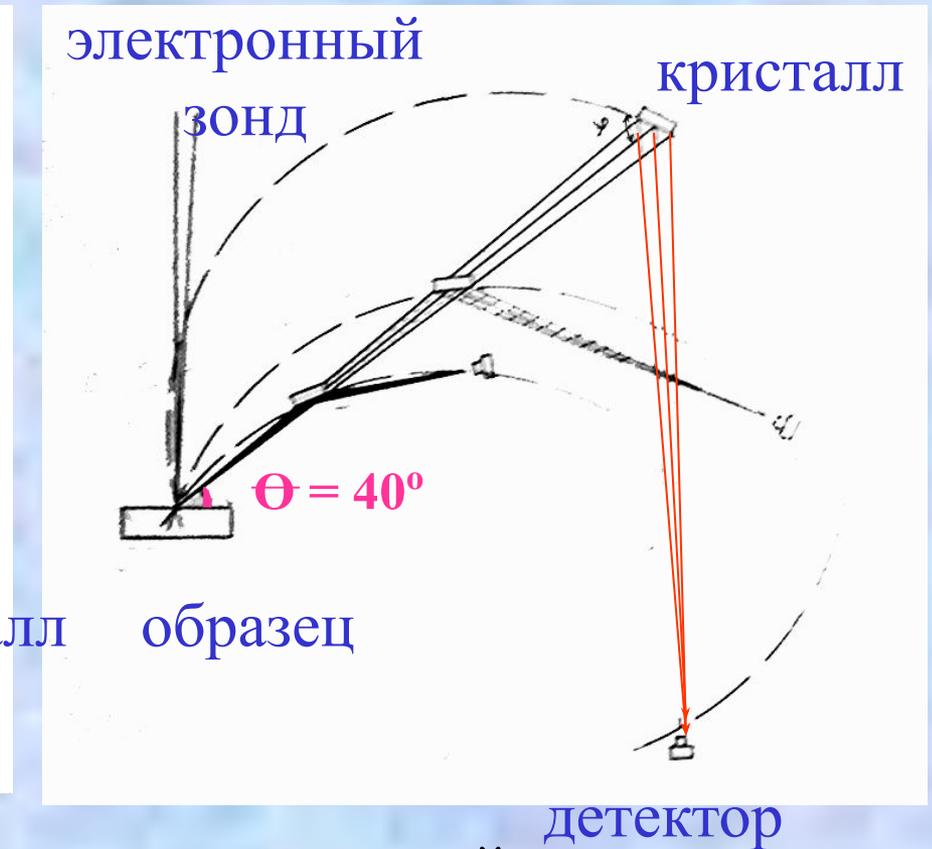
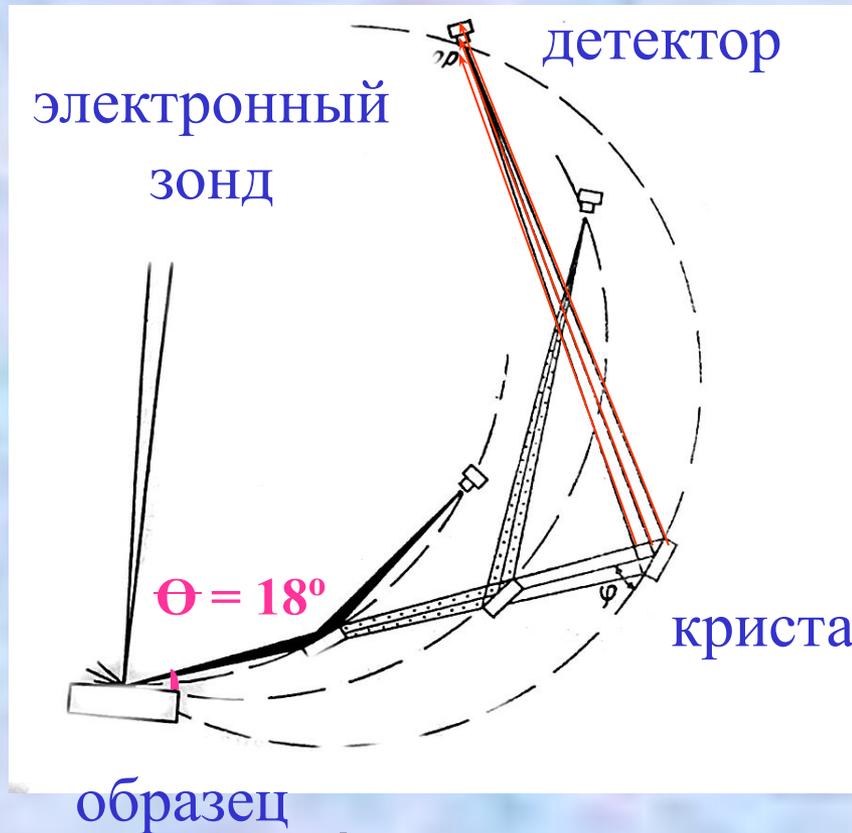
$d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние

$\phi$  - угол падения рентгеновских лучей,

$n$  – порядок отражения,

$\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения

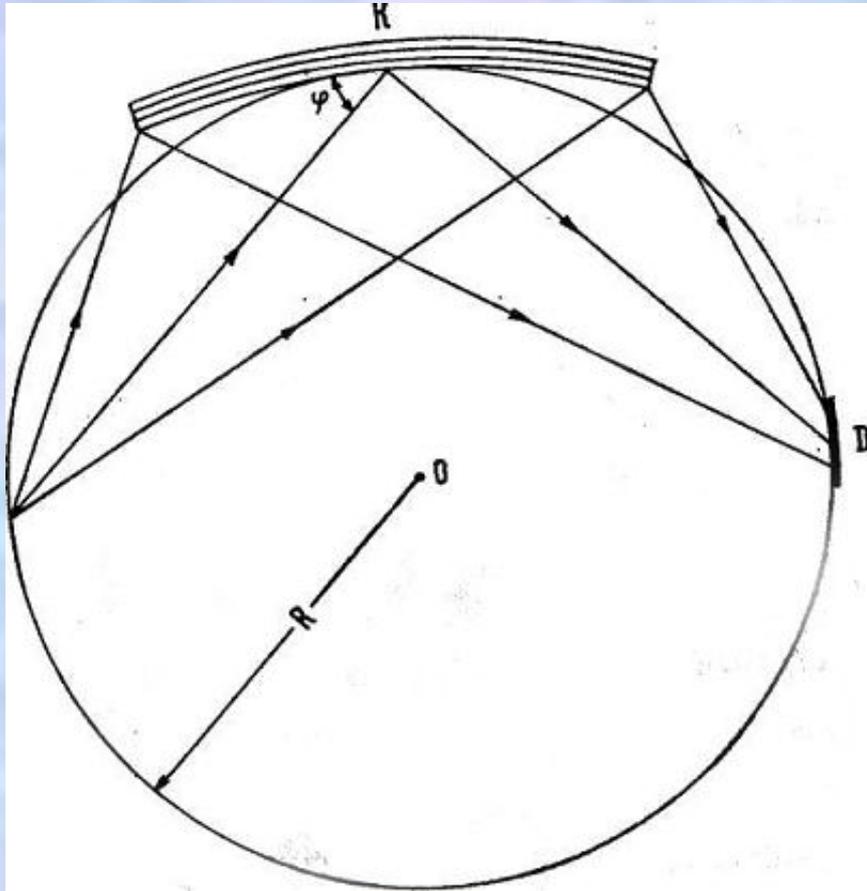
# Взаимное расположение образца, кристалла-анализатора и детектора



$\Phi$  - угол падения рентгеновских лучей

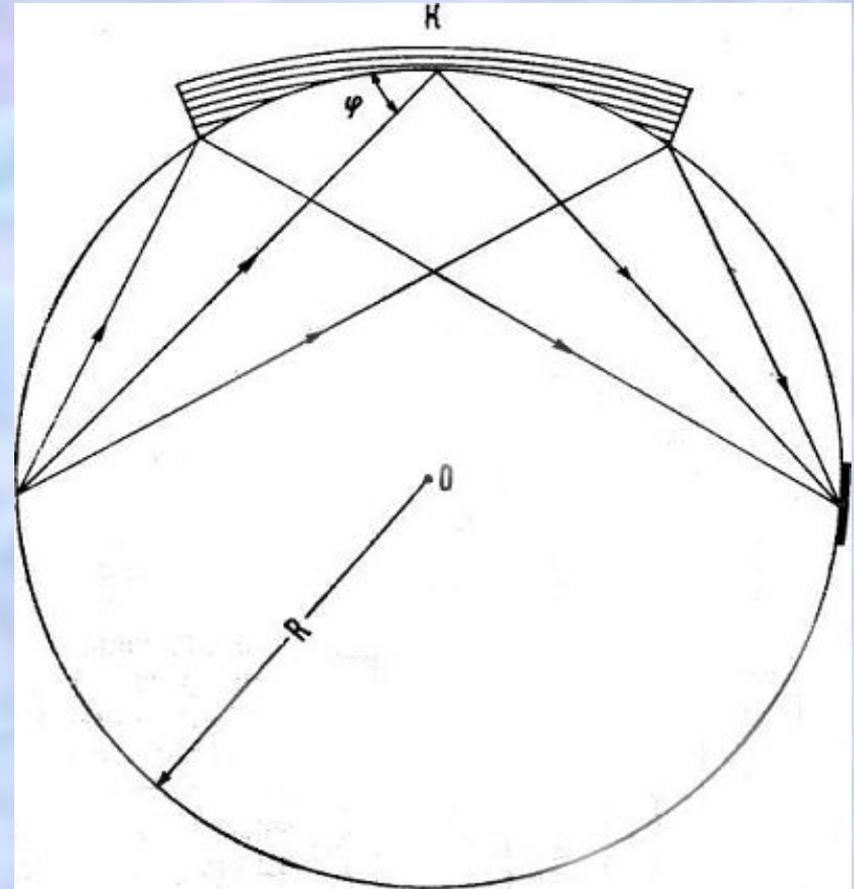
$\Theta$  – угол отбора рентгеновского излучения

# Схема получения спектра



По Иоганну-Капице

**$2R$**



По Иогансону

**$R$**

# Детекторы

```
graph TD; A[Детекторы] --> B[Газопроточные]; A --> C[Сцинтилляционные];
```

Газопроточные

Принцип действия  
основан на  
ионизации газов  
рентгеновскими  
фотонами

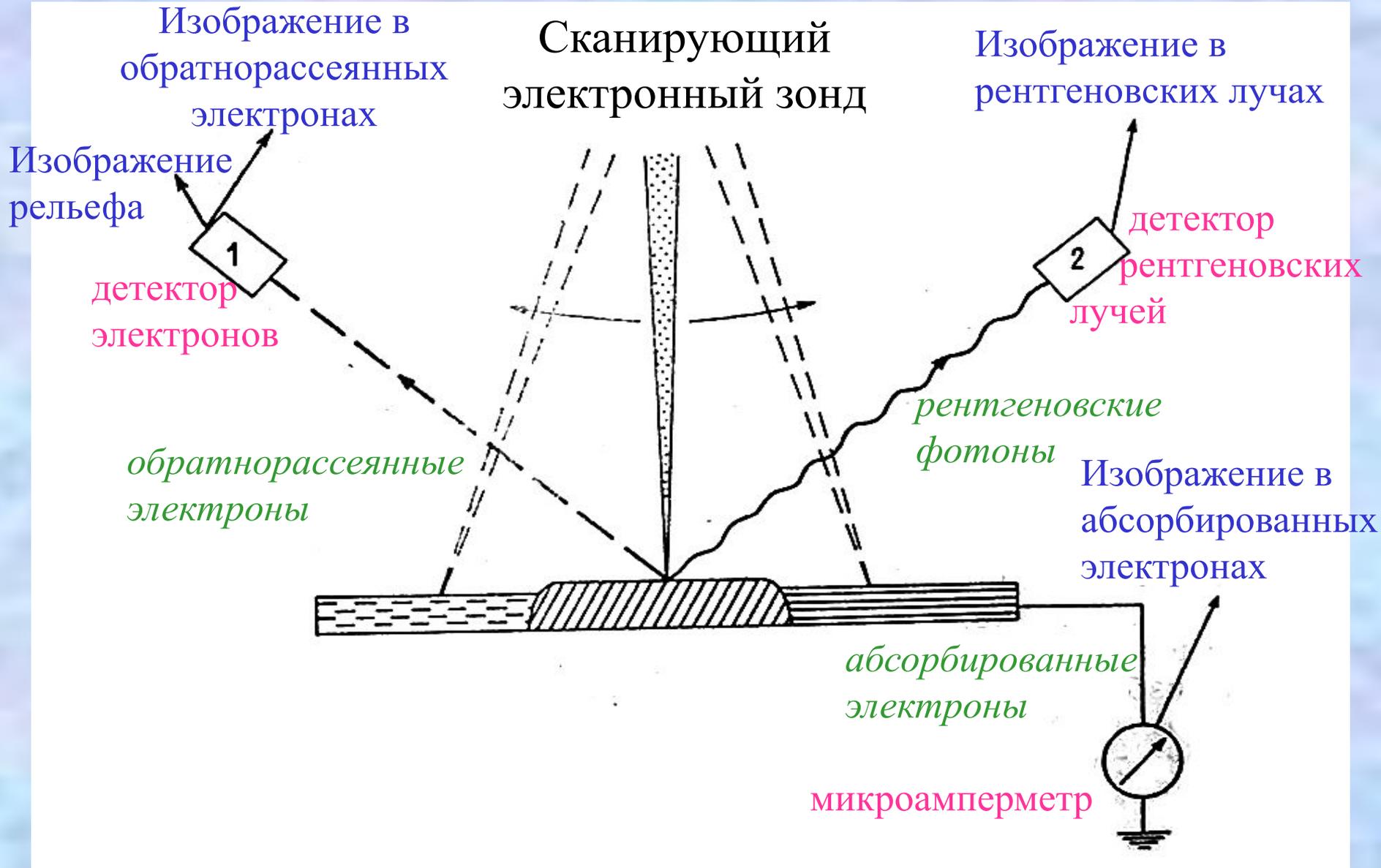
**Ar + 10% CH<sub>4</sub>**

Сцинтилляционные

Люминесценция  
кристаллов под действием  
рентгеновских фотонов

**NaI (Tl<sup>3+</sup>)**

# Виды изображений



# Подготовка образца

1. Полированный шлиф (аншлиф) или прозрачно-полированный шлиф
2. Размеры: не более 25 x 60 x 8 мм
3. Мелкие зерна или порошки запрессовывают в легкоплавкий или быстротвердеющий материал (полистирол, эпоксидные смолы). Из прессованного материала изготавливают шлифы
4. Напыление на поверхность образца тонкого прозрачного слоя проводящего материала (С, Си, Аи, Al)
5. Материалы, применяемые для полировки и напыления, не должны содержать определяемых элементов

# Эталоны

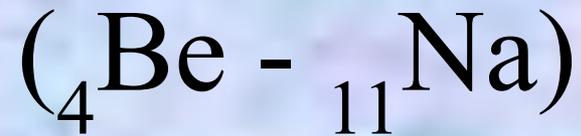
## Требования:

1. Химическая стойкость
2. Гомогенность
3. Высокое качество поверхности
4. Количественно точно определенный химический состав

## Виды эталонов:

1. Химически чистый элемент
2. Химическое соединение элемента, сильно отличающееся по составу от анализируемого вещества
3. Химическое соединение элемента, подобное анализируемому веществу

# Микроанализ легких элементов

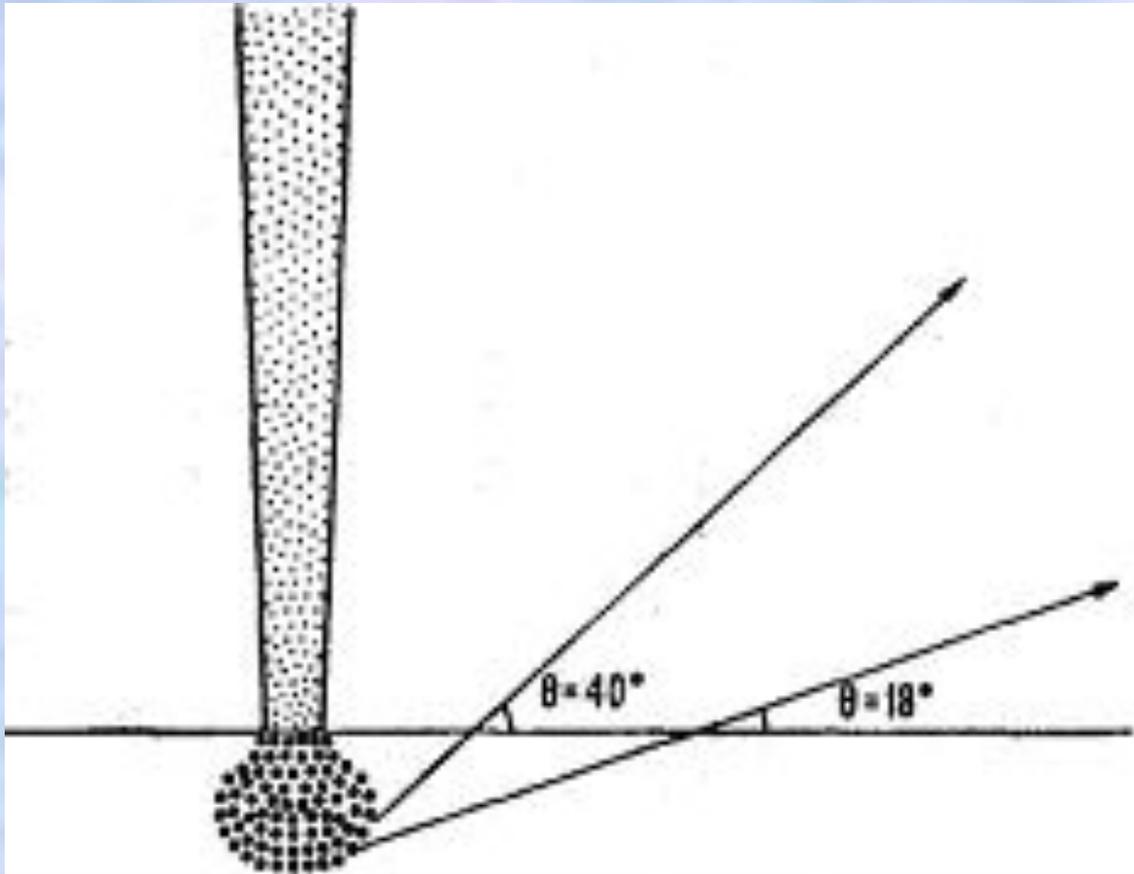


**Пленочные анализаторы** (стеклянные или слюдяные подложки с нанесенными слоями из ориентированных молекул жирных кислот) — позволяют диспергировать рентгеновское излучение с  $\lambda > 1$  нм, которое генерируется легкими элементами

## **Сложности анализа:**

1. Сдвиг линий К-спектров легких элементов под влиянием химических связей
2. Малая интенсивность рентгеновского излучения — низкая чувствительность анализа, низкая точность измерений

# Локальность микроанализа



Минимальные  
размеры зерна  
должны быть в  
несколько раз  
больше  
диаметра зонда

# Обработка результатов измерений

$$C = \frac{I_{обр}}{I_{эт}} \cdot 100\%$$

$C$  – содержание элемента в пробе

$I_{обр}$  – интенсивность аналитических линий рентгеновского спектра элемента в образце

$$C = \frac{I_{обр}}{I_{эт}} \cdot C_{эт}$$

$I_{эт}$  – интенсивность аналитических линий рентгеновского спектра элемента в эталоне

$C_{эт}$  – содержание элемента в эталоне

Фактор	Поправки
<p>Отражение электронов</p> <p>Торможение электронов</p>	<p>Поправка на атомный номер</p> $f_{am}^i = \frac{R_i^* \cdot S_{ii}}{R_{ii} \cdot S_i^*}$ $S_i^* = \sum_{n=1}^j C_j \cdot S_{ij}$ $R_i^* = \sum_{n=1}^j C_j \cdot R_{ij}$ $S_{ij} = \frac{Z_j}{A_j} (P_i - Q_j)$ <p><math>f_{am}^i</math> – поправка на атомный номер элемента <math>i</math></p> <p><math>R_{ii}</math> – фактор обратного рассеивания от элемента <math>i</math>, находящегося в 100%-эталоне</p> <p><math>R_{ij}</math> - фактор обратного рассеивания от элемента <math>i</math>, находящегося в элементе <math>j</math></p> <p><math>C_j</math> – концентрация элемента <math>j</math></p> <p><math>S_{ii}</math> – фактор торможения элемента <math>i</math>, находящегося в 100%-эталоне</p> <p><math>S_{ij}</math> - фактор торможения элемента <math>i</math>, находящегося в элементе <math>j</math></p>

Фактор	Поправки
<p>Отражение электронов</p> <p>Торможение электронов</p>	<p>Поправка на атомный номер</p> $f_{am}^i = \frac{R_i^*}{R_{ii}} \cdot \frac{S_{ii}}{S_i^*}$ $S_i^* = \sum_{n=1}^j C_j \cdot S_{ij}$ $R_i^* = \sum_{n=1}^j C_j \cdot R_{ij}$ $S_{ij} = \frac{Z_j}{A_j} (P_i - Q_j)$ <p><math>Z_j</math> – атомный номер элемента <math>j</math></p> <p><math>A_j</math> – атомная масса элемента <math>j</math></p> <p><math>P_i = \ln 0,583 (V_0 + V_i)</math></p> <p>где <math>V_0</math> – ускоряющее напряжение в приборе, кВ</p> <p><math>V_i</math> – потенциал возбуждения характеристической линии элемента <math>i</math>, кВ</p> <p><math>Q_i = \ln J_j</math></p> <p>где <math>J_j</math> – средний потенциал ионизации элемента <math>j</math></p>

Фактор	Поправки
Поглощение фотонов атомами	<p data-bbox="529 168 1354 237">Поправка на поглощение.</p> <p data-bbox="546 272 894 332">Зависит от</p> <ul data-bbox="510 382 1818 829" style="list-style-type: none"><li data-bbox="510 382 1818 536">• коэффициенты поглощения присутствующих в образце элементов,</li><li data-bbox="510 572 1818 726">• функция распределения интенсивности излучения по глубине образца</li><li data-bbox="510 762 1818 829">• угол отбора рентгеновского излучения</li></ul>

Фактор	Поправки
Вторичное рентгеновское излучение	<p data-bbox="581 168 1663 325">Поправка на характеристическую флуоресценцию.</p> <p data-bbox="581 358 942 419">Зависит от</p> <ul data-bbox="556 472 1605 829" style="list-style-type: none"><li data-bbox="556 472 1605 625">• концентрации элементов, возбуждающих флуоресценцию</li><li data-bbox="556 668 1039 715">• атомных масс</li><li data-bbox="556 758 1348 829">• выхода флуоресценции</li></ul>

Фактор	Поправки
Мертвое время счетчика	<p data-bbox="579 164 1477 235">Поправка на мертвое время.</p> $N = \frac{N_1}{1 - \tau_0 \cdot N_1}$ <p data-bbox="589 635 1449 699"><math>N</math> – истинное число импульсов</p> <p data-bbox="589 714 1777 778"><math>N_1</math> – число зарегистрированных импульсов</p> <p data-bbox="589 792 1362 856"><math>\tau_0</math> – мертвое время счетчика</p>

Фактор	Поправки
Фоновое излучение	<p data-bbox="579 164 1622 235">Поправка на фоновое излучение</p> $K = \frac{I_{обр} - I_{фон\_обр}}{I_{эт} - I_{фон\_эт}}$ <p data-bbox="589 635 1574 706"><math>I_{обр}</math> – интенсивность линий образца</p> <p data-bbox="589 714 1564 785"><math>I_{эт}</math> – интенсивность линий эталона</p> <p data-bbox="589 792 1622 928"><math>I_{фон\_обр}</math> – интенсивность линий фона, определенных на образце</p> <p data-bbox="589 942 1613 1078"><math>I_{фон\_эт}</math> – интенсивность линий фона, определенных на эталоне</p>

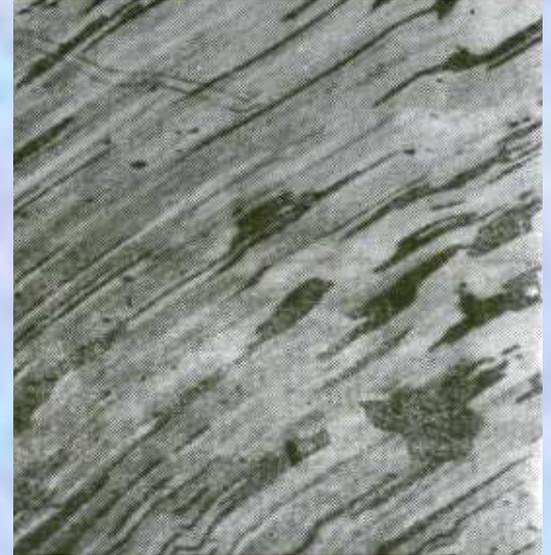
# Примеры изображений



Однофазные  
выделения  
X250



Двухфазные  
цилиндрические  
выделения  
X490



Многофазные  
полосчатые  
срастания  
X250

Разные формы выделения минералов семейства цилиндритов-франкеитов (в обратнорассеянных электронах)

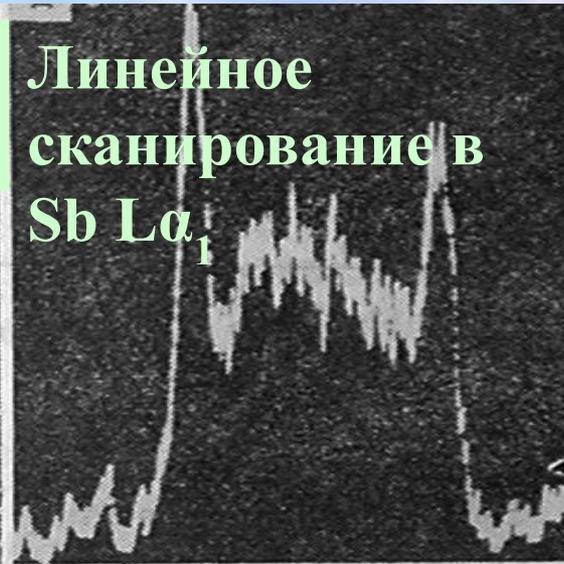
В отраженном свете, в иммерсии



В рентгеновских лучах  $Sb\ La_1$



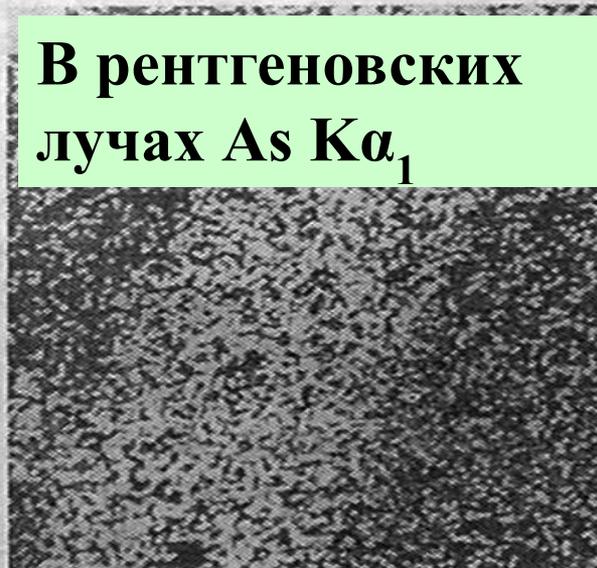
Линейное сканирование в  $Sb\ La_1$



В обратнорассеянных электронах



В рентгеновских лучах  $As\ K\alpha_1$



Линейное сканирование в  $As\ K\alpha_1$



Зональный прожилок As- и Sb-содержащего пирита в обычном пирите, X545



Внутренняя радиально-лучистая структура звездчатых срастаний кристаллов, образованных минералами ряда семсейита-фюлёппита. В обратнорассеянных электронах. X135

# Достоинства метода

1. Возможность проведения исследований чрезвычайно малых объемов вещества (порядка нескольких кубических микрон)
2. Высокая чувствительность и точность (0,01-0,1 вес.%)
3. Возможность в момент анализа наблюдать исследуемый участок
4. Возможность изучения степени химической неоднородности вещества и количественного распределения химических элементов в различных фазах
5. Сохранность вещества после анализа

# Недостатки метода

1. Сложность аппаратного оформления
2. Сложность подготовки образца
3. Необходимость внесения большого количества поправок при обработке результатов
4. Низкая точность определения легких элементов

# Характеристики микроанализаторов

Страна	Модель	Кол-во спектрометров	Диапазон элементов	Радиус круга Роуланда, мм	Угол отбора фотонов, $\vartheta$
Россия	МАР-2	2	${}^5\text{B}-{}_{92}\text{U}$ (исключая ${}^8\text{O}$ и ${}^9\text{F}$ )	250	17-32°
Франция	Сатебах	4	${}^5\text{B}-{}_{92}\text{U}$	250	40°
Япония	ЈХА-5	3	${}^5\text{B}-{}_{92}\text{U}$ (возможно до ${}^4\text{Be}$ )	140	40°
Япония	ХМА-5В	3	${}^5\text{B}-{}_{92}\text{U}$	125 и 200	38°
Великобритания	Micro-sc an-5	2	${}^5\text{B}-{}_{92}\text{U}$	500	75°