Akceptuję
W ramach naszej witryny stosujemy pliki cookies w celu świadczenia państwu usług na najwyższym poziomie, w tym w sposób dostosowany do indywidualnych potrzeb. Korzystanie z witryny bez zmiany ustawień dotyczących cookies oznacza, że będą one zamieszczone w Państwa urządzeniu końcowym. Możecie Państwo dokonać w każdym czasie zmiany ustawień dotyczących cookies. Więcej szczegółów w naszej Polityce Prywatności

Metoda scanningowej mikroskopii elektronowej innowacją w naukach mineralogicznych

STRESZCZENIE

Scanningowa mikroskopia elektronowa odgrywa obecnie istotną rolę w pozyskiwaniu informacji na temat faz krystalicznych. Informacje takie jak morfologia kryształów, chropowatość, rozmiar, orientacja a także skład chemiczny stają się swojego rodzaju wytycznymi w ustaleniu „historii” badanego obiektu, co uczynili między innymi włoscy naukowcy podczas badań obsydianów. Ponadto ciągłe ulepszenia, modernizacja instrumentów, programów oraz rozdzielczości obrazu pozwalają na

coraz to lepsze efekty pracy naukowców.

SŁOWA KLUCZE

SEM, scanningowa mikroskopia elektronowa, BSE, SE, EDS, elektrony wstecznie rozproszone, elektrony wtórne, promieniowanie charakterystyczne, kryształ, minerał

Wraz z narastającymi potrzebami mineralogów, petrologów i geochemików metoda mikroskopii elektronowej ulegała udoskonaleniu i modernizacji na przestrzeni wieków. W chwili obecnej wyróżnia się trzy rodzaje mikroskopii elektronowej: transmisyjna (TEM), tunelowa oraz scanningowa (SEM). Metoda ta jest powszechnie znana oraz bardzo często wykorzystywana w świecie nauk o Ziemi. Prac naukowych, w których wykorzystano metody mikroskopii elektronowej jest tak wiele, że nie sposób ich zliczyć. Wiąże się to z szeroką gamą zastosowań tejże techniki.

ZASADA DZIAŁANIA SCANNINGOWEGO MIKROSKOPU ELEKTRONOWEGO

Scanningowy mikroskop elektronowy używa skupionej wiązki wysokoenergetycznych elektronów, która bombarduje próbkę linia po linii [1]. Większość padających elektronów reaguje z atomami na próbce i są rozpraszane. Rozproszenie elektronów może być elastyczne i nieelastyczne. To pierwsze polega na zmianie trajektorii elektronów przy jednocześnie niezmiennej energii kinetycznej i prędkości. Jest to związane z dużą różnicą pomiędzy masą elektronu i jądra atomowego. W rozproszeniu nieelastycznym trajektoria padających elektronów może być lekko wzburzona lecz ich energia jest tracona poprzez reakcję z elektronami na orbitalach atomowych. Interakcje nieelastyczne produkują:

- Elektrony wtórne (SE – secondary electrons),
- Elektrony wstecznie rozproszone (BSE – back scattered electrons),
- Katodoluminescencja (CL – cathodoluminescense),
- Ciągłe promieniowanie rentgenowskie,
- Charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie,
- Ciepło [2].

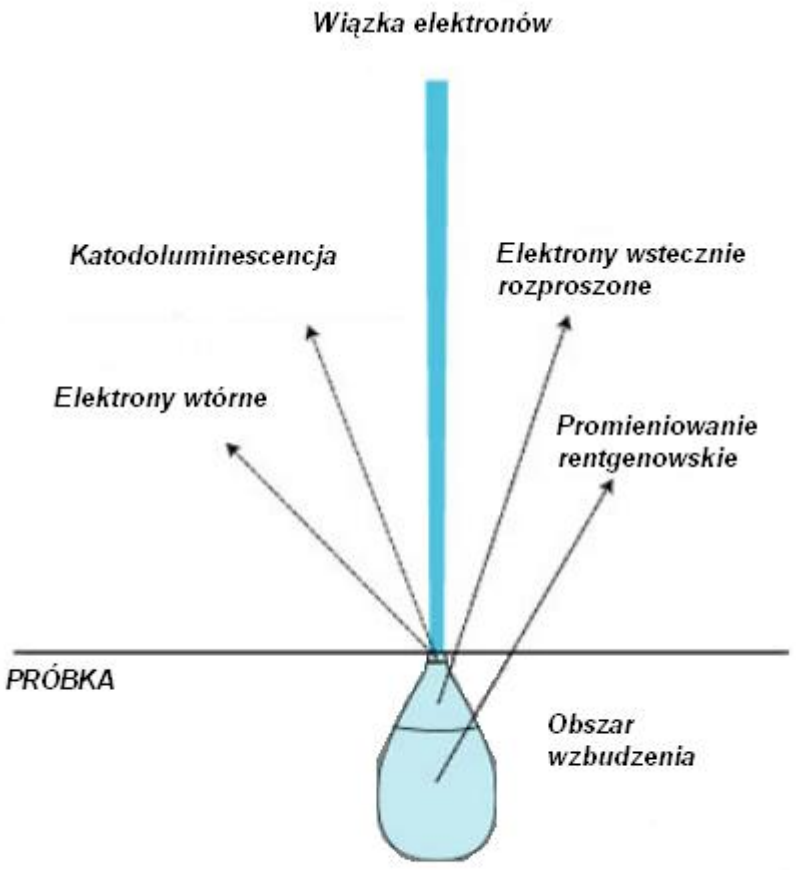

Fig. 1. Sygnały będące efektem interakcji próbka-elektron. Tylko promieniowanie rentgenowskie pochodzi z głębszej partii próbki (źródło: http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/Signals.html).

Wyżej wymienione sygnały generowane podczas interakcji elektron-próbka ujawniają wiele informacji na temat badanej próbki. Należą do nich: morfologia, pokrój i rozmiar obiektów, skład chemiczny i struktura krystaliczna, orientacja obiektów wchodzących w skład danej próbki, wady sieci krystalicznej. Dane są zbierane z wybranych obszarów próbki i generowany jest dwuwymiarowy obraz, który wyświetla przestrzenne zmiany tych właściwości. Obszary w zakresie od 1 cm do 5 mikronów szerokości mogą być obrazowane w trybie skanowania przy użyciu konwencjonalnych technik SEM (powiększenie od 20 do 30 000 razy, rozdzielczość przestrzenna 5—100 nm).

W aparaturze często instalowane są detektory: SE (second electrons - elektronów wtórnych), BSE (back scattered electrons - detektor elektronów wstecznie rozproszonych), EDS (Energy Dispersive Spectroscopy – detektor energodypersyjny), WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy – detektor długości fal). Przy użyciu detektora EDS wykonuje się jakościowe i półilościowe analizy chemiczne, natomiast detektor WDS umożliwia wykonanie całościowych analiz jakościowych i ilościowych, co jest spowodowane dokładnością pomiaru otrzymywaną w obu metodach.

Przyspieszone elektrony w Scanningowym Mikroskopie Elektronowym niosą znaczną energię kinetyczną, która jest rozpraszana w postaci sygnałów powstałych w wyniku różnych interakcji elektronów i próbki. Sygnały zawierają elektrony wtórne (które generują obraz SE), elektrony wstecznie rozproszone (BSE), zdyfrakcjonowane elektrony wstecznie rozproszone (EBSD), fotony (generują charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie przydatne w rejestracji analiz

chemicznych oraz ciągłych widm rentgenowskich), światło widzialne (katodoluminescencja) i ciepło. Elektrony wtórne i wstecznie rozproszone są powszechnie używane do obrazowania próbek. Najbardziej wartościowymi dla ukazania morfologii i topografii próbek są elektrony wtórne, natomiast elektrony wstecznie rozproszone służą do zilustrowania kontrastu w składzie wielofazowych próbek. Promieniowanie rentgenowskie jest produkowane poprzez niesprężyste kolizje padających elektronów z elektronami odrębnych orbitali atomów w próbce powodując ich wzbudzenie. Podczas bombardowania próbki wiązką elektronów są wybijane elektrony pierwiastków wchodzących w skład próbki. Puste miejsca po wybitych elektronach są zastępowane elektronami z wyższych orbitali. Podczas tego przejścia, w celu wyrównania różnic energii pomiędzy elektronami, emitowane są promienie rentgenowskie, charakterystyczne dla danego pierwiastka [4]. Detektor EDS analizuje promienie rentgenowskie, które wskazują na skład pierwiastkowy badanej próbki. Dodatkowo można wykonać analizy półilościowe. Analiza SEM w większości przypadków jest bezinwazyjna, promieniowanie rentgenowskie generowane przez interakcje elektronów nie prowadzą do utraty objętości próbki, więc możliwe jest wielokrotne analizowanie tego samego materiału. Tylko w przypadku próbek mało odpornych na promieniowanie elektronowe o wysokiej energii może dojść do „przepalenia" próbki wiązką elektronów.

Istotnymi elementami składowymi wszystkich mikroskopów scanningowych są:

- źródło elektronów (działo elektronowe)
- obiektyw elektronowy
- stolik na próbkę
- detektory sygnałów (SE, EDS, WDS, BSE)
- jednostka przetwarzająca sygnały z detektorów na odpowiednie wyniki (komputer sterujący)
- wymagania infrastruktury: zasilacz mocy, system próżniowy, system chłodzenia, podłoga nie wibrująca, pokój wolny od otoczenia pól magnetycznych i elektrycznych

Zazwyczaj wykorzystywanym i podstawowym detektorem jest detektor SE (elektronów wtórnych), jednak dla kompleksowości i szerokiego zastosowania metoda ta stosuje szersze spektrum detektorów.

Spośród wielu, głównym zastosowaniem scanningowego mikroskopu elektronowego jest uzyskanie obrazów o wysokiej rozdzielczości kształtów bardzo małych obiektów oraz ukazania przestrzennych różnic w składzie chemicznym. Uzyskuje się mapy rozmieszczenia pierwiastków lub punktowe analizy chemiczne przy użyciu EDS. Fazy są dyskryminowane na podstawie średniej liczby atomowej przy użyciu elektronów wstecznie rozproszonych. Tworzy się mapy składu oparte na różnicach w elementach śladowych (typowe metale przejściowe oraz REE) przy użyciu katodoluminescencji.

SEM jest również szeroko stosowany w identyfikacji faz opartej na jakościowej analizie chemicznej oraz strukturze krystalicznej. Zadaniem SEM są również precyzyjne pomiary drobnych cech i obiektów (do 50 nm). Obrazy BSE mogą być użyte dla szybkiej dyskryminacji faz w wielofazowych próbkach. Dodatkowo SEM zaopatrzony w detektor BSE może służyć do badań orientacji krystalograficznych w wielu materiałach.

Obecnie mikroskopy scanningowe cechuje łatwość w obsłudze oraz nieskomplikowana preparatyka, a obrazy mikroskopowe BSE, SEI oraz punktowe widma EDS otrzymuje się w czasie do 5 minut. Dla większości mikroskopów ograniczeniem są maksymalne rozmiary jakie może osiągać próbka, co jest spowodowane limitowanym rozmiarem komory, w której zachodzi bombardowanie próbki wiązką elektronów. Dla większości instrumentów próbki muszą być stabilne w próżni 10-5 – 10-6 torr. Próbki, które ulegają odgazowaniu nie nadają się do badań w konwencjonalnym mikroskopie scanningowym (np. węglowodory, próbki wilgotne, spęczniałe iły), natomiast istnieją specjalne mikroskopy scanningowe, w których powyższe próbki mogą być badane.

Detektor EDS nie wykrywa bardzo lekkich pierwiastków o liczbie atomowej mniejszej od 11 jak H, He, Li oraz Na. Większość mikroskopów elektronowych jest zaopatrzona w ten typ detektora gdyż umożliwia zbadanie składu chemicznego in situ oraz cechują go niska rozdzielczość energetyczna i czułość na pierwiastki obecne w małych ilościach. W konwencjonalnych mikroskopach scanningowych, które nie są zdolne do operacji w niskiej próżni, próbka musi być pokryta powłoką przewodzącą prąd (węgiel, złoto) do izolacji elektrycznej. Jest to spowodowane tym, iż z miejsc nieprzewodzących prąd elektrony nie są odprowadzane, co powoduje wychylenie wiązki i zniekształcenie obrazu [1].

Preparatyka i typ pokrycia powłoką przewodzącą zależy od natury próbki i informacji, jakie chcemy uzyskać oraz dodatkowo od kosztów jakie planujemy ponieść. Węgiel jako powłoka izolacyjna jest najczęściej stosowany w analizie pierwiastkowej, natomiast złoto i inne metale są najbardziej efektywne dla wysokorozdzielczych obrazów elektronowych, gdyż gwarantują lepsze warunki izolacji elektrycznej próbki. Próbki przewodzące prąd mogą być badane w instrumentach o niskiej próżni bez konieczności naparowania ich powłoką węgla [1].

Naukowcy dostrzegli, iż scanningowy mikroskop elektronowy jako nowoczesny instrument służący do charakterystyki materiału w skali mikro oraz nano odgrywa bardzo istotną rolę w obserwacji między innymi morfologii kryształów. Chińscy naukowcy posłużyli się tą techniką podczas syntezy Cu2O (kuprytu), w wyniku której otrzymano 64 rodzajów kształtów tegoż minerału. Zastosowano reakcje w warunkach alkalicznych i kwaśnych stosując różne „źródła" miedzi (Cu(NO3)2, CuSO4, Cu(CH3COO)2, CuCl2) co doprowadziło do otrzymania zróżnicowanych wyników. Kryształy kuprytu osiągały kształty sześcianów, ośmiościanów, sześcio-ośmiościanów oraz kształtów, które można nazwać bryłami „szkieletowymi". Aniony (Cl-, SO42-, CH3COO-, NO3-) odgrywają bardzo istotną rolę w determinacji ostatecznych kształtów mikrokryształów Cu2O (Fig. 2) [3].

Badania lotnych popiołów za pomocą SEM-EDS prowadzone przez Barbarę G. Kutchko oraz Ann G. Kim dostarczyły informacji o składzie pierwiastkowym, morfologii i rozmiarze cząstek. Widma EDS wykazały istnienie w składzie lotnych popiołów przede wszystkim krzem, glin i żelazo. Obecność wapnia powiązana jest z siarką lub fosforem. Intensywność pików nie jest ilościową miarą koncentracji pierwiastków choć stosunkowo ilość można wywnioskować z wysokości pików. Ustalono, iż morfologie cząstek, kontrolowane przez stopień spalania i chłodzenia, to kulki (Fig. 3) oraz fragmenty ostrokrawędziste (Fig. 4). Dodatkowo obserwowano konglomeraty cząsteczek, minerały oraz agregaty mineralne. Zakres rozmiarów cząstek jest bardzo szeroki, ponieważ sięga poniżej 1 µm jak również powyżej 200 µm [5].

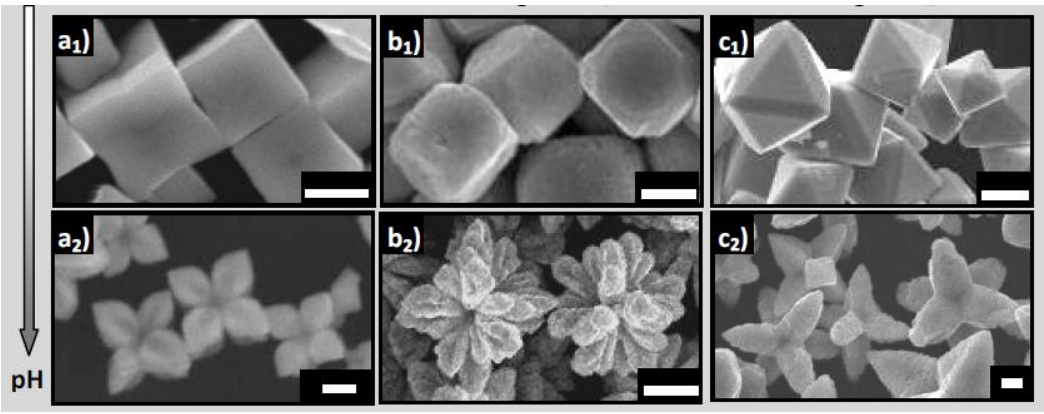

Fig. 2. Obrazy SEM ewolucji morfologii mikrokryształów kuprytu w wyniku spadku pH: a) – od sześcianu do bryły o 8 rozgałęzieniach przy użyciu Cu(NO3)2; b) – od sześcianu do bryły o 12 lub 24

rozgałęzieniach przy użyciu CuSO4 lub Cu(CH3COO)2; c) – od ośmiościanu do bryły szkieletowej o 6 rozgałęzieniach przy użyciu CuCl2 (źródło: Fei Liu et al., 2010).

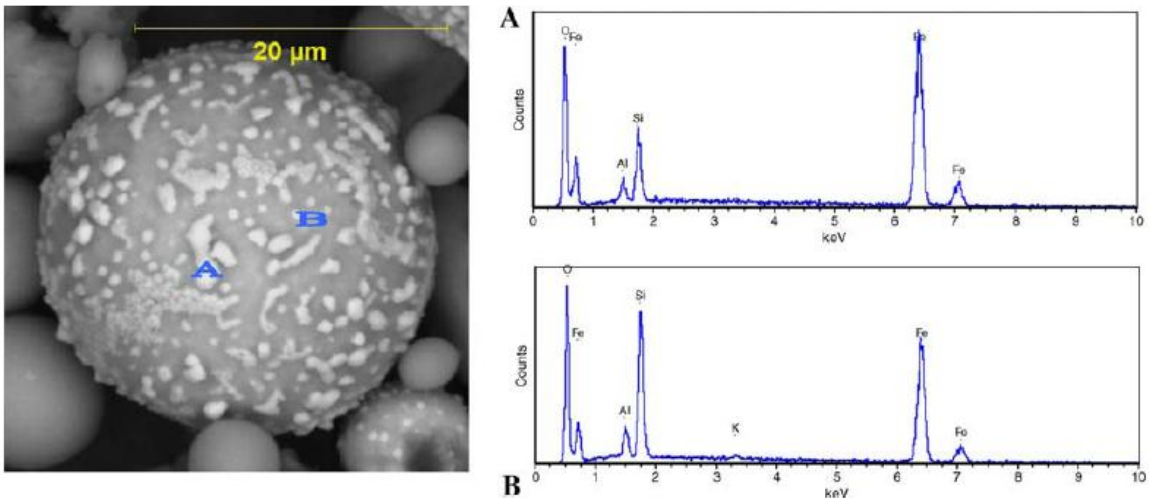

Fig. 3. Obraz BSE wraz z widmami EDS składu pierwiastkowego. Jasne miejsca są bogate w fazy żelaziste (A), miejsca ciemne w fazy glinokrzemianowe (źródło: Barbara G. Kutchko, Ann G. Kim (2006): Fly ash characterization by SEM–EDS).

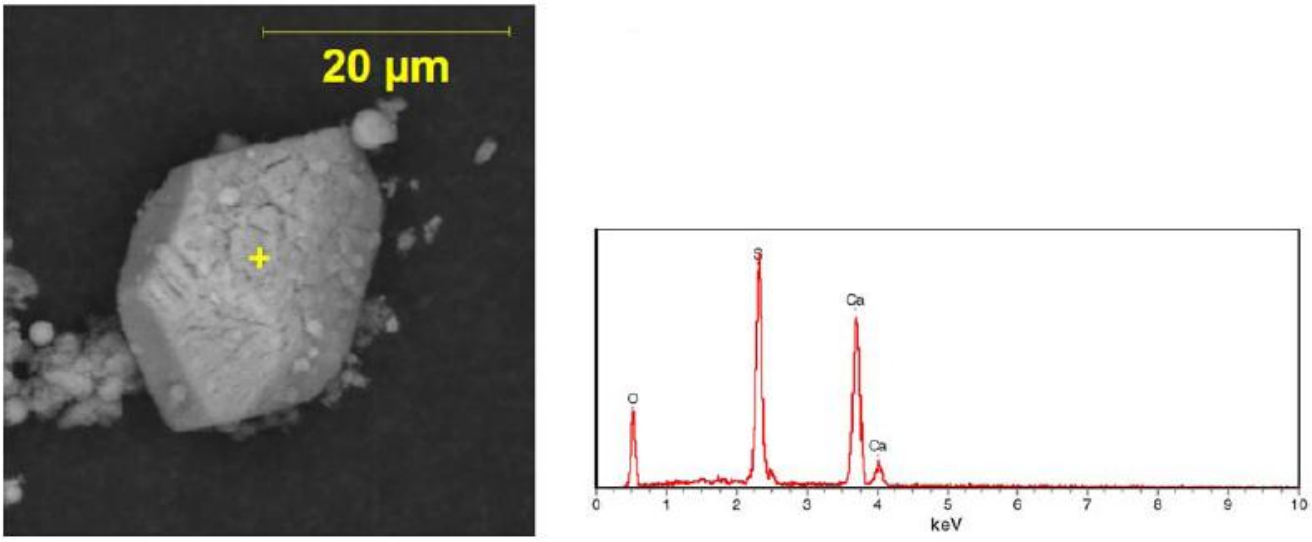

Fig. 4. Obraz BSE z widmem EDS składy pierwiastkowego fragmentu bogatego w wapń (źródło: Barbara G. Kutchko, Ann G. Kim (2006): Fly ash characterization by SEM–EDS).

W pracy zatytułowanej "Chemical Characterization of Obsidians from Different Mediterranean Sources by Non-destructive SEM-EDS Analytical Method" autorzy starali się dowieść obszarów źródłowych na podstawie składu chemicznego obsydianów. Obserwacje pod mikroskopem scannigowym pozwoliły ustalić, iż badane obsydiany posiadają mikrofenokryształy, i to one stały się czynnikiem przypisującym dany obsydian do danego miejsca. Detektor BSE, charakteryzujący się rozpoznawaniem minerałów femicznych, wykrył obecność piroksenów, amfiboli i biotytu tworzących mikrofenokryształy w obsydianach. Na podstawie wartości stosunkowych ustalono obszary źródłowe badanych obsydianów[6].

Chociaż metoda scanningowego mikroskopu elektronowego bardzo dobrze rozwinęła się w ostatnich latach ciągle można dopatrywać się jakichś niedociągnięć, które ograniczają zastosowanie tejże techniki. Próbki muszą być pokryte przewodzącą prąd powłoczką, która może doprowadzić do

powstania sztucznych tworów na powierzchni badanego okazu. Konwencjonalne scanningowe mikroskopy elektronowe wymagają wysokiej próżni chociaż rozwój środowiskowych instrumentów pozwala na operacje w wysokiej próżni. Uszkodzenia wiązką elektronów badanych materiałów to również problem, na który należy zwrócić uwagę [3]. Ciągle jednak jest to jeden z najważniejszych instrumentów służących do charakterystyki materiałów w skali mikro i nano niosący informacje o rozmiarach, morfologii, strukturze powierzchniowej i chemicznym składzie badanych próbek. Ogół powyższych informacji pozwala wysuwać wnioski na temat przebiegu różnych reakcji oraz procesu powstawania danej fazy [1][2][3].

Autor: Julia Zdera

LITERATURA

[1] http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
[2] http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/Signals.html
[3] Fei Liu, Junshu Wu, Kunfeng Chen, Dongfeng Xue (2010): Morphology Study by Using Scanning Electron Microscopy; Microscopy: Science, Technology, Applications and Education
[4] William R. Herguth, Guy Nadeau: Applications of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) To Practical Tribology Problems; Herguth Laboratories, Inc
[5] Barbara G. Kutchko, Ann G. Kim (2006): Fly ash characterization by SEM–EDS; Fuel 85, 2537–2544
[6] Acquafredda P., Andriani T., Lorenzoni S., Zanettin E., (1999): Chemical Characterization of Obsidians from Different Mediterranean Sources by Non-destructive SEM-EDS Analytical Method; Journal of Archaelogical Science 26, 315–325

https://laboratoria.net/artykul/13741.html

Informacje dnia: Najlepszy studencki projekt robotyczny zostanie sfinansowany Sieć, która odpowiada za chorobę Parkinsona Smartfon szkodzi rozwojowi dziecka Polscy naukowcy opisali najmniejsze znane genomy bakteryjne Jak naukę przetwarzać na biznes? Ciąża i urlopy dla rodziców a granty badawcze Najlepszy studencki projekt robotyczny zostanie sfinansowany Sieć, która odpowiada za chorobę Parkinsona Smartfon szkodzi rozwojowi dziecka Polscy naukowcy opisali najmniejsze znane genomy bakteryjne Jak naukę przetwarzać na biznes? Ciąża i urlopy dla rodziców a granty badawcze Najlepszy studencki projekt robotyczny zostanie sfinansowany Sieć, która odpowiada za chorobę Parkinsona Smartfon szkodzi rozwojowi dziecka Polscy naukowcy opisali najmniejsze znane genomy bakteryjne Jak naukę przetwarzać na biznes? Ciąża i urlopy dla rodziców a granty badawcze

Partnerzy