

Локальные методы исследований минералов

Группа МГП-13

Асс. Кургузова А.В.

«local»=«местный»

Локальные методы:

Позволяют анализировать небольшой участок образца (т.е. имеют высокое пространственное разрешение)

Валовые методы:

Анализ навесок, штучков

$$1 \text{ мкм} (1\mu\text{m}) = 10^{-6} \text{ м} = 0,001 \text{ мм} = 1000 \text{ нм}$$

$$1 \text{ нм} = 10^{-3} \text{ мкм} = 10^{-9} \text{ м}$$

Разнообразие локальных методов

Метод	Задачи	Пределы обнаружения	Преимущества	Недостатки
Оптическая микроскопия	Минералогический, петрографический состав	0,1 мм	Дешевый, «оперативный»	Нет возможности точного определения хим.состава
Оптическая спектроскопия -рамановская -ИК-спетроскопия	Минералогический состав	> 1 вес.% 0,1-1 вес.%	Неразрушающие методы	Нет возможности точного определения хим.состава
Электронный зонд -растровая микроскопия (REM) -сканирующая микроскопия (SEM)	Элементный состав	0,1%	Наиболее распространенный метод изучения состава, возможность комбинировать XFA+SE+BSE+CL	Элементы Be-U Требуется пробоподготовка, напыление
Ионный зонд	Элементный и изотопный анализ	ppm	Возможность мерить легкие элементы (включая Li и H)	Дорогой метод Требуется пробоподготовка, напыление
Протонный зонд	Элементный состав	ppm	Чувствителен с пикам с низкой интенсивностью (выше предел обнаружения)	Дорогой метод Требуется пробоподготовка, напыление

Виды взаимодействия электронов и вещества



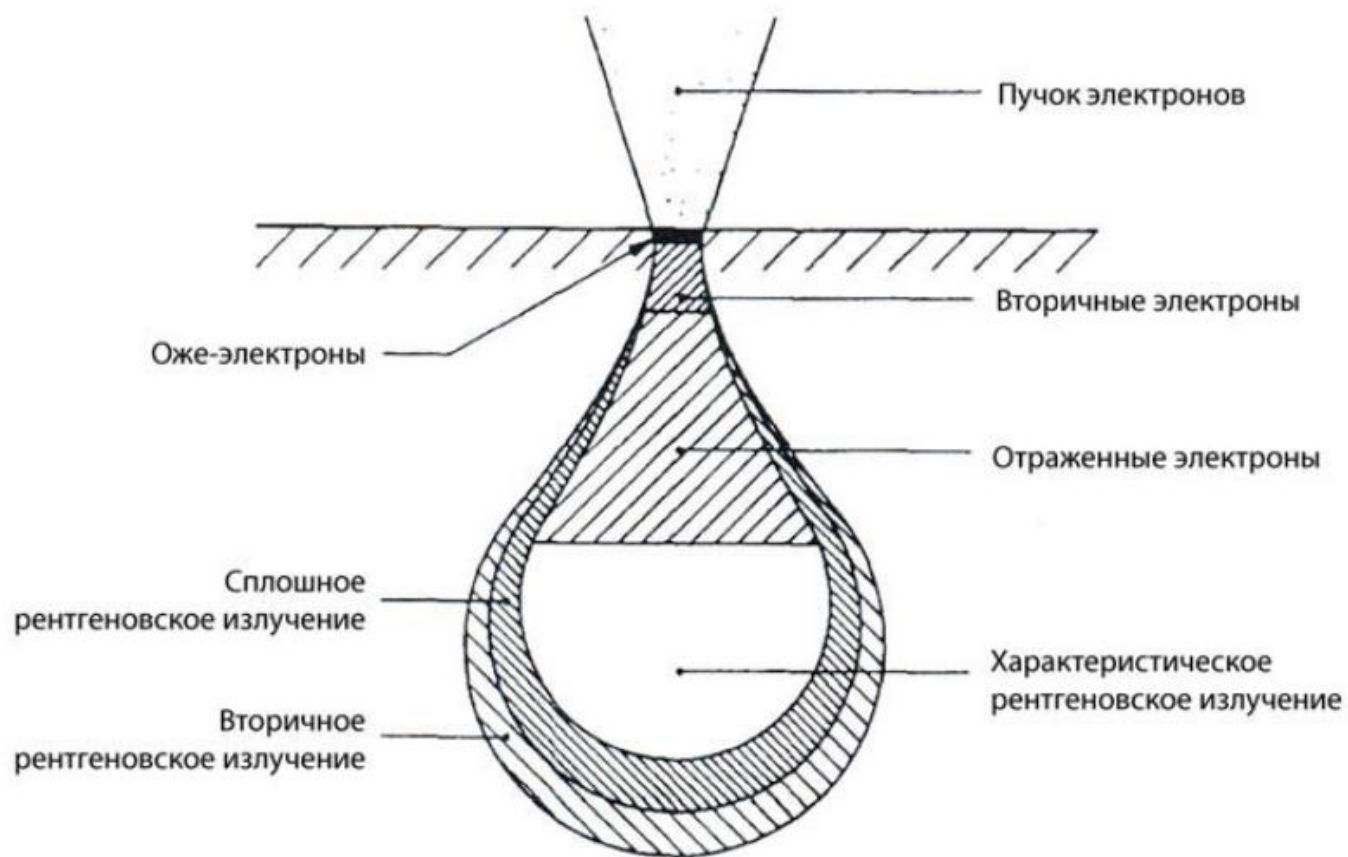
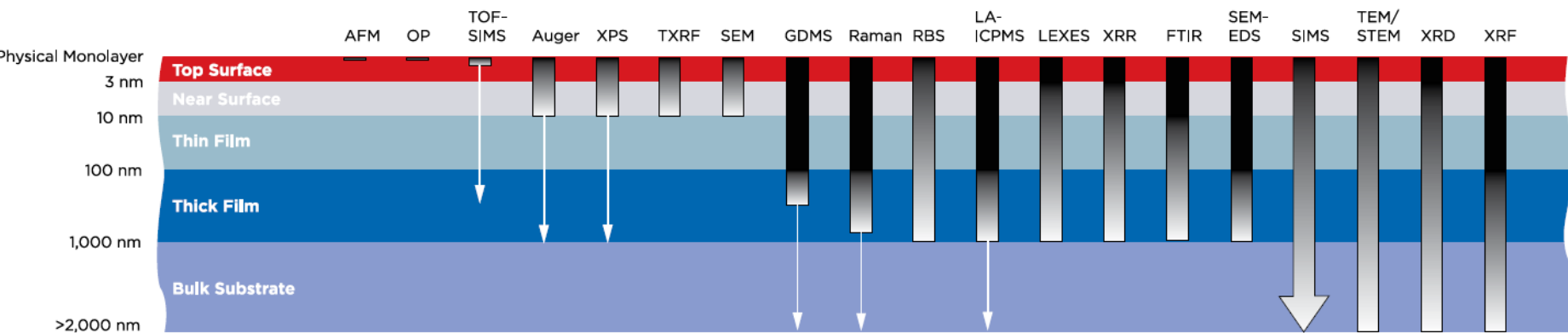
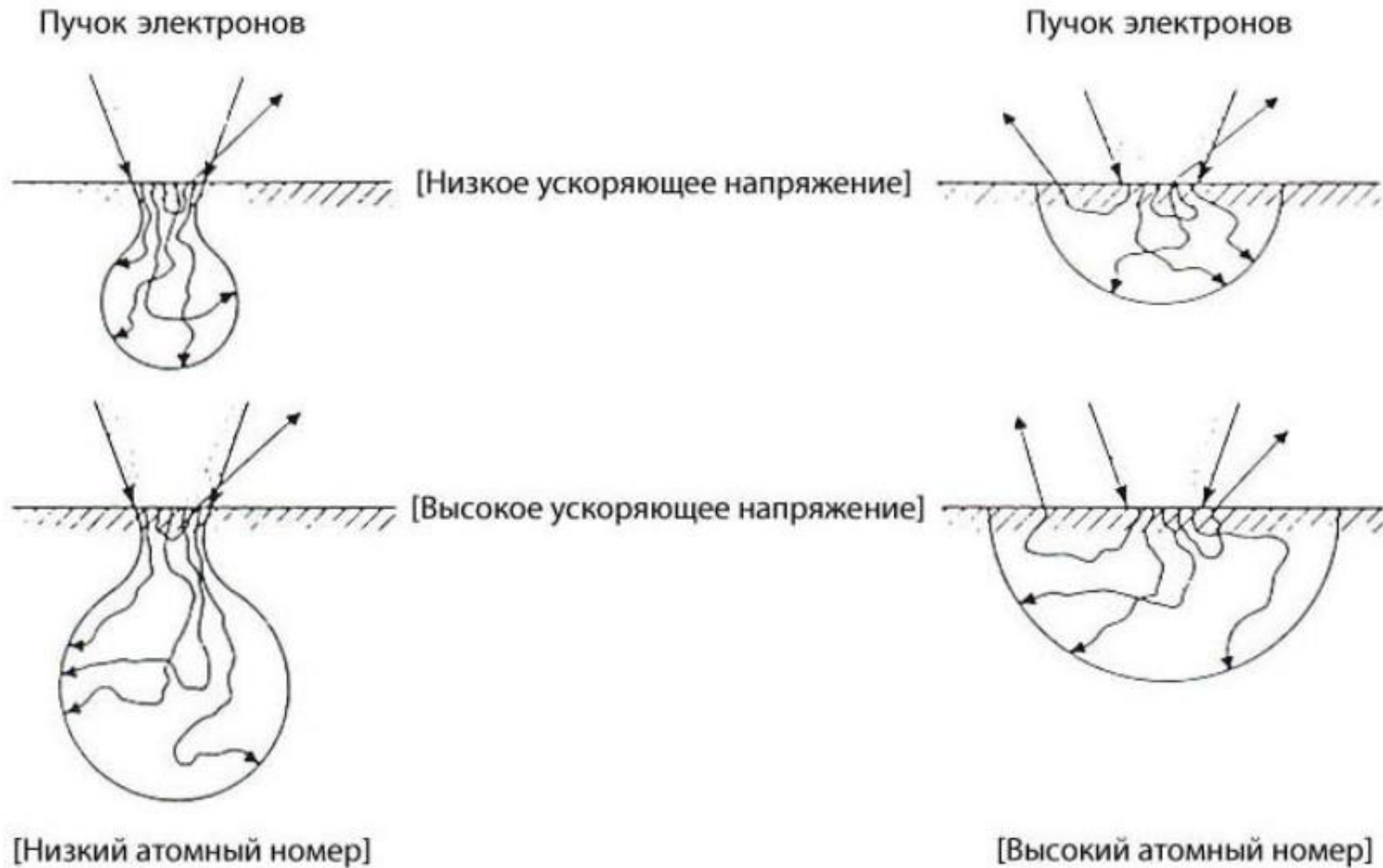


Рис. 4. Глубина генерации сигналов.

Typical Analysis Depths for Techniques



Растровая электронная микроскопия



Зависимость глубины проникновения электронов от атомного номера элемента

Растровая электронная микроскопия. Вторичные электроны.

Электронная микроскопия – совокупность методов исследования с помощью электронных микроскопов микроструктуры тел (вплоть до атомно-молекулярного уровня), их локального состава и локализованных на поверхностях или в микрообъёмах тел электрических и магнитных полей (микрополей).

Основные виды электронной микроскопия:

- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)
- Растровая электронная микроскопия (РЭМ)
- Электронно-зондовый микроанализ

В основе **РЭМ** лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и детектирование (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений. Сигналами для получения изображения в РЭМ служат вторичные, отраженные и поглощённые электроны.

Принцип действия РЭМ основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом. В результате взаимодействия электронов с образцом (веществом) генерируются различные сигналы.

С помощью **электронно-зондового микроанализа** возможно определение элементного состава локального участка исследуемого вещества.

- Электронно-зондовый микроанализ позволяет обнаружить присутствие в объеме порядка $0,1\text{--}2\text{ мкм}^3$ практически всех элементов периодической системы в пределах $2\text{--}20\%$ их массового содержания.
- Абсолютная чувствительность электронно-зондового микроанализа гораздо меньше, чем чувствительность методов эмиссионного спектрального или рентгеновского флуоресцентного анализа.

Основные компоненты электронно-зондовых микроанализаторов

- ✓ электронно-оптическая система (электронная пушка и электромагнитные линзы)
- ✓ оптический микроскоп
- ✓ рентгеновский спектрометр (устройство для сканирования распределения элементов по поверхности объекта).

Рентгеновские спектрометры – улавливание рентгеновского излучения

Приставки - регистрация интенсивности линий и всех параметров процесса.



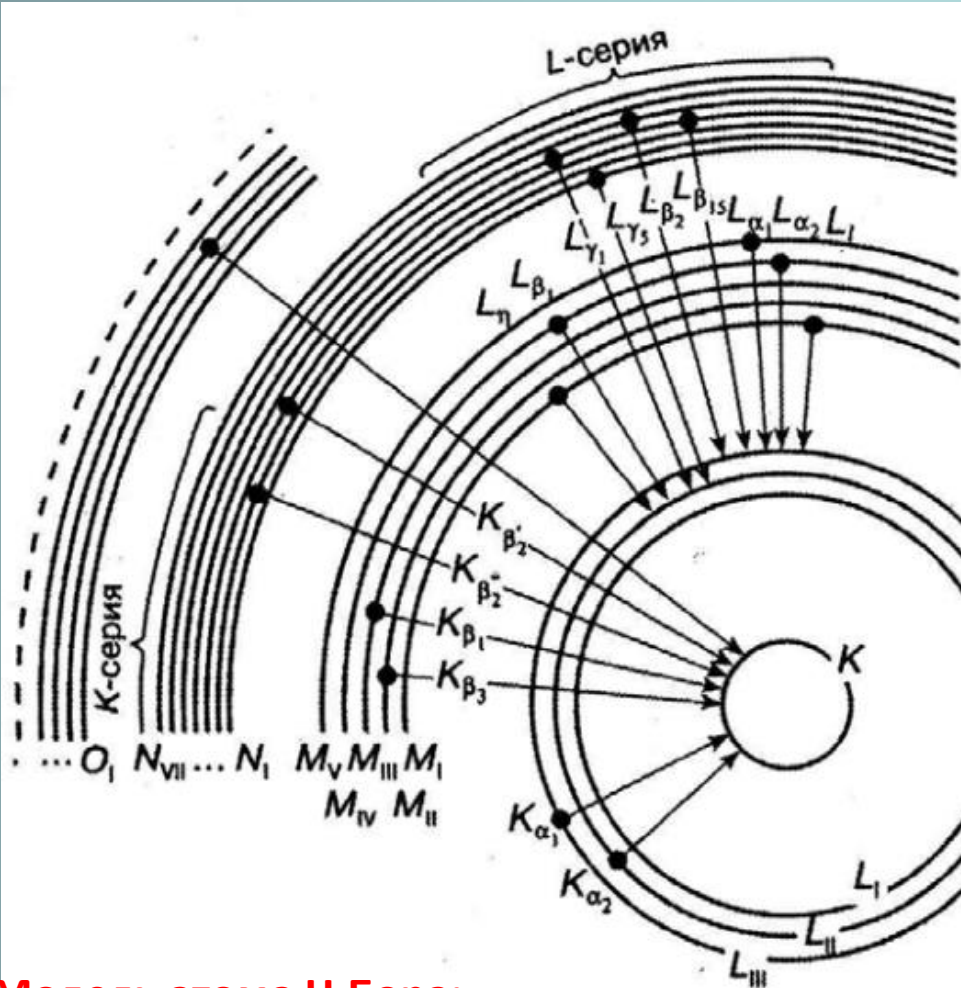
***Микроанализаторы
(Oxford instruments)***

**Растровая электронная микроскопия.
Рентгеноспектральный анализ.**

Рентгеноспектральный анализ (РСА) =
рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) =
Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФСА) =
рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС) =
X-ray fluorescence (XRF)

Не путать с рентгенофазовым анализом!!!!

Растровая электронная микроскопия. Рентгеноспектральный анализ.



Модель атома Н.Бора:

Первая оболочка (K) - один подуровень 1s.

Вторая оболочка (L) - два подуровня 2s и 2p.

Третья оболочка (M) - три подуровня 3s, 3p и 3d.

Английский физик Генри Мозли в 1913 году установил **закон**, названный его именем, связывающий **частоты** линий рентгеновского спектра с **атомным номером** испускающего их элемента Z:

$$\nu = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$R = 3.29 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ постоянная Ридберга; σ — постоянная, учитывающая экранирующую роль окружающих ядро электронов. Чем дальше электрон от ядра, тем σ больше.

$k = 3, 4, 5 \dots n = k + 1, k + 2, k + 3 \dots$

Рентгеноспектральный анализ.

Источник излучения (электронная пушка)

ДЕТЕКТОР (энергодисперсионный
(ЕД=EDS=EDX или волновой (ВД=WDS=WDX))

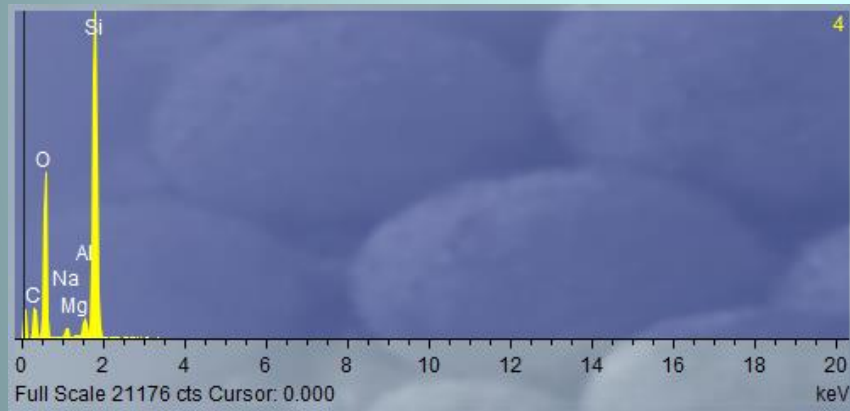
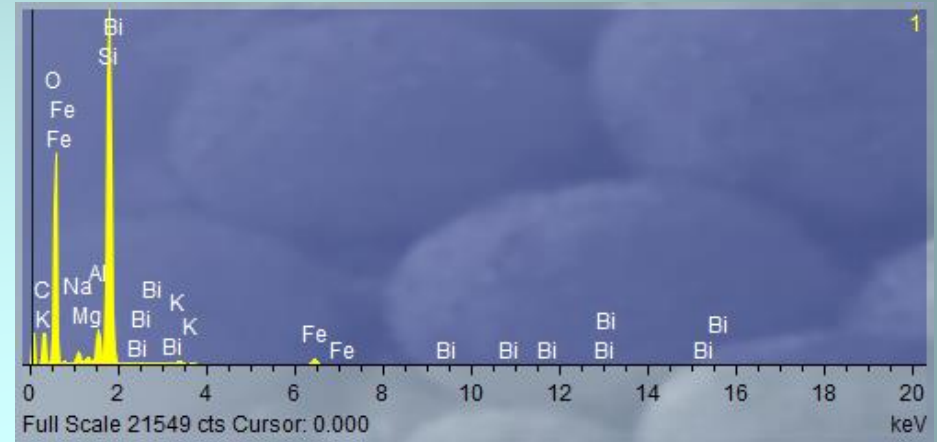
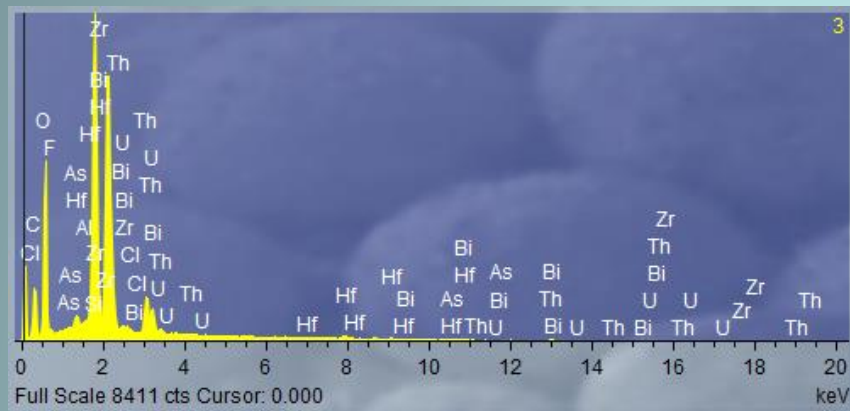
Первичное (тормозное) излучение

Вторичное излучение (рентгеновская
флуоресценция = **характеристическое излучение**)

Образец

Рентгеноспектральный анализ.

Спектры характеристического рентгеновского излучения



Рентгеноспектральный анализ.

Можно определять элементы таблицы Менделеева от бора!

EDX-7000: $_{11}\text{Na}$ to $_{92}\text{U}$ EDX-8000: $_{6}\text{C}$ to $_{92}\text{U}$																		18 2 He					
Lower Detection Limits																		13 5 B	14 6 C	15 7 N	16 8 O	17 9 F	18 10 Ne
1 1 H	2 4 Be																	13 5 Al	14 6 Si	15 7 P	16 8 S	17 9 Cl	18 10 Ar
3 Li	11 Na	12 Mg	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr			
4	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe					
5	55 Cs	56 Ba	57-71 *	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn					
6	87 Fr	88 Ra	89-103 **	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 UUt	114 Fl	115 UUp	116 Lv	117 Uus	118 Uuo					
7			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu						
6	*																						
7	**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr							

Для разных групп элементов - различные значения силы тока и напряжения на трубке
Для исследования лёгких элементов - **10 кВ**, для средних **20-30 кВ**, для тяжелых — **40-50 кВ**

Рентгеноспектральный анализ. Детекторы рентгеновского излучения

Энергодисперсионный детектор (ЭД) = Energy Dispersive Spectroscopy
(EDS) = Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

Принцип работы: характеристическое рентгеновское излучение (поток фотонов) превращается в электрические импульсы, генерирующие электрический ток.

Частота тока \sim энергия фотона

Интенсивность тока \sim количество фотонов

Т.е. получаем одновременно ВСЕ спектр



+

Один детектор на
все элементы
Быстрый анализ

-

Низкое
разрешение
Высокий предел
обнаружения

Рентгеноспектральный анализ. Детекторы рентгеновского излучения

Волнодисперсионный детектор (ВД) = Кристалл-дифракционный (КД)=Wave Dispersive Spectroscopy (WDS)= Wave-dispersive X-ray spectroscopy (WDX)

Принцип работы: характеристическое рентгеновское излучение (поток фотонов) попадает на кристалл-монокроматор, последовательно анализирующий каждую длину волны благодаря дифракции в соответствии с **законом Брэгга-Вульфа:**

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Т.е. **для каждой длины** волны снимаем **отдельный спектр**

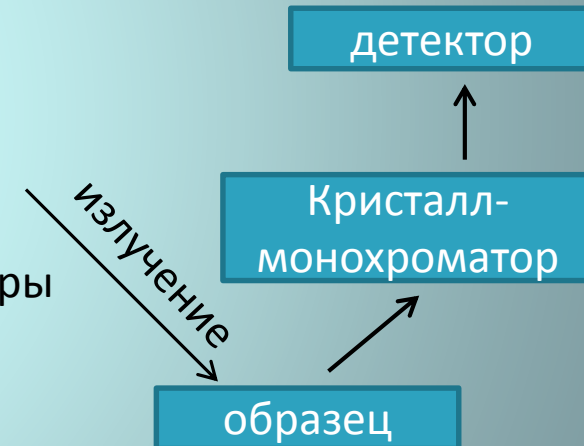
Кристаллы-монокроматоры: LiF, Ge, синтетические детекторы

+

Высокое
разрешение
Низкий предел
обнаружения

-

Долго
Нужны разные
детекторы для
разных длин волн
(т.е. разных
элементов)

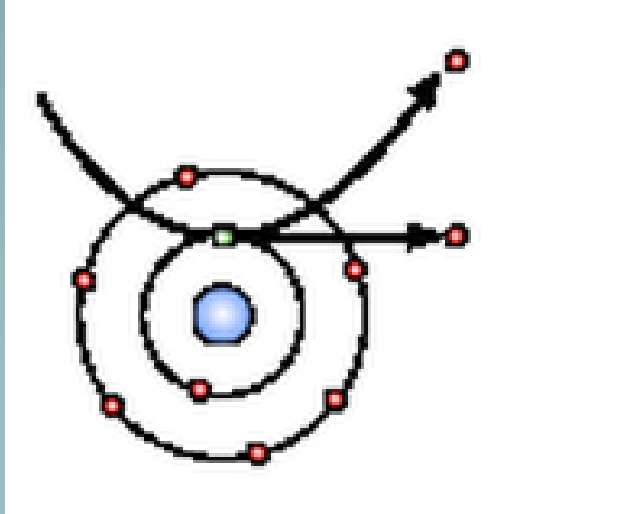


Способы получения изображения в РЭМ

- Вторичные электроны
- Упруго-отраженные электроны
- Като�олюминесценция

Растровая электронная микроскопия.

Вторичные электроны.

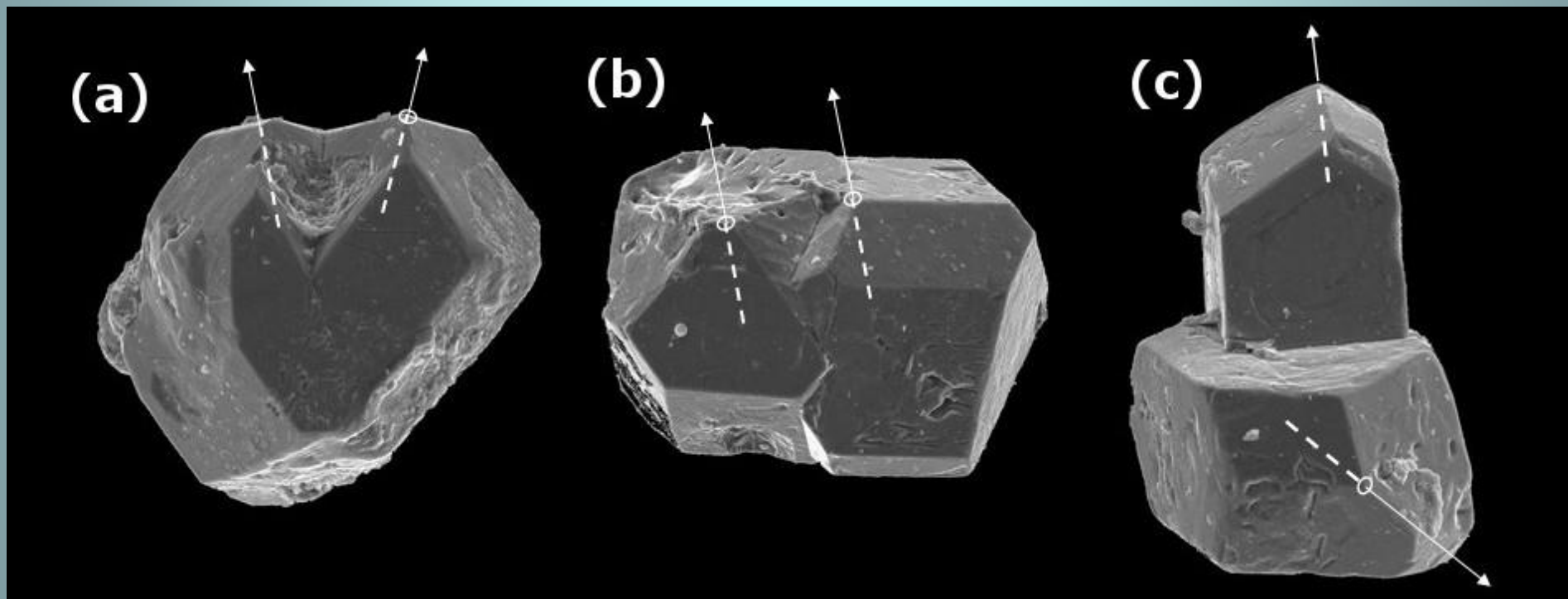


Первичные электроны выбивают электроны с внешних орбиталей образца, появляются **вторичные электроны** (Secondary Electrons, SE)

Вторичные электроны возникают лишь в поверхностном слое образца, т.е. интенсивность SE зависит от морфологии поверхности. Таким образом, SE изображения позволяют **исследовать топографический контраст**.

Вторичные электроны – рельеф поверхности («топографический контраст»).

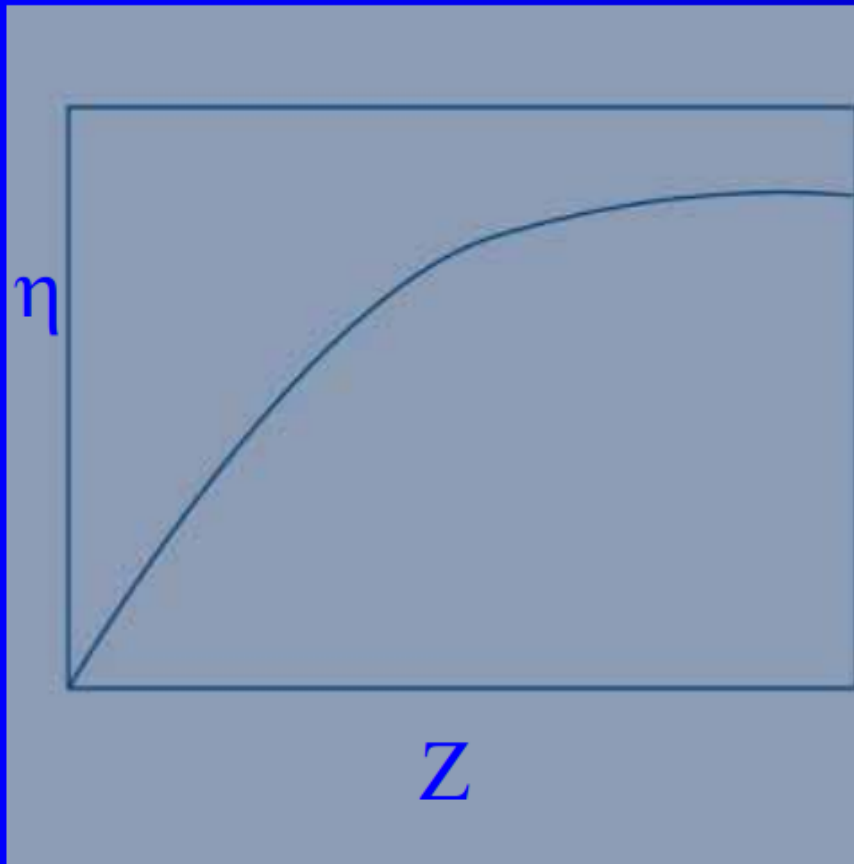
Применение: форма поверхности кристаллов и агрегатов



Двойники и срастания кристаллов циркона (с) М.М. Мачевариани

Размеры кристаллов около 0,1-0,2 мм

Растровая электронная микроскопия. Отраженные электроны.



Зависимость коэффициента
отражения электронов от
среднего атомного номера
вещества

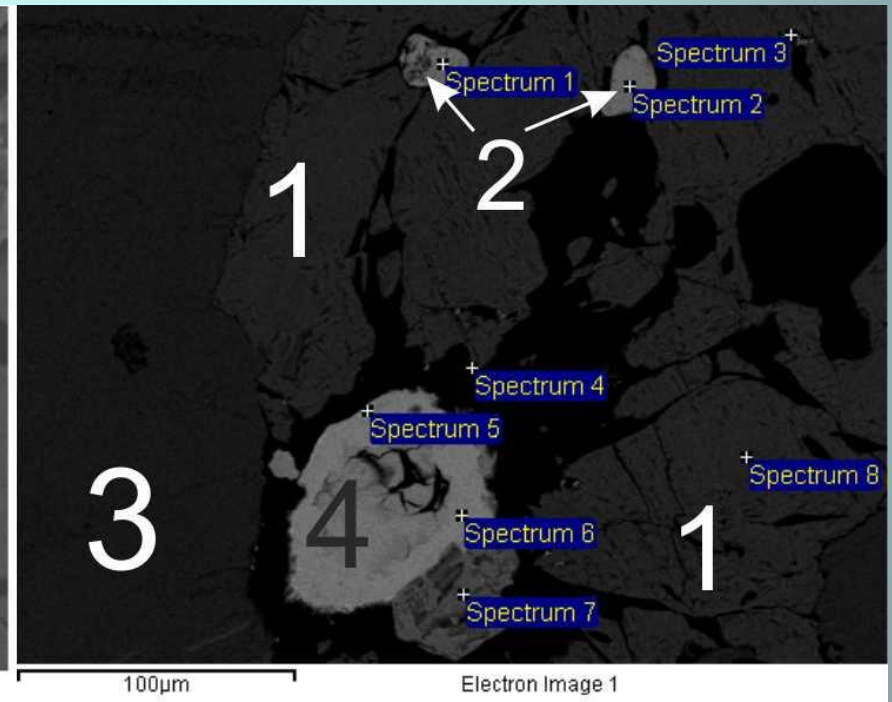
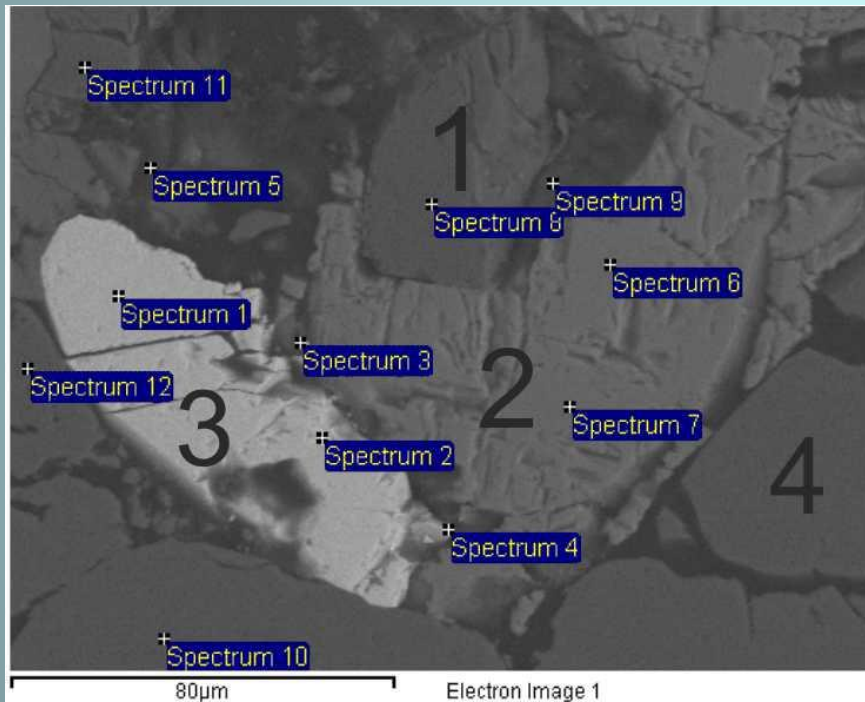
Часть **первичных электронов** отражается от ядер атомов, вследствие чего образуются **рассеянные назад электроны** (Back Scattered Electrons, **BSE**);

Коэффициент отражения электронов пропорционален атомному номеру элемента (т.е. количеству протонов в ядре, см. рисунок), построение изображений в режиме **BSE** позволяет производить **элементное и минералогическое картирование состава образца**.

Растровая электронная микроскопия. Отраженные электроны.

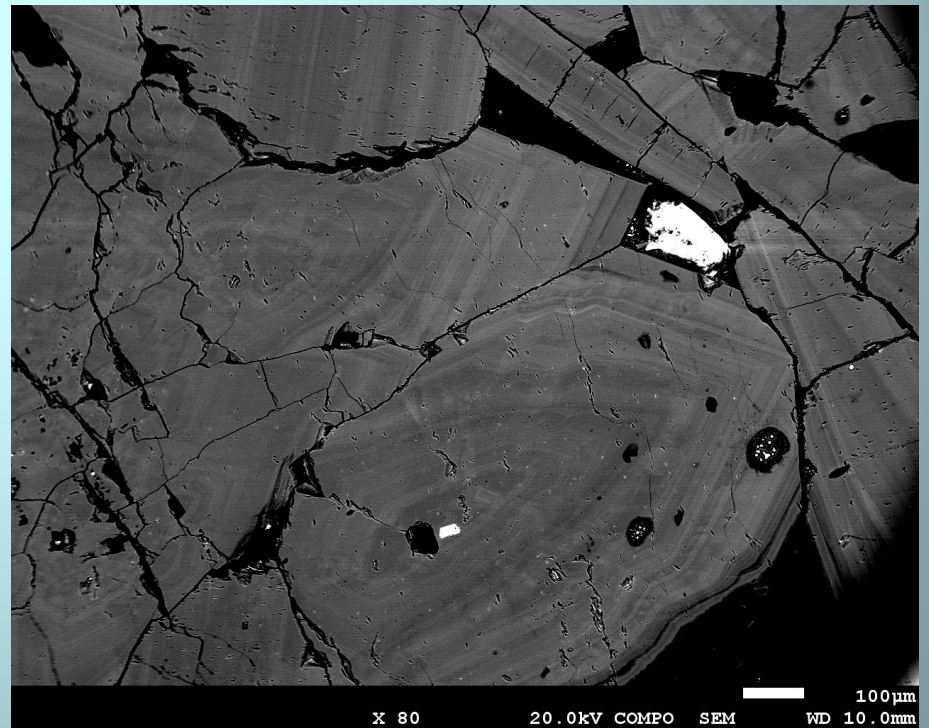
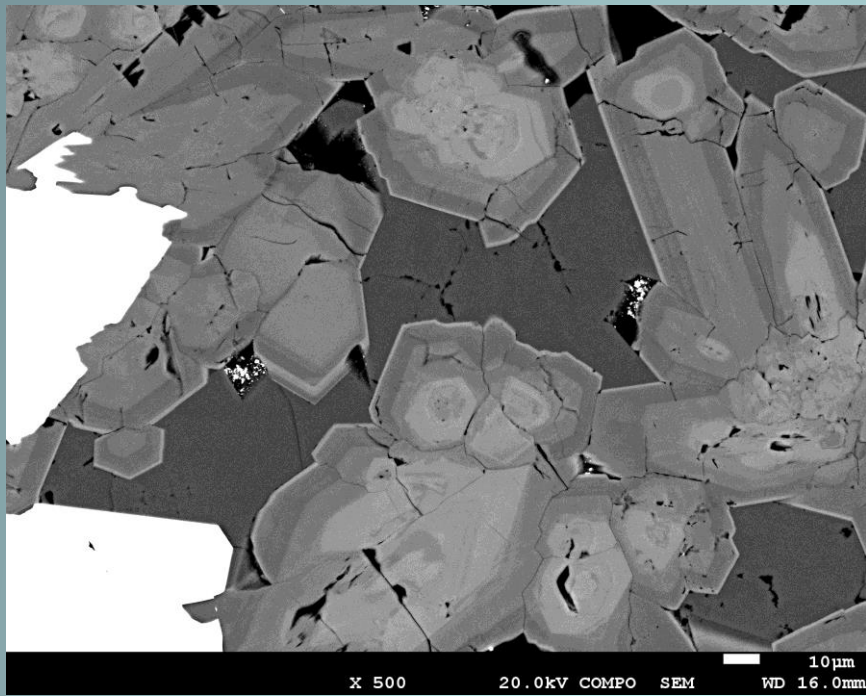
CaF_2 ;
 $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2$;
 $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})[\text{PO}_4]$

CaF_2 ;
 $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2$;
 $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})[\text{PO}_4]$;
 SiO_2 ;
 ZrSiO_4

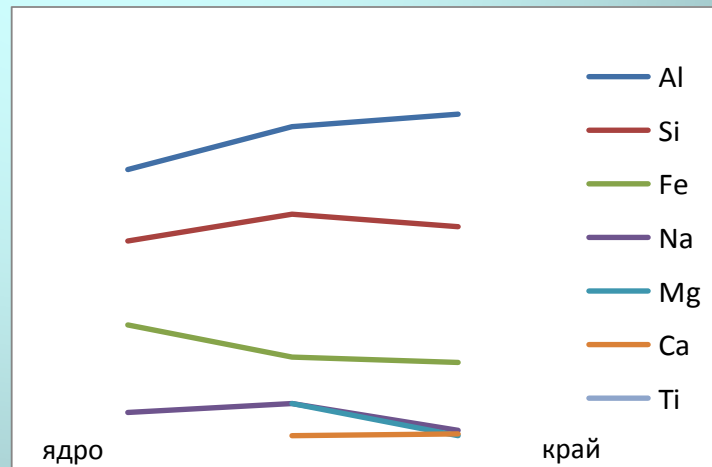
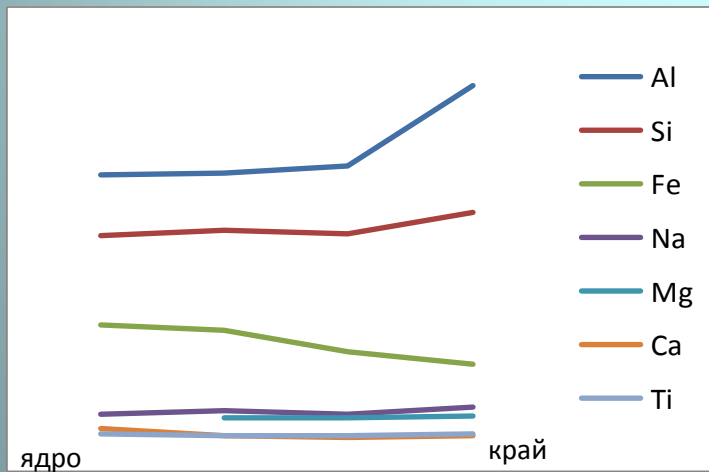
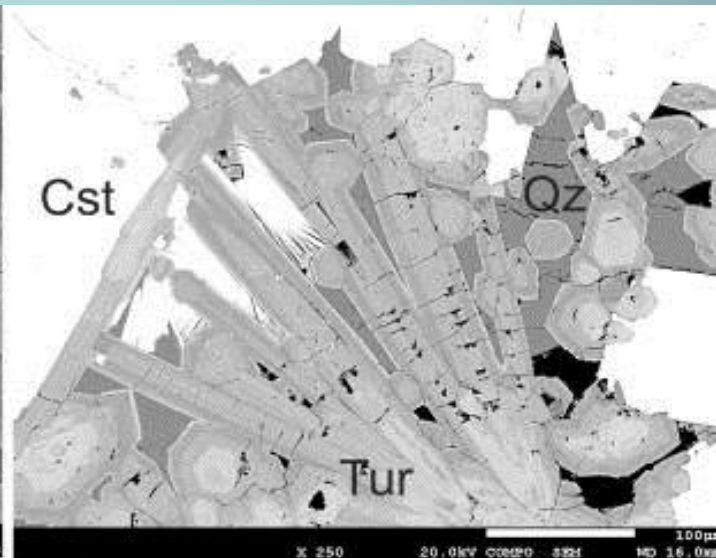
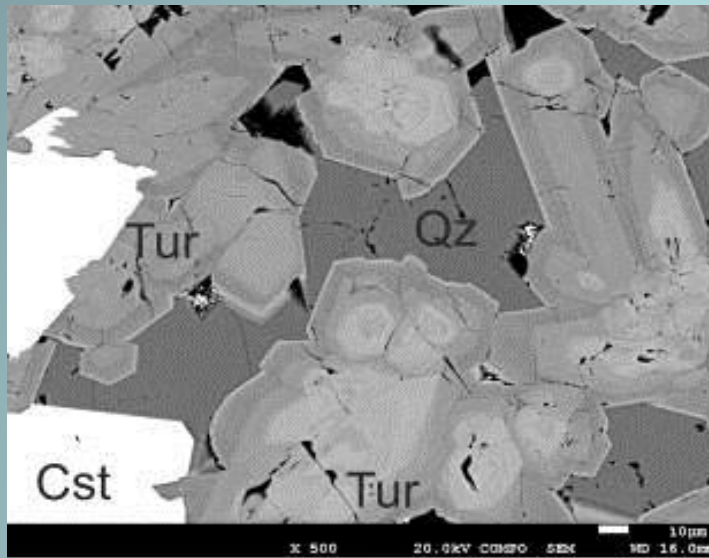


Правильный ответ:

Растровая электронная микроскопия. Отраженные электроны.

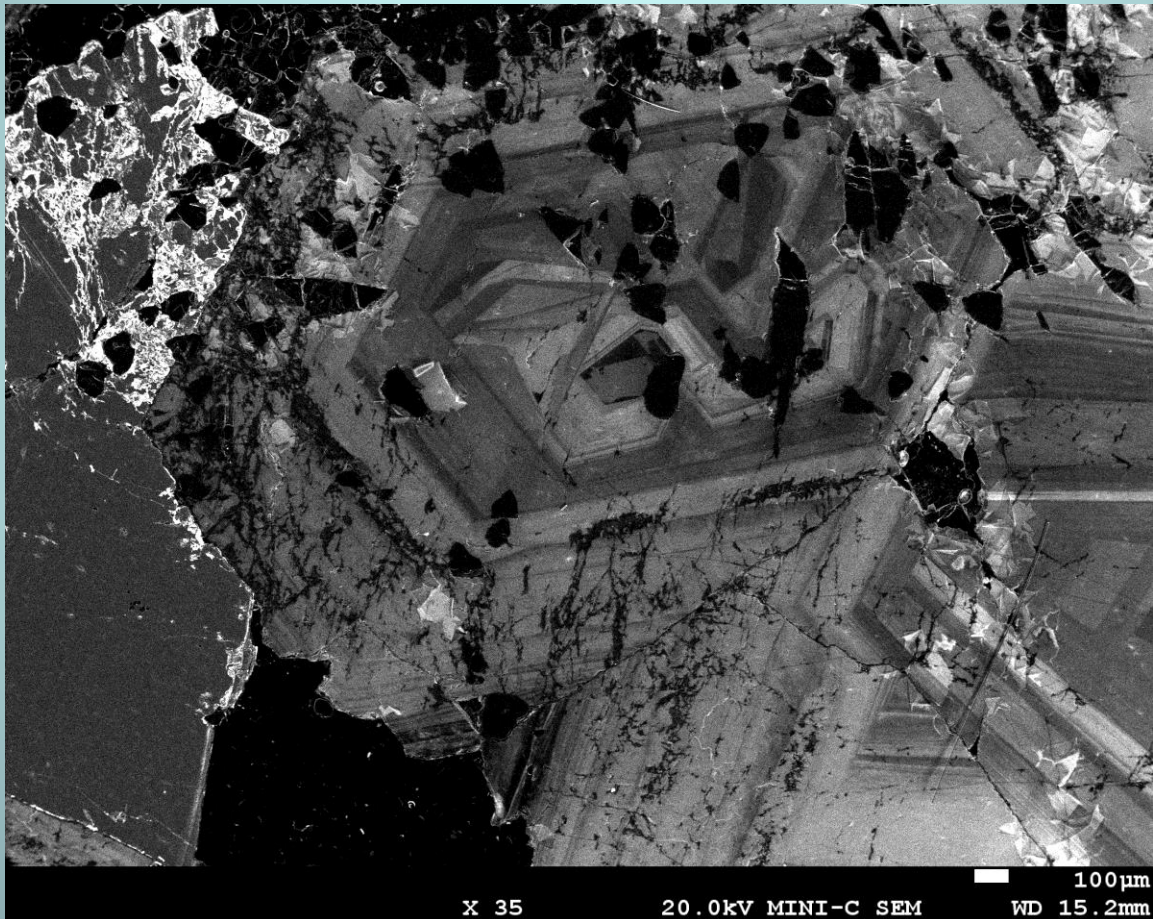


Растровая электронная микроскопия. Отраженные электроны.



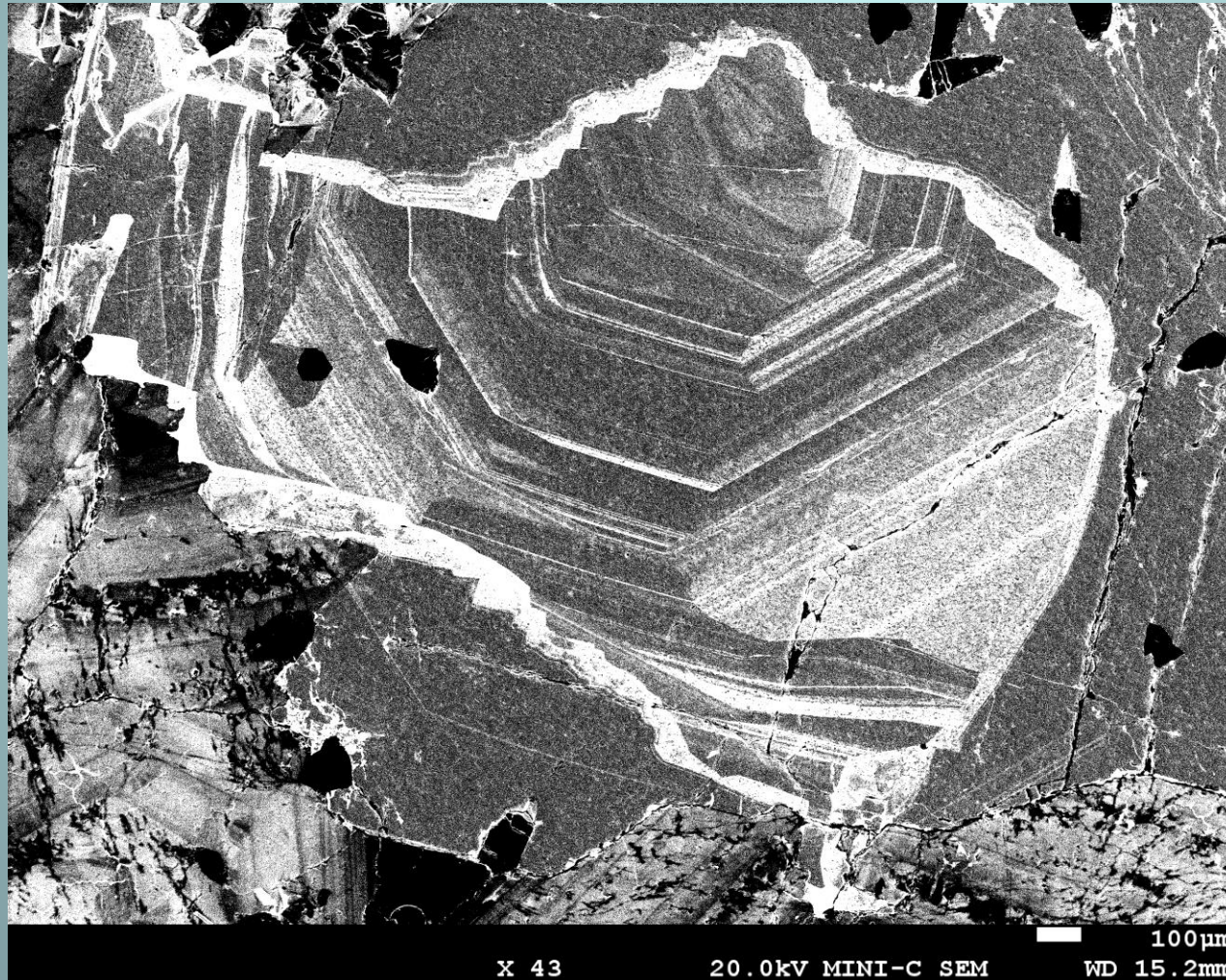
Растровая электронная микроскопия. Катодолюминесценция.

Катодолюминесценция (CL) – свечение минералов под воздействием электронного луча (за счет примесей, дефектов структуры и т.д.).
Применение: изучение внутреннего строения кристаллов

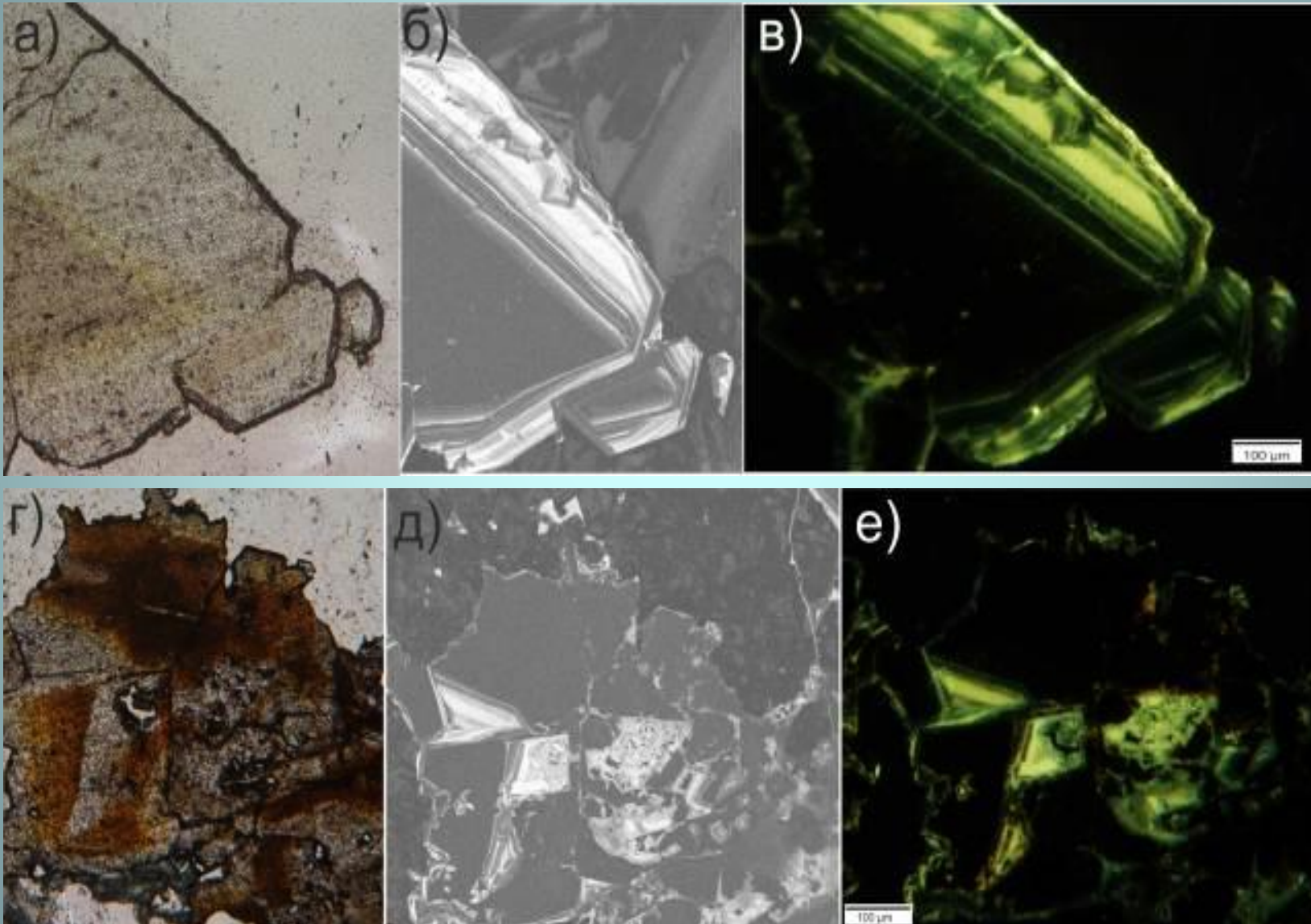


Растровая электронная микроскопия. Катодолюминесценция.

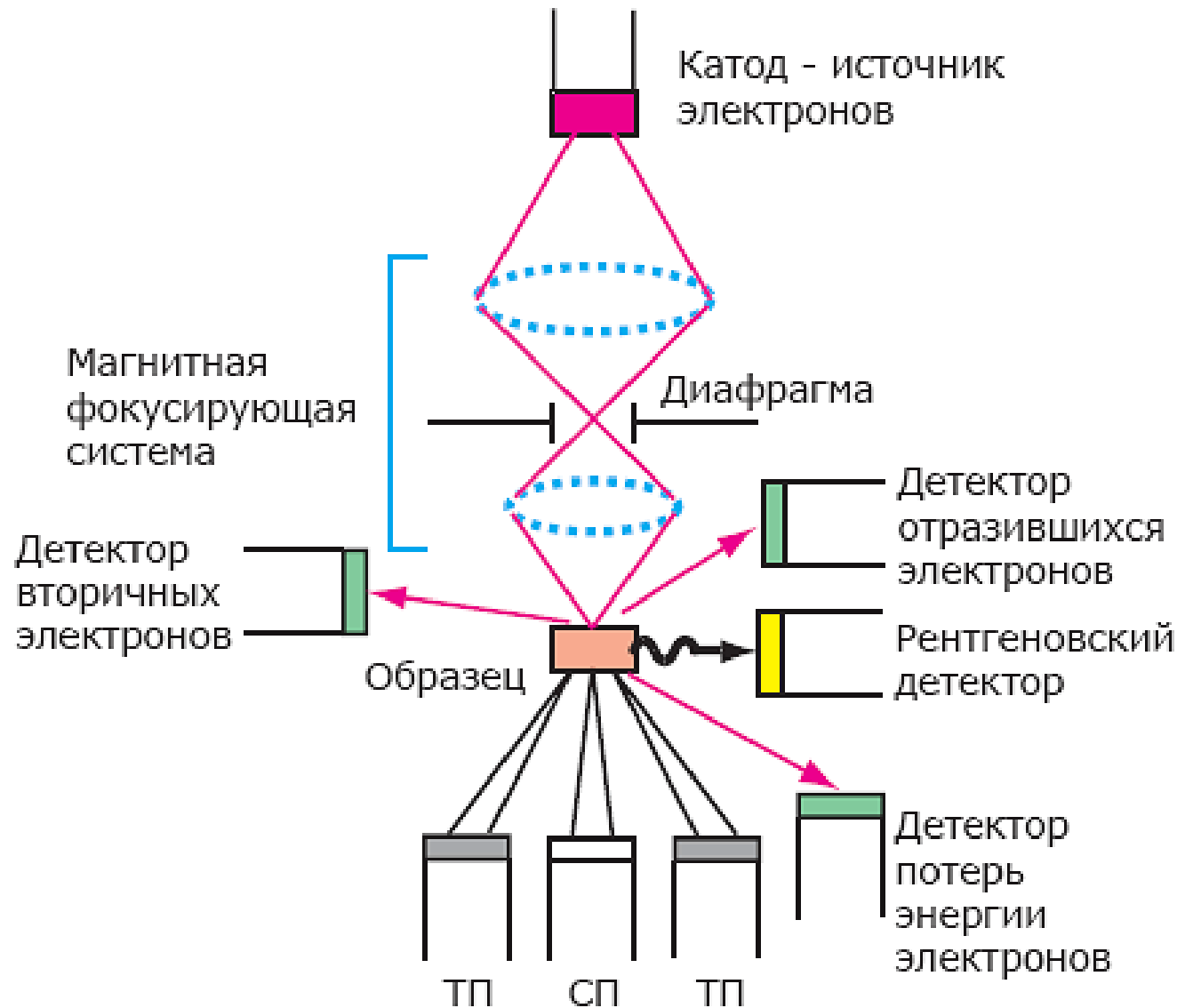
Катодолюминесценция (CL) – свечение минералов под воздействием электронного луча (за счет примесей, дефектов структуры и т.д.).
Применение: изучение внутреннего строения кристаллов



Растровая электронная микроскопия. Катодолюминесценция.



Устройство растрового электронного микроскопа



Устройство растрового электронного микроскопа



JSM-7500F



JSM-6510

Портативные рентгенофлуоресцентные спектрометры



Подготовка образцов для ЭМ и микро-РСФА:

1. Типы проб (для количественного анализа нужна идеально ровная поверхность)
 1. Аншлифы
 2. Прозрачно-полированные пластинки (ППШ)
 3. «Шайбы» - отдельные мелкие зерна, запрессованные в эпоксидную смолу и шлифованные
2. Поверхность должна быть проводящей (напыление золотом или углеродом)
3. Предварительно нужно собрать максимально полную информацию об образце («валовый» химический анализ, оптическая микроскопия), чтобы корректно поставить задачу для ЭМ