

# Ενόργανες Μέθοδοι Ανάλυσης Ορυκτών Υλών

---

## Τεχνικές με μικροδέσμες ηλεκτρονίων

Ιωάννης Ηλιόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής

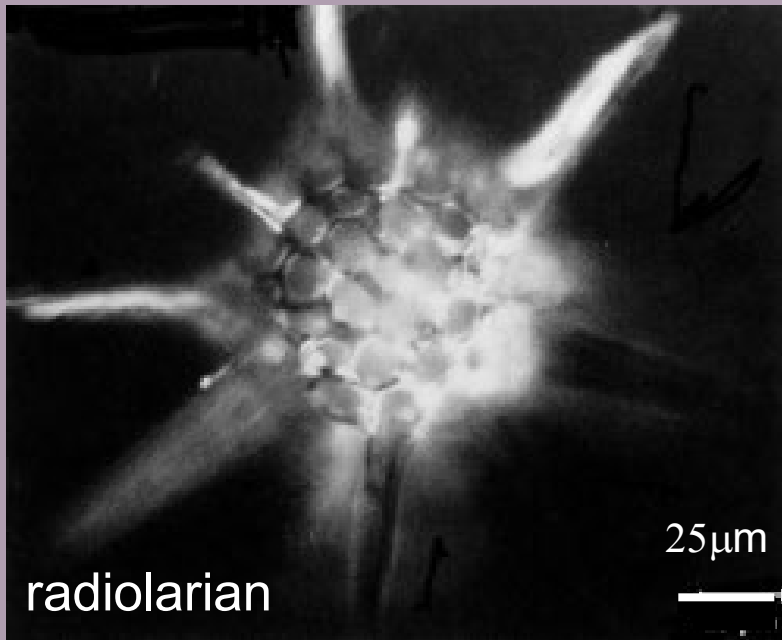
*Ακαδημαϊκό Έτος 2021-2022*

# Σύγχρονα όργανα

---

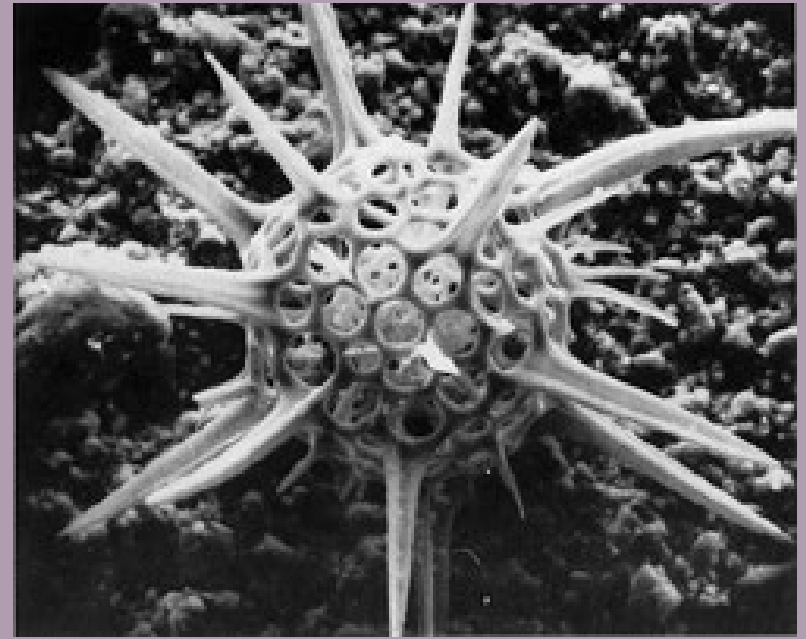
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope, SEM)
- Ηλεκτρονικός μικροαναλυτής (electron microprobe, EMP)
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (transmission electron microscope, TEM)

# Optical Microscopy vs Scanning Electron Microscopy



**OM**

**Μικρό βάθος πεδίου**  
**Χαμηλή διακριτικότητα**



**SEM**

**Μεγάλο βάθος πεδίου**  
**Υψηλή διακριτικότητα**

<http://www.mse.iastate.edu/microscopy/>

# What is SEM



Το SEM είναι σχεδιασμένο για απευθείας παρατήρηση επιφανειών στερεών αντικειμένων

Κόστος: €0.5-2.0 εκατ.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένα μικροσκόπιο που για να απεικονίσει μια εικόνα χρησιμοποιεί **ηλεκτρόνια** αντί για **φως**. Πολλά τα πλεονεκτήματα χρήσης SEM έναντι OM.

# Πλεονεκτήματα χρήσης SEM έναντι OM

	Magnification	Depth of Field	Resolution
OM	4x – 1000x	15.5 $\mu$ m – 0.19 $\mu$ m	~ 0.2 $\mu$ m
SEM	10x – 3000000x	4mm – 0.4 $\mu$ m	1-10nm

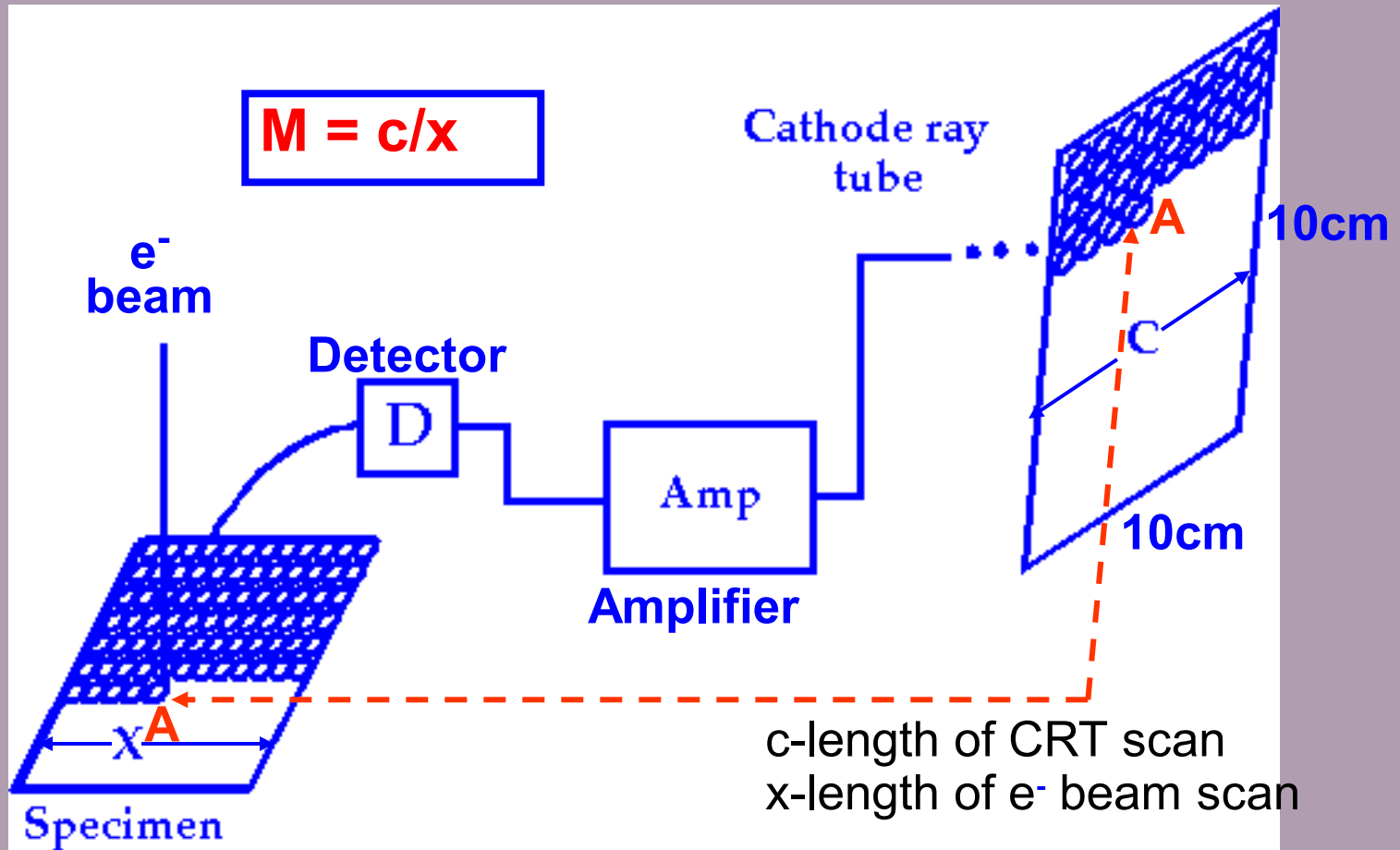
- Το SEM έχει μεγάλο βάθος πεδίου, που επιτρέπει την εστίαση σε μια μεγάλη περιοχή του δείγματος την ίδια στιγμή, αναπαράγοντας μια πολύ καλή τρισδιάστατη απεικόνιση του δείγματος.
- Δίνει επίσης εικόνες υψηλής διακριτικότητας, γεγονός που ευνοεί την παρατήρηση σε μεγάλη μεγέθυνση χαρακτηριστικών του δείγματος που βρίσκονται σε πολύ μικρή απόσταση μεταξύ τους.
- Ο συνδυασμός πολύ υψηλής μεγέθυνσης, μεγάλου βάθους πεδίου, υψηλής διακριτικής ικανότητας, καθώς και συστασιακών και κρυσταλλογραφικών πληροφοριών που παρέχει το SEM, το καθιστούν ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα όργανα τόσο στην έρευνα όσο και στη βιομηχανία.

# Scanning Electron Microscope

## – a Totally Different Imaging Concept

- Αντί για τη χρήση μιας συνολικής εικόνα πεδίου, ακολουθείται μια στρατηγική μέτρησης σημείο προς σημείο.
- Μια υψηλής ενέργειας **δέσμη ηλεκτρονίων** χρησιμοποιείται για να **ενεργοποιήσει** το **δείγμα** και τα εκπεμπόμενα σήματα συλλέγονται και αναλύονται έτσι ώστε να **συνθέτεται** μία **εικόνα**.
- Τα εκπεμπόμενα σήματα φέρουν **τοπογραφική, συστασιακή, και κρυσταλλογραφική** πληροφορία για την επιφάνεια του δείγματος.

# Image Formation in SEM



Beam is scanned over specimen in a raster pattern in **synchronization** with beam in CRT. Intensity at **A** on CRT is proportional to **signal** detected from **A** on specimen and signal is modulated by amplifier.

# Ηλεκτρονικός μικροαναλυτής

---

- EMPA: χημική ανάλυση δειγμάτων μικρών περιοχών στερεών δειγμάτων, μέσω ακτίνων X που παράγονται από εστιασμένη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.
- Το φάσμα των ακτίνων X περιέχει τις χαρακτηριστικές γραμμές των περιεχόμενων χημικών στοιχείων
  - ποιοτική ανάλυση μέσω της ταυτοποίησης των γραμμών από τα μήκη κύματός τους (ή τις ενέργειες των φωτονίων)
  - ποσοτική ανάλυση μέσω της σύγκρισης των εντάσεων με εκείνες που προκύπτουν από πρότυπα υλικά (ακρίβεια ~1% και όρια ανίχνευσης ως μερικές δεκάδες ppm)
- Χωρική διακριτική ικανότητα (spatial resolution) σε ΚΣ ~1  $\mu\text{m}$



# Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

---

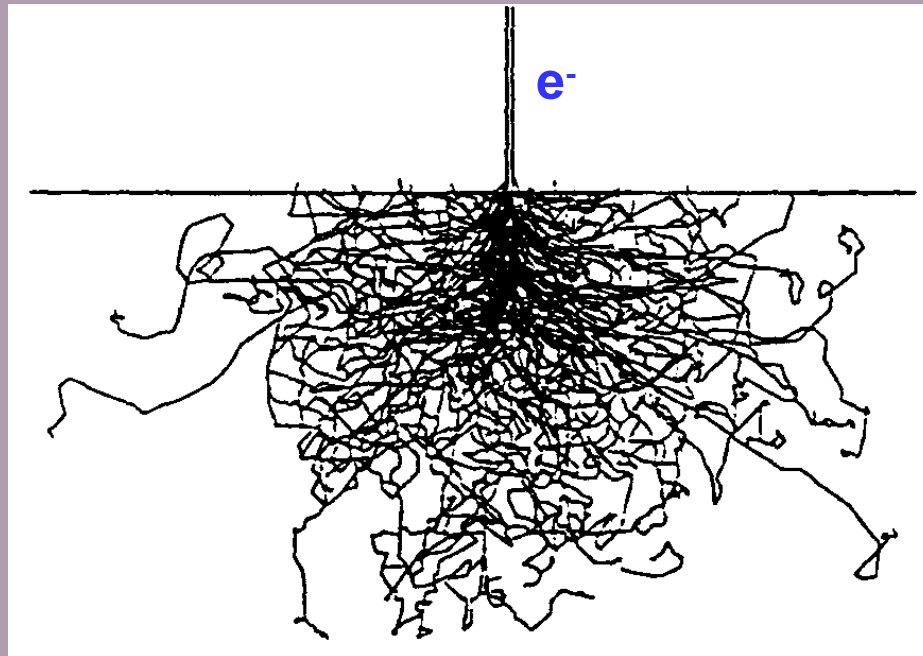
- SEM: στενός συγγενής του EMP, αλλά προορισμένο κυρίως για απεικονιστική προσέγγιση
- Εικόνες παράγονται από τη σάρωση της ακτινοβολίας καθώς το σήμα απεικονίζεται από μία οθόνη τηλεόρασης ή υπολογιστή.
- Τοπογραφικές ή συστασιακές απεικονίσεις αναλόγως της τεχνικής ανίχνευσης που χρησιμοποιείται.
- Προσοχή! Λέγοντας συστασιακή αναφερόμαστε σε μέσο ατομικό αριθμό, δηλ. δεν αναγνωρίζονται ξεχωριστά χημικά στοιχεία.
- Χωρική διακριτική ικανότητα: καλύτερη από 10nm στην τοπογραφική απεικόνιση και από 100nm στη συστασιακή, και τουλάχιστον 100 φορές μεγαλύτερο βάθος πεδίου από ότι στο οπτικό μικροσκόπιο.
- Οι τρισδιάστατες απεικονίσεις είναι επιδεκτικές άμεσης διαισθητικής ερμηνείας από τον παρατηρητή.

# Διεγερμένος όγκος

---

- Όταν μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων κτυπήσει το δείγμα στην επιφάνεια, εισέρχεται στο δείγμα οπότε τα ηλεκτρόνια χάνουν την ενέργειά τους λόγω της αλληλοεπίδρασης με τα ηλεκτρόνια των στοιβάδων των διαφόρων ατόμων του δείγματος.
- Με τη διεργασία αυτή γίνεται διάχυση της δέσμης ηλεκτρονίων και σχηματίζεται ένας «διεγερμένος όγκος» στο δείγμα.
- Το μέγεθός του αυξάνεται με την αύξηση του δυναμικού επιτάχυνσης στο πυροβόλο ηλεκτρονίων και με την ελάττωση του μέσου ατομικού αριθμού του δείγματος.
- Για ένα πυριτικό ορυκτό διεγερμένο στα 15 kV → αχλαδοειδές σχήμα διαμέτρου 2  $\mu\text{m}$  και βάθους 3  $\mu\text{m}$ .

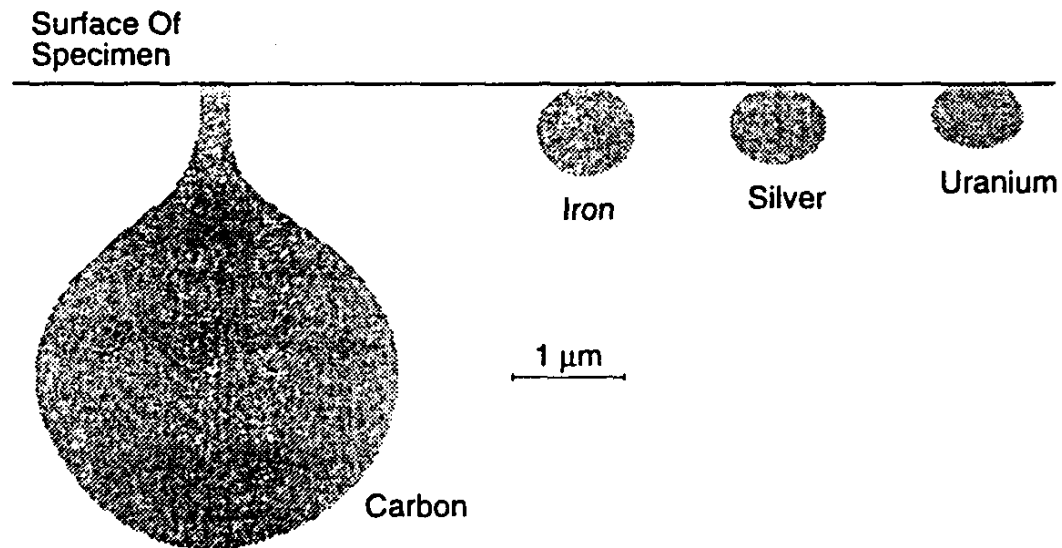
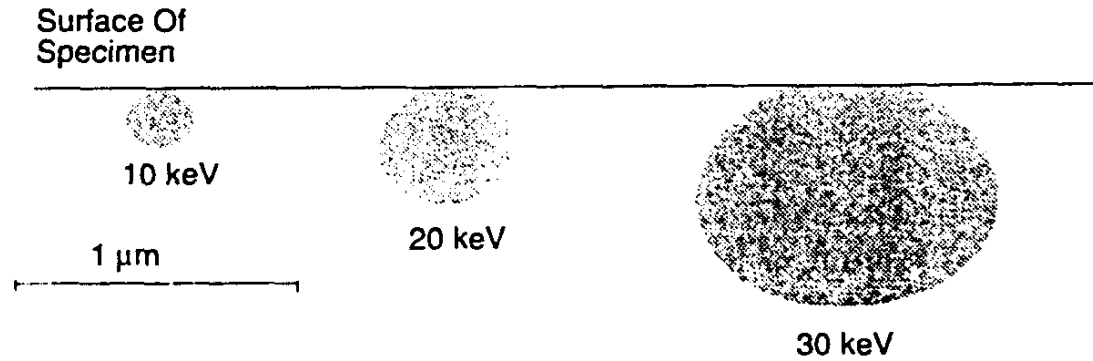
# Διεγερμένος όγκος



Προσομοιώσεις Monte Carlo 100 διαδρομών ηλεκτρονίων

**Τα ηλεκτρόνια που εισχωρούν στο δείγμα δεν ακολουθούν μια ευθεία γραμμή, αλλά μια zig-zag διαδρομή**

# Διεγερμένος όγκος



# Όγκος διαφυγής

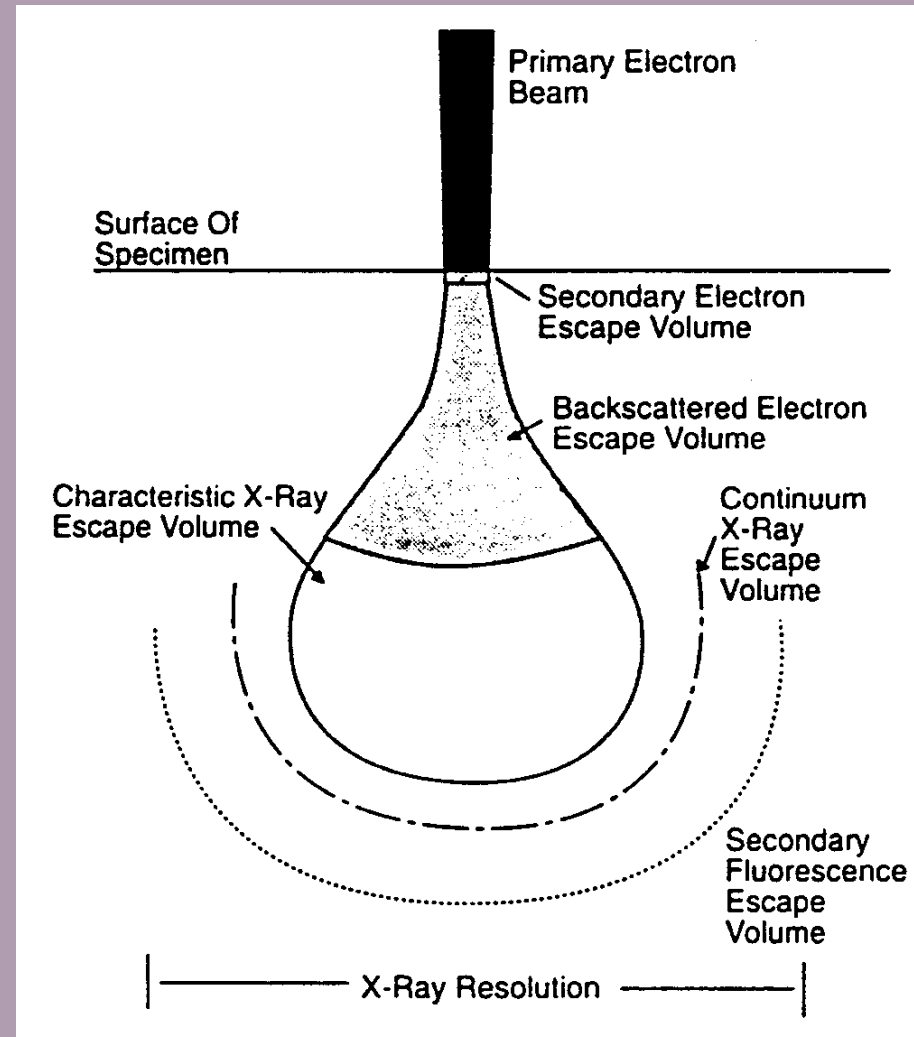
- Τα διάφορα σήματα που δημιουργούνται έχουν διαφορετικά «βάθη διεϊσδυσης» λόγω των διαφορών στις ενέργειές τους.
- Συνεπώς τα διάφορα σήματα που παρατηρούνται στην επιφάνεια του δείγματος προέρχονται από διαφορετικά τμήματος του διεγερμένου όγκου.
- Ο όγκος που ευθύνεται για το κάθε σήμα ονομάζεται όγκος διαφυγής του συγκεκριμένου σήματος.

# Όγκοι διαφυγής των διαφόρων σημάτων

Αν η διάμετρος της πρωτογενούς δέσμης είναι  $\sim 5\text{nm}$

Οι διαμέτροι των όγκων διαφυγής θα είναι

- **Secondary electron:**  
διάμετρος  $\sim 10\text{nm}$ ; βάθος  $\sim 10\text{nm}$
- **Backscattered electron:**  
διάμετρος  $\sim 1\mu\text{m}$ ; βάθος  $\sim 1\mu\text{m}$
- **X-ray:** από όλο τον διεγερμένο όγκο, δηλαδή  $\sim 5\mu\text{m}$  διάμετρος και βάθος

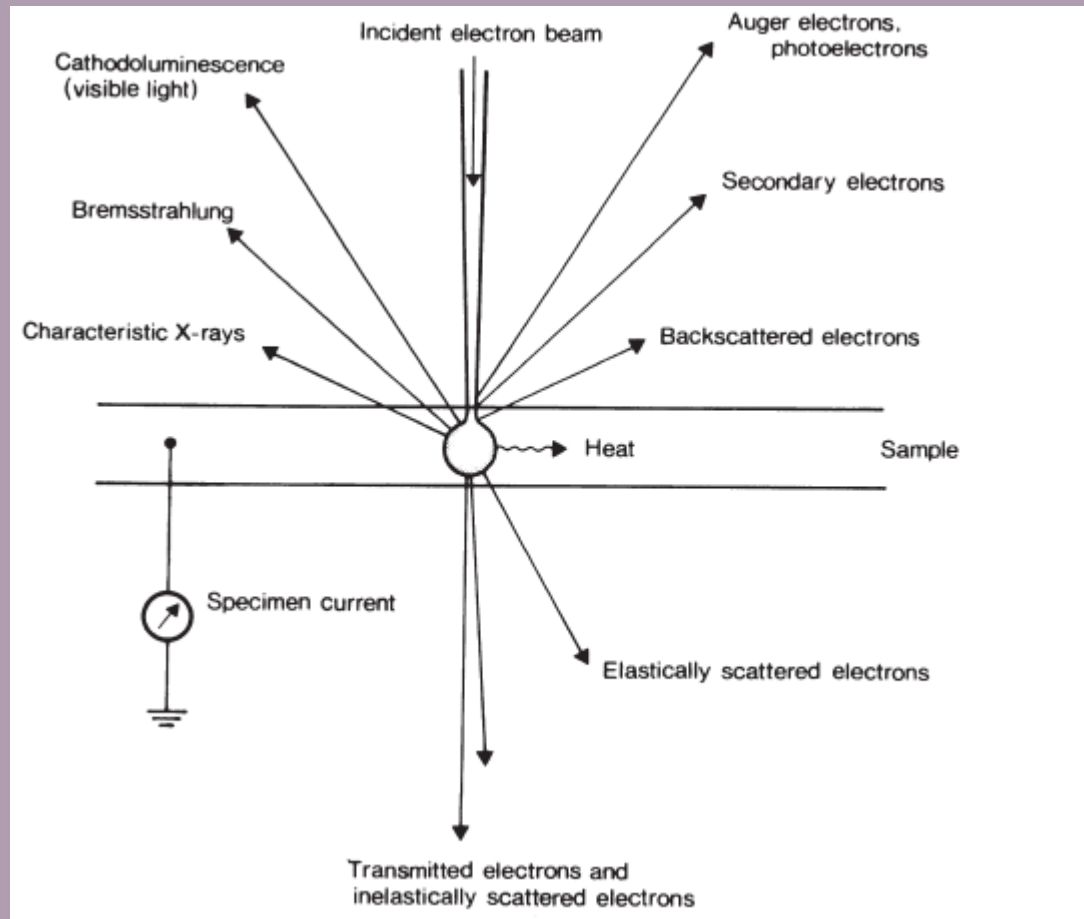


# Διεγερμένος όγκος

---

- Όταν μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων κτυπήσει το δείγμα στην επιφάνεια, εισέρχεται στο δείγμα οπότε τα ηλεκτρόνια χάνουν την ενέργειά τους λόγω της αλληλοεπίδρασης με τα ηλεκτρόνια των στοιβάδων των διαφόρων ατόμων του δείγματος.
- Με τη διεργασία αυτή γίνεται διάχυση της δέσμης ηλεκτρονίων και σχηματίζεται ένας «διεγερμένος όγκος» στο δείγμα.
- Το μέγεθός του αυξάνεται με την αύξηση του δυναμικού επιτάχυνσης στο πυροβόλο ηλεκτρονίων και με την ελάττωση του μέσου ατομικού αριθμού του δείγματος.
- Για ένα πυριτικό ορυκτό διεγερμένο στα 15 kV → αχλαδοειδές σχήμα διαμέτρου 2  $\mu\text{m}$  και βάθους 3  $\mu\text{m}$ .
- Στον όγκο αυτό δημιουργούνται πολλά σήματα

# Αλληλεπιδράσεις ακτίνων-X και ύλης





# Αλληλεπιδράσεις ακτίνων-Χ και ύλης

---

- **Δευτερογενή ηλεκτρόνια (SE):** ηλεκτρόνια από τα άτομα του δείγματος που σκεδάζονται από την πρωτογενή δέσμη (ιονισμός). Το κυριο απεικονιστικό σήμα στο SEM όπου παράγουν καλή χωρική διακριτικότητα και υψηλή τοπογραφική ευαισθησία. Έχουν τυπικά χαμηλή ενέργεια (0-50 eV) και απορροφώνται εύκολα στο δείγμα. Αυτά που ανιχνεύονται προέρχονται από τις επιφανειακές στοιβάδες του «διεγερμένου όγκου».
- **Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE):** ηλεκτρόνια της πρωτογενούς δέσμης που σκεδάζονται ελαστικά από τους πυρήνες των ατόμων του δείγματος και εξοστρακίζονται από το δείγμα. Μπορεί να συμβεί από οπουδήποτε μέσα στον «διεγερμένο όγκο». Η ένταση του σήματός τους μεταβάλλεται κυρίως ανάλογα με το μέσο ατομικό αριθμό του δείγματος → διαφοροποίηση στη χρωματική αντίθεση της εικόνας.
- **Χαρακτηριστική ακτινοβολία:** τα ηλεκτρόνια που βομβαρδίζουν το δείγμα το αναγκάζουν να εκπέμψει ακτίνες-Χ των οποίων η ενέργεια είναι χαρακτηριστική της στοιχειακής σύστασης του δείγματος.

# Αλληλεπιδράσεις ακτίνων-Χ και ύλης

---

- **Bremsstrahlung (X-ray continuum):** λόγω της επιβράδυνσης των ηλεκτρονίων της δέσμης καθώς ταξιδεύουν στα πεδία Coulomb γειτονικών ατόμων στο δείγμα. Δημιουργούν ένα θόρυβο (υψηλό background) που επηρεάζει το προσδιορισμό επίπεδο της ελάχιστης περιεκτικότητας του στοιχείου (δηλ. το όριο της ανιχνευσιμότητας).
- **Καθοδοφωταύγεια (CL):** ακτινοβολία που αποτελείται από φάσμα στην ευρεία περιοχή του ορατού φωτός (μήκους κύματος από 0,3 ως 2  $\mu\text{m}$ ) και δημιουργείται όταν καλύπτονται τα κενά που επέφερε η ακτινοβολήση στις στοιβάδες σθένους των ατόμων του δείγματος από νέα ηλεκτρόνια
- **Θερμότητα:** παράγεται κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα

# Δευτερογενή ηλεκτρόνια

---

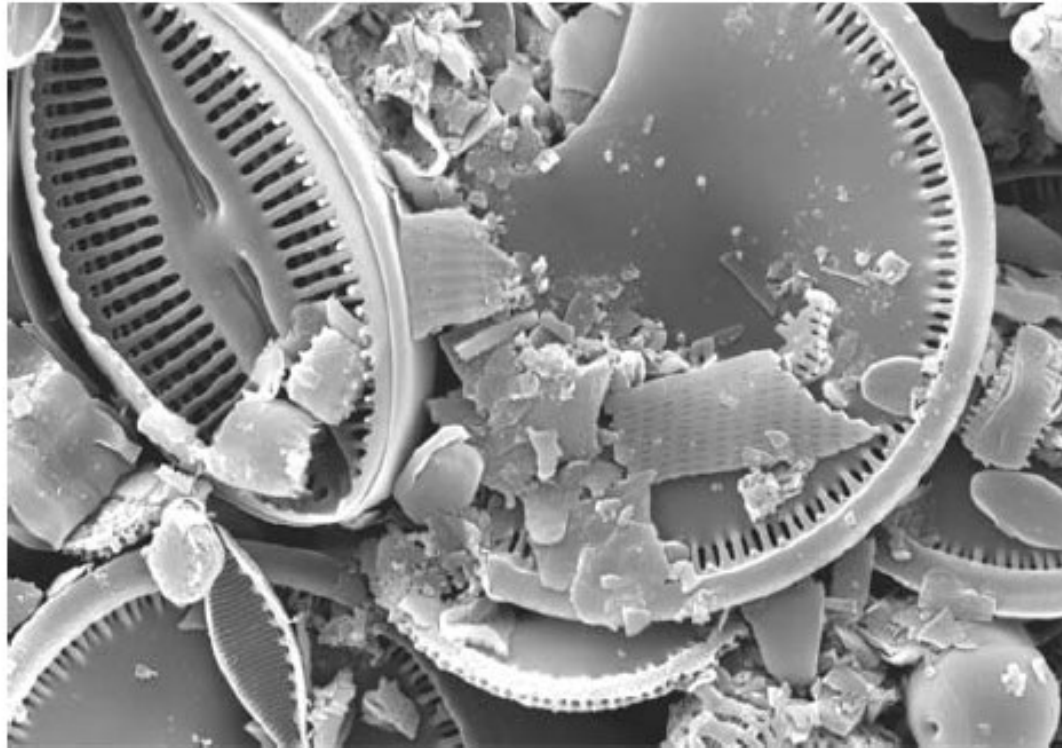
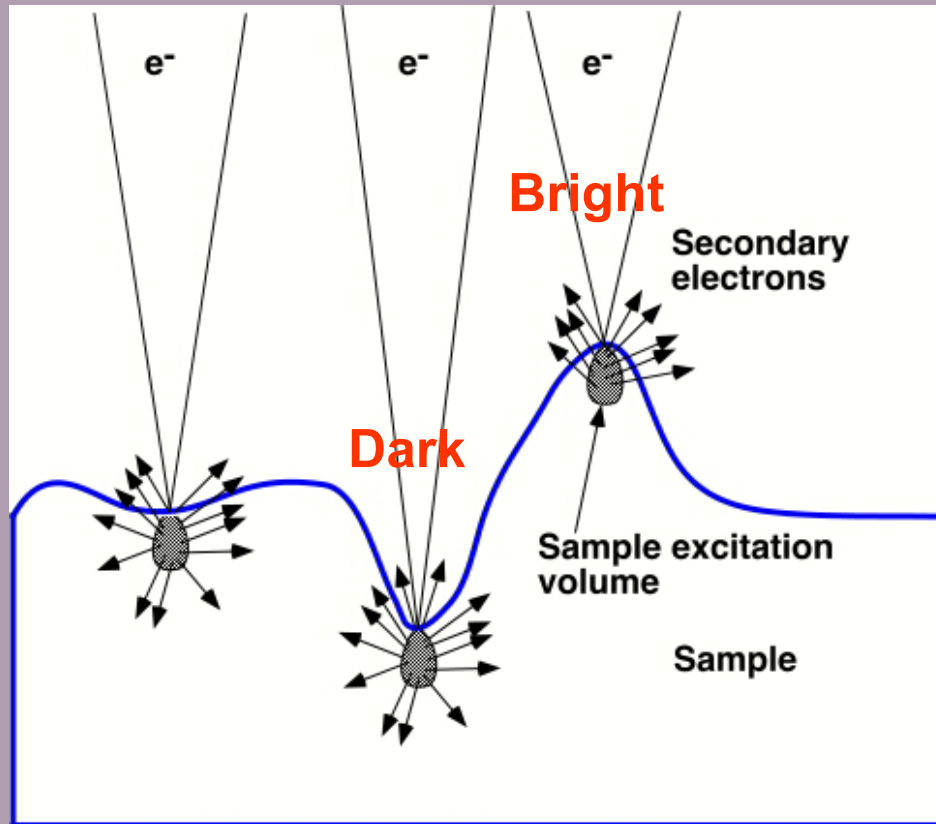


Fig. 4.8. A secondary-electron image of diatoms from modern lake sediment ( $60\ \mu\text{m} \times 45\ \mu\text{m}$ ). (By courtesy of N. Cayzer and R. Thompson.)

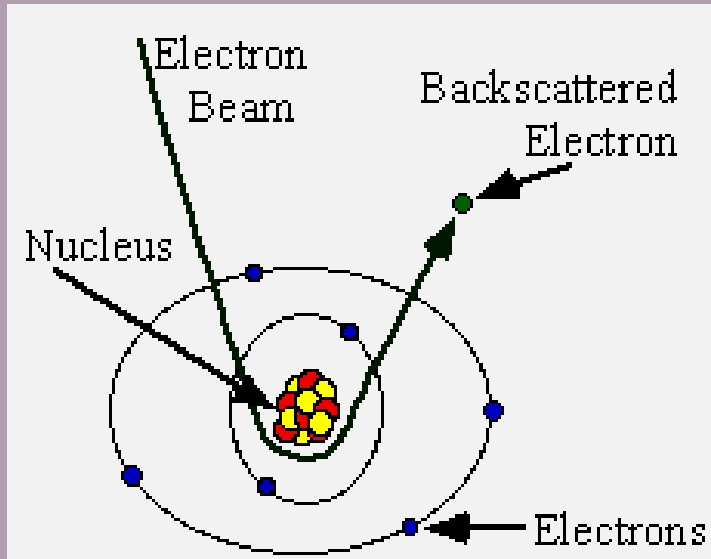
# Δευτερογενή ηλεκτρόνια



Η τοπογραφική αντίθεση προκύπτει λόγω της εξάρτησης δημιουργίας των από την γωνία πρόσπτωσης της δέσμης και της επιφάνειας του δείγματος.

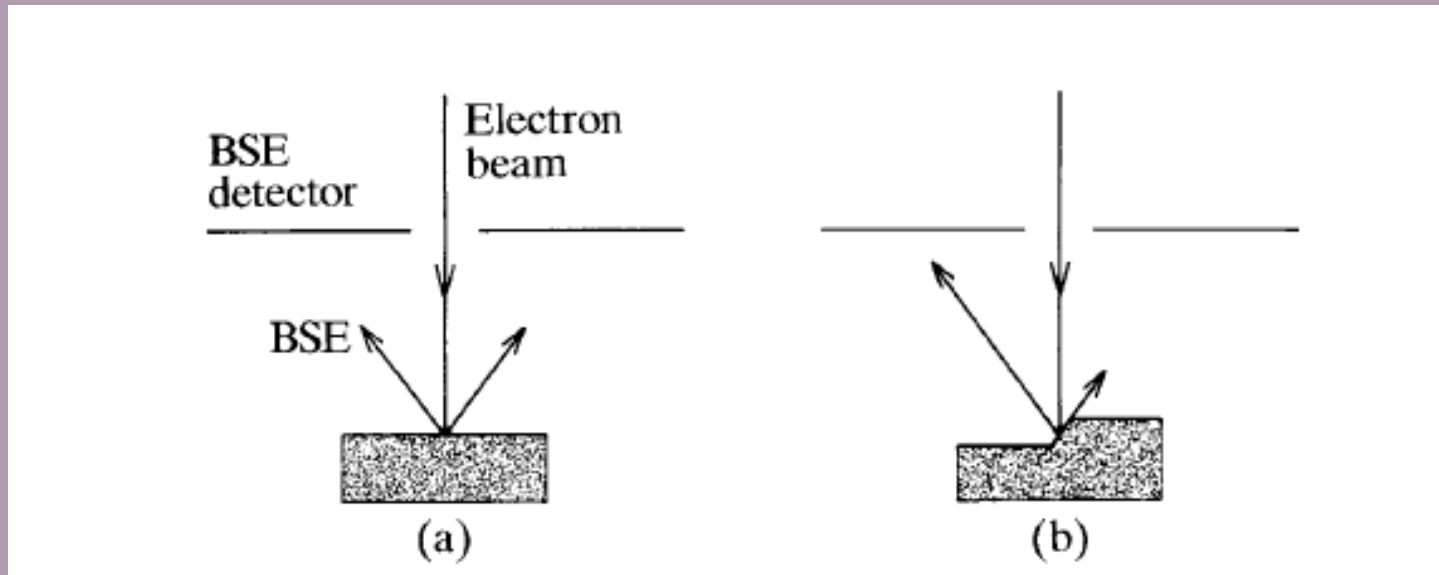
# Οπισθοσκεδασμένα ηλεκτρόνια

---



BSE image from flat surface of an Al ( $Z=13$ ) and Cu ( $Z=29$ ) alloy

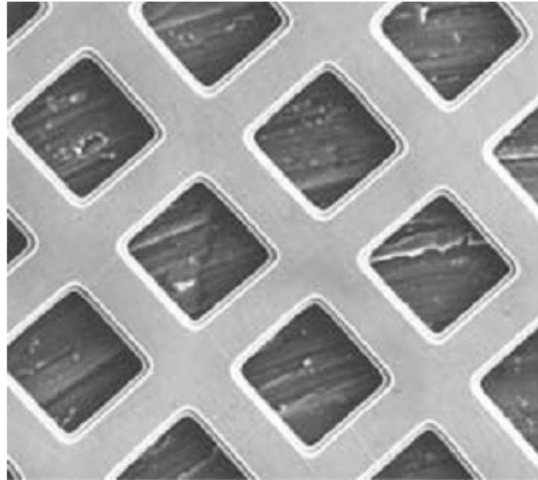
# Οπισθοσκεδασμένα ηλεκτρόνια



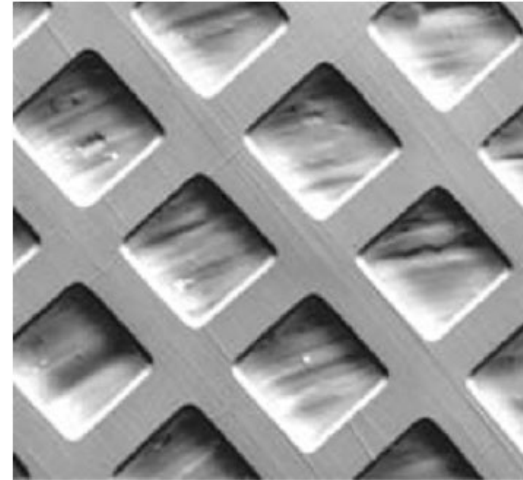
Τα σήματα από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που καταγράφονται από τα εκατέρωθεν του ανιχνευτή τμήματα είναι ίσα για ένα επίπεδο δείγμα αλλά διαφέρουν όταν υπάρχουν τοπογραφικές αλλαγές. Η διαφορά αυτή δίνει τοπογραφική απεικόνιση όπου η επίδραση της σύστασης ελαχιστοποιείται, ενώ η άθροιση δίνει έμφαση στη συστασιακές διαφορές παρά στην τοπογραφία.

# Οπισθοσκεδασμένα ηλεκτρόνια

---



(a)



(b)

Plate 4.9. Backscattered electron images of copper grid mounted on aluminium stub: (a) compositional mode, using omnidirectional BSE signal (brightness depends mainly on atomic number); (b) topographic mode, using difference between BSE signals from opposite segments of detector (shows topographic shadow effect, but no difference in mean brightness of copper and aluminium).

# Οπισθοσκεδασμένα ηλεκτρόνια

---

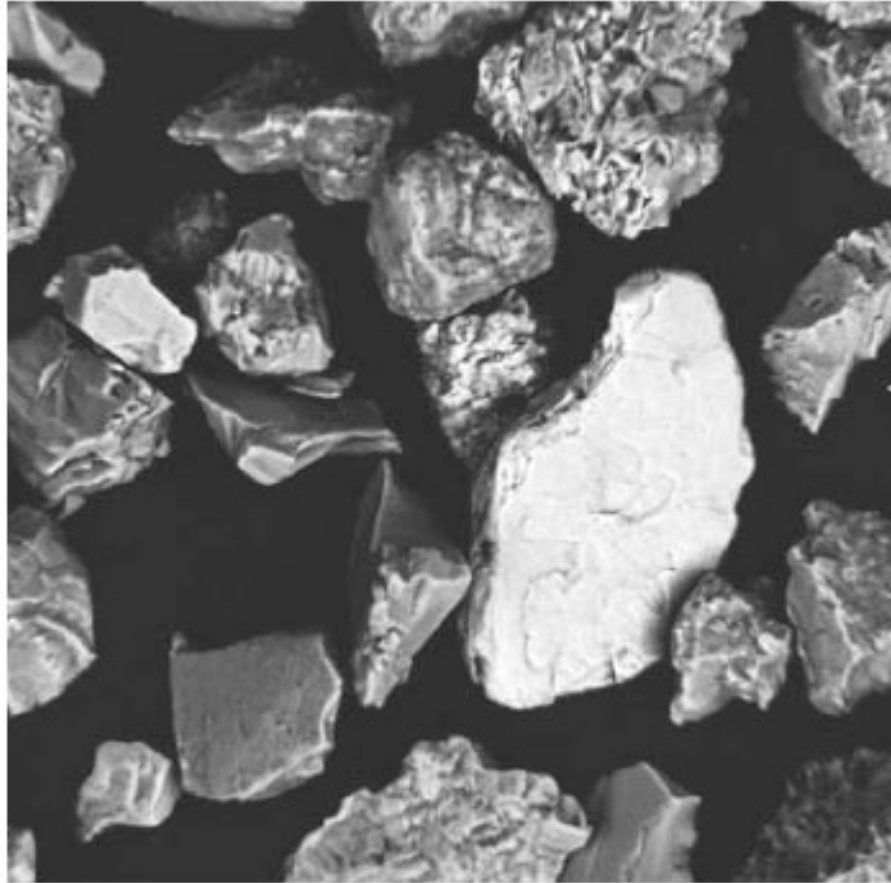
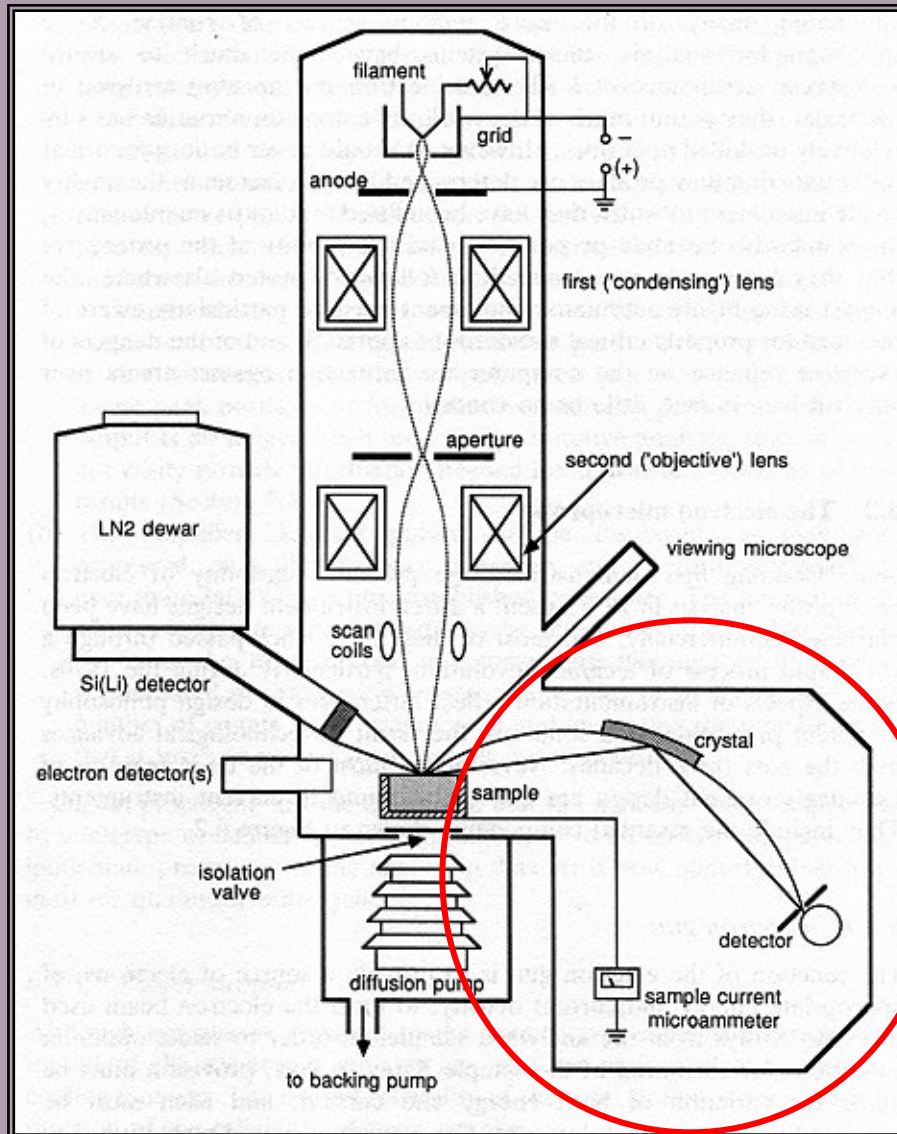


Fig. 4.14. A BSE image of mineral grains, showing combined compositional and topographic contrast (lighter grains – higher atomic number).



# EMPA



Ανιχνευτής EDS  
detector

Ανιχνευτές  
SE, BSE

Αντλίες  
κενού

Πυροβόλο

Κολόνα / οπτικά  
συστήματα

Πολωτικό μικροσκόπιο

Πηνεία σάρωσης

ΣΠΕΚΤΡΟΜΕΤΡΑ  
WDS

κυψέλη Faraday  
μέτρησης ρεύματος

- Στηρίζεται στη μέτρηση της έντασης των χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ που δημιουργούνται από τον βομβαρδισμό του δείγματος με ηλεκτρόνια
- Συνήθως χρησιμοποιούνται στιλβωμένες πετρολογικές ή μεταλλογραφικές τομές, που πρέπει να είναι καλυμμένες με λεπτό στρώμα C (~20 nm) ώστε να γίνονται αγωγιμες
- Η σύσταση ενός εκάστου κόκκου ορυκτού ή διαφοροποιήσεις εντός αυτού μπορούν να προσδιοριστούν με ανάλυση διαστήματος 1  $\mu\text{m}$ .
- Δημιουργία (συνήθως υπό κενό) ηλεκτρονίων υψηλής ταχύτητας από ένα νήμα (συνήθως W).
- Εστίαση ηλεκτρονίων μέσω χρήσης σειράς ηλεκτρομαγνητικών φακών, σε μία λεπτή δέσμη.

# EMPA – αναλυτικές δυνατότητες

---

- Το πιο ευαίσθητο εύρος για την ανίχνευση χαρακτηριστικών φθοριζουσών ακτίνων-Χ είναι 1-10 keV.
- K-Lines: Na έως Zn  
L-Lines: As έως REE  
M-Lines: REE έως U
- Για χαρακτηριστικές γραμμές φθορισμού > 10 keV ελάττωση ευαισθησίας.
- Για αναλυτικές μετρήσεις γραμμών <1 keV έως 0,2 keV (προσδιορισμό B έως F) απαιτείται WDS με συνθετικούς στοιβαδωτούς «κρυστάλλους» οι οποίοι περιθλούν τη δέσμη των ακτίνων-Χ πολύ χαμηλής ενέργειας.

# EMPA – αναλυτικές δυνατότητες

Periodic Table of the Elements



1 1.01 <b>H</b> Hydrogen																	2 4.003 <b>He</b> Helium						
3 6.94 <b>Li</b> Lithium	4 9.01 <b>Be</b> Beryllium																	7 14.01 <b>N</b> Nitrogen	8 15.999 <b>O</b> Oxygen	9 18.998 <b>F</b> Fluorine	10 20.18 <b>Ne</b> Neon		
11 22.99 <b>Na</b> Sodium	12 24.31 <b>Mg</b> Magnesium																	13 26.98 <b>Al</b> Aluminum	14 28.09 <b>Si</b> Silicon	15 30.97 <b>P</b> Phosphorus	16 32.06 <b>S</b> Sulfur	17 35.45 <b>Cl</b> Chlorine	18 39.95 <b>Ar</b> Argon
19 39.10 <b>K</b> Potassium	20 40.08 <b>Ca</b> Calcium	21 44.96 <b>Sc</b> Scandium	22 47.90 <b>Ti</b> Titanium	23 50.94 <b>V</b> Vanadium	24 51.996 <b>Cr</b> Chromium	25 54.94 <b>Mn</b> Manganese	26 55.85 <b>Fe</b> Iron	27 58.93 <b>Co</b> Cobalt	28 58.70 <b>Ni</b> Nickel	29 63.55 <b>Cu</b> Copper	30 65.37 <b>Zn</b> Zinc	31 69.72 <b>Ga</b> Gallium	32 72.59 <b>Ge</b> Germanium	33 74.92 <b>As</b> Arsenic	34 78.96 <b>Se</b> Selenium	35 79.90 <b>Br</b> Bromine	36 83.80 <b>Kr</b> Krypton						
37 85.47 <b>Rb</b> Rubidium	38 87.62 <b>Sr</b> Strontium	39 88.91 <b>Y</b> Yttrium	40 91.22 <b>Zr</b> Zirconium	41 92.91 <b>Nb</b> Niobium	42 95.94 <b>Mo</b> Molybdenum	43 (98) <b>Tc</b> Technetium	44 101.07 <b>Ru</b> Ruthenium	45 102.91 <b>Rh</b> Rhodium	46 106.40 <b>Pd</b> Palladium	47 107.87 <b>Ag</b> Silver	48 112.41 <b>Cd</b> Cadmium	49 114.82 <b>In</b> Indium	50 118.69 <b>Sn</b> Tin	51 121.75 <b>Sb</b> Antimony	52 127.60 <b>Te</b> Tellurium	53 126.90 <b>I</b> Iodine	54 131.30 <b>Xe</b> Xenon						
55 132.91 <b>Cs</b> Cesium	56 137.33 <b>Ba</b> Barium	57 138.91 <b>La</b> Lanthanum	72 178.49 <b>Hf</b> Hafnium	73 180.95 <b>Ta</b> Tantalum	74 183.85 <b>W</b> Tungsten	75 186.21 <b>Re</b> Rhenium	76 190.20 <b>Os</b> Osmium	77 192.22 <b>Ir</b> Iridium	78 195.09 <b>Pt</b> Platinum	79 196.97 <b>Au</b> Gold	80 200.59 <b>Hg</b> Mercury	81 204.37 <b>Tl</b> Thallium	82 207.19 <b>Pb</b> Lead	83 208.98 <b>Bi</b> Bismuth	84 (209) <b>Po</b> Polonium	85 (210) <b>At</b> Astatine	86 (222) <b>Rn</b> Radon						
87 (223) <b>Fr</b> Francium	88 226.04 <b>Ra</b> Radium	89 227.03 <b>Ac</b> Actinium	104 (261) <b>Rf</b> Rutherfordium	105 (262) <b>Ha</b> Hahnium	106 (266) <b>Sg</b> Seaborgium	107 (262) <b>Bh</b> Bohrium	108 (265) <b>Hs</b> Hassium	109 (266) <b>Mt</b> Meitnerium	110 (271) <b>Ds</b> Darmstadtium	111 (272) <b>Rg</b> Roentgenium	112 (277) <b>Cn</b> Copernicium	(113) <b>Nh</b> Nihonium	(114) <b>Fl</b> Flerovium	(115) <b>Mc</b> Moscovium	(116) <b>Lv</b> Livermorium	(117) <b>Ts</b> Tennessine	(118) (293) <b>Og</b> Oganesson						
58 140.12 <b>Ce</b> Cerium	59 140.91 <b>Pr</b> Praseodymium	60 144.24 <b>Nd</b> Neodymium	61 (145) <b>Pm</b> Promethium	62 150.40 <b>Sm</b> Samarium	63 151.96 <b>Eu</b> Europium	64 157.25 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158.93 <b>Tb</b> Terbium	66 162.50 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164.93 <b>Ho</b> Holmium	68 167.26 <b>Er</b> Erbium	69 168.93 <b>Tm</b> Thulium	70 173.04 <b>Yb</b> Ytterbium	71 174.97 <b>Lu</b> Lutetium										
90 232.04 <b>Th</b> Thorium	91 231.04 <b>Pa</b> Protactinium	92 238.03 <b>U</b> Uranium	93 237.05 <b>Np</b> Neptunium	94 (244) <b>Pu</b> Plutonium	95 (243) <b>Am</b> Americium	96 (247) <b>Cm</b> Curium	97 (247) <b>Bk</b> Berkelium	98 (251) <b>Cf</b> Californium	99 (252) <b>Es</b> Einsteinium	100 (257) <b>Fm</b> Fermium	101 (260) <b>Md</b> Mendelevium	102 (259) <b>No</b> Nobelium	103 (262) <b>Lr</b> Lawrencium										

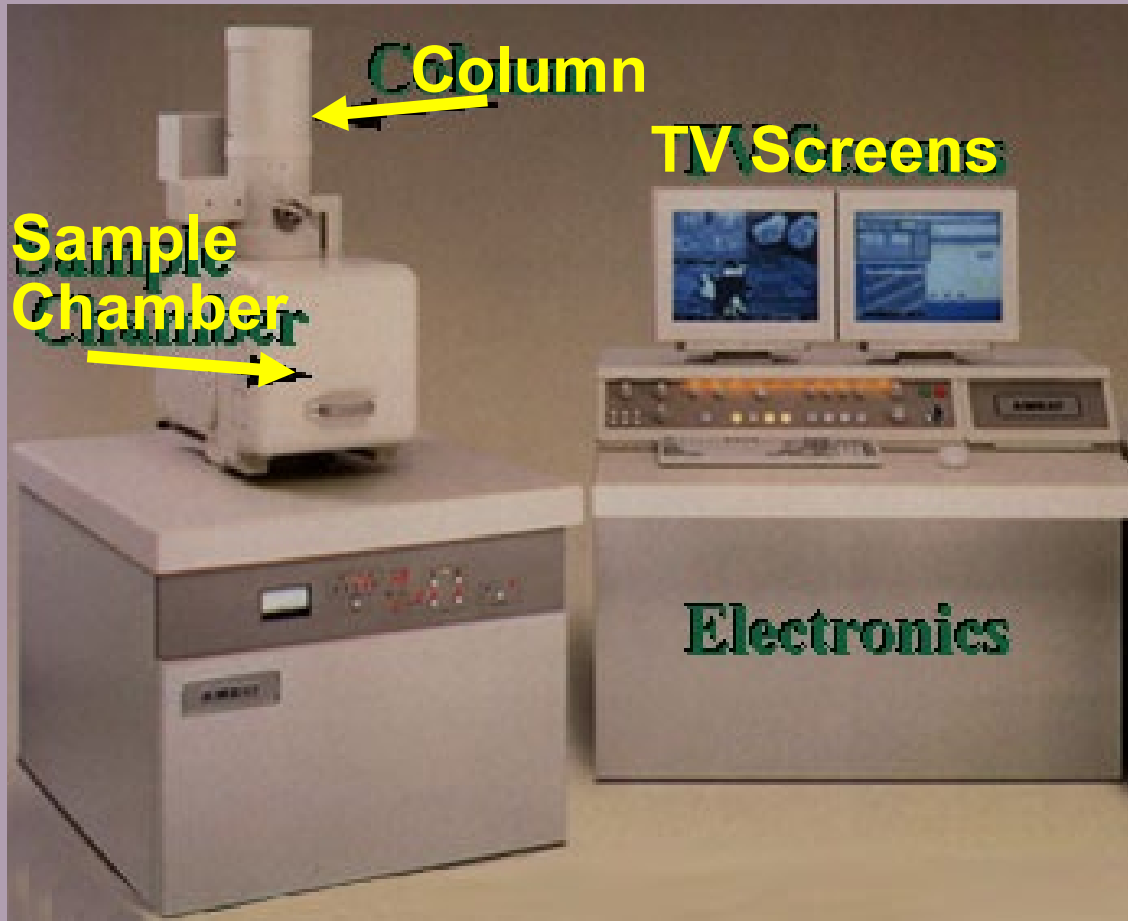
Copyright © 2009 Oxford Labs

# EMPA – διορθώσεις σφαλμάτων

---

- Οι μετρήσεις έντασης των ακτίνων-Χ δεν συνδέονται απολύτως γραμμικά με τη συγκέντρωση των στοιχείων αλλά επηρεάζονται από τα χαρακτηριστικά του δείγματος.
- Υπάρχουν ακριβείς μαθηματικές εκφράσεις για την διόρθωση τέτοιων επιδράσεων.
- ZAF (Z: ατομικός αριθμός, A: απορρόφηση των ακτίνων, F= δευτερογενής φθορισμός)

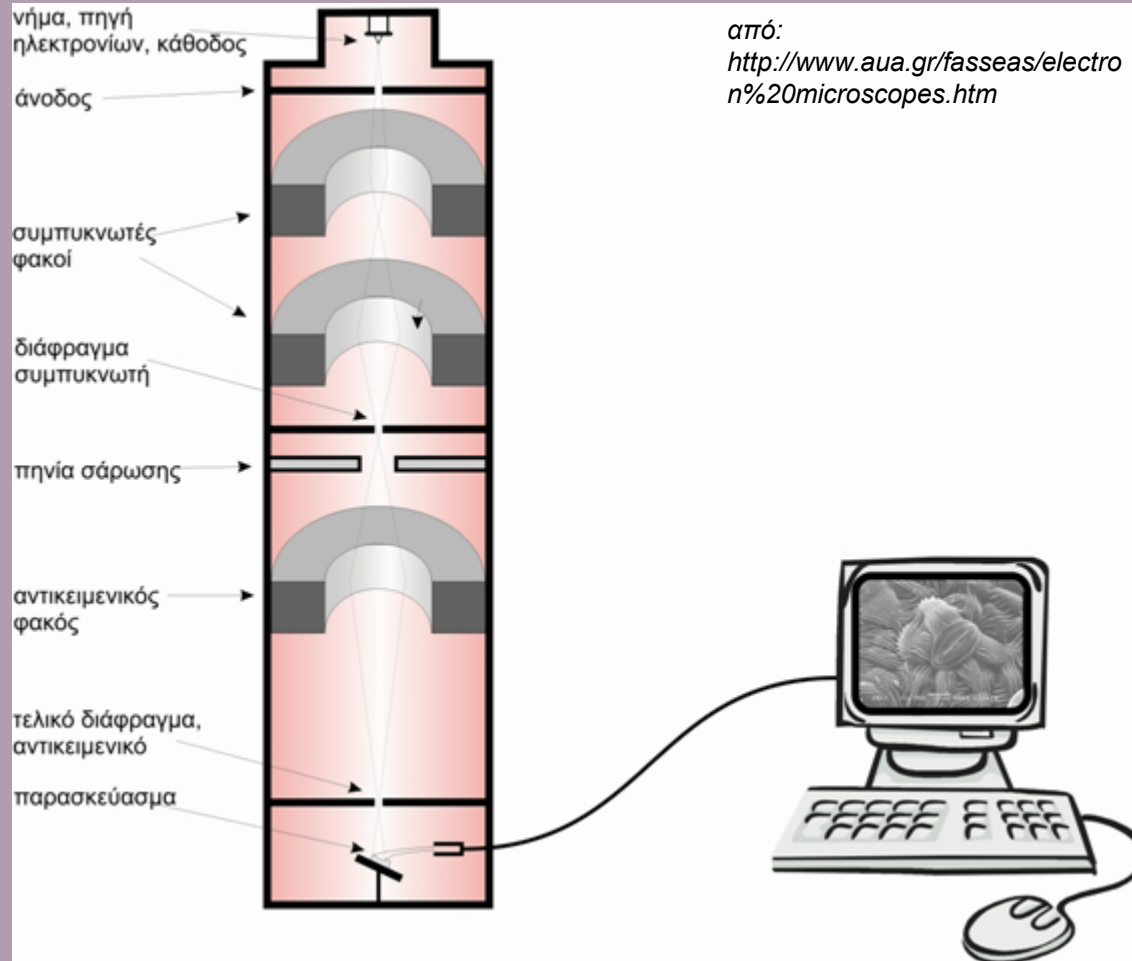
# Τυπικό σύστημα SEM



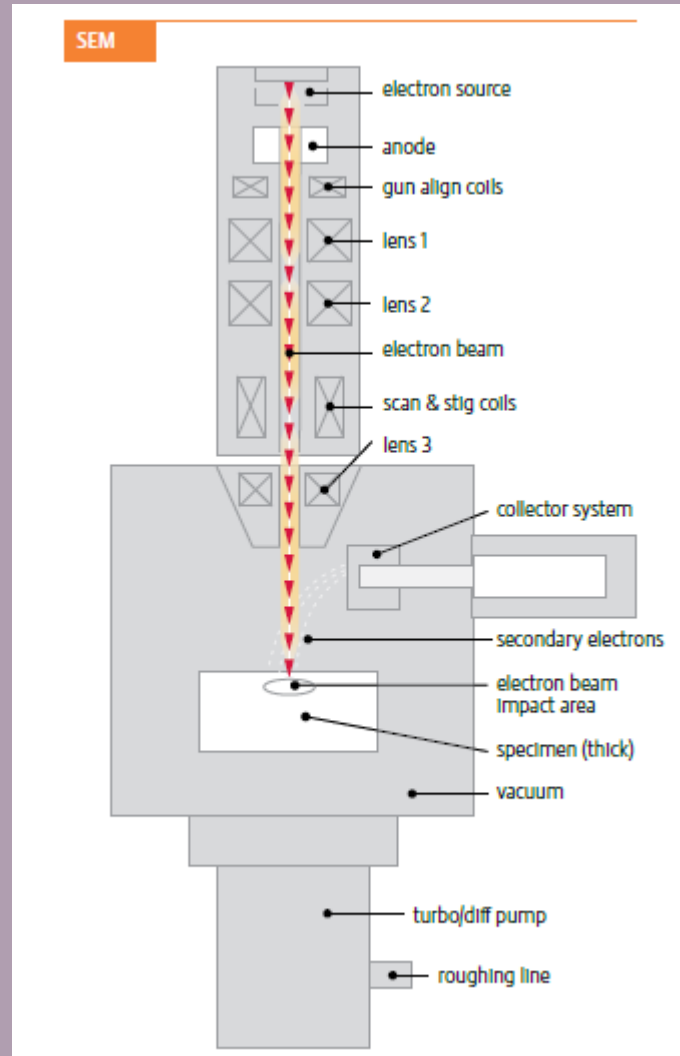
The SEM is designed for direct studying of the surfaces of solid objects

Cost: \$0.8-2.4M

# SEM

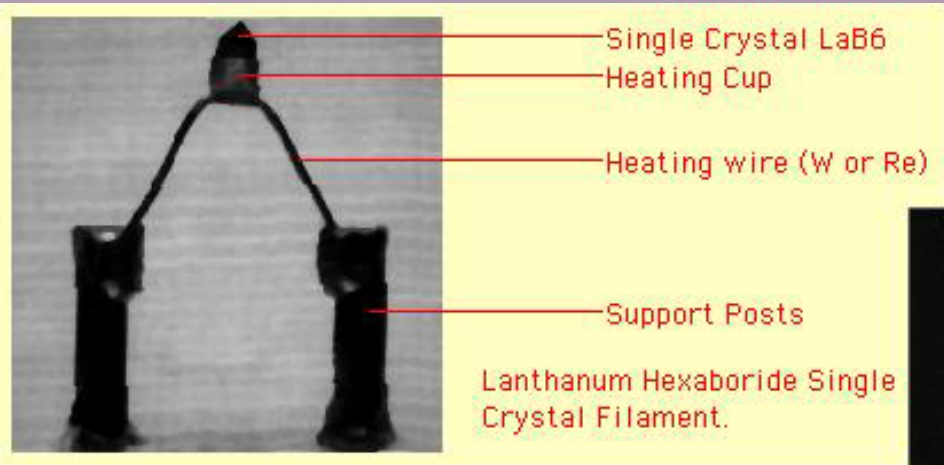


# SEM





# Πηγές ακτινοβολίας ηλεκτρονίων



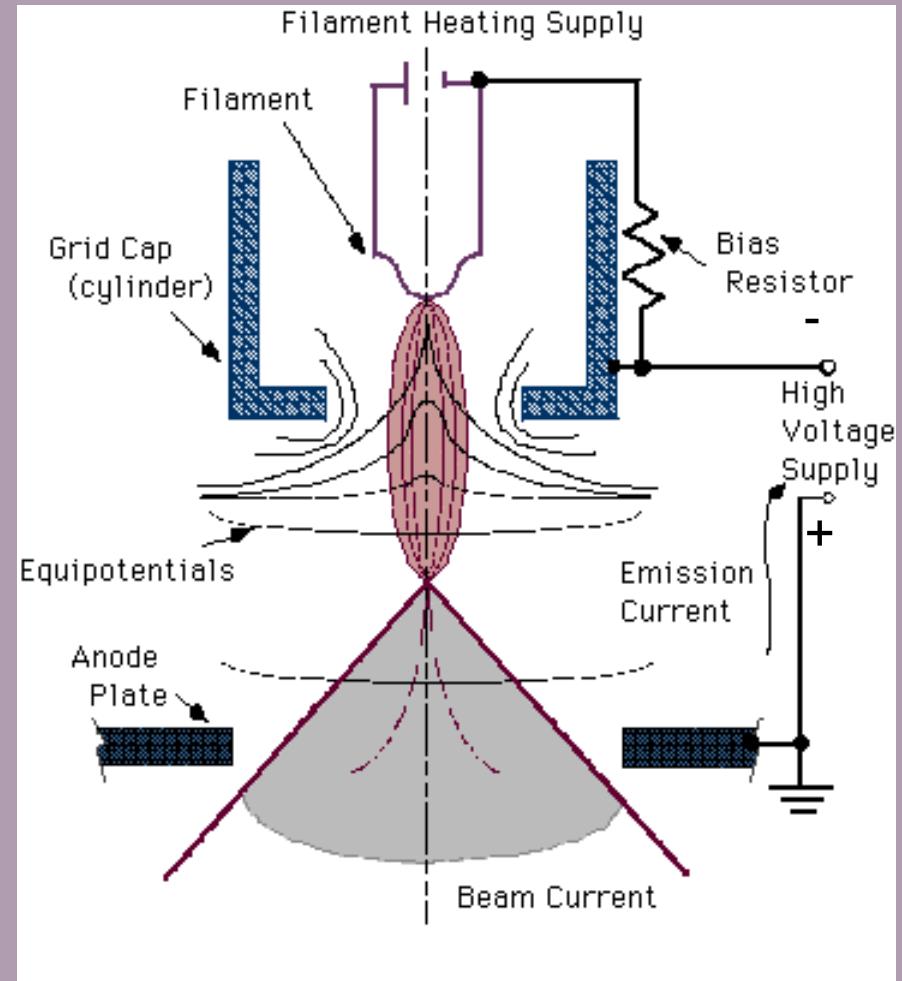
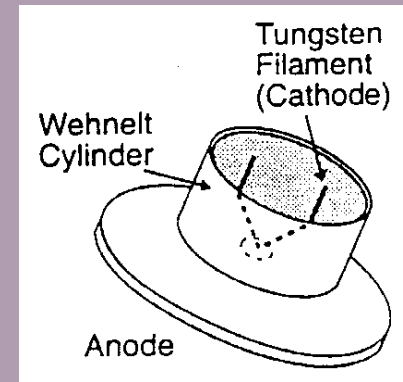
Electron Beam Source



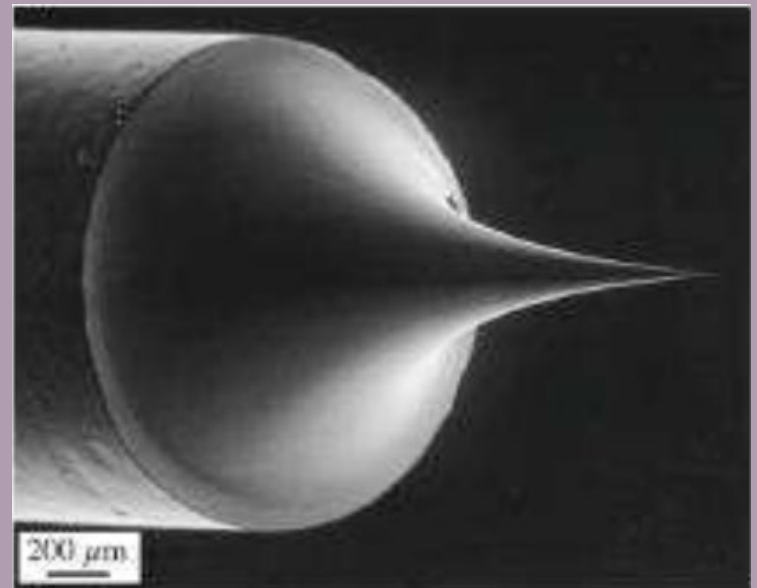
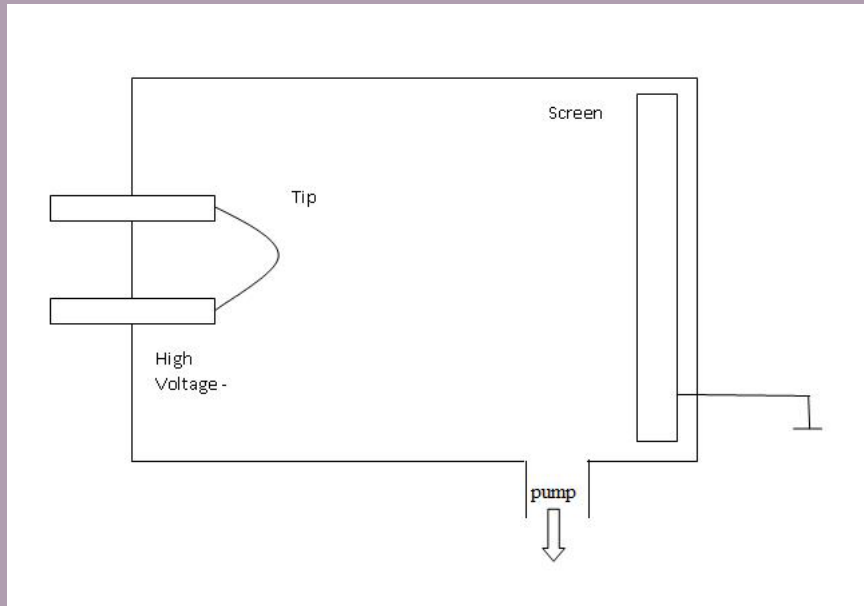
**W or LaB<sub>6</sub> Filament**  
**Thermionic or Field Emission Gun**

# Θερμοηλεκτρονική πηγής (Thermionic Emission Gun)

- A tungsten filament heated by DC to approximately 2700K or LaB<sub>6</sub> rod heated to around 2000K
- A vacuum of 10<sup>-3</sup> Pa (10<sup>-4</sup> Pa for LaB<sub>6</sub>) is needed to prevent oxidation of the filament
- Electrons “boil off” from the tip of the filament
- Electrons are accelerated by an acceleration voltage of 1-50kV



# Field Emission Gun



# Διαφορές μεταξύ thermionic and field πηγών ακτινοβολίας

## Thermionic Emitters:

- Χρησιμοποιούν ηλεκτρικό ρεύμα για τη θέρμανση του νήματος (κυρίως Tungsten (W) και Lanthanum Hexaboride (LaB<sub>6</sub>)).
- Όταν η θέρμανση φτάσει σε ένα υψηλό σημείο τα ηλεκτρόνια αρχίζουν να διαφεύγουν από το ίδιο το υλικό του νήματος
- Χαρακτηρίζονται από χαμηλή φωτεινότητα, εξάτμιση του υλικού της καθόδου και θερμική μετατόπιση κατά την λειτουργία του οργάνου.

## Field Emitters:

- Αποτελούν έναν τρόπο δημιουργίας ηλεκτρονίων που αποφεύγει τέτοιους είδους προβλήματα.
- Ένα πυροβόλο field emission (FEG, also called a cold cathode field emitter), δεν θερμαίνει το νήμα.
- Η εκπομπή επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση του νήματος σε μία τεράστια βαθμίδα ηλεκτρικού δυναμικού. Το FEG είναι συνήθως ένα σύρμα βολφραμίου (W) διαμορφωμένο ως μια αιχμηρή ακίδα.

# Πλεονεκτήματα SEM

---

The advantages of the SEM as an imaging instrument (high spatial resolution, large depth of field, and simple specimen preparation) make it an invaluable tool in the following branches of geology.

*Palaeontology.* The SEM is ideally suited to the study of fossil morphology, especially that of micro-fossils.

*Sedimentology.* Three-dimensional images of individual sediment grains and intergrowths can be obtained; data on fabric and porosity can also be generated.

*Mineralogy.* The SEM is very effective for studying crystal morphology on a micro-scale.

*Petrology.* The ability to produce images of polished sections showing differences in mean atomic number is very useful both in sedimentary and in igneous petrology.

# Λόγοι ευρείας χρήσης EMP

---

- (1) Specimen preparation is straightforward and entails the use of existing techniques of section-making and polishing with only minor modifications.
- (2) The technique is non-destructive, unlike most other analytical techniques.
- (3) Quantitative elemental analysis with accuracy in the region of  $\pm 1\%$  (for major elements) can be obtained.
- (4) All elements above atomic number 3 can be determined (with somewhat varying accuracy and sensitivity).
- (5) Detection limits are low enough to enable minor and trace elements to be determined in many cases.
- (6) The time per analysis is reasonably short (usually between 1 and 5 min).
- (7) Spatial resolution of the order of  $1\ \mu\text{m}$  enables most features of interest to be resolved.
- (8) Individual mineral grains can be analysed *in situ*, with their textural relationships undisturbed.
- (9) A high specimen throughput rate is possible, the time required for changing specimens being quite short.

# Γεωλογικές εφαρμογές EMPA

*Descriptive petrology.* The EMPA technique is commonly used for the petrological description and classification of rocks and has an importance comparable to that of the polarising microscope.

*Mineral identification.* As an adjunct to polarised-light microscopy and X-ray diffraction, EMPA provides compositional information that assists in mineral identification.

*Experimental petrology.* For experimental studies on phase relationships and elemental partitioning between coexisting phases, the spatial resolution of the electron microprobe is especially useful, given the typically small grain size.

*Geothermobarometry.* The EMPA technique is ideally suited to the determination of the composition of coexisting phases in rocks, from which temperatures and pressures of formation can be derived.

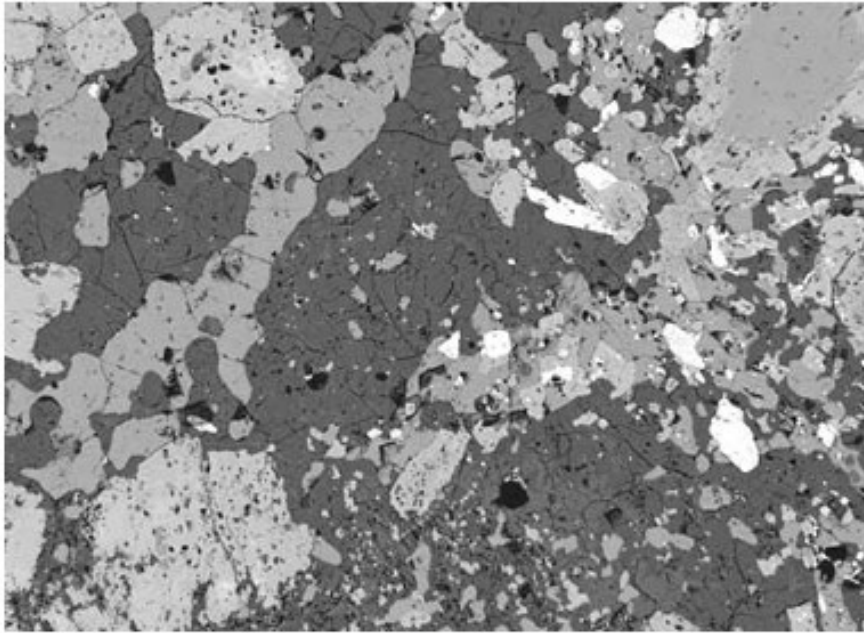
*Age determination.* Th–U–Pb dating of minerals containing insignificant amounts of non-radiogenic Pb (such as monazite) is possible by EMPA, with higher spatial resolution than can be obtained with isotopic methods, though lower accuracy.

*Zoning.* The high spatial resolution of the technique enables zoning within mineral grains to be studied in detail.

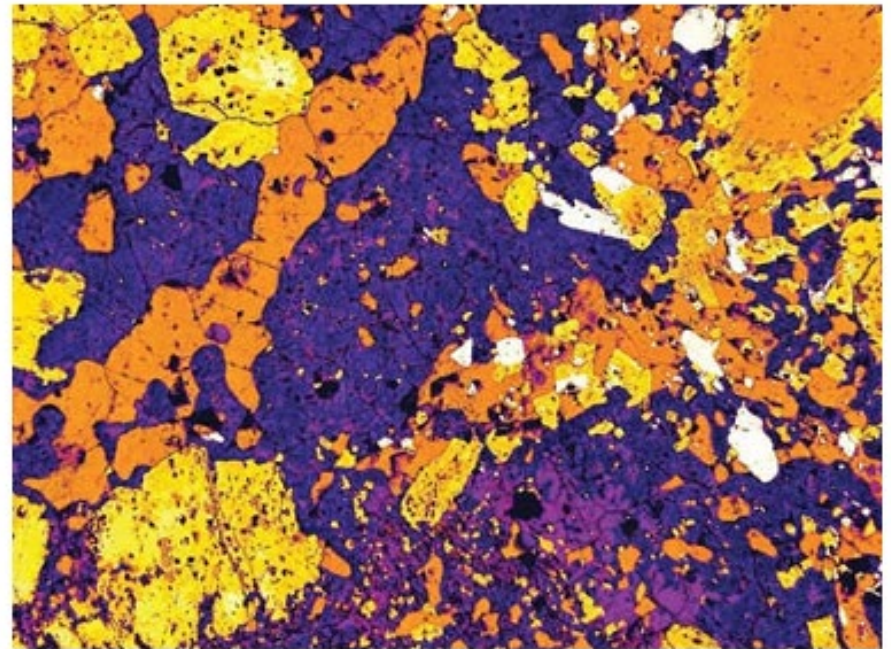
*Diffusion studies.* Experimental diffusion profiles in geologically relevant systems can be determined with the electron microprobe, its high spatial resolution being crucial in this field.

*Modal analysis.* Volume fractions of minerals and other data can be obtained by automated modal analysis, mineral identification being based on X-ray and sometimes backscattered-electron signals.

*Rare-phase location.* Grains of rare phases can be located by automated search procedures, using the X-ray signal for one or more diagnostic elements.



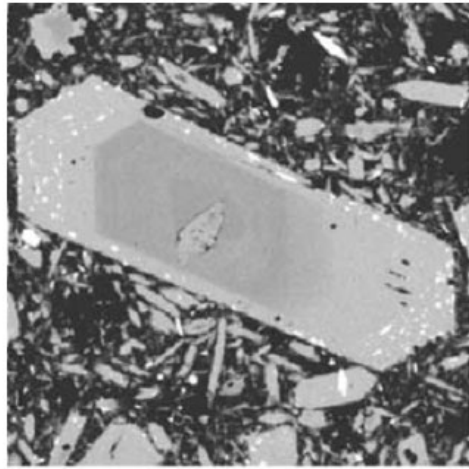
(a)



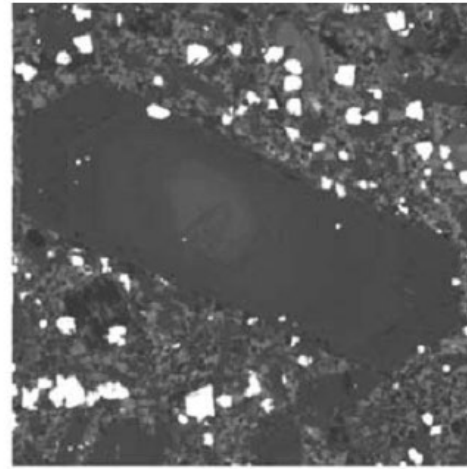
(b)

Plate 4.21. BSE images of igneous rock: (a) original monochrome image; (b) same image with grey scale converted to 'thermal' colours.

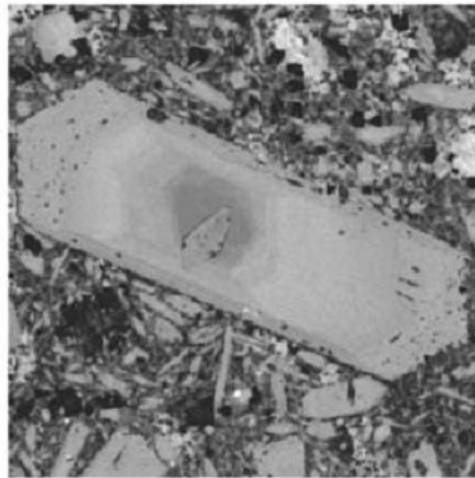




(a)



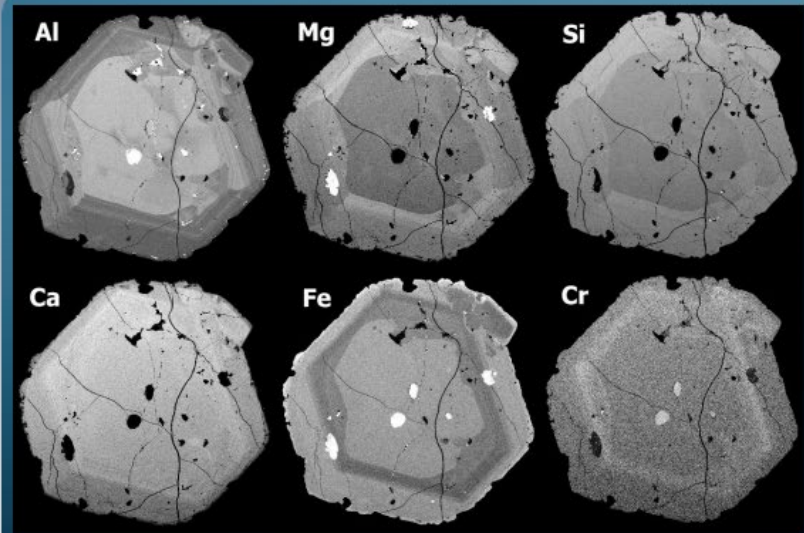
(b)



(c)

Plate 6.1. X-ray maps of clinopyroxene phenocryst: (a) Ca, (b) Fe, (c) Mg.

This set of EDX x-ray maps were collected at working conditions of: 15kV, 15nA, 70kcps output count rate, 100us/pixel, 1000 frames. This resulted in over 1.7 billion total counts and a full scale in the silicon histogram of over 6000 counts

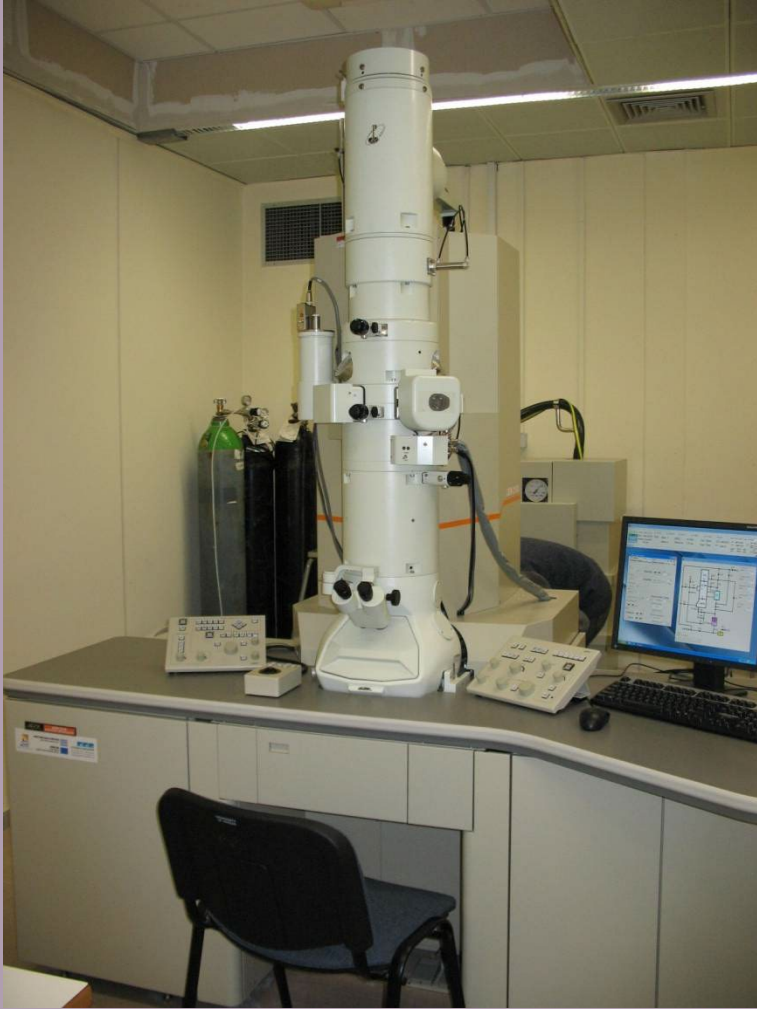


# **ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ**

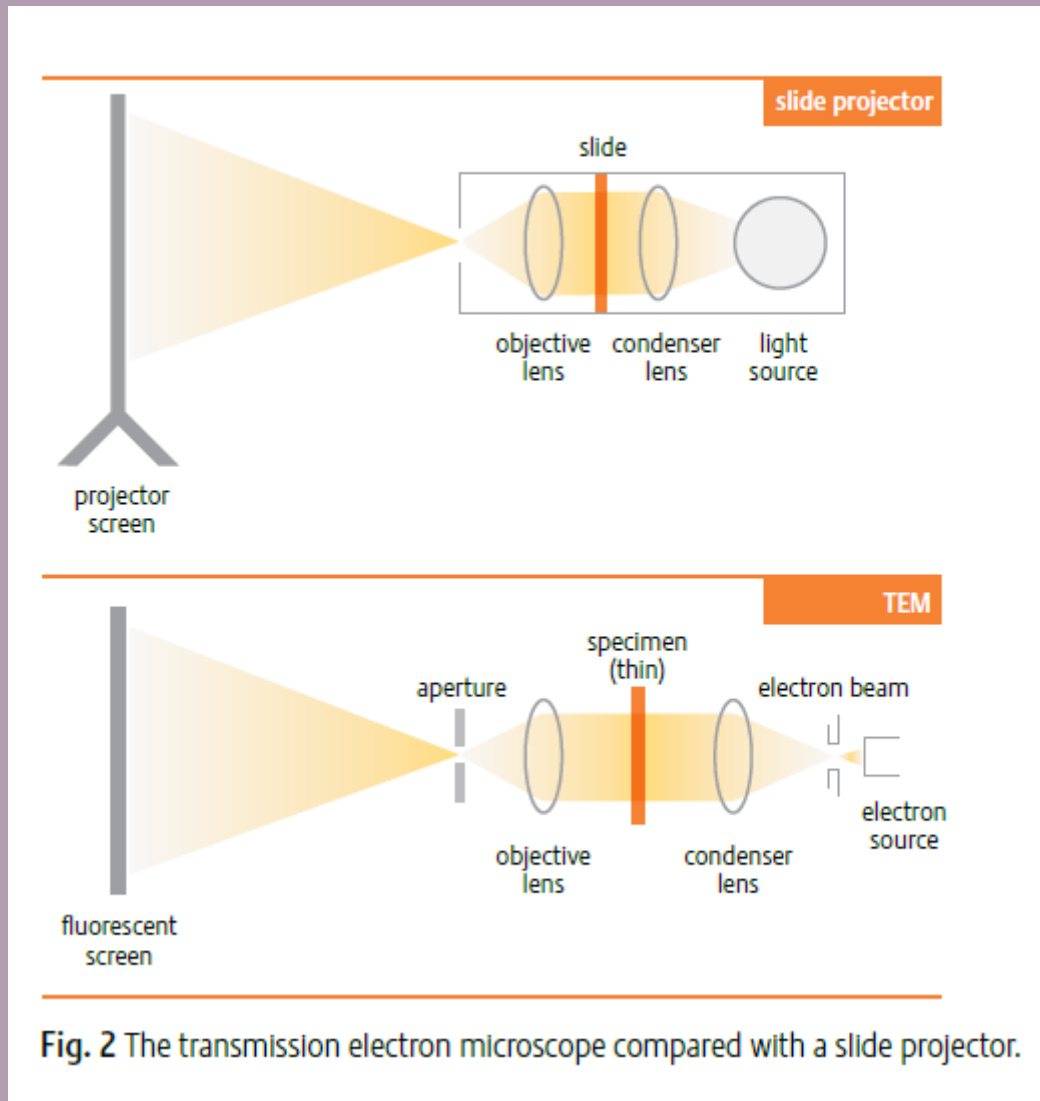
**(TRANSMISSION ELECTRON  
MICROSCOPE, TEM)**

# TEM

---



# TEM



# Ηλ. μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM)

---

- Για την παρατήρηση της εσωτερικής δομής των σωμάτων χρησιμοποιείται το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM - Transmission Electron Microscope).
- Η διακριτική ικανότητα του TEM είναι περίπου  $1.5 \text{ \AA}$ .
- Είναι επομένως αρκετή για την παρατήρηση στο επίπεδο των διαστάσεων των ατόμων του δείγματος.
- Χρησιμοποιείται κυρίως στην μελέτη ατελειών δομής ορυκτών και απόστασης δικτυωτών επιπέδων.
- Για την σωστή ερμηνεία και αξιολόγηση των εικόνων TEM χρειάζονται πολύ καλές γνώσεις κρυσταλλοδομής και κρυσταλλοχημείας

# Αρχή του οργάνου

---

- Όπως και στο SEM, στο TEM δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει σε δείγμα, το οποίο όμως αυτή τη φορά είναι πολύ λεπτό - πάχους περίπου 1  $\mu$ , διέρχεται από αυτό και δημιουργεί δευτερογενή ηλεκτρόνια εκ περιθλάσεως και συμβολής.
- Αυτά εστιάζονται σε φθορίζουσα οθόνη και μετά σε φωτογραφικό φιλμ ή εκτυπωτή.
- Την εξαιρετική διακριτική ικανότητα το TEM την επιτυγχάνει κυρίως από περιθλώμενες ακτίνες σε ευρεία γωνία.

# Αρχή του οργάνου

---

- Η πηγή ηλεκτρονίων αποτελείται ένα νήμα βολφραμίου (ή ακίδα  $\text{LaB}_6$ ) που με την πυράκτωσή, όταν περάσει από αυτό ηλεκτρικό ρεύμα, εκπέμπει ηλεκτρόνια.
- Μεταξύ του νήματος, που αποτελεί την κάθοδο, και της ανόδου, εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού (συνήθως της τάξης των 60-100 kV) η οποία επιταχύνει τα ηλεκτρόνια.
- Η πορεία των ηλεκτρονίων, ρυθμίζεται από τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς στους οποίους αλλάζοντας την ένταση του ρεύματος που τους διαπερνάει, μπορούμε να μεταβάλλουμε την ένταση του μαγνητικού πεδίου τους (δηλαδή την εστιακή τους απόσταση) και επομένως να εστιάσουμε τη δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο παρασκεύασμα



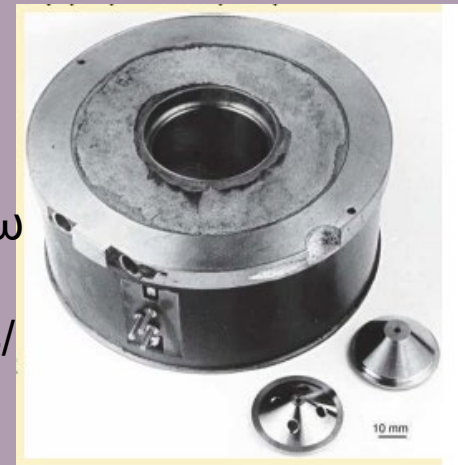
# Αρχή του οργάνου

---

Οι κύριες ρυθμίσεις σ' ένα ΗΜΔ επιτυγχάνονται με:

1. τον συγκεντρωτή φακό (condenser lens), εστίαση της δέσμης στο παρασκεύασμα.
2. τον αντικειμενικό φακό (objective lens), εστίαση της εικόνας στην οθόνη.
3. ενδιάμεσος ή και φακός προβολής (intermediate, projector lens) για τη ρύθμιση της μεγέθυνσης.

Ηλεκτρομαγνητικός φακός, βάρους  $>12\text{kg}$  με εξωτερική διάμετρο 15-20 cm. Απαιτείται σύστημα ψύξης τους λόγω κατανάλωσης μεγάλων ρευμάτων (Μπίνας Β., 2015)  
<https://opencourses.uoc.gr/courses/pluginfile.php/16134/>



# Αρχή του οργάνου

---

- Η εικόνα σχηματίζεται πάνω σε μια οθόνη επικαλυμμένη με φωσφορίζουσα ουσία η οποία διεγείρεται από τα ηλεκτρόνια που πέφτουν επάνω της, αφού αυτά διαπεράσουν το παρασκεύασμα.
- Τα σημεία του παρασκευάσματος που δεν είναι διαπερατά από τα ηλεκτρόνια, μας δίνουν σκοτεινές περιοχές (ηλεκτρονιόφιλες, ηλεκτρονιακά πυκνές, electron dense) ενώ αντίθετα τα διαπερατά σημεία (ηλεκτρονιακά διαφανή, electron lucent) μας δίνουν φωτεινές περιοχές.

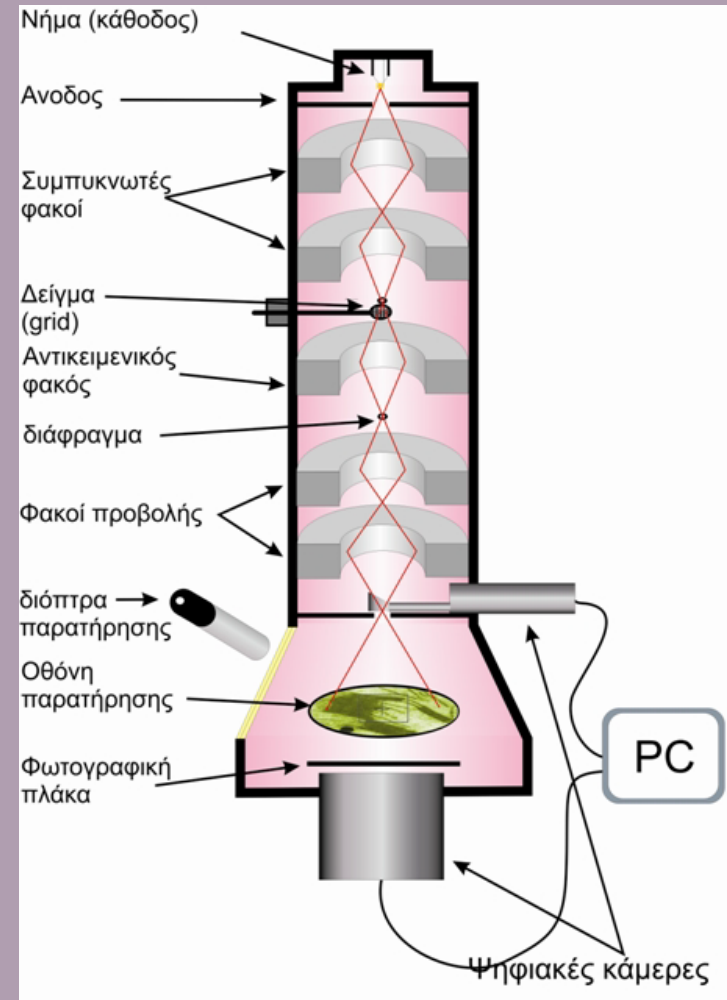
# Αρχή του οργάνου

---

- Ο τρόπος που λειτουργεί το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, μας θέτει πολλούς περιορισμούς ως προς τη φύση των δειγμάτων που μπορούμε να παρατηρήσουμε.
- Έτσι ένα δείγμα για να είναι δυνατό να παρατηρηθεί με το κλασσικό ΗΜΔ και με τις κλασσικές μεθόδους θα πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες:
  - α. να αντέχει σε υψηλό κενό,
  - β. να είναι σταθερό στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων,
  - γ. να είναι αρκετά λεπτό για να μπορούν να το διαπερνούν τα ηλεκτρόνια, και
  - δ. να επιτρέπει τη διαφορική σκέδαση των ηλεκτρονίων.

# Μέρη του οργάνου

- Πυροβόλο πρωτογενών ηλεκτρονίων θερμαινόμενου νήματος.
- Επιταχυντής ηλεκτρονίων σε τάση 100 – 1000 kV.
- Φακοί για σύγκλιση της δέσμης.
- Τράπεζα τοποθέτησης δείγματος (λεπτής τομής).
- Αντικειμενικοί φακοί συλλογής και εστίασης εικόνων περιθλάσεως.
- Φακοί και φίλτρα προβολής για μεγέθυνση εικόνας.
- Φθορίζουσα οθόνη.



# Προβλήματα TEM

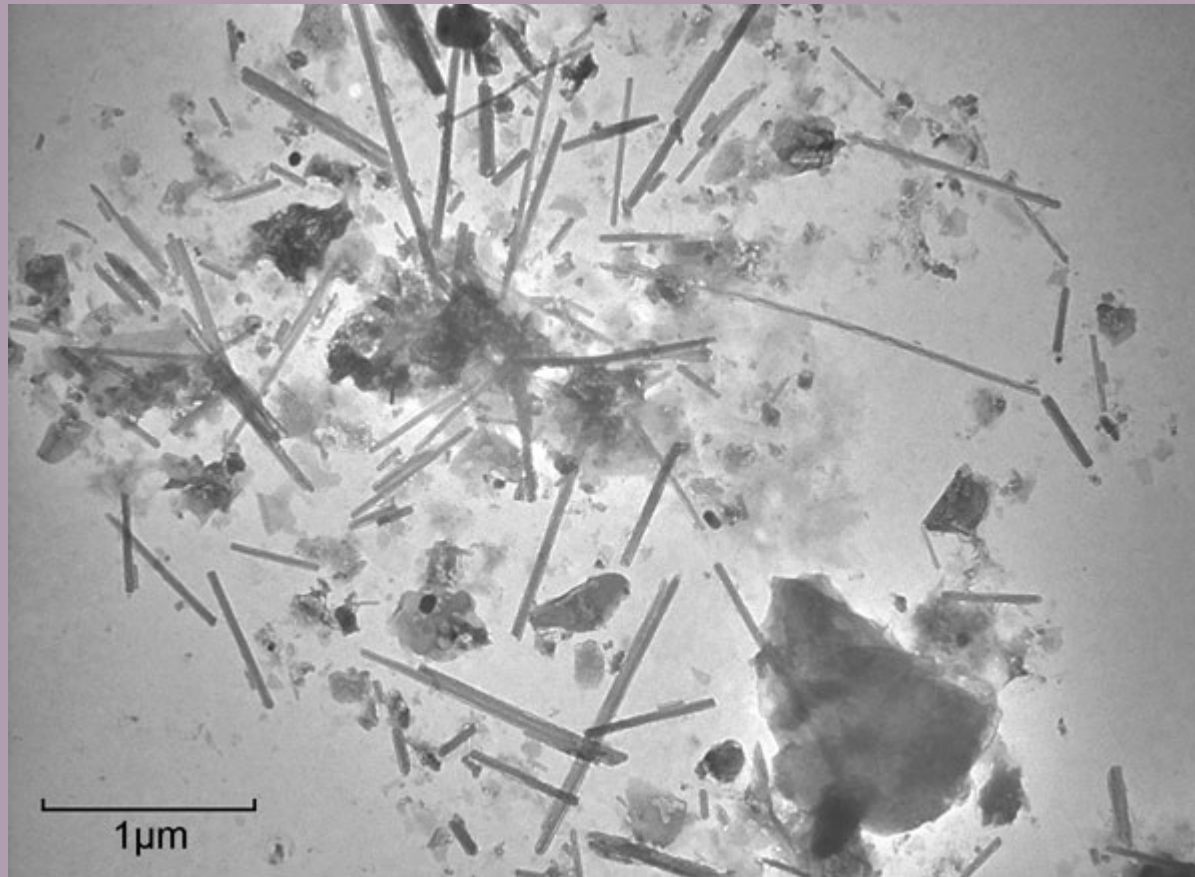
---

- Σφαιρική εκτροπή ηλεκτρομαγνητικών φακών (επιφέρει μετακίνηση της περιθλώμενης ακτινοβολίας).
- Χρωματική επίδραση.
- Διασπορά ηλεκτρονίων μέσα στους κρυστάλλους του δείγματος (ιδίως από εκείνους που περιέχουν βαρέα μέταλλα)

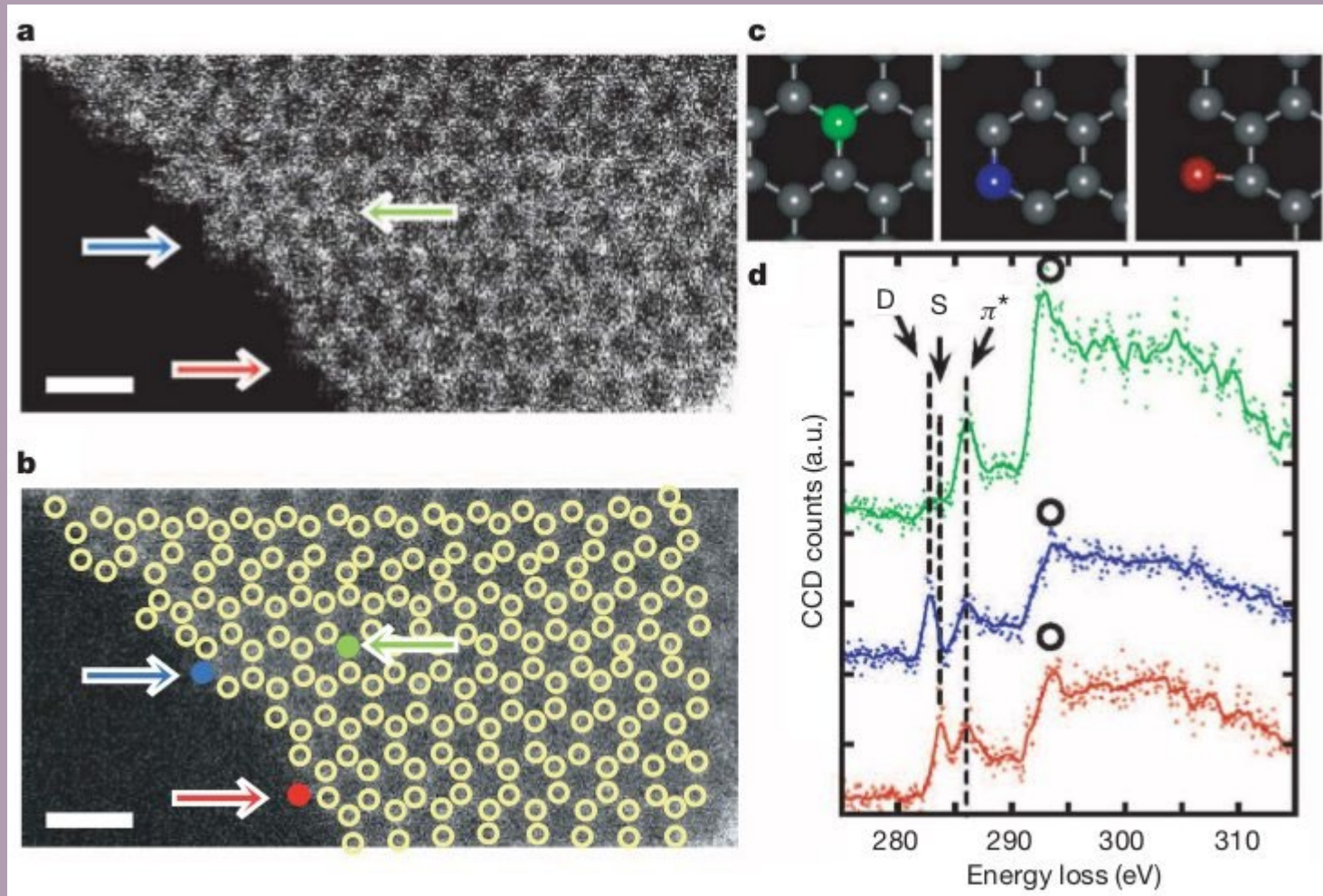
# TEM

---



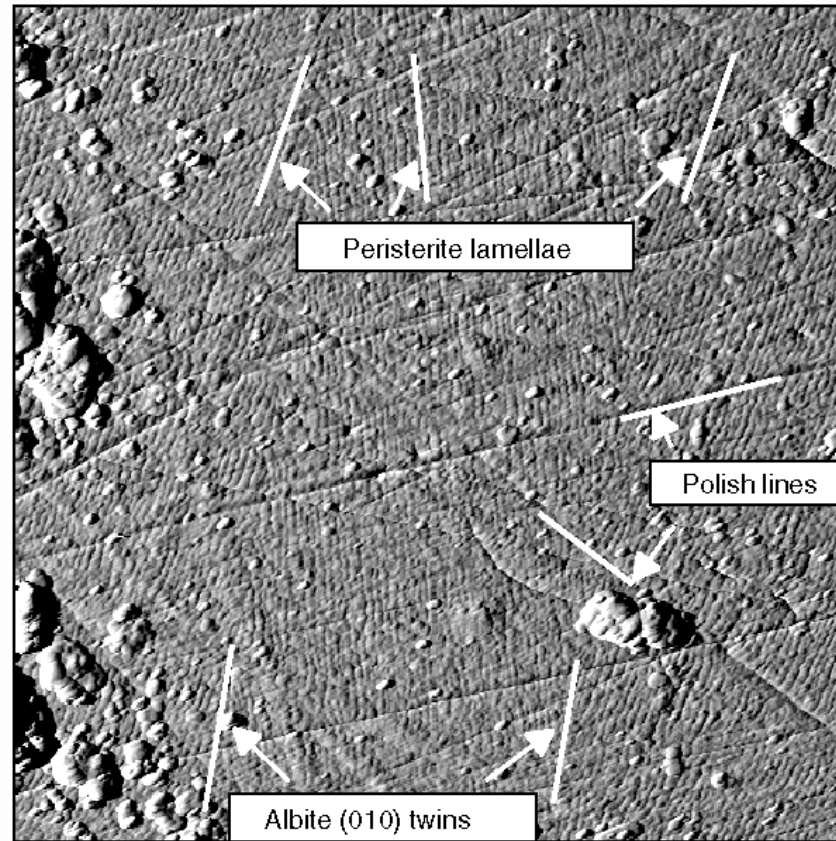


TEM image of chrysotile asbestos fibers with clay. Από: TEM TRAINING COURSE  
“*Fundamentals of Asbestos by Transmission Electron Microscopy*”, 2012.  
(<http://www.mvainc.com/capabilities/tem-training-course/>)



Graphene layer at the edge region and (d) carbon K (1s) spectra at the atoms color-coded in (b). Από: Suenaga and Koshino, 2010, Nature 468, 1088-1090

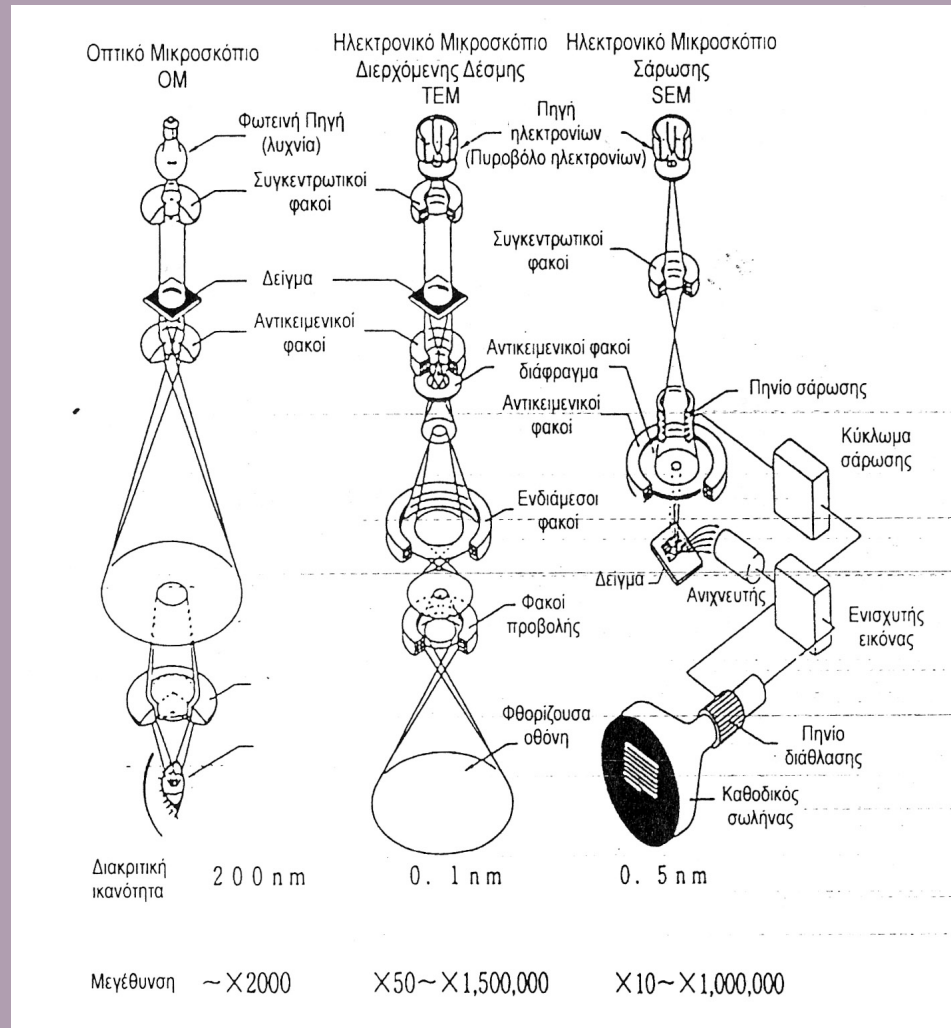




The microtopography is the result of preferential etching of albite (010) twins and albite and oligoclase lamellae, as confirmed by TEM analysis. This microtopography, absent on unweathered samples and never observed under SEM, is present in patches on the sample weathered for 6 months, and everywhere imaged on the 3- and 3.5-year samples. The grooves created by the peristerite lamellae are at least 1.5 nm deep, on average<sup>21</sup>, and polish lines are present before and after weathering.

Από: M. A. Nugent, S. L. Brantley, C. G. Pantano and P. A. Maurice (1998). The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering. *Nature*, **395**, 588-591. doi:10.1038/26951.

# Σύγκριση OM – SEM - TEM



# OM – SEM - TEM

