

Лекция 12.

СПЕКТРОМЕТРИЯ В ПЭМ.

Рентгеновская спектрометрия. Спектрометры рентгеновского излучения. Полупроводниковые детекторы (ППД) рентгеновского излучения (РИ). Электроника ППД-спектрометра.Arteфакты XEDS. Фон в XEDS-ПЭМ. Количественный анализ в XEDS. Пространственное разрешение в XEDS. Спектрометрия потерь энергии электронов (EELS). Фокусировка спектрометра. Пик нулевых потерь. Малые потери энергии. Область больших потерь.

Рентгеновская спектрометрия.

Большие возможности, предоставляемые различными режимами ПЭМ, дополнительно возрастают при наличии приставок спектрального анализа рентгеновского (XEDS – X-rays Energy Dispersive Spectrometry). Метод основан на регистрации и анализе энергетических спектров характеристического рентгеновского излучения (ХРИ), рис.1а, возбуждаемого проходящими через образец электронами (Л1). Комбинация ПЭМ+XEDS превращает микроскоп в АЕМ (Analytical Electron Microscope). Приставки XEDS имеются как для ПЭМ, так и для СЭМ. Основное достоинство XEDS в ПЭМ – локальность. Поэтому в режиме XEDS пучок фокусируется на образце до требуемых размеров, например, путем сильного возбуждения линз C1 и подбором апертуры C2 и силы линз C2. Часто используют режим СПЭМ+ XEDS для построения изображения образца.

Спектрометры рентгеновского излучения

Спектрометры включают три основных компонента: детектор, соответствующую

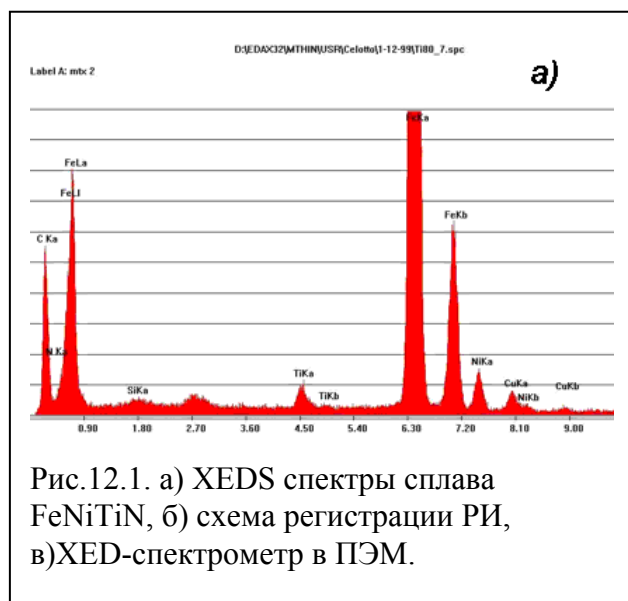
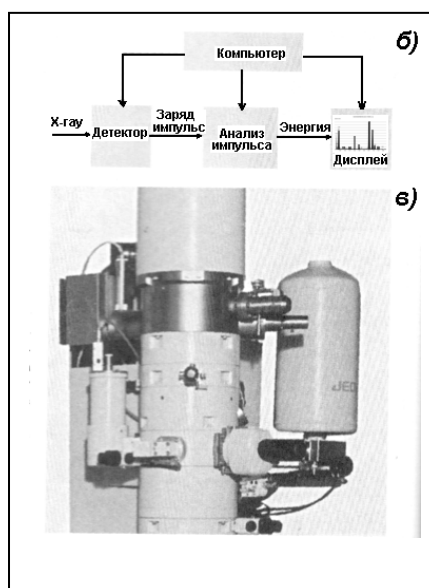


Рис.12.1. а) XEDS спектры сплава FeNiTiN, б) схема регистрации РИ, в) XED-спектрометр в ПЭМ.



электро
нику
спектра
льного
анализа
и
дисплей
многока
нального
о
анализа
тора,
рис.12.1
б,в.
Детекто
р
генерир

ует зарядовые импульсы, амплитуда которых пропорциональна энергии рентгеновского кванта. Зарядовый импульс конвертируется в импульс напряжения и усиливается с помощью полевого транзистора (FET), изолируется от других (следующих) импульсов, усиливается больше, проверяется, что он принадлежит рентгеновскому спектру, конвертируется в код (с помощью аналого-цифрового преобразователя – АЦП или ADC) и запоминается в соответствующем канале энергетического спектра в многоканальном анализаторе (МКА или МСА).

Детектор в XEDS – это диод с обратным смещением. Практически все АЕМ используют Si(Li)-полупроводниковые детекторы (ППД). В некоторых ПЭМ промежуточных энергий используются Ge собственной проводимости (intrinsic Ge - IG) ППД.



Необходимость охлаждения Si(Li)-ППД и FET создает неудобства связанные с постоянным контролем и поддержанием уровня жидкого азота. Существенное

4

ограничение связано с необходимостью защитить детектор от осаждения поликарбонатов и льда, вызывающих дополнительное поглощение низкоэнергетичного РИ. Имеется два решения: либо изолировать детектор от вакуумной системы микроскопа, либо улучшить вакуум. Последнее – дорогостоящая мера, поэтому чаще всего, детектор герметизируют в предварительно вакуумированной трубке с тонким *окном*, проницаемым для РИ. В соответствии с этим ППД для РИ бывают а) с бериллиевым окном, б) ультратонким окном, в) без защитного окна.

В ППД с *Ве-окном* используется тонкая фольга (желательно 7 мкм) бериллия, которая прозрачна для большей части ХРИ и выдерживает атмосферное давление, однако, очень дорогая (~\$6М/кг) и немного пористая. Чаще всего используется более толстая фольга (>~12мкм), в которой РИ <1кэВ интенсивно поглощается, так что K_{α} от элементов ниже $Z = 11$ (Na) не регистрируются. Т.о. Ве-окно препятствует микроанализу таких элементов, как В, С, N и О, имеющих важное значение в науке о материалах и составляющих основу полимеров и биологических объектов. Метод EELS здесь более полезен!

Ультратонкие окна (УТО) делают из материалов, менее адсорбирующих РИ чем Ве-окна. Обычно это – полимер, алмаз, нитрид бора или нитрид кремния. Первые полимерные окна не выдерживали атмосферного давления. В настоящее время УТО также выдерживают атмосферное давление (*atmospheric UTW*), но, в отличие от Ве, пропускают K_{α} -192 эВ излучение бора. Нужно иметь в виду, что каждый из названных материалов УТО поглощает по-своему, поэтому нужно знать их характеристики. Например, УТО, содержащие углерод, сильно поглощают N K_{α} РИ.

ППД *без защитного окна* используются только в системах с UHV(ультравысоким вакуумом) $\sim 10^{-8}$ Па. Проверить работоспособность можно путем регистрации Ве 110 эВ K_{α} РИ, рис.12.3. Поскольку, для генерации e-h-пары в Si

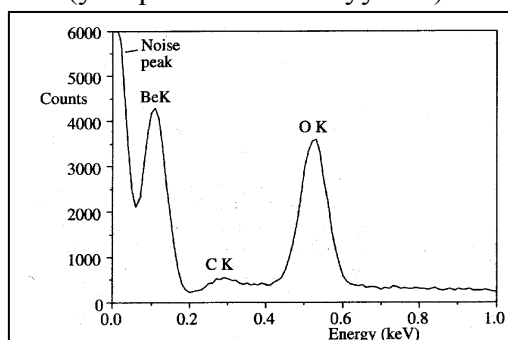


Рис.12.3. XEDS с Si(Li) ППД без защитного окна с возможностью регистрировать Ве 110 эВ K_{α} РИ.

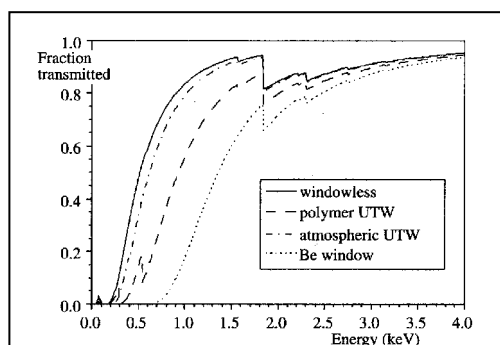


Рис. 12.4. Эффективности Si(Li) ППД с различными окнами

требуе
тся
~3.8
эВ, то
квант
Ве 110
эВ K_{α}
родит
всего
29 e-h-
пары и
создаст
импульс
с всего

$\sim 5 \cdot 10^{-18}$ Кл!

Относительные пропускания различных окон приведены на рис. 12.4. В диапазоне 2-20 кэВ Si(Li) ППД поглощают (стало быть, регистрируют) РИ с практически 100%-ной эффективностью. В этом диапазоне все элементы (за исключением очень легких) имеют ХРИ, что, наряду с однородной и высокой эффективностью, и обеспечивает востребованность метода XEDS.

ППД на Ge собственной проводимости (IG). Спад эффективности на Si(Li) ППД для РИ с $E > 20$ кэВ вызван тем, что с увеличением энергии РИ выше этой, кванты оставляют в Si(Li) ППД все меньшую часть энергии. Это ограничивает возможности

использования Si(Li) ППД в АПЭМ с промежуточными энергиями в 300-400 кэВ, где могут генерироваться К-линии тяжелых элементов. В Ge-детекторах РИ поглощается сильнее, чем в Si-детекторах. Кроме того, Ge может быть получен с более высокой чистотой, чем Si, поэтому компенсация Li не требуется.

Также, как и Si(Li) ППД, IG ППД может быть с Ве-окном, с УТО, или без окна. IG более жизнестоек – он может нагреваться, он более радиационно стоек (нет

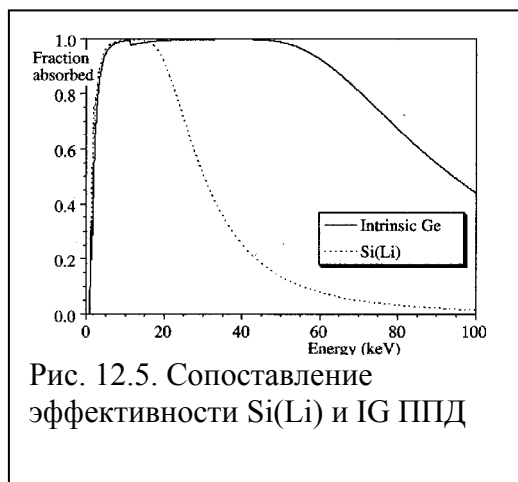


Рис. 12.5. Сопоставление эффективности Si(Li) и IG ППД

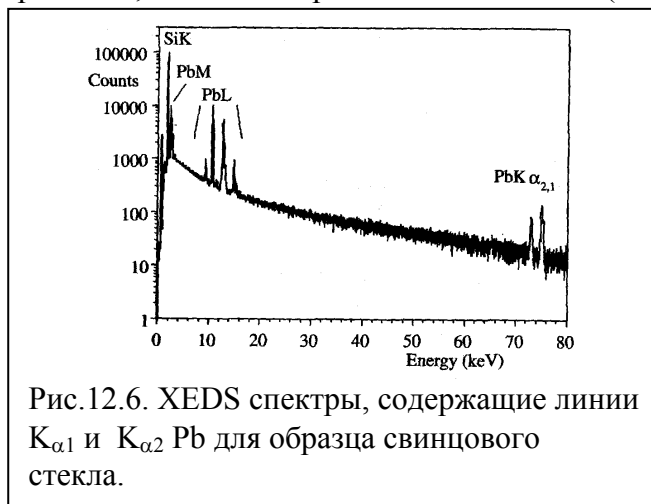


Рис.12.6. XEDS спектры, содержащие линии $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ Pb для образца свинцового стекла.

опасности радиационно-индуцированного перераспределения Li-примеси) и, кроме того, область собственной проводимости может быть сделана толщиной ~5мм, обеспечивающей 100%-ную эффективность для ~75 кэВ Pb K_{α} . На рис. 12.5 сопоставляются эффективности Si(Li) и IG ППД в диапазоне до 100 кэВ, а на рис. 12.6 – XEDS спектры, содержащие линии $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ Pb для образца свинцового стекла. Еще очень важное достоинство IG ППД – для генерации e-h-пары в Ge требуется ~2.9 эВ, а не 3.8 эВ, как в Si. Это приводит к большему количеству e-h-пар на фотон, к лучшему энергетическому разрешению и к более высокому отношению S/N. Недостатками являются а) низкое сечение ионизации при энергии электронов 300-400 кэВ, так что спектральная интенсивность высокоэнергетических линий низка, как видно из рис. 12.6, б) IG ППД требуется охлаждать на 25 К ниже, чем Si(Li), при том же уровне шумов, и в) IG ППД более чувствительны к инфракрасному излучению, поэтому они безусловно требуют Al-покрытия на УТО. Si(Li) – легче изготавливать и они более надежны, чем IG ППД.

Электроника ППД-спектрометра

Следующая за ППД электроника должна иметь линейные характеристики, должна быть достаточно быстрой и не должна вносить дополнительный шум. Было сказано, что FE-транзистор является первым каскадом предварительного усиления и преобразует зарядовый импульс в амплитудный. Этот аналоговый сигнал усиливается в несколько тысяч раз и формируется в вид удобный для конвертирования в число (код), пропорциональное амплитуде (и, следовательно, энергии РИ) с помощью АЦП.

Наиболее существенный параметр устройств формирования импульса – *постоянная времени* (τ). По величине τ выбирается в пределах 10 – 50 мкс. Короткое время (обычно несколько мкс) позволяет обрабатывать большую интенсивность поступающих импульсов (скорость счета), но приводит к худшей точности амплитудного анализа, и, соответственно, к худшему энергетическому разрешению. Большая постоянная времени будет давать лучшее энергетическое разрешение, но малую скорость счета. Компромисс выбирается исходя из конкретных условий.

По прибытии очередного импульса в течение менее, чем 1мкс, электроника блокируется на какое-то время для обработки поступившего и отказывается воспринимать следующие импульсы. Это время называется *мертвым временем*. Обычно, под мертвым временем понимается относительное время, измеряемое в процентах (а не в секундах):

$$\text{Мертвое время, \%} = [(\text{часовое время} - \text{живое время}) / \text{живое время}] \times 100\%, \quad (12.1)$$

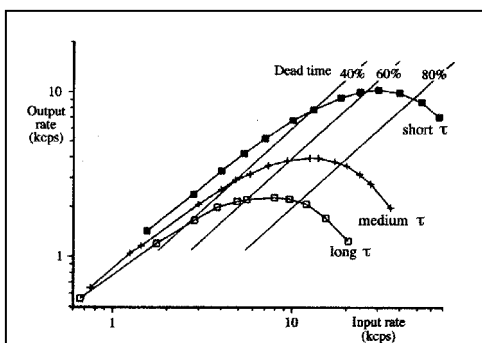


Рис.12.7. Выходная скорость счета для разных τ при заданном интервале времени.

«Живое время» - время, в течение которого спектрометр был открыт для регистрации. Мертвое время можно оценить, измерив отношение скорости счета на выходе, R_{out} , к скорости счета на входе, R_{in} :

$$\text{Мертвое время, \%} = (1 - R_{out} / R_{in}) \times 100\%. \quad (12.2)$$

Представление о влиянии постоянной времени τ на мертвое время дает рис. 12. 7 [2].

Энергетическое разрешение ППД, δE , является одним из основных параметров спектрометра. Оно определяется вкладом шумов детектора, δE_D , вкладом электроники, δE_E , и вкладом статистических флуктуаций в генерацию е-h-пар, δE_I ,

$$\delta E_I = 2.35(F\epsilon E)^{1/2}, \quad (12.3)$$

где F – фактор Фано, ϵ – энергия генерации е-h-пары, E – энергия РИ. Разрешение детектора обычно определяют по ширине на полу-высоте (FWHM), рис. 12.8.

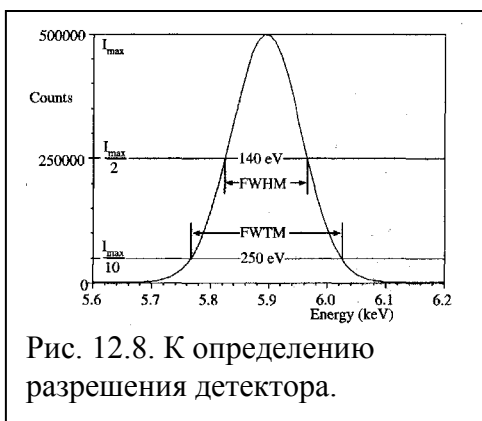


Рис. 12.8. К определению разрешения детектора.

Типичное значение δE составляет ~ 140 эВ по K_{α} -линии Mn, с наилучшим значением 127 эВ. Для IG наилучшее полученное разрешение составило 114 эВ. Разрешение ППД может деградировать из-за а) радиационных нарушений в фотонами высоких энергий, б) образования пузырей в дьюаре с

жидким азотом при росте кристаллов льда. Ввиду последнего необходимо тщательно избегать попадания воды или льда в дьюар.

Неполное собирание заряда (НСЗ) обусловлено наличием мертвых слоев в детекторе. НСЗ отражается искажением гауссовой формы пика и может быть оценено по отклонению отношения ширин на полу-высоте и на уровне 1/10 от максимума (FWTM/FWHM, рис.12.8) от гауссового значения 1.82 в линии Mn K_{α} , или Cr K_{α} . Если FWTM/FWHM > 2 , то что-то действительно серьезное с детектором и, возможно, требуется его замена.

Загрязнение детектора осаждением гидрокарбонатов и/или льда снижает эффективность регистрации фотонов низкой энергии. Оценка степени загрязнения проводится путем измерения отношения $NiK_{\alpha} / NiL_{\alpha}$.

Артефакты XEDS

Необходимо иметь ввиду следующие особенности XEDS, приводящие к артефактам.

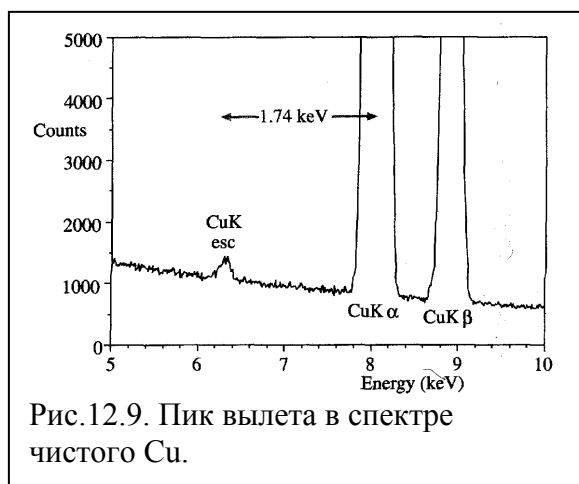


Рис.12.9. Пик вылета в спектре чистого Cu.

Пик вылета (escape peak). Часть энергии фотона может быть потрачена на флуоресценцию Si K_{α} -кванта (энергия 1.74 кэВ), который покидает активную зону ППД и не создает регистрируемых e-h-пар. В этом случае, детектор регистрирует энергию $E-1.74$ кэВ. Пример приведен на рис. 12.9 [2]. Благодаря этому процессу появляется пик вылета. Его интенсивность в ~50-100 раз меньше, чем основного пика. При количественном анализе программа должна уметь обнаружить пик вылета, и добавить его интенсивность к пику ХРИ, к

которому принадлежит этот пик вылета.

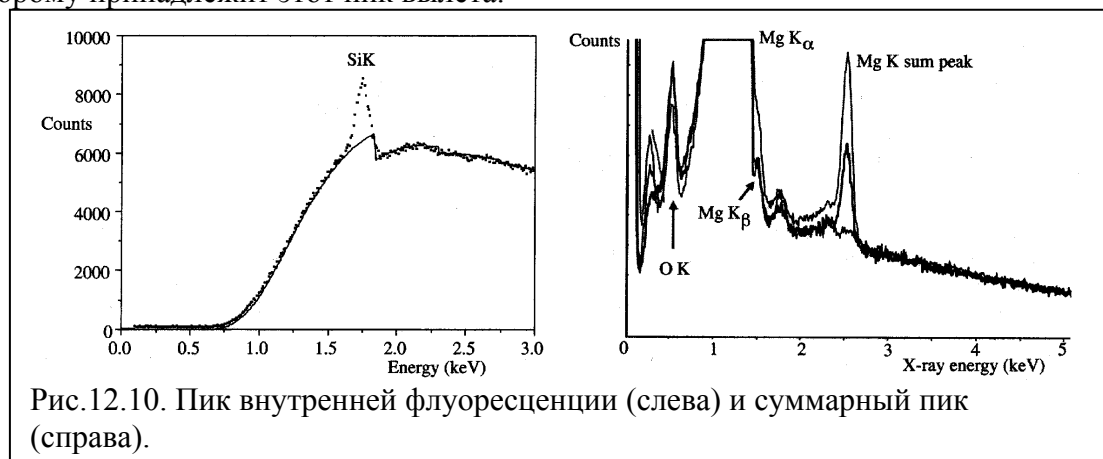


Рис.12.10. Пик внутренней флуоресценции (слева) и суммарный пик (справа).

Пик внутренней флуоресценции, рис. 12.10 [50]. Это характеристический пик линии Si K_{α} или Ge K/L , возбуждаемой падающим фотоном в мертвых слоях Si или Ge и регистрируемой в активной зоне наравне с внешними фотонами. Пик внутренней флуоресценции может приводить к ошибкам особенно в случае микроанализа с малой концентрацией кремния, поскольку этот пик обязательно присутствует. В зависимости от конструкции детектора, и в особенности, от толщины мертвого слоя, интенсивность пика может составлять от 0.1% до 1% от интенсивности основных линий.

Суммарный пик возникает если электроника обработки импульса не достаточно быстрая. Причинами являются высокая скорость счета, высокий уровень мертвого времени (>~60%), наличие высокоинтенсивных пиков в спектре. Как видно из рис. 12.10 (справа), суммарный пик практически отсутствует при мертвом времени менее 14%.

Фон в XEDS-ПЭМ

Схема расположения ППД в ПЭМ приведена на рис. 12.11 [2]. Детектор располагается между полюсами объектных линз. Перед ППД располагается коллиматор, защищающий ППД от нежелательного излучения от окружающих деталей микроскопа, а также ограничивающий телесный угол Ω сбора излучения от образца. Чем больше телесный угол, тем выше скорость счета, однако, при этом может страдать разрешение

детектора. В какой мере коллиматор спасает от постороннего излучения (spurious X-

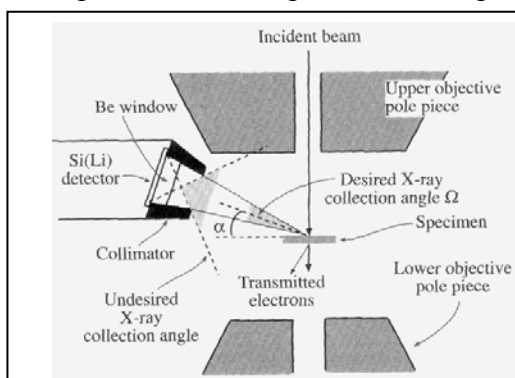


Рис. 12.11. Схема расположения ППД в ПЭМ

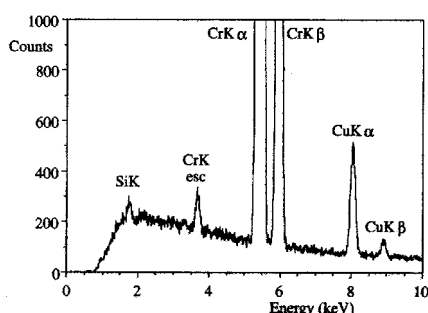


Рис.12.13. Типично, Cu K_α присутствуют в спектре XEDS, если образец крепится на медной сетке.

то фон неизбежен поток от медных перемычек в сетке, рис. 12.13 [50], даже если эти перемычки расположены на многие микроны от пучка. Для уменьшения фона от Cu-сетки, как правило, при микроанализе используют бериллиевый фиксатор образцов (необходимо осознавать, что окись бериллия токсична при вдыхании – используйте перчатки, пинцет и сдерживайте дыхание при работе с Be-компонентами!).

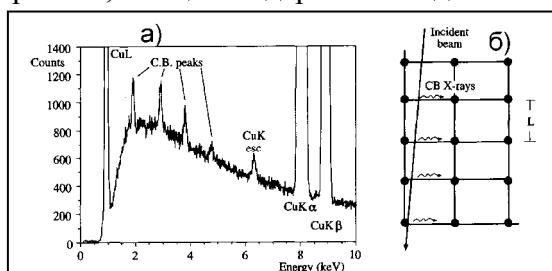


Рис.12.14. Линии КоТРИ в спектре XEDS и схема их образования.

тормозного излучения (КоТРИ) (coherent bremsstrahlung-CB), рис.12.14а [52]. Появление этих пиков обусловлено взаимодействием электронов пучка с периодически пересекаемыми атомными плоскостями в кристалле, рис. 12.14б. Энергия генерируемых при этом фотонов определяется соотношением

$$E_{CB} = 12.4 \beta / [d(1 - \beta \cos(90 + \alpha))] \quad (12.4)$$

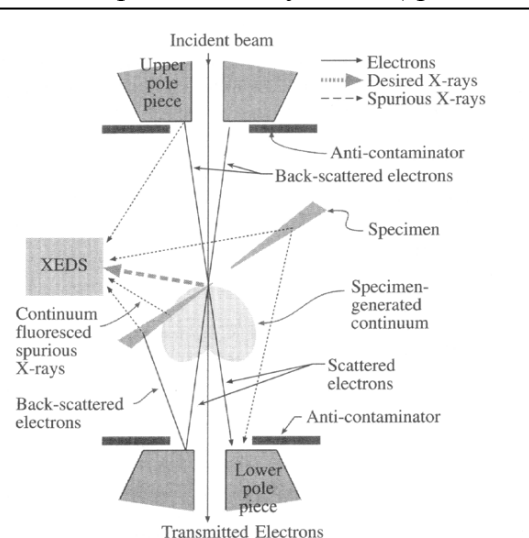


Рис.12.12. Потенциальные источники постороннего (spurious X-rays) излучения.

rays) проверяют, измеряя излучения от «пустого» образца, т.е. без него. Потенциальные источники приведены схематично на рис. 12.12 [51]. Ими являются полюсные наконечники, держатель образцов, диафрагмы, и т.д. Если образец крепится на (медной) сетке,

Для уменьшения фона от рассеянного излучения необходимо держать образец с наклоном, близким к нулю, т.е. нормально к пучку. Обычно, угол наклона составляет не более 10°, в этом случае фон не возрастает значительно.

Помимо непрерывного спектра от тормозного рентгеновского излучения (ТРИ), упоминавшегося в Л1, в случае монокристаллических образцов могут присутствовать пики когерентного

где $\beta = v/c$, d – расстояние между пересекаемыми плоскостями (L - на рисунке, $= 1/N$ в ориентации вдоль оси зоны).

Количественный анализ в XEDS

Во многих случаях пользователи удовлетворяются анализом спектров XEDS на качественном уровне: присутствием или отсутствием интересующего элемента, относительная концентрация в двух образцах и, в лучшем случае, грубая оценка абсолютной концентрации.

Для количественной оценки концентрации i -того элемента, C_i , было предложено [53], сопоставлять измеряемую интенсивность линии РИ, I_i , с интенсивностью той же линии, $I_{(i)}$, излучаемой в материале с известной концентрацией, $C_{(i)}$, того же элемента. Тогда,

$$C_i/C_{(i)} = [K] I_i/I_{(i)}, \quad (12.5)$$

где K – т.н. ZAF-поправка, фактор, учитывающий различие в атомных номерах Z , в поглощении A , в выходе флуоресценции F , в исследуемом и стандартном образцах. В ПЭМ A и F -поправки можно не учитывать, поскольку образцы тонкие, поэтому во многих случаях достаточно учесть только Z -поправку.

Для бинарных АВ-систем концентрации элементов C_A и C_B соотносятся с измеряемыми интенсивностями соотношением

$$C_A/C_B = k_{AB}(I_A/I_B) \quad (12.6a)$$

при $C_A + C_B = 1$

$$(12.6b)$$

где k_{AB} – фактор, аналогичный фактору K в (12.5) и зависящий от Z , в соответствии со сказанным выше. Уравнения (12.6) легко распространяются на более сложные составы, расширяя условие (12.6b) до

$$\sum_i C_i = 1 \quad (12.7)$$

Учет фона наиболее простым способом производят *методом окна*, рис. 12.15, когда фон под пиком определяется линейной интерполяцией прилегающих участков спектра или по выходам в идентичных участках спектра по обеим сторонам от пика. Ширина окна выбирается либо равной FWHM, тогда часть интенсивности пика теряется, либо FWTM, тогда инкорпорируется часть фона ТРИ, либо 1.2FWHM, что более оптимально.

Более строго фон учитывают рассчитывая спектр ТРИ. Согласно Крамерсу [54] число N_E фотонов ТРИ с энергией E равно

$$N_E = KZ (E_0 - E)/E \quad (12.8)$$

где Z – *средний* атомный номер образца, E_0 – энергия пучка, K – коэффициент, учитывающий ряд факторов: собственно фактор Крамерса, эффективность детектора,

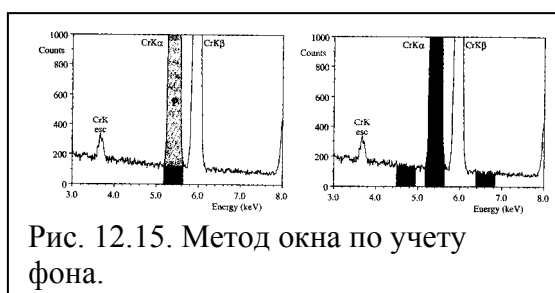


Рис. 12.15. Метод окна по учету фона.

интерполяцией прилегающих участков спектра или по выходам в идентичных участках спектра по обеим сторонам от пика.

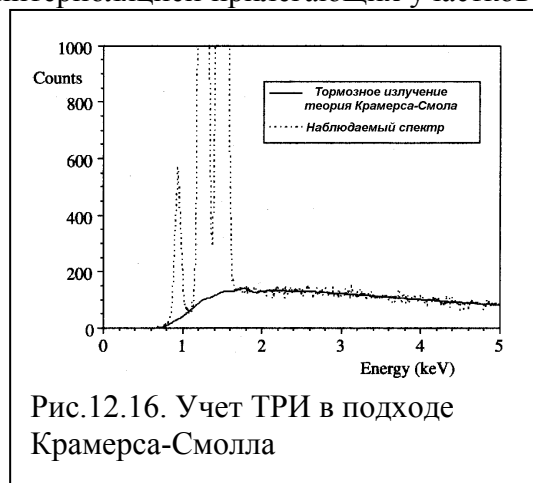


Рис.12.16. Учет ТРИ в подходе Крамерса-Смолла

поглощение в образце, рис. 12.16.

Еще более адекватный подход базируется на модифицированной формуле Бете-Гайтлера (Bethe-Heitler). В нем рассматриваются тонкие фольги и высоко-кэвные электроны. Сечение ТРИ аппроксимируется выражением

$$N_E = (a_0/E + a_1 + a_2E)\epsilon, \quad (12.9)$$

где a_i – подгоночные параметры и ε – эффективность детектора (см. рис.12.5).

Как иллюстрируется на рис. 12.17 учет поглощения необходим, если образец не очень тонкий, либо РИ имеет низкую энергию, либо угол α на рис. 12.18 мал [2]. Тогда поглощение учитывается модификацией коэффициента K_{AB} в (12.6a) на фактор Ab

$$K_{AB}^* = K_{AB} \cdot Ab. \quad (12.10)$$

Фактор поглощения можно оценить исходя из соотношения

$$Ab = \int_0^{t_0} \{ \varphi_B(\rho t) \exp[-(\mu/\rho)_B \rho t \operatorname{cosec} \alpha] \} d(\rho t) / \int_0^{t_0} \{ \varphi_A(\rho t) \exp[-(\mu/\rho)_A \rho t \operatorname{cosec} \alpha] \} d(\rho t) \quad (12.11)$$

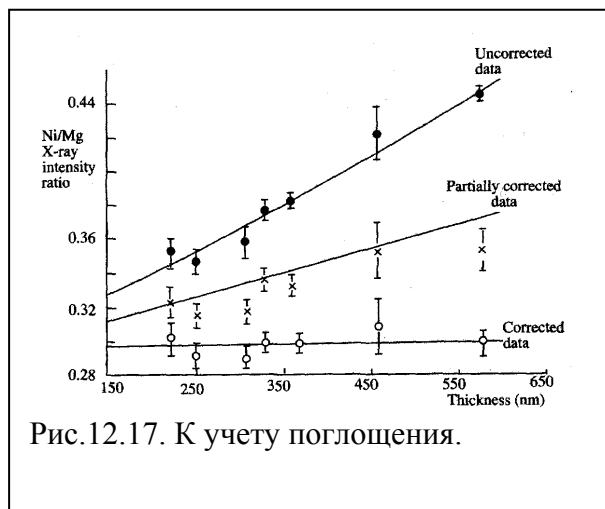


Рис.12.17. К учету поглощения.

где $\varphi_B(\rho t)$ – зависимость испускания РИ элементом В в образце данного состава от глубины ρt в массовых единицах, ρ – удельная плотность материала, μ – коэффициент поглощения, а $(\mu/\rho)_A$ –

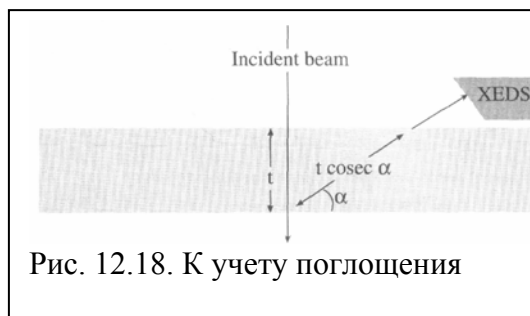


Рис. 12.18. К учету поглощения

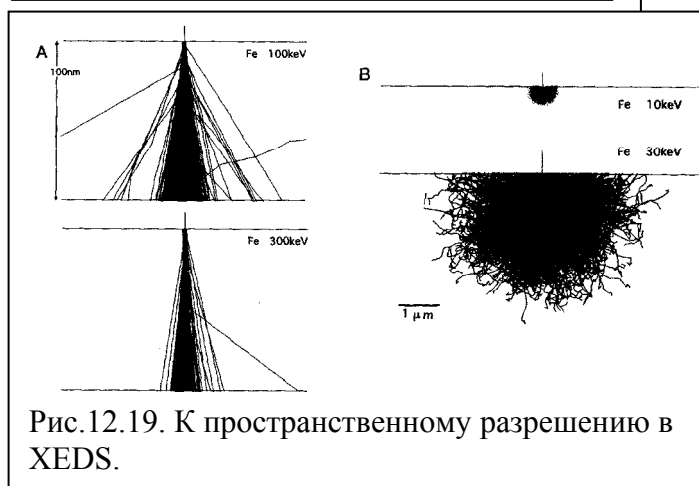


Рис.12.19. К пространственному разрешению в XEDS.

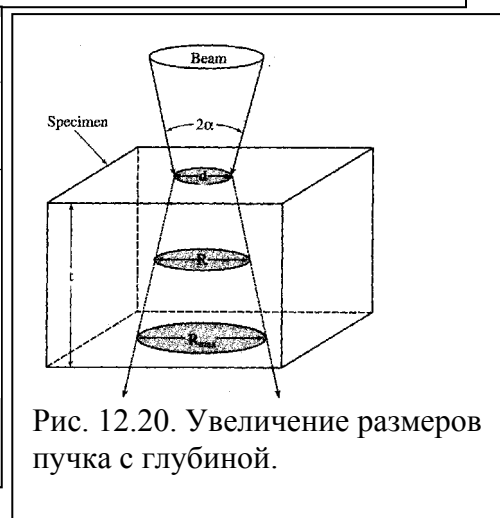


Рис. 12.20. Увеличение размеров пучка с глубиной.

массовый коэффициент поглощения в образце, т.е. всеми элементами с их весовыми множителями (концентрациями):

$$(\mu/\rho)_A = \sum_i (C_i \mu/\rho)_{i,A}, \quad (12.12)$$

Аналогичное соотношение справедливо и для $(\mu/\rho)_B$.

Пространственное разрешение в XEDS

По сравнению с РЭМ, XEDS в ПЭМ имеет существенно лучшее пространственное разрешение. Это обусловлено меньшим рассеянием электронов благодаря тому, что используются тонкие образцы и более высокая энергия электронов. Это иллюстрируется на рис. 12.19. Теория пространственной дисперсии электронного пучка с толщиной развита в [55,56]. Возрастание сечения пучка с толщиной пройденного слоя t хорошо описывается соотношением

$$b = 7.2 \cdot 10^5 (Z/E_0)(\rho/A)^{1/2} t^{3/2}, \quad (12.13)$$

где E_0 в эВ, ρ в г/см³, b и t в см. При этом диаметр пучка охватывает 90% пучка, также как и d – диаметр пучка на поверхности, рис. 12.20. Так что диаметр пучка становится

$$R = (b^2 + d^2)^{1/2}, \quad (12.14)$$

На выходе $R \rightarrow R_{\max}$, поэтому средний размер пучка, принимаемый за пространственное разрешение составляет

$$R = (d + R_{\max})/2 \quad (12.15)$$

Качественное сопоставление относительных размеров областей генерации РИ в различных методиках приведено на рис. 12.21, из которого видно, что XEDS-ПЭМ обладает несравненно более высоким пространственным разрешением [2].

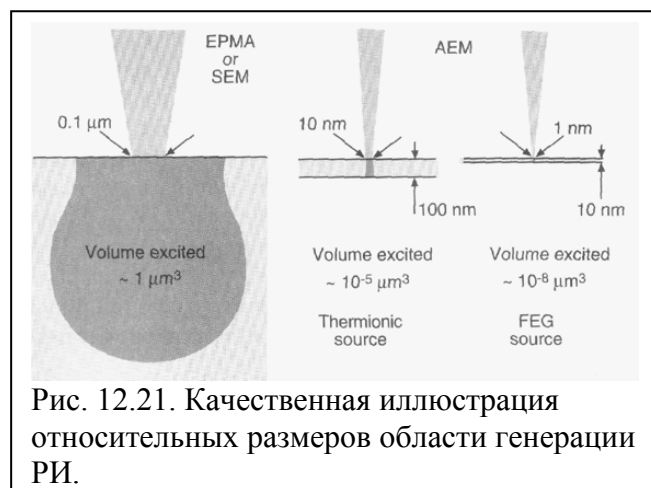


Рис. 12.21. Качественная иллюстрация относительных размеров области генерации РИ.

Спектрометрия потерь энергии электронов (EELS)

Спектрометрия энергетических потерь электронов является важным методом, существенно обогащающим возможности аналитические возможности ПЭМ. Метод EELS базируется на том, что электроны теряют энергию в образце по многим каналам (см. Л1), а не только на возбуждение РИ. С помощью EELS можно существенно увеличить контраст изображений, выделив из спектра либо пик нулевых потерь, либо неупруго рассеянные электроны. Это особенно существенно при исследовании не очень тонких образцов, когда неупругие потери испытывает значительная часть пучка.

В настоящее время EELS-спектрометры выпускают двух типов: 1) типа магнитной призмы разработки фирмы Gatan, и типа омега-фильтра разработки Zeiss (сейчас LEO). Схема этих спектрометров приведена на рис. 12.22 [2]. Призматический спектрометр Gatan ориентирован прежде всего на спектрометрию неупругих потерь, Ω-

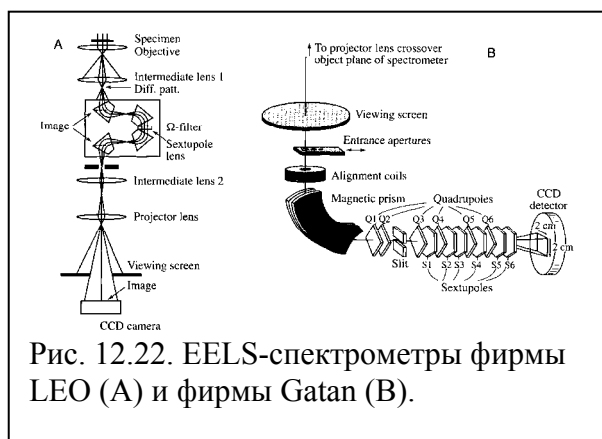


Рис. 12.22. EELS-спектрометры фирмы LEO (A) и фирмы Gatan (B).

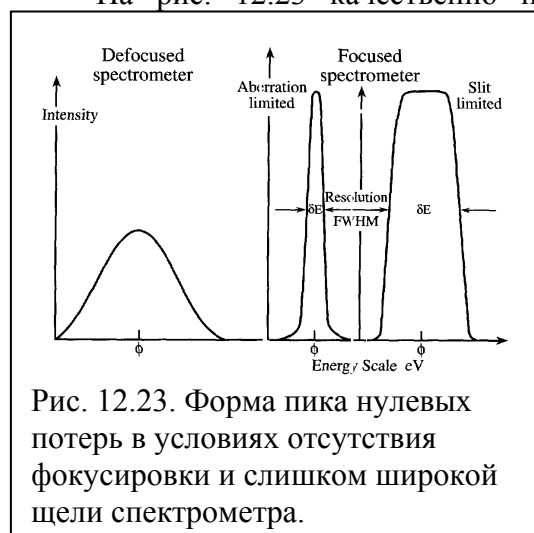
фильтр – на получении энергетически-фильтрованных изображений.

Фокусировка спектрометра

EELS –спектрометр – это магнитная линза, имеющая свои дефекты. Поэтому требуется оптимизировать оптику пучка в спектрометре, чтобы минимизировать влияние aberrации и астигматизма. Операции по юстировке спектрометра в LEO-912AB приведены в Дополнении к Л5.

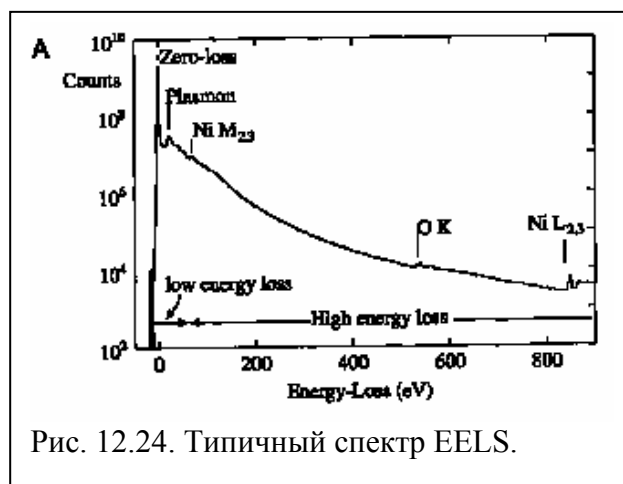
Наиболее существенной операцией является фокусировка спектрометра. В отличие от других линз, спектрометр является асимметричной линзой. Длина пути для электронов, движущихся вне-оси, различна, поэтому срез входных и выходных полюсов тщательно подбирается и изготавливается, с тем, чтобы скомпенсировать разницу в пути и достичь требуемой фокусировки. Форма полюсов обеспечивает также фокусировку электронов, движущихся вне центральной плоскости спектрометра. Такие спектрометры называются «с двойной фокусировкой». Процедура фокусировки спектрометра зависит от конкретного варианта и описывается в руководстве к нему.

На рис. 12.23 качественно продемонстрировано влияние фокусировки и



и ширины щели на форму пика нулевых потерь [2]. Видно, что плохая фокусировка и слишком широкая щель приводят к уширению пика нулевых потерь.

На рис. 12.24 приведен типичный



EELS-спектр, который демонстрирует а) большую интенсивность пика нулевых потерь и б) огромный динамический диапазон метода EELS – интервал интенсивностей охватывает более 6 порядков.

Типичные характеристики энергетических потерь электронов приведены в Табл. 12.1

Табл.12.1.

Процесс	Потеря энергии, эВ	θ_E (мрад)
Фононы	~0.02	5-15
Внутри- и межзонные переходы	5-25	5-10
Плазмоны	~5-25	<~0.1
Ионизация внутренних оболочек	~10-1000	1-5

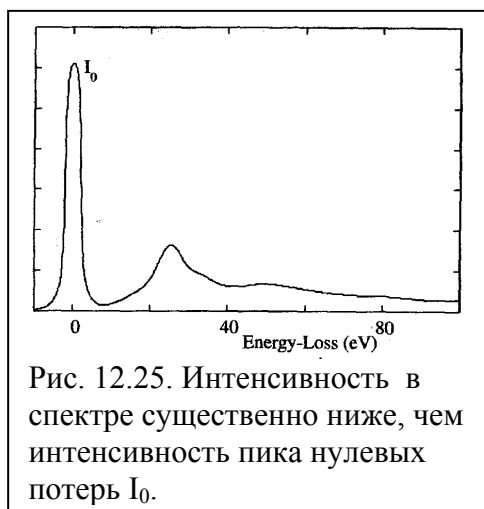
В Табл. 12.1 θ_E – угол рассеяния электрона в результате определенного процесса с потерей энергии ΔE

$$\theta_E = \Delta E / (2E_0) \quad (12.16)$$

Пик нулевых потерь

Как видно из спектра 12.24 пик нулевых потерь – самый интенсивный. Он представляет электроны, которые, в основном, сохранили свою энергию, движутся в узком конусе в пределах нескольких мрад и создают рефлекс 000 в ДК. Если нам необходимо наклонить входной пучок, так что дифрагирующий пучок попадает в спектрометр, то он тоже будет давать пик нулевых потерь. Угол дифракции ($2\theta_B$) ~20 мрад, так что в нормальной геометрии (входной пучок не наклонен) дифрагирующий пучок обычно не попадает в спектрометр.

Однако, следует иметь ввиду, что спектрометр имеет конечное энергетическое



EELS.

разрешение (в лучшем случае ~0.3 эВ), так что в нем содержатся электроны, которые тоже потеряли, хотя и неизмеримо мало, энергии. Например, на возбуждение фононов (см. Табл.1). EELS в ПЭМ не способен различить вклад фононов в потерю энергии электронов. В целом, пик нулевых потерь с точки зрения EELS приносит больше вреда, чем пользы: поскольку он очень интенсивен, он может повредить сцинтиллятор или перенасытить массив CCD камеры. На рис. 12.25 видно, что справа от пика нулевых потерь I_0 имеется тоже пик, но он гораздо менее интенсивен (логарифмический масштаб), так же как и остальная часть спектра [2]. Это представляет основную проблему метода

Малые потери энергии

Под малыми потерями подразумеваются потери в диапазоне до 50 эВ. Как мы уже видели в Л1 (рис.1.5) плазмоны составляют доминирующую часть потерь энергии электронов и формируют пик следующий по интенсивности за пиком нулевых потерь.

Плазмоны. Из Л1 мы также знаем, что плазмоны – это коллективные продольные быстро затухающие ($\sim 10^{15}$ с) осцилляции слабо связанных электронов. Потери энергии на плазмоны частотой ω_p составляет

$$\Delta E_p = \hbar \omega_p / (2\pi) = \hbar / (2\pi) [ne^2 / (\epsilon_0 m)]^{1/2}, \quad (12.17)$$

где \hbar – постоянная Планка, e и m – заряд и масса электрона, ϵ_0 – проницаемость вакуума, n – плотность свободных электронов.

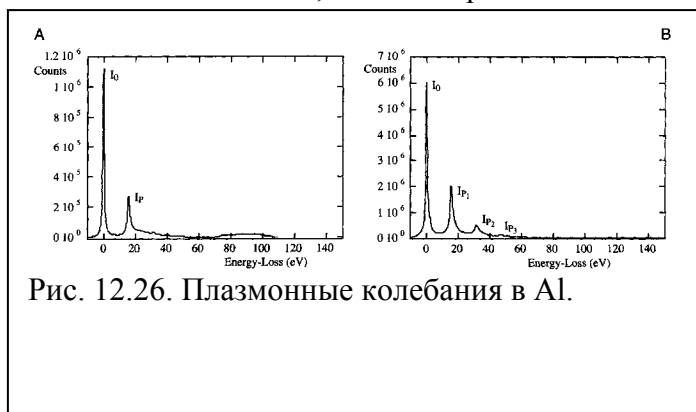


Рис. 12.26. Плазменные колебания в Al.

Типичны значения плазменных потерь – 5-25 эВ. Плазменные потери присутствуют во всех материалах и доминируют в материалах со свободно-электронной структурой зон, таких как Li, Na, Mg, и Al. Спектры демонстрирующие плазменные потери приведены на рис. 12.26 [2]. Поскольку

плазменные потери зависят от концентрации свободных электронов, то метод EELS

позволяет, в принципе, определять *химическое состояние* элемента, т.е. является *микроаналитическим методом* (в принципе). Плазмоны могут быть удалены из спектра для получения изображения, тем самым, устранив источник хроматической аберрации, можно получить более контрастное изображение.

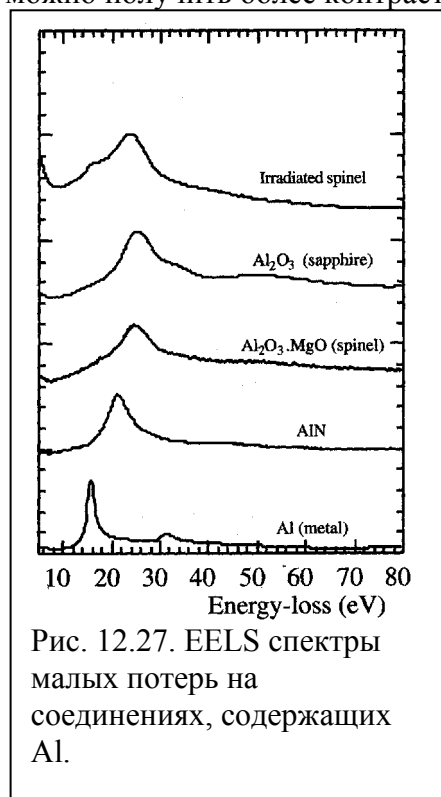


Рис. 12.27. EELS спектры малых потерь на соединениях, содержащих Al.

Рассеяние с возбуждением плазмонов не приводит к большому угловому разбросу (типично $< \sim 0.1$ мрад), поэтому такие электроны попадают в спектрометр практически без потерь. Типичное значение свободного пробега плазмонов λ_p составляет ~ 100 нм. Поэтому, разумно ожидать по крайней мере один сильный плазмонный пик, и количество таковых должно возрастать с увеличением толщины образца, рис.12.26 [2].

Внутри- и межзонные переходы. Электрон пучка может сообщить электрону атомного кора в бинарном взаимодействии энергию достаточную для перехода на другую орбиталь. Потери на такое взаимодействие могут составлять до ~ 25 эВ. Взаимодействие с молекулярными орбиталями, такими как π -орбитали приводит к появлению характерных пиков в спектре малых потерь. С помощью этих пиков иногда возможно идентифицировать состав образца. К сожалению, априорные расчеты в настоящее время недоступны, но выводы можно сделать, сопоставляя со спектрами из базы данных со стандартными образцами. Рис. 12.27 дает представление о такой возможности для Al-содержащих соединений.

образцами. Рис. 12.27 дает представление о такой возможности для Al-содержащих соединений.

Область больших потерь

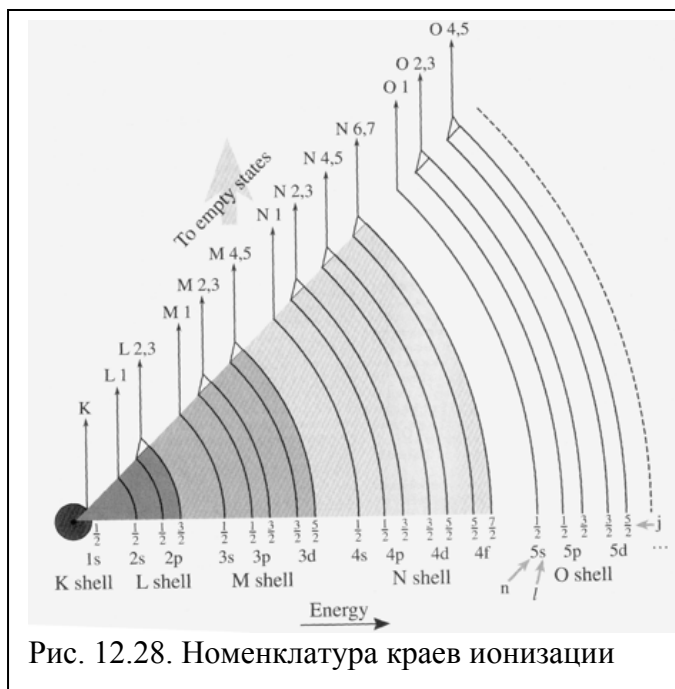


Рис. 12.28. Номенклатура краев ионизации

Потери более 50 эВ относятся к области больших потерь.

Ионизация внутренних оболочек — является одним из таких процессов. Важным фактором является то, что электрон, потерявший энергию на ионизацию, «не знает» как потом атом «распорядится» доставшейся ему энергией, то ли на испускание ХРИ, то ли Оже-электронов. Поэтому EELS не подвержен влиянию ограничений, связанных с выходом флуоресценции, как это есть в XEDS.

Второй важный момент — благодаря существенно лучшему энергетическому разрешению EELS позволяет исследовать тонкую структуру атомных оболочек по форме спектра в области края

ионизации, т.е. присутствие различных энергетических состояний в оболочке. Перечень состояний различных оболочек приведен на рис. 12.28. К-электроны находятся в $1s$ состоянии и дают одиночный край в спектре. Электроны L-оболочки находятся либо $2s$, либо в $2p$ состоянии, и если $2s$ -электрон испускается, тогда мы получаем L_1 -край, если – $2p$ -электрон, тогда – L_2 или L_3 -край. L_2 и L_3 -края могут не разрешаться при низких энергиях ионизации (они не разрешаются в Al, но разрешаются в Ti), поэтому этот край обозначается иногда как $L_{2,3}$. Таких состояний много на рис. 12.28 [57].

Ионизационное сечение мало по сравнению с плазмонным сечением. Поэтому вероятность кратной ионизации тем же электроном мала, в отличие от генерации плазмонов. Однако, вероятность ионизации и возбуждения плазмонов одним электроном – не редкость, рис.12.29Е. Форма краев ионизации очень редко бывает пилообразной, как для края поглощения, рис. 12.29А [58]. Она практически всегда достаточно сложная, поскольку обусловлена наложением с быстро растущим фоном кратного рассеяния (В), эффекты связи (С- ELNES- energy-loss-near-edge structure), дифракционные эффекты от окружающих атомов (D, EXELFS –extended energy loss fine

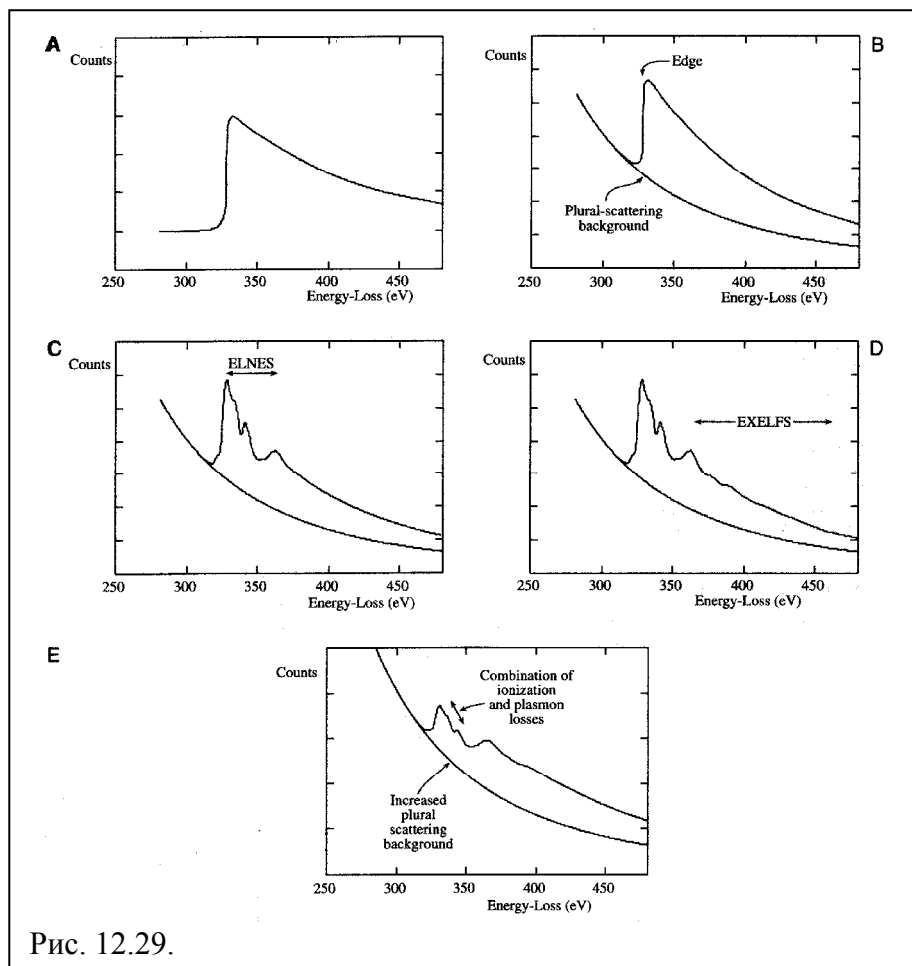


Рис. 12.29.

structure).

Пример определения состава преципитатов с помощью EELS приведен на рис. 12.30 [59].

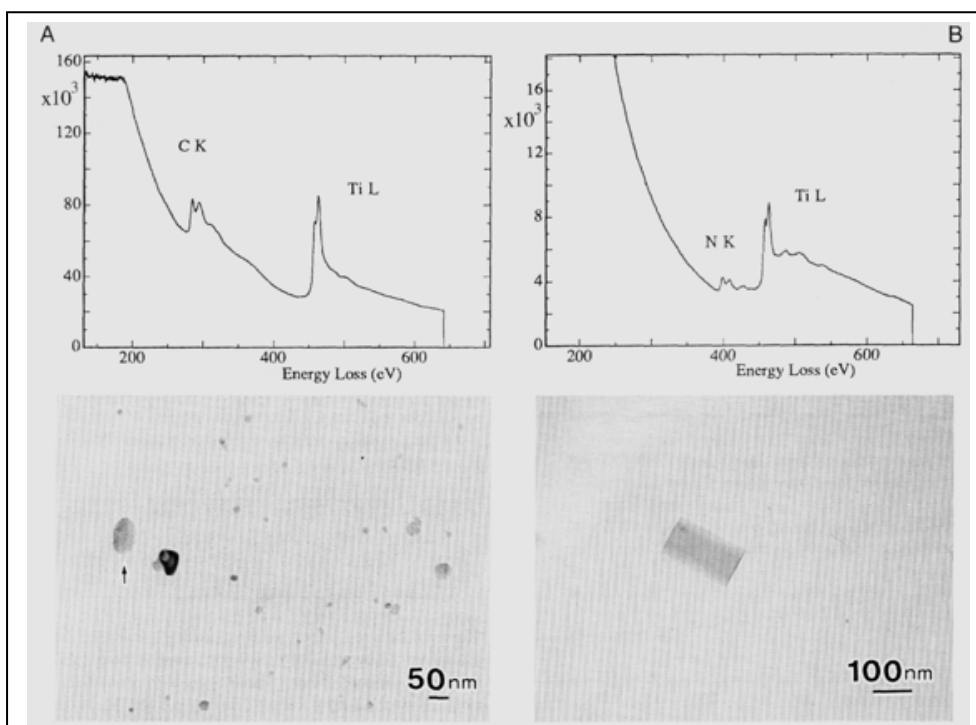


Рис.12.30. Преципитаты в нержавеющей стали А-ТіС, В-ТіN.