

Mikroanaliza rentgenowska

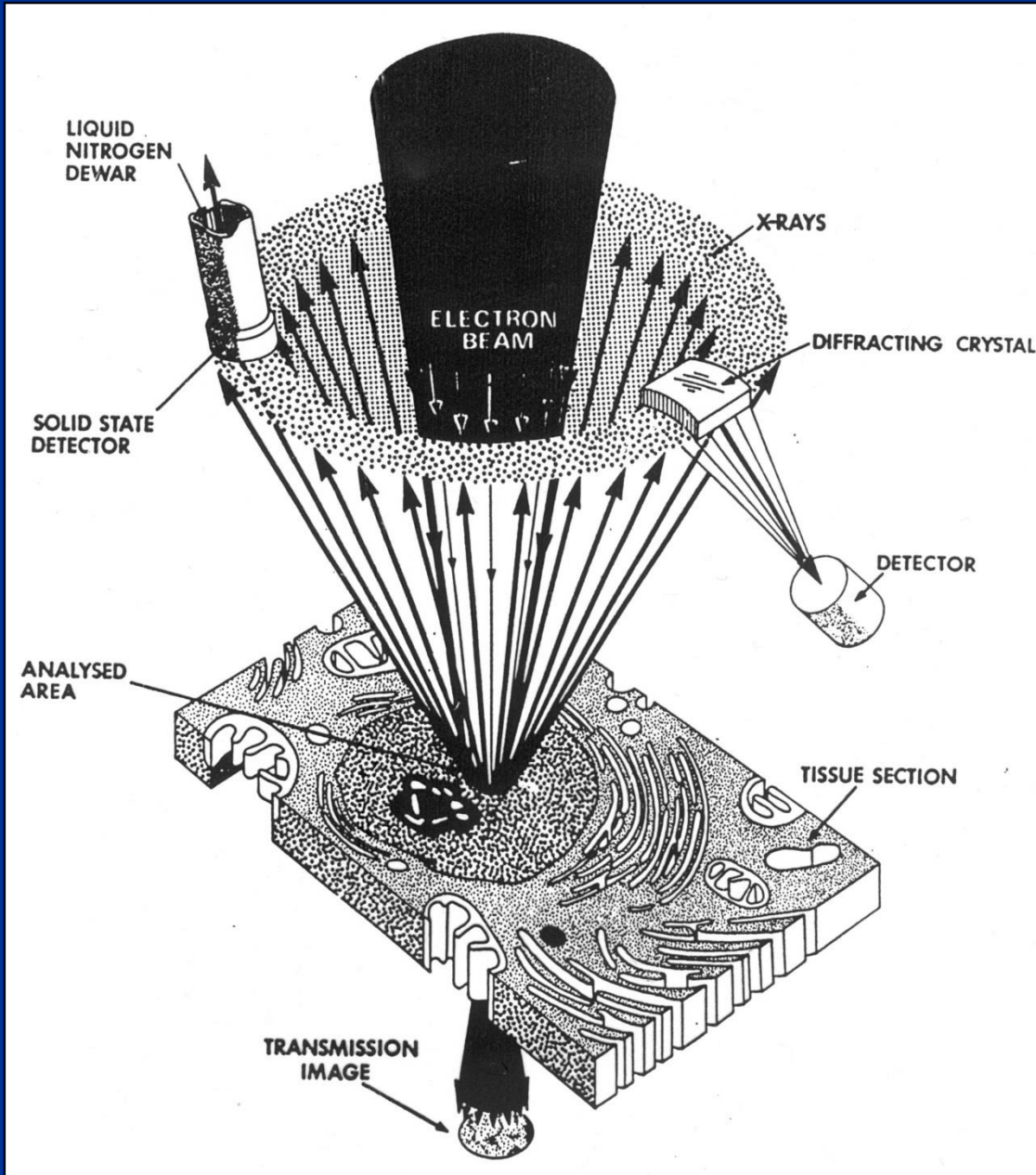
Materialy

<https://www.edax.com>

<https://www.jeol.co.jp>

<https://www.oxinst.com>

EDS
(EDXS)
Energy
Dispersive
Spectrometry



WDS
(WDXS)
Wavelength
Dispersive
Spectrometry

Energy Dispersive Spectrometry (EDS)

Spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego

Polichromatyczne promieniowanie rentgenowskie pada bezpośrednio na detektor → generowane w detektorze impulsy elektryczne są segregowane w wielokanałowym analizatorze impulsów (MCA _multichannel analyser)

Zasada działania EDS

Proporcjonalność między wielkością impulsu elektrycznego a energią zaabsorbowanego fotonu

Półprzewodnikowy detektor krzemowy

- całkowicie wypełnione pasmo walencyjne
- puste pasmo przewodnictwa (o energii wyższej niż pasmo walencyjne), oddzielone od pasma walencyjnego przerwą energetyczną E_{Gap} (np. dla Si = 1.14 eV)

Foton o określonej energii wywołuje przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa.

Jednocześnie w paśmie walencyjnym pozostaje „dziura”, która zachowuje się jak swobodny ładunek dodatni.

Energia ε potrzebna do utworzenia jednej pary: elektron – „dziura”:

$$\text{dla Si: } \varepsilon = 3.8 \text{ eV} \quad \text{dla Ge: } \varepsilon = 3.0 \text{ eV}$$

Średnia liczba par elektron - „dziura”:

$$n = E/\varepsilon$$

E – energia kwantu prom. rtg.

ε – energia utworzenia pary elektron – „dziura”

Jeżeli detektor Si zaabsorbuje 1 foton o energii **5,9 keV** →

liczba nośników = około 1550 par elektron/„dziura” = ładunek 3×10^{-16} C

jest to bardzo mały ładunek!!!

Może dojść do zjawiska **rekombinacji** nośników, ale zapobiega temu:

przyłożenie pola elektrycznego do detektora: 100-200 V/mm,

co wymusza przepływ ładunków (elektronów do +V, „dziur” do -V),

Wprowadzenie Li do Si/Ge

detektory: Si(Li), Ge(Li)

Li – mały promień jonowy (0.16 nm),

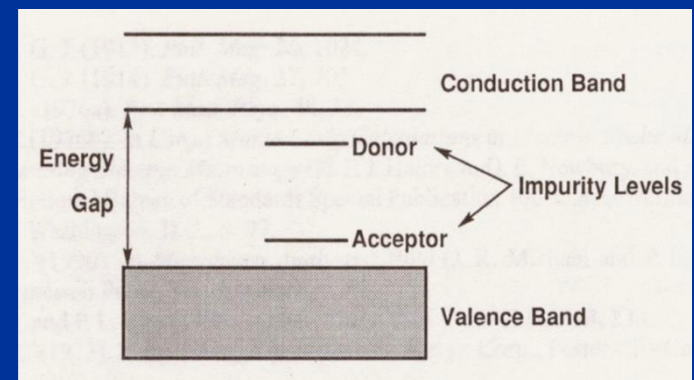
łatwo dyfunduje w Si

Energia jonizacji litu jest minimalna – **0.033 eV**

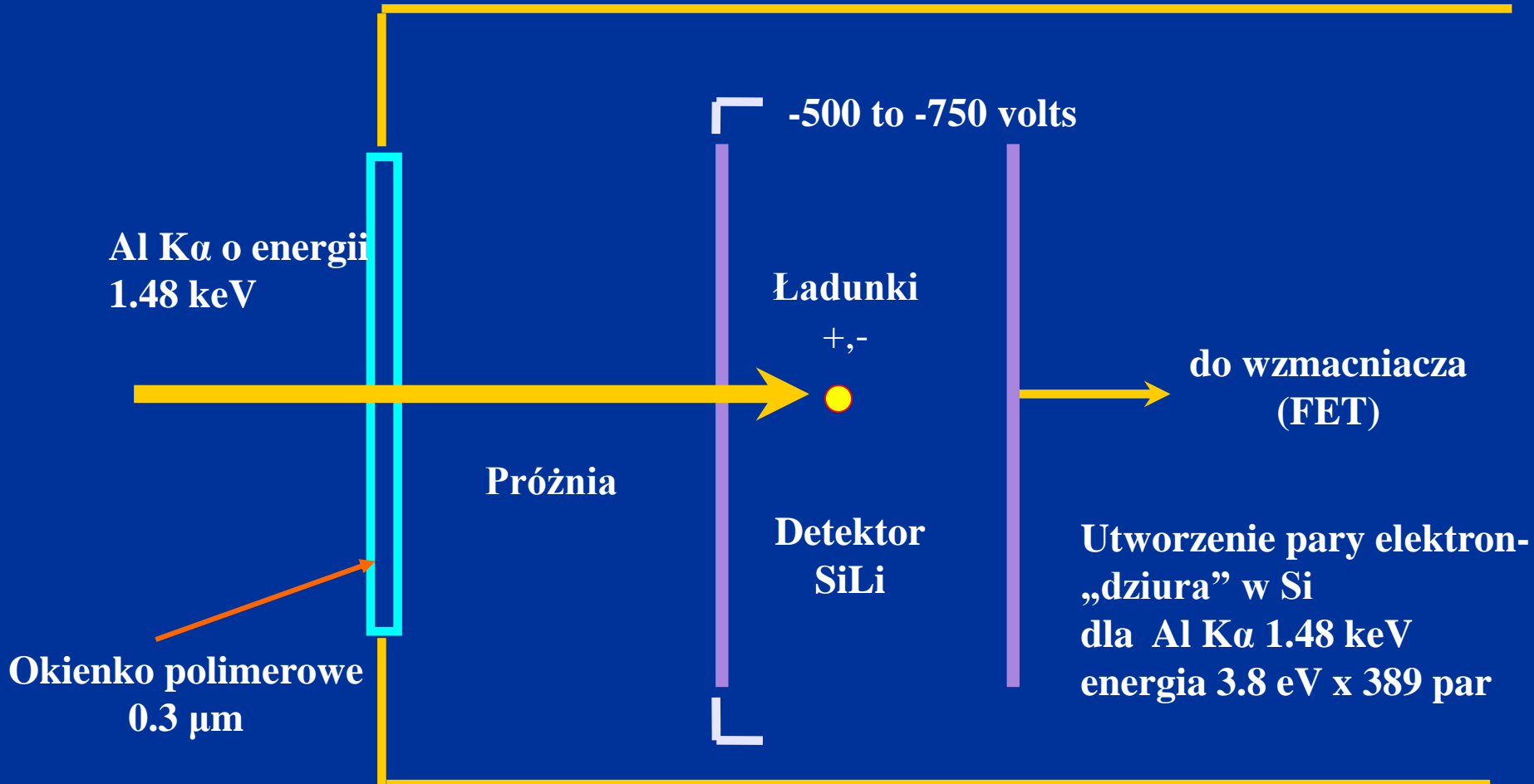
→ **bardzo wydajny donor!!!**

Elektrony litu zapełniają „dziury”

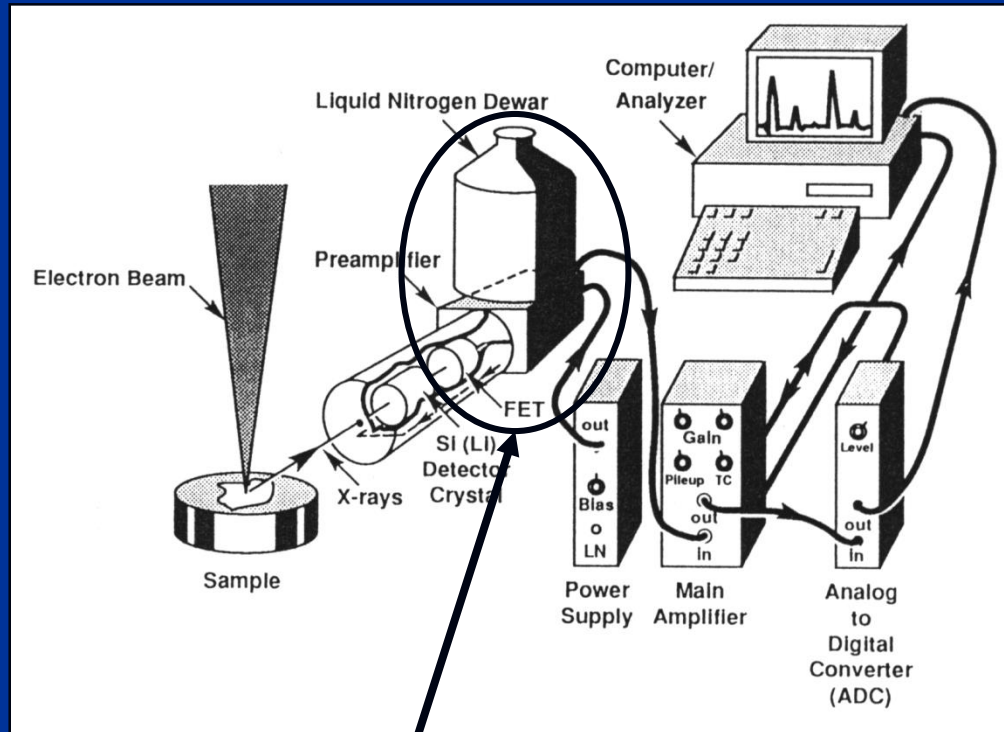
w paśmie walencyjnym Si lub Ge blokując proces rekombinacji.



Detekcja promieniowania rentgenowskiego – detektor EDS



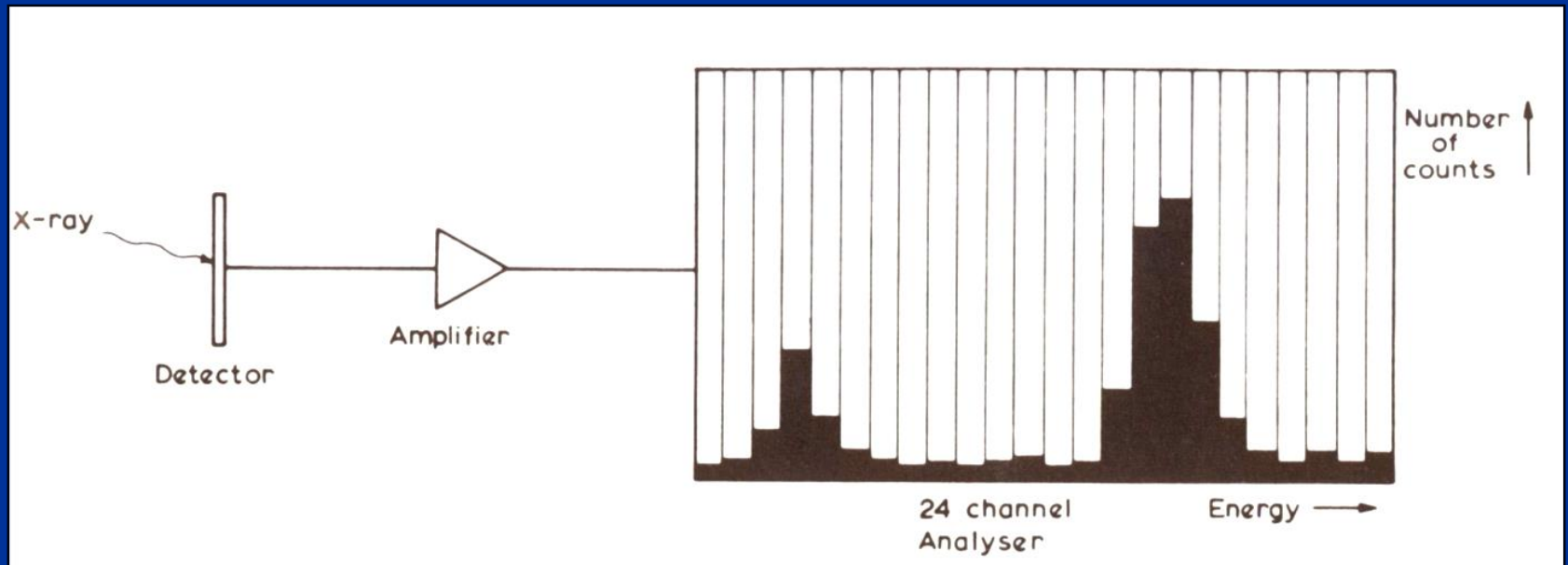
Bardzo mały ładunek → niezbędne są układy elektroniczne o wysokich wzmocnieniach i niskich szumach: pierwszy etap przetwarzania impulsów elektrycznych to FET – tranzystor polowy (przedwzmacniacz bezpośrednio przylegający do detektora → maksymalny stosunek sygnału do szumów)



Detektor Si(Li) + FET są chłodzone ciekłym azotem 77.2 K (-195,8 °C):

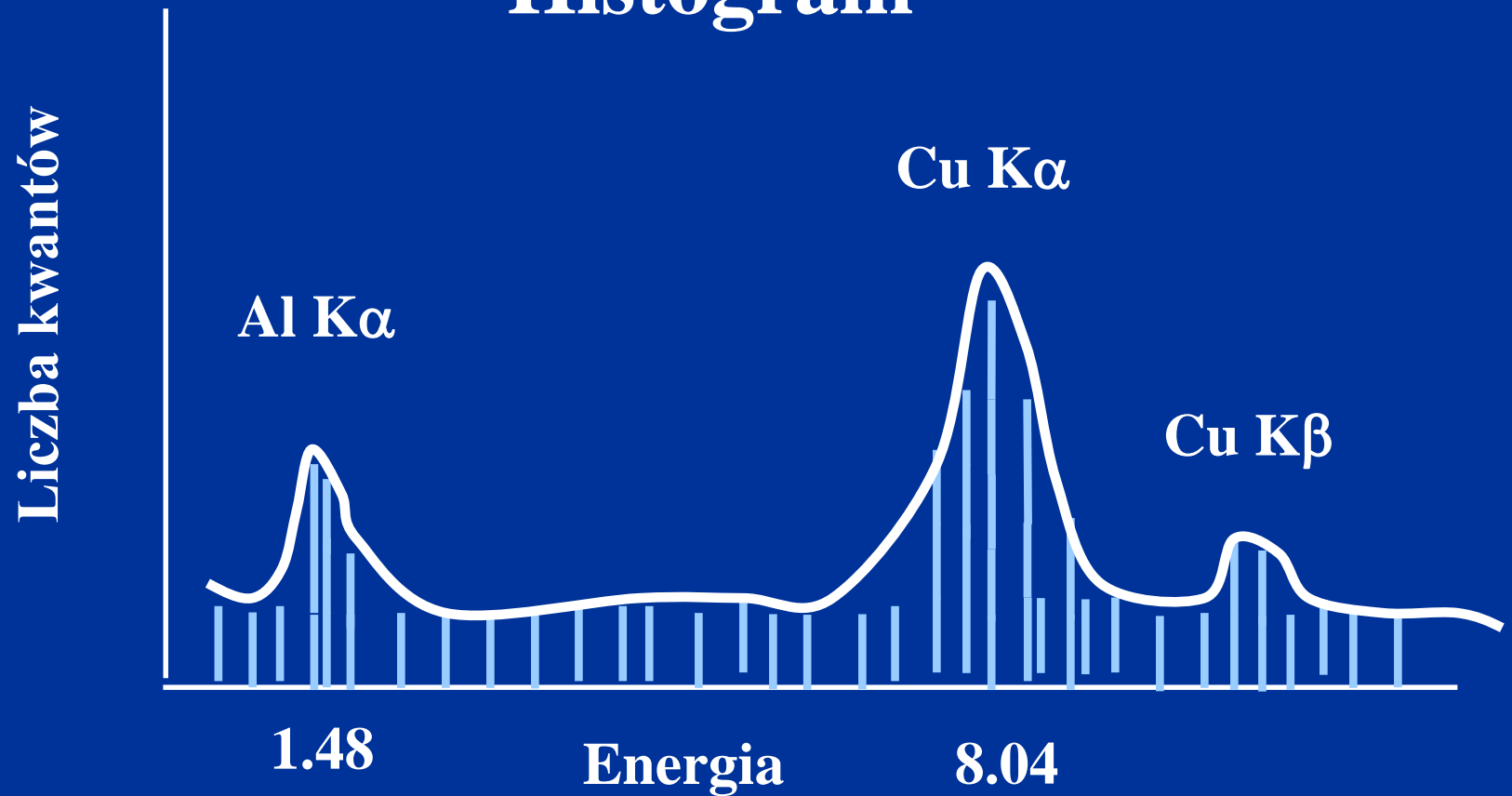
- zmniejszenie szumów
- zapobiega dyfuzji litu w detektorze (ucieczka Li ze strefy aktywnej)

Analizator wielokanałowy MCA (MultiChannel Analyzer)



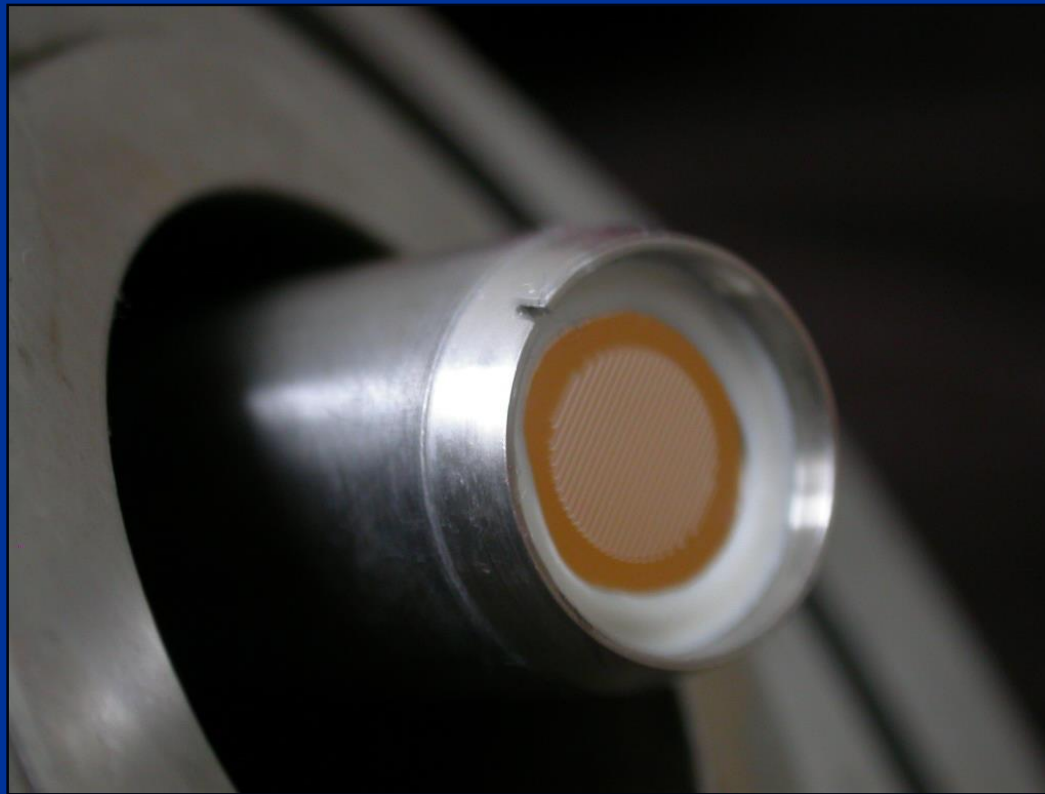
24 kanały, w rzeczywistości: 1024, 2048, 4096 kanałów

Jak powstaje widmo? Histogram



Siatka z
Si lub Ni,
okienko z
polimeru

kolimator

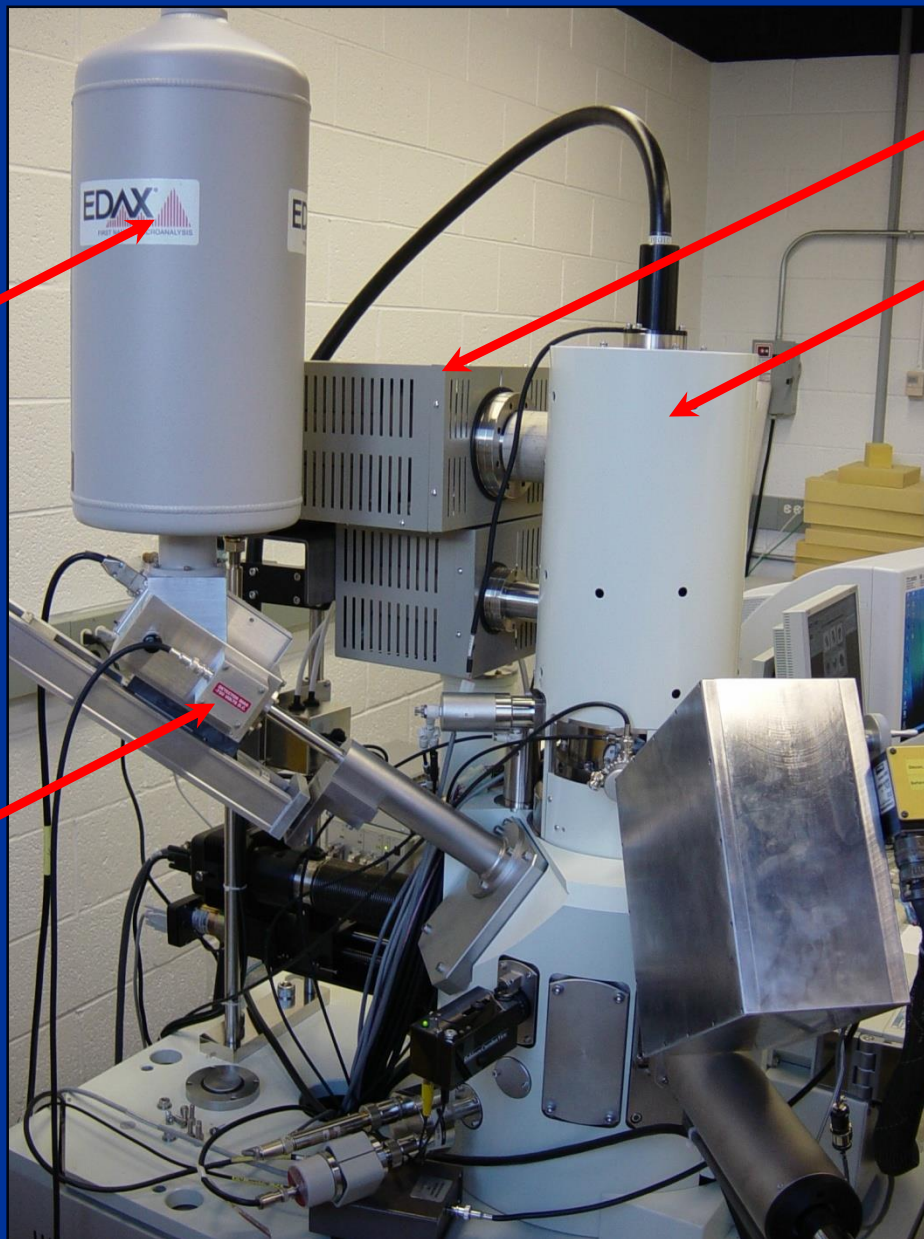


**Okienko SUTW (super ultra thin window) chroni detektor przed
wpływem czynników zewnętrznych
(zmiana atmosfery w komorze próbki)**

**kondensacja pary na detektorze – tworzy się warstwa lodu absorbująca
niskoenergetyczne promieniowanie rtg. – systemy grzewcze usuwają lód**

Pompy
jonowe

FEG



Dewar z
ciekłym azotem

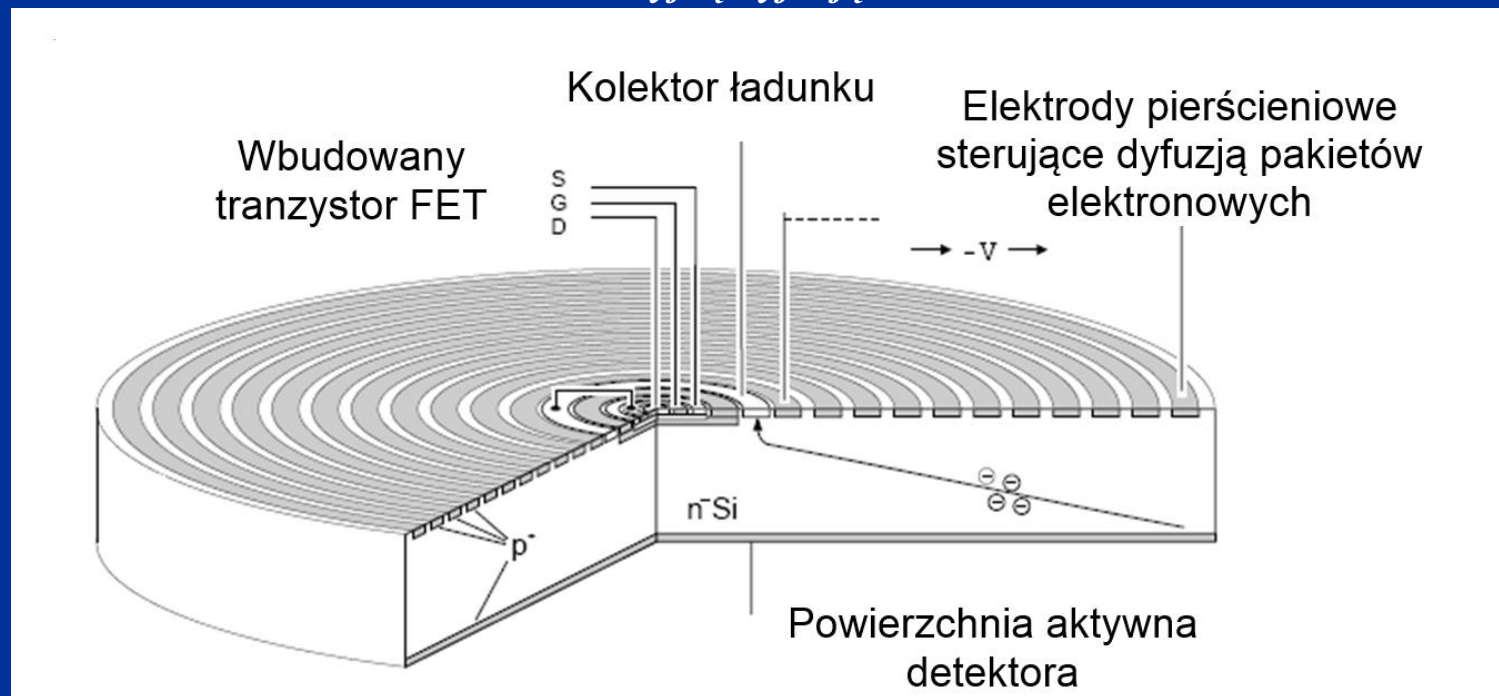
Kryształ Si(Li)
+ FET

Detektor z sekwencyjną dyfuzją pakietów elektronowych (SDD)

Nowa konstrukcja krzemowego detektora promieniowania X o znacznie wyższej wydajności w porównaniu z klasycznymi detektorami Si(Li).

Są to detektory określane w literaturze anglojęzycznej terminem *Silicon Drift Detectors (SDD)*. Dosłowne tłumaczenie tego terminu nie wyjaśnia istoty zjawiska, które polega na (kontrolowanej w czasie) dyfuzji pakietów elektronowych do kolektora ładunku.

Robocza nazwa detektora : *detektor z sekwencyjną dyfuzją elektronów*.



Detektor z sekwencyjną dyfuzją pakietów elektronowych (SDD)

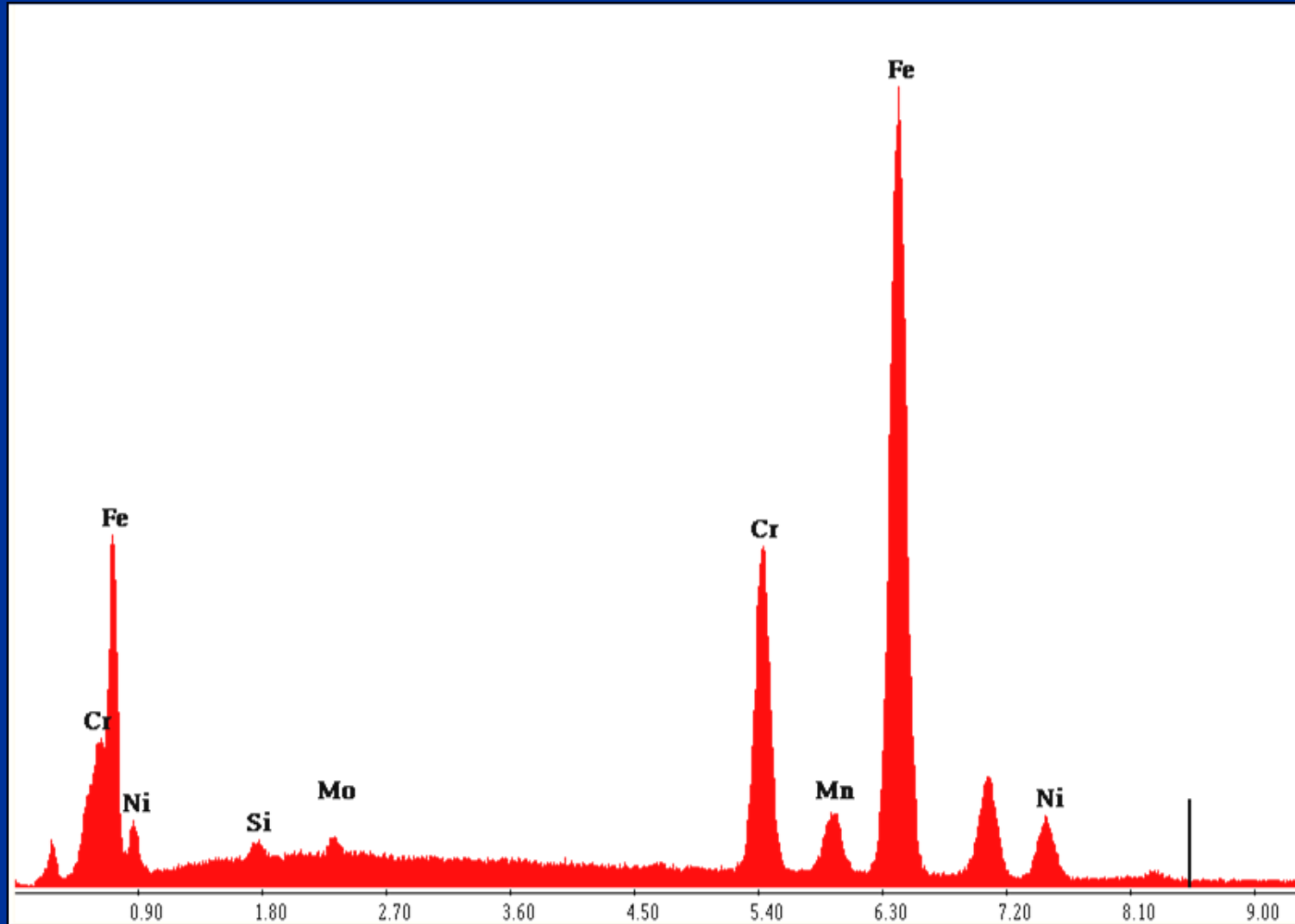
Wydajność takiego detektora wynosi nawet 10^6 impulsów na sekundę, tzn. jest o dwa lub trzy rzędy wielkości wyższa od wydajności detektorów Si(Li), a zdolność rozdzielcza (~ 130 eV) już osiągnęła wartość typową dla detektorów Si(Li).

Niezwykle istotną cechą tych detektorów jest system chłodzenia, w którym wyeliminowano kłopotliwe chłodzenie ciekłym azotem i zastąpiono je chłodzeniem za pomocą elementu Peltiera, co pozwala na miniaturyzację spektrometru.

Rodzaje mikroanaliz:

- punktowa
- liniowa („*line-scan*”)
- powierzchniowa
(„*mapping*”)

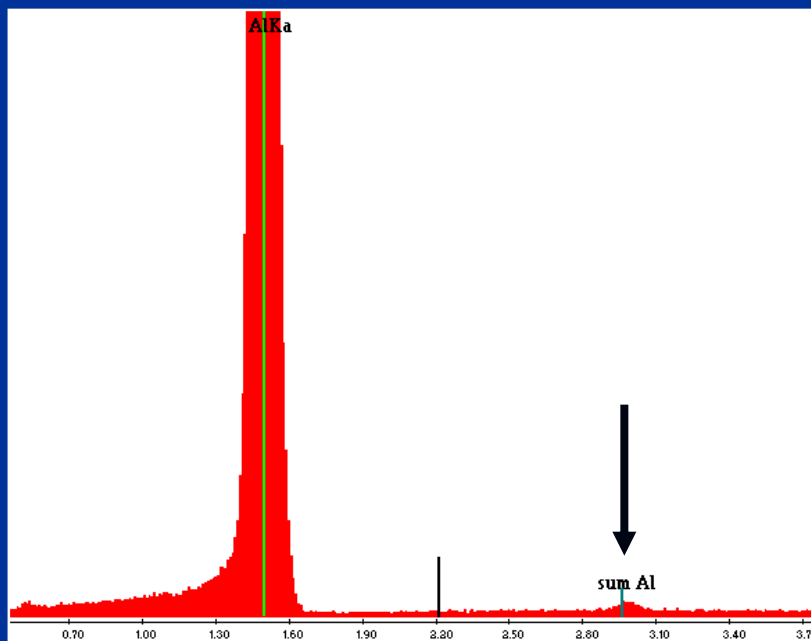
Analiza punktowa jakościowa



Artefakty – „piki sumaryczne”

Efekt „pulse pile-up” - dwa kwanty prom. X rejestrowane są w detektorze jednocześnie jako jeden kwant o podwójnej energii.

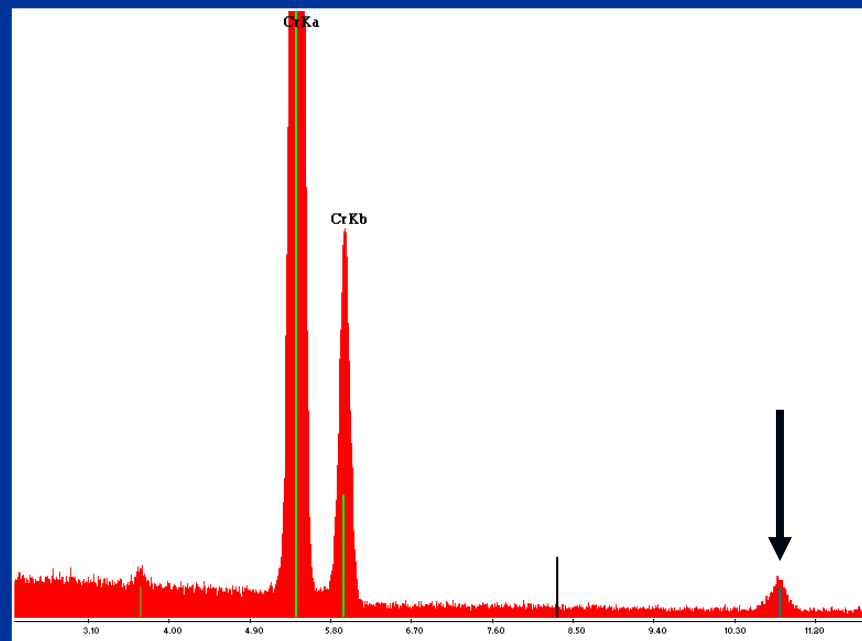
Efekt ten pojawia się przy wysokiej liczbie zliczeń nie tylko dla czystych pierwiastków, ale również dla układów złożonych



Spektrum Al (duża liczba zliczeń)

Pik sumaryczny przy energii 2 x większej niż energia Al K α

Pik sumaryczny Al Ka = 2 x 1.487 keV
= 2.974 keV



Spektrum Cr (duża liczba zliczeń)

Pik sumaryczny przy energii 2 x większej niż energia Cr K α

Pik sumaryczny Cr Ka = 2 x 5.411 keV
= 10.822 keV

Artefakty – „piki ucieczki”

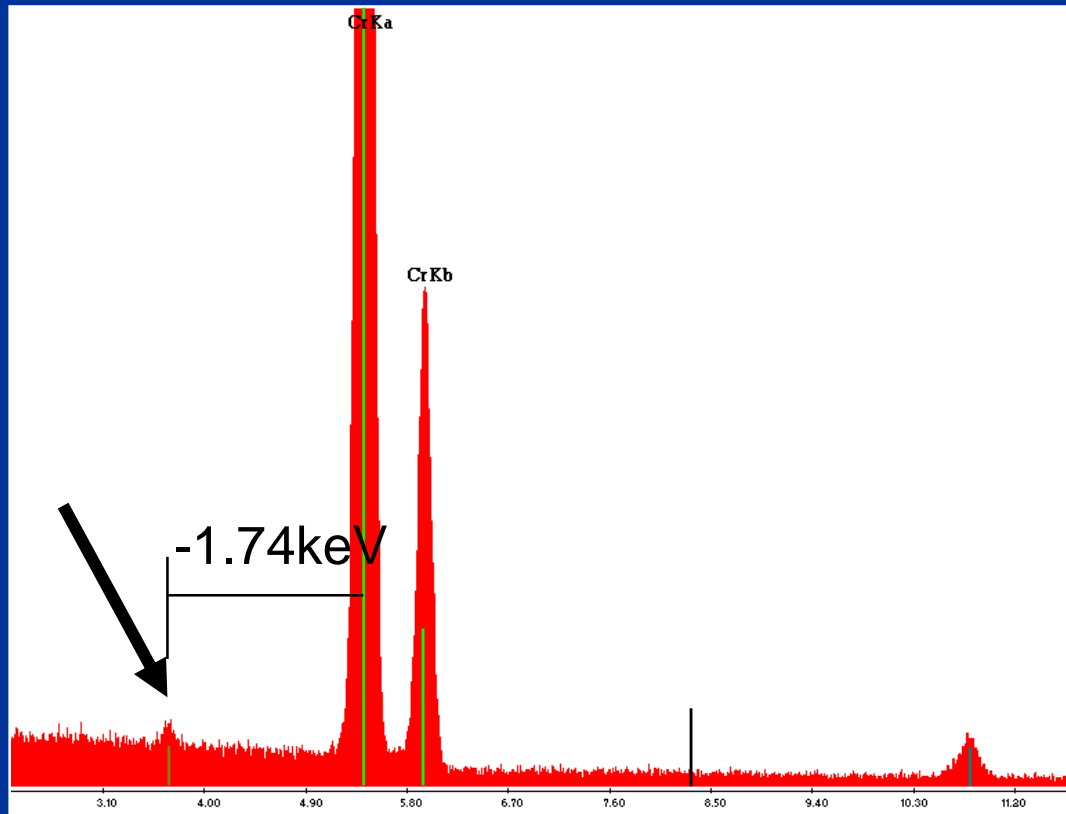
Wzbudzenie linii Si K α w nieaktywnej warstwie detektora Si

Si K α = 1.74 keV

Końcowa energia kwantu Si = energia początkowa E_0 – energia Si K α
piki ucieczki powodują problemy z analizą jakościową np.:

pik ucieczki Fe = taka sama energia jak dla piku La L α

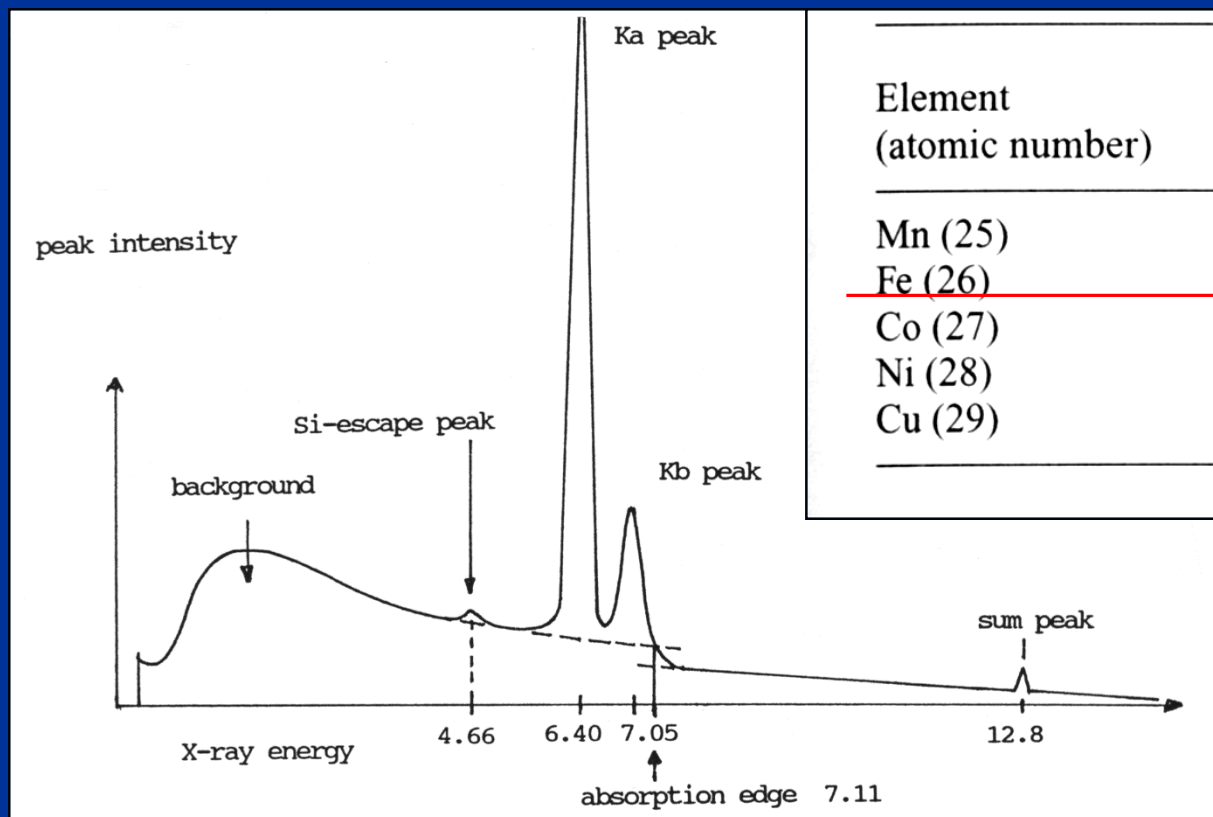
pik ucieczki Cr = taka sama energia jak dla piku Ca K α



Pik ucieczki dla Cr K α = 5.411 – 1.740 = 3.671 keV (Ca K α 3.6 keV, nie ma wapnia!)

Artefakty – podsumowanie

widmo ciągłe, piki ucieczki, piki sumaryczne, krawędź absorpcji



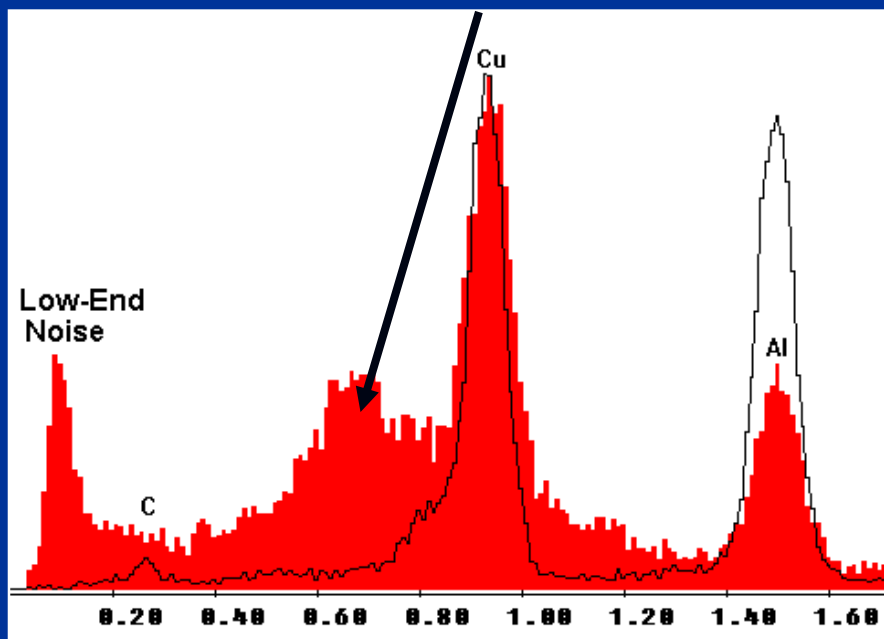
Element (atomic number)	X-ray energy (keV)		
	$K\alpha$	$K\beta$	$E_c = E_{K\text{edge}}$
Mn (25)	5.895	6.492	6.537
<u>Fe (26)</u>	<u>6.400</u>	<u>7.059</u>	<u>7.111</u>
Co (27)	6.925	7.649	7.709
Ni (28)	7.472	8.265	8.331
Cu (29)	8.041	8.907	8.980

Podwyższenie temperatury pracy detektora

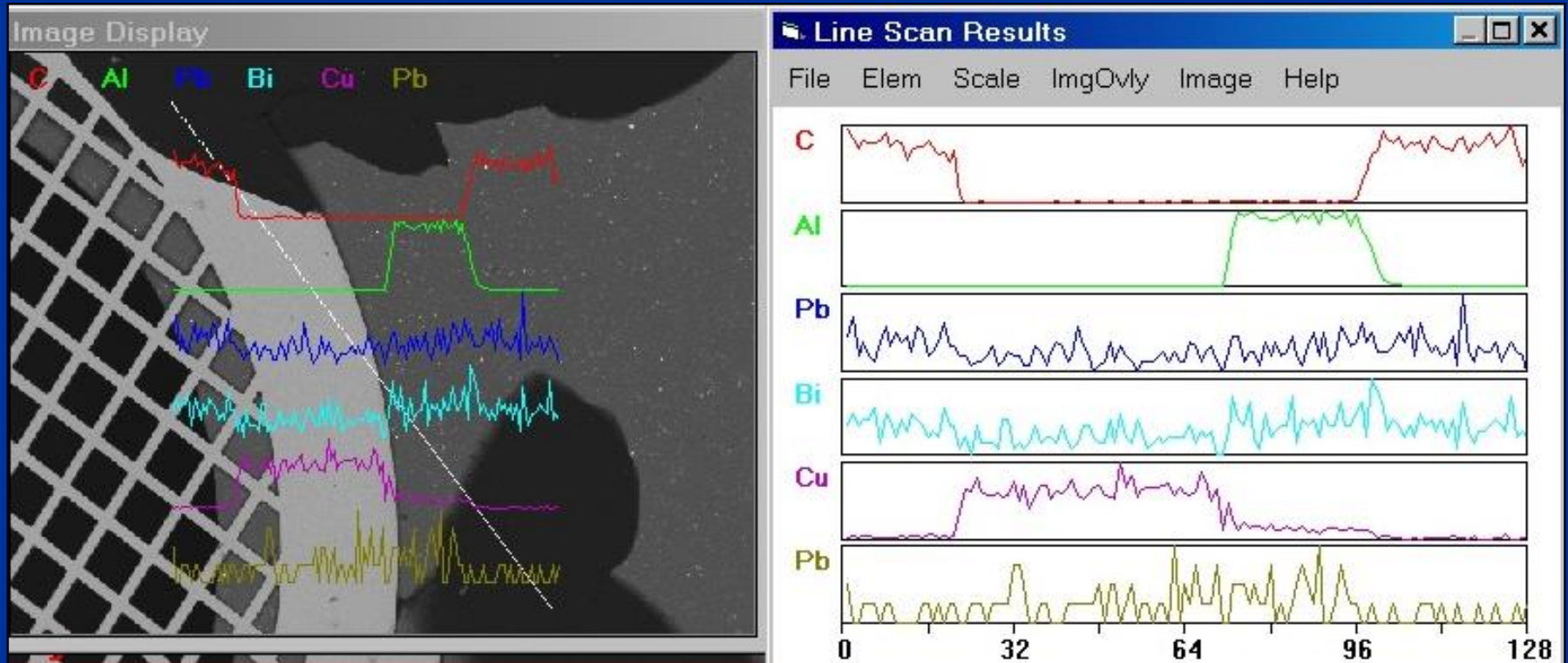


Przy podwyższeniu temperatury detektora:

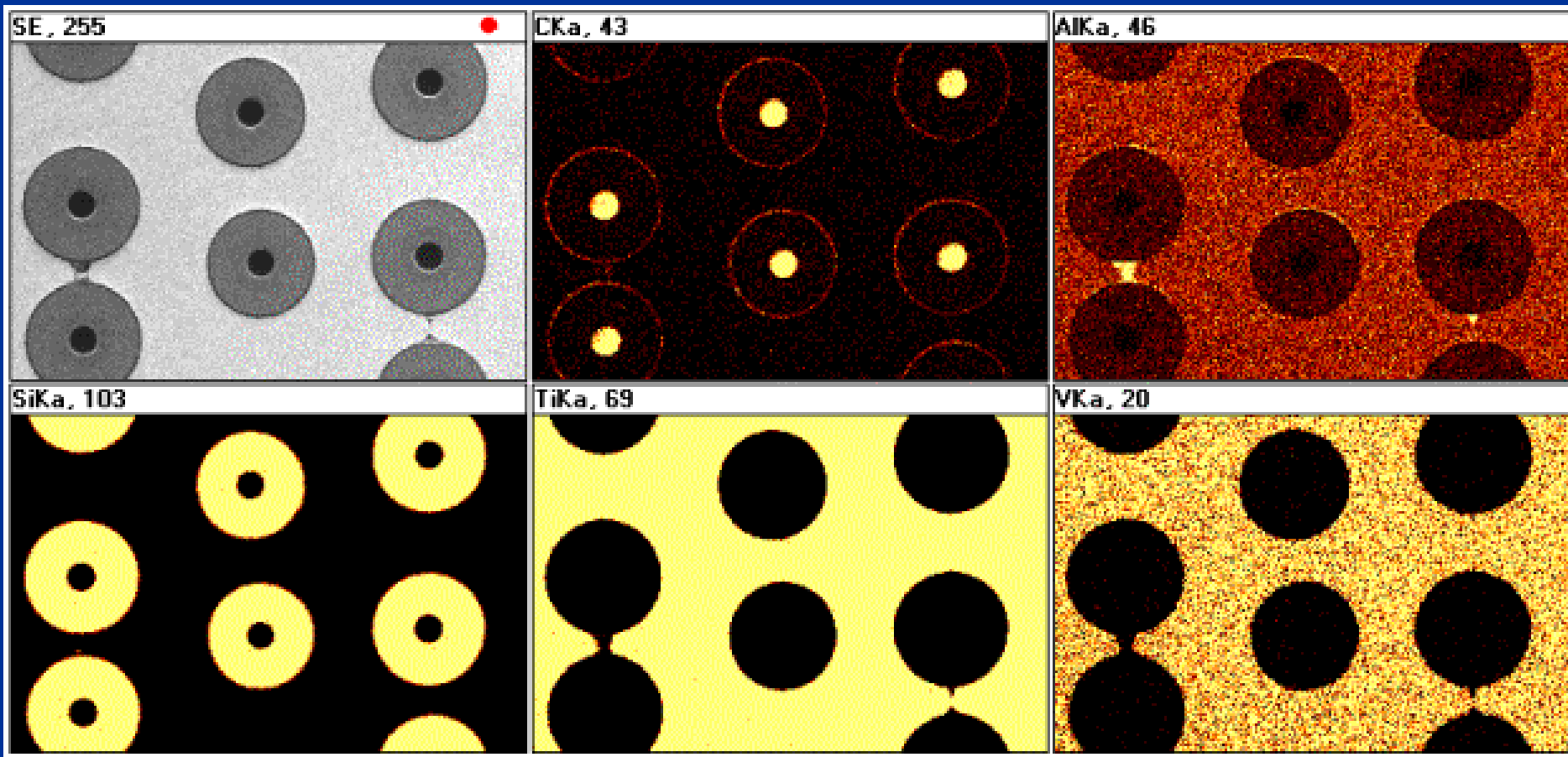
- poszerzenie piku szumów w niskoenergetycznej części widma
- poszerzenie wszystkich pików i ich przesunięcie względem skali energetycznej
- pojawianie się niezidentyfikowanych pików (jak ten na lewo od linii Cu $L\alpha$)



Analiza jakościowa wzdłuż linii przesuwu wiązki elektronowej („linescan”)

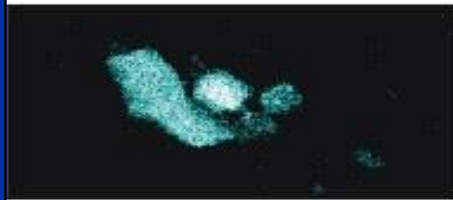


Analiza jakościowa powierzchniowa („mapping”)



Rozkład powierzchniowy pierwiastków C, Al, Si, Ti i V
w kompozycie TiAlV/SiC

**Czerwony pigment
znaleziony w
ruinach Troi**



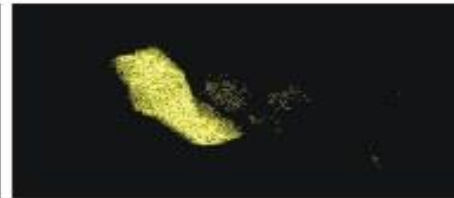
Al



Ca



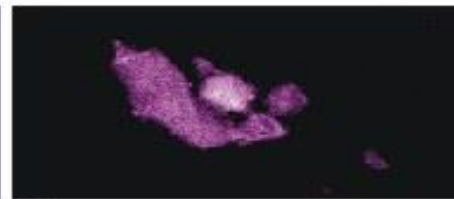
Fe



Mg



O



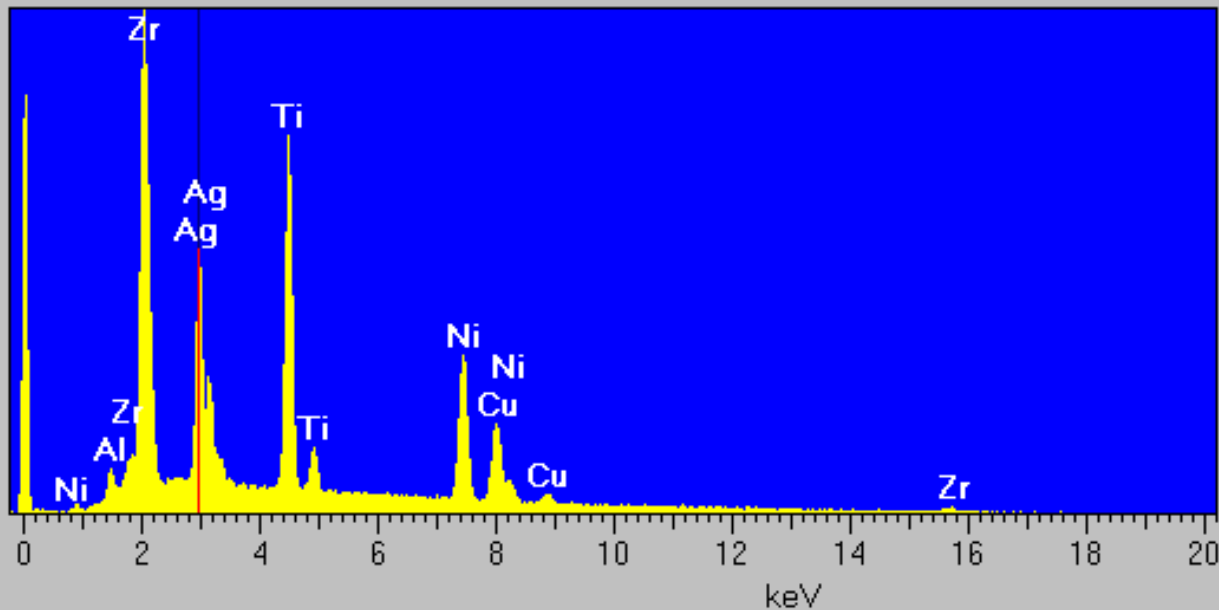
Si

Analiza jakościowa i ilościowa w mikroobszarach

Eutektyka w stopie TiZrAgCuNi

Full scale = 108 cps

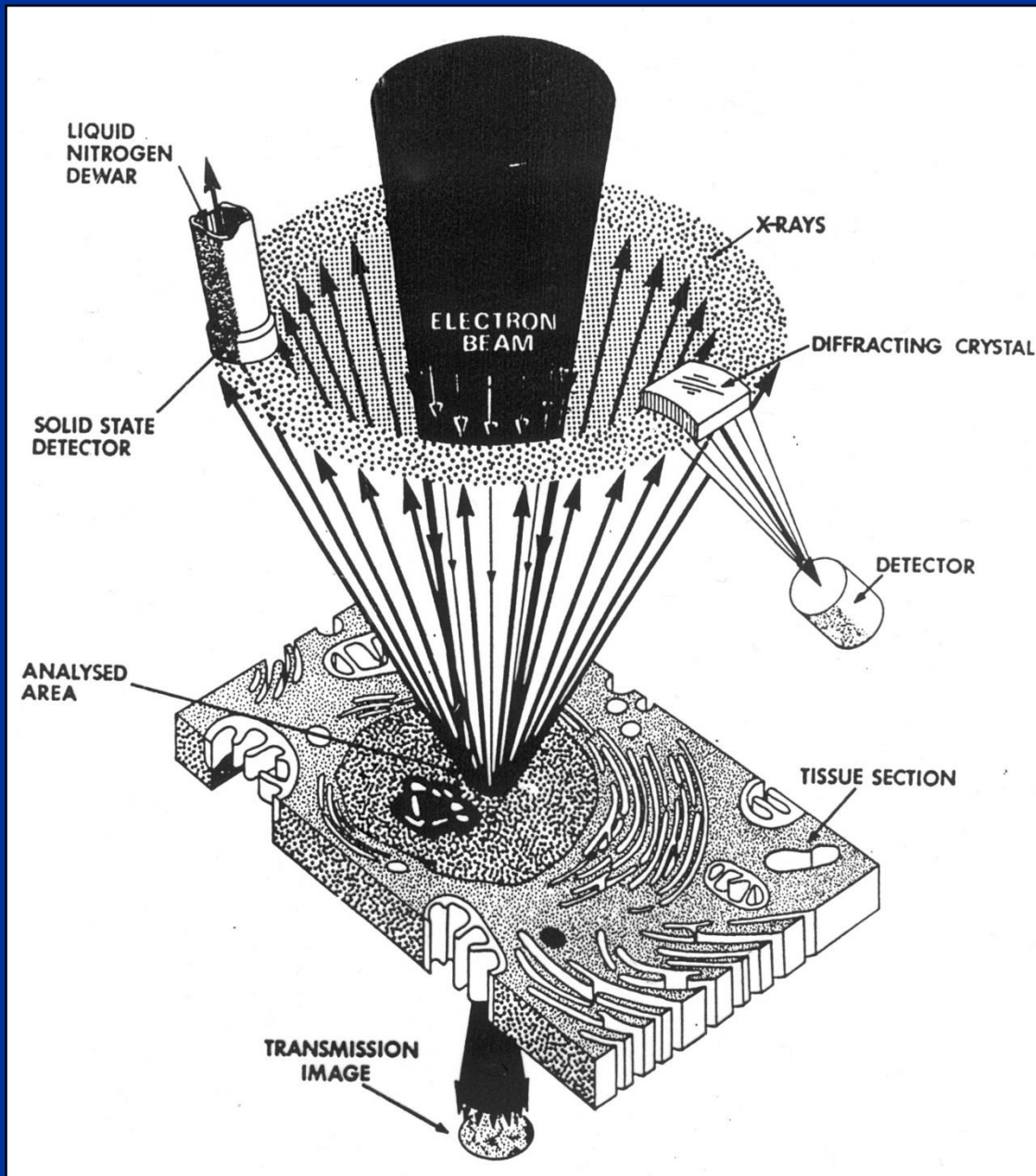
Cursor:2.9875 keV



Element	%.wt.	%.at.
Al K α	1.05	2.75
Ti K α	17.74	25.92
Ni K α	17.79	21.21
Cu K α	11.72	12.91
Zr L α	31.17	23.92
Ag L α	20.53	13.32
Total:	100.00	100.00

Wagowo Ti tyle samo co Ni – ale z analizy jakościowej wynika, że tytanu jest więcej niż niklu – a więc co jest prawdą???

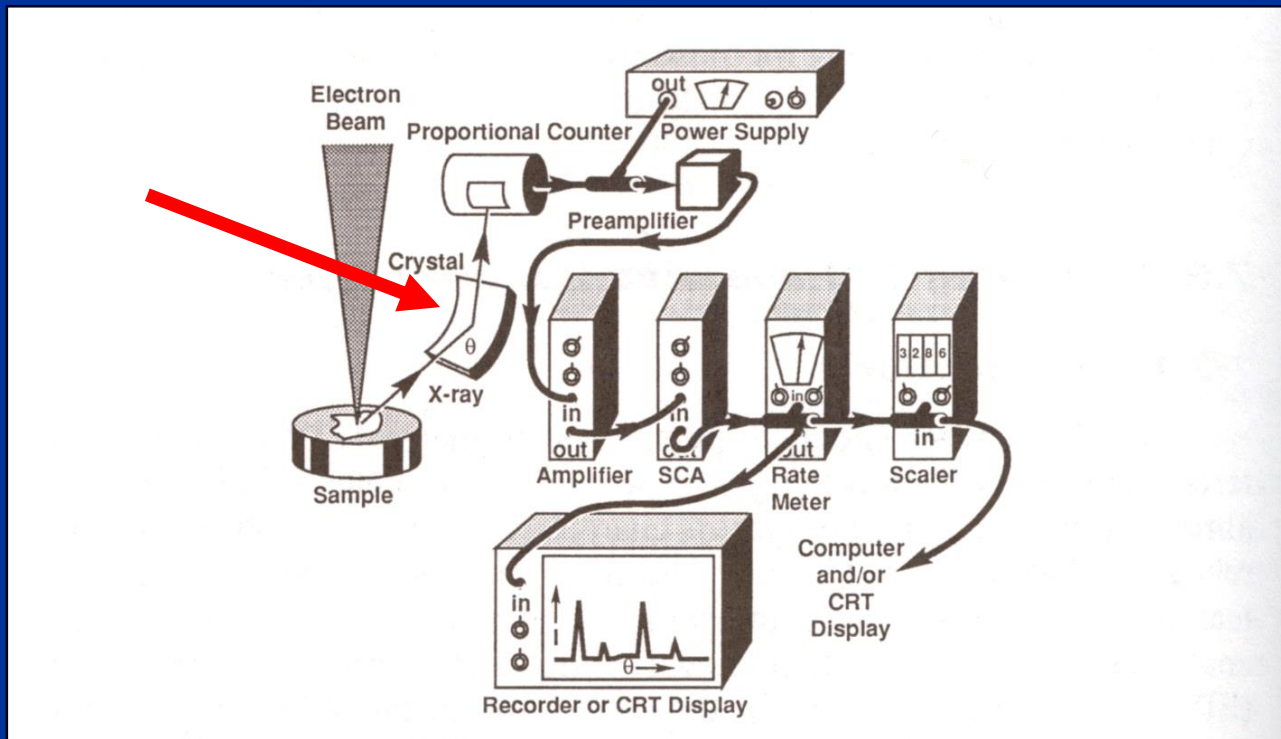
EDS
(EDXS)
Energy
Dispersive
Spectrometry



WDS
(WDXS)
Wavelength
Dispersive
Spectrometry

WDS

Wavelength Dispersive Spectrometry



Zadaniem spektrometru WDS jest wydzielenie z polichromatycznej wiązki promieniowania rentgenowskiego pojedynczej linii spektralnej oraz jej detekcja



WDS CCS
Wave Dispersive
Spectrometer
Curved Crystal Spectrometer
Mikroanalizator
rentgenowski CCS

Curved Crystal Spectrometer

WDS - wavelength dispersive spectrometer

a) 5 spektrometrów: „take-off” Angle 62°

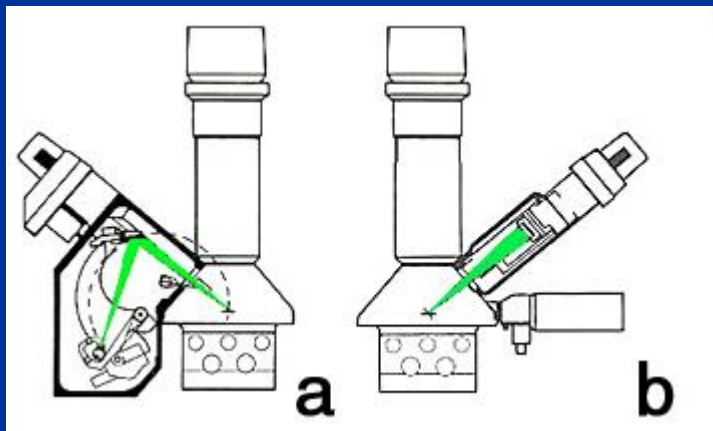
b) Pojedynczy spektrometr: „take-off” Angle 45°



Vertical spectrometer

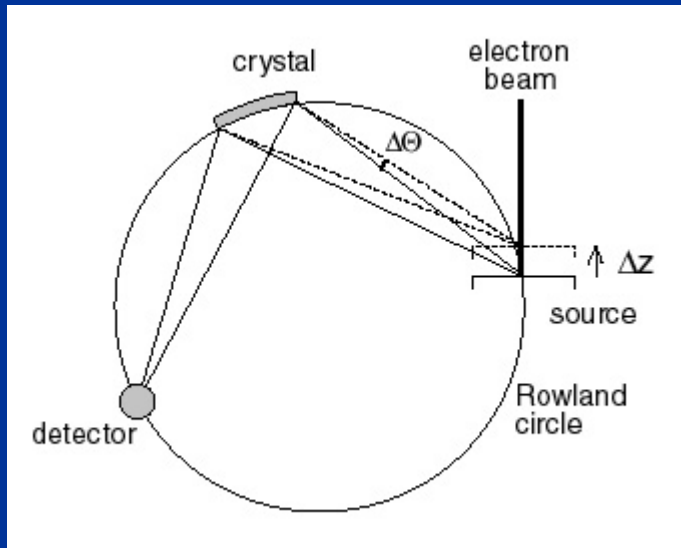


Inclined spectrometer



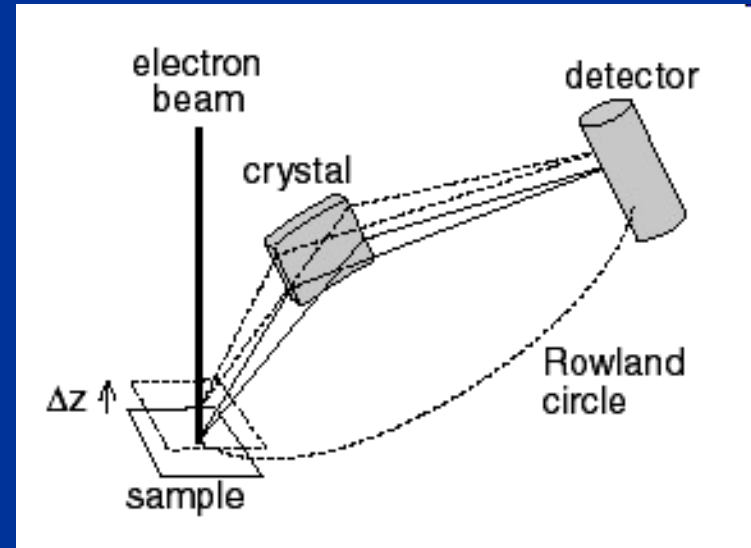
Curved Crystal Spectrometer

Vertical spectrometer



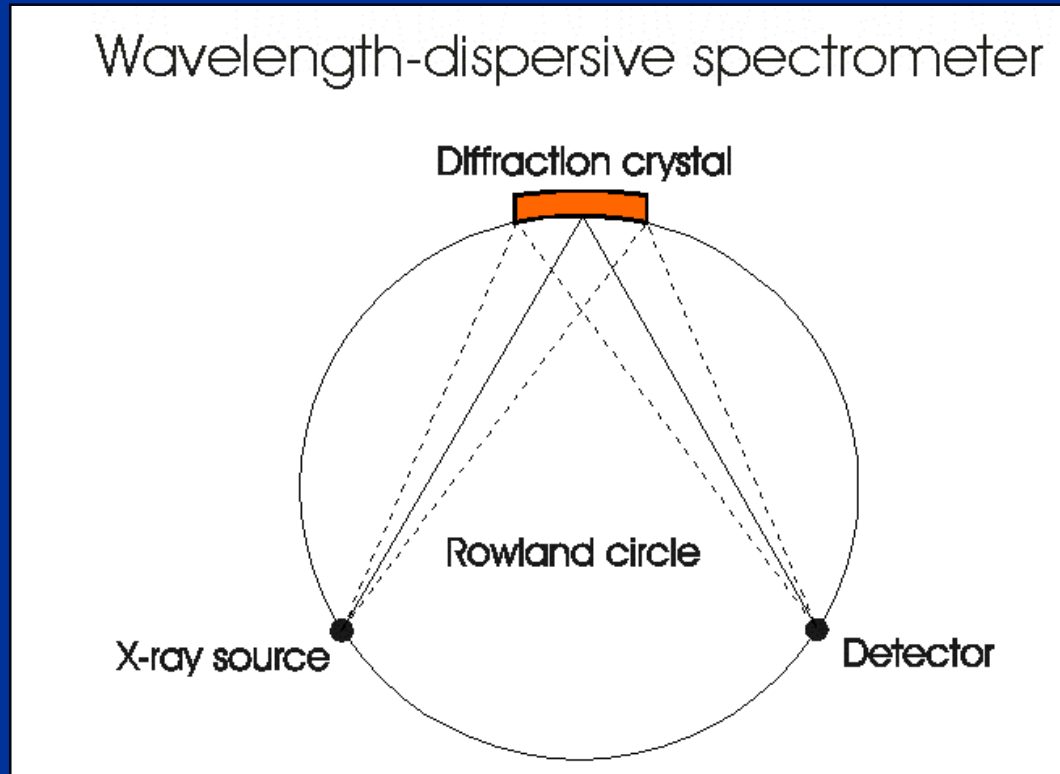
Konfiguracja bardzo czuła na zmiany ostrości (ze zmianą wysokości Z zmienia się kąt θ); można dołączyć do kolumny kilka spektrometrów (max 5)

Inclined spectrometer



Zmiana wysokości Z nie wpływa na zmianę kąta θ (a tylko na zmianę natężenia prom. X)
Większa tolerancja na zmiany topografii, ale do kolumny można dołączyć tylko 1-2 spektrometry

Curved Crystal Spectrometer



Spektrometr rentgenowskie WDS :

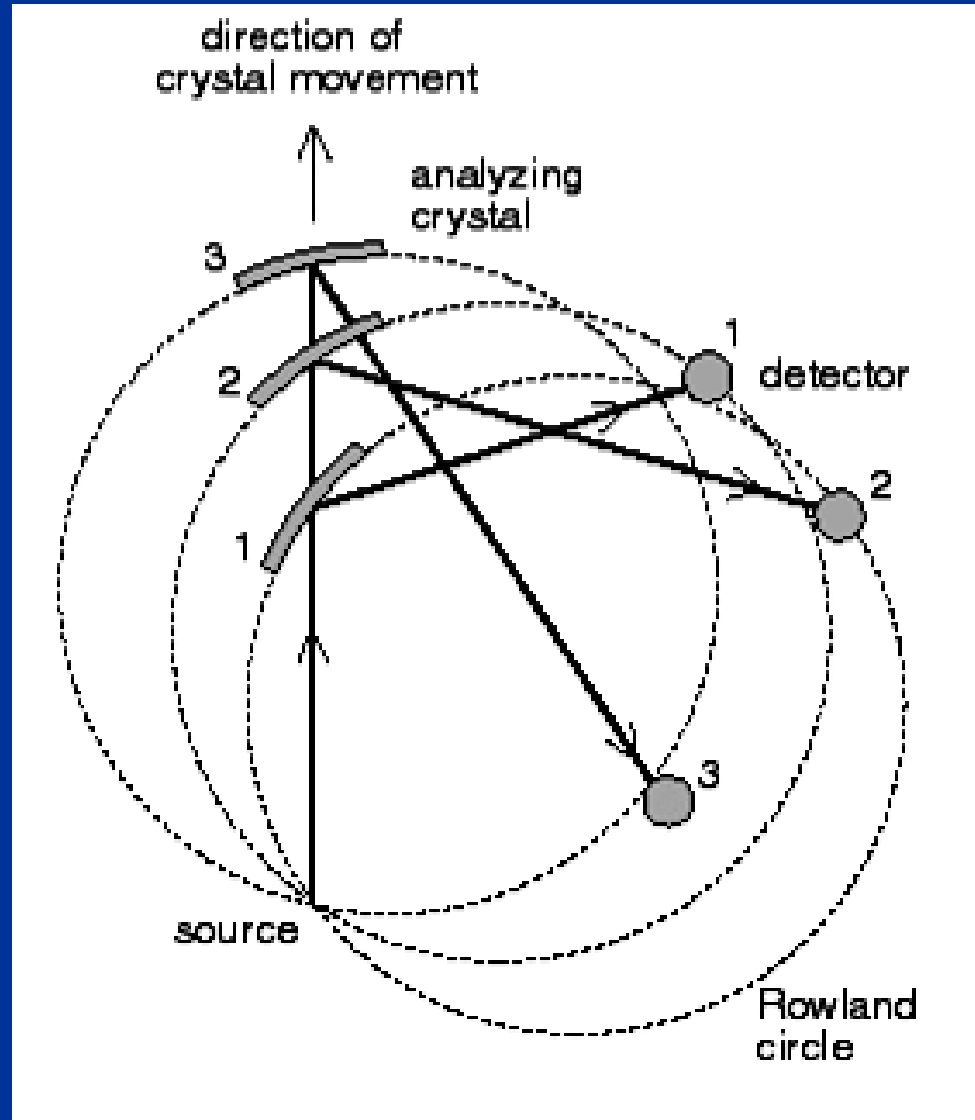
- **Źródło promieniowania X**
- **Kryształ monochromatora**
- **Detektor**

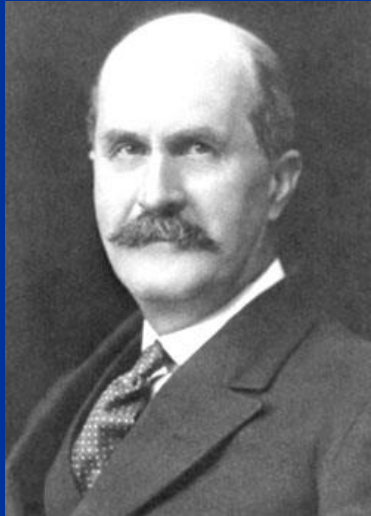
Te 3 elementy leżą na tzw. okregu Rowlanda

Curved Crystal Spectrometer

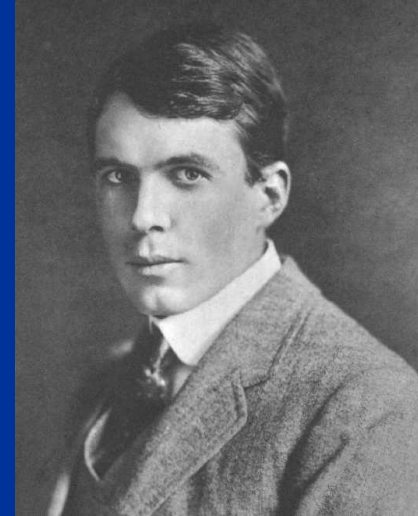
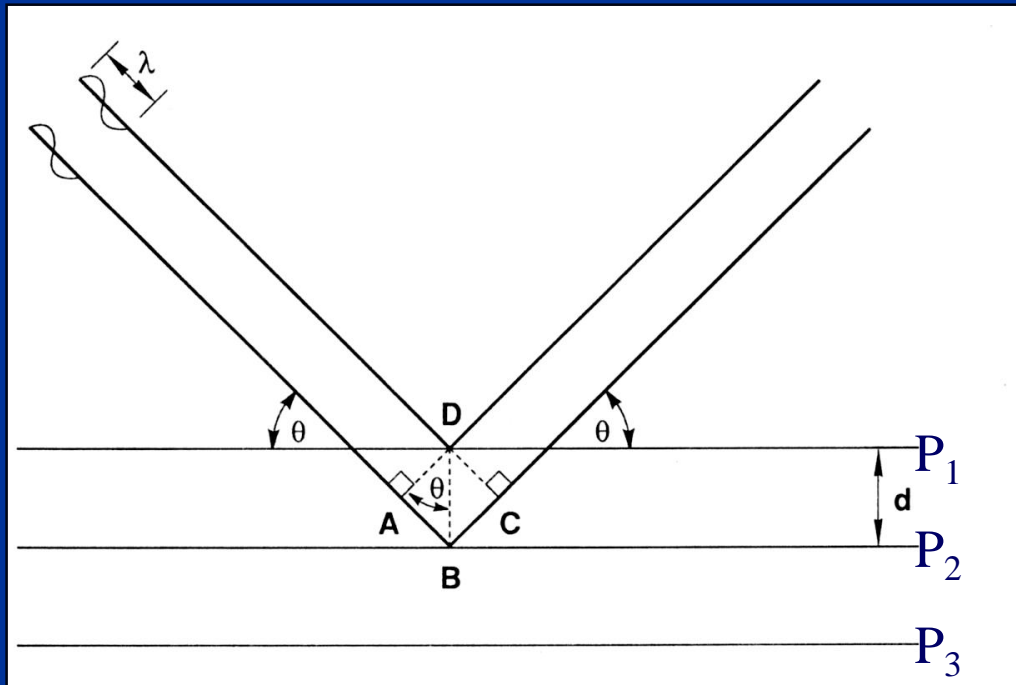
Monokryształ i detektor przesuwają się po stałym okręgu ogniskowania o promieniu R ($R=140$ mm). Detektor przesuwa się dwukrotnie szybciej niż monokryształ i dlatego jest ustawiony zawsze pod kątem 2θ w stosunku do wiązki padającej.

Natomiast monokryształ jest ustawiony pod kątem θ w stosunku do wiązki padającej.





William Henry Bragg



William Laurence Bragg

Na monokryształ pada wiązka promieniowania rentgenowskiego o długości fali λ pod kątem θ

Różnica dróg promieni rozproszonych na płaszczyznach P_1 i P_2 wynosi: **$2d\sin\theta$**

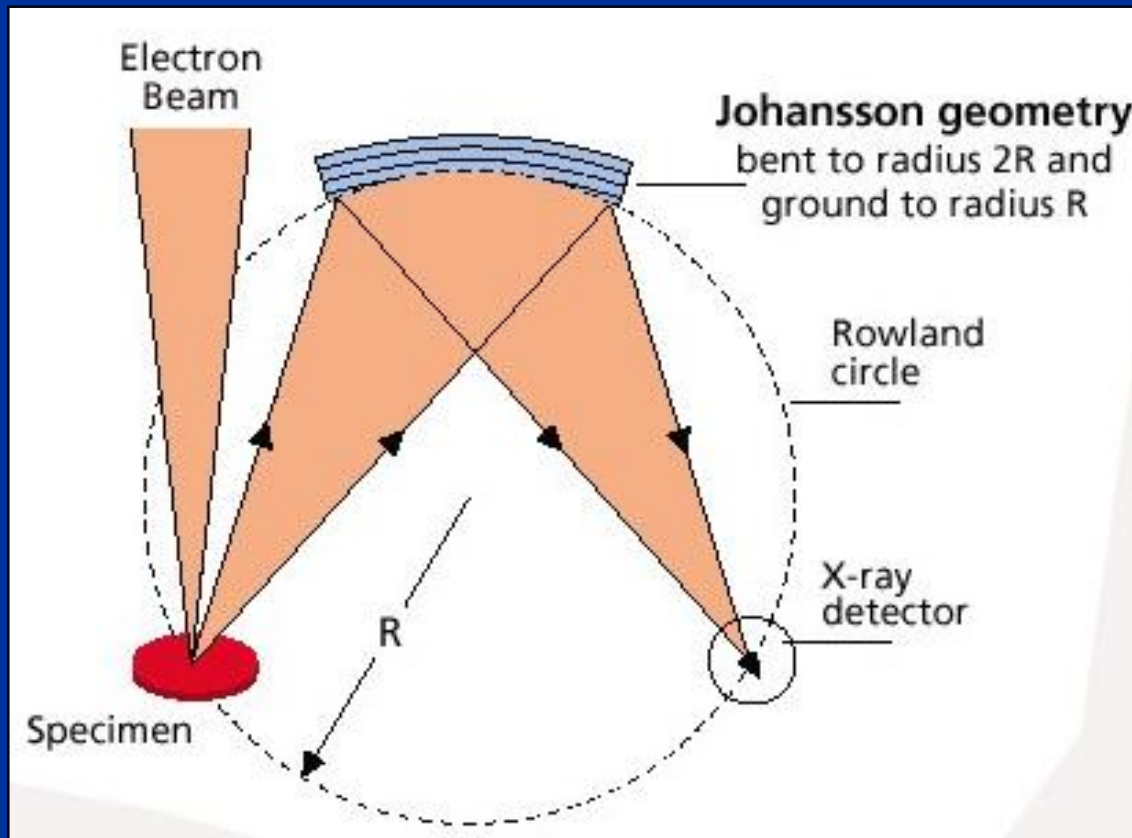
Gdy różnica dróg jest równa **całkowitej wielokrotności długości fali λ** , to fale rozproszone na płaszczyznach P_1 , P_2 , P_3 itd. są całkowicie zgodne w fazie i **ulegają wzmocnieniu** tworząc wiązki ugięte.

Zjawisko wzmocnienia ugiętego promieniowania rentgenowskiego może zajść tylko wtedy, gdy kąt θ spełnia prawo Bragga (nagroda Nobla z fizyki – rok 1915):

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

λ – długość fali, d – odległość między płaszczyznami, θ – kąt padania, n – rząd refleksu (ile razy długość fali mieści się w różnicy dróg ABC)

Curved Crystal Spectrometer

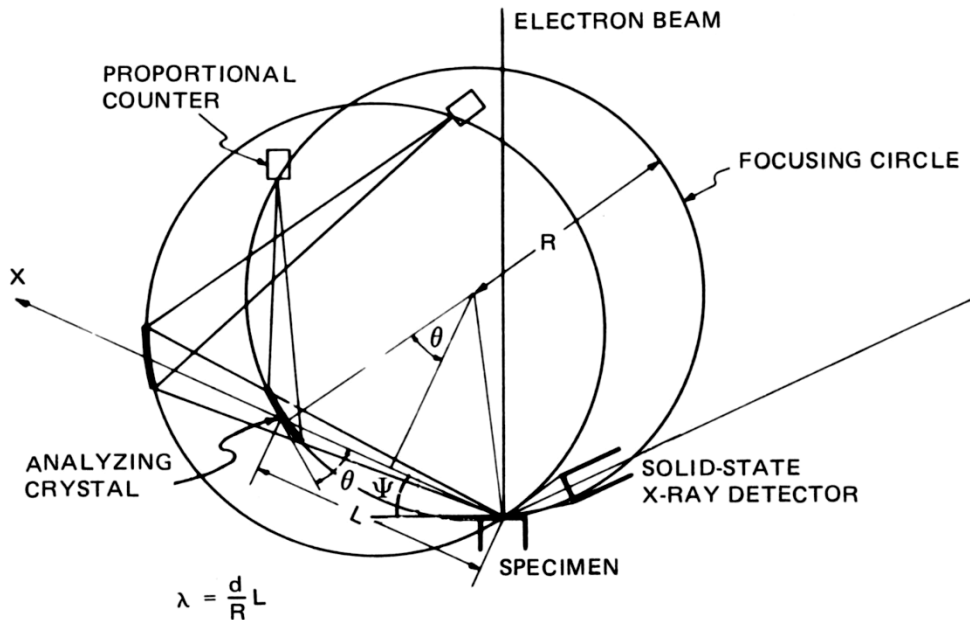


Na monokryształ pada promieniowanie rentgenowskie o różnych długościach fali.

Zgodnie z prawem Bragga ulega ono ugięciu pod różnymi kątami θ .

Dzięki takiej selekcji monokryształ spełnia rolę monochromatora polichromatycznego promieniowania na promieniowanie o ściśle określonej długości fali.

Curved Crystal Spectrometer



$$\text{dla } n = 1 \quad \lambda = 2d \sin \theta$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

Z zależności geometrycznej wynika:

$$\frac{L}{R} = \sin \theta$$

$$\text{stad} \quad \frac{L}{R} = \frac{\lambda}{2d} \rightarrow \lambda = \frac{d}{R} L$$

Różne monokryształy stosowane są dla różnych długości fal prom. rtg.

LiF crystal

$L_{min} = 60.5\text{mm}$, $L_{max} = 254\text{mm}$, Radius $R = 140\text{mm}$

($\lambda = 12.3981/E$ [keV])

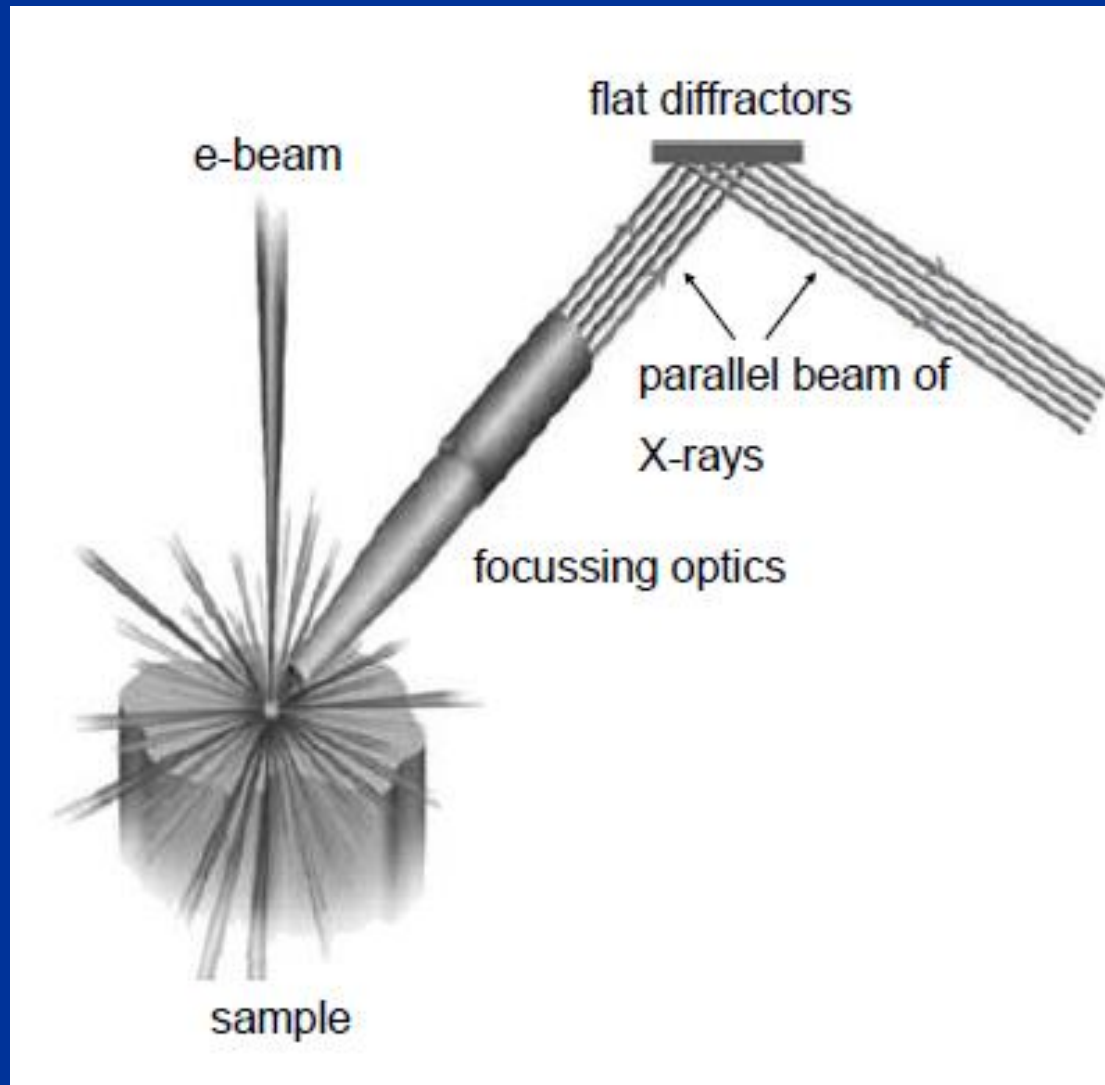
$$\lambda_{min} = \frac{d}{R} L_{min} = \frac{4.027/2}{140} \times 60.5 = 0.870 \text{Å} \sim 14.3 \text{ keV}$$

$$\lambda_{max} = \frac{d}{R} L_{max} = 0.014 \times 254 = 3.65 \text{Å} \sim 3.4 \text{ keV}$$

Crystal	2d Spacing Å	Element Coverage (K Lines) (L Lines)	eV Range
MoB ₄ C	197	Be, B, C	100 - 360
MoB ₄ C	120	C	220 - 320
CrSc	80	C, N	200 - 420
	80	Ti L (optimized)	400 - 500
WSi	60	O - N Ti - Ga	420 - 1100
TAP	25.75	Na - Si Ga - Rb	1100 - 1700
PET	8.74	Si - S Rb - Mo	1700 - 2400
LiF(200)	4.027	K - Ge	3300 - 10.8KeV
LiF(220)	2.847	V - Y	4700 - 15.3KeV

Flat Crystal Parallel Beam Spectrometer PBS

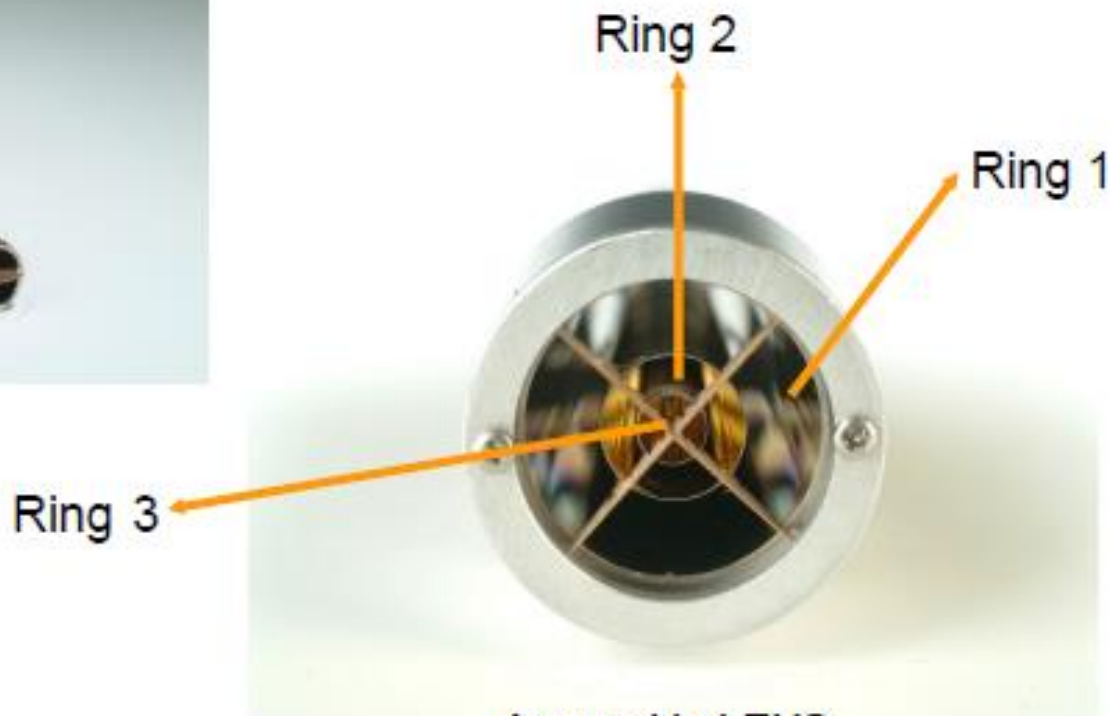
Równoległa wiązka polichromatycznego promieniowania rentgenowskiego skierowana jest na płaską powierzchnię monokryształu



Jak otrzymać równoległą wiązkę promieniowania rentgenowskiego?

- 1. Kolimatory**
- 2. Zwierciadła**
- 3. Optyka polikapilarna**

X-Ray Mirrors (High Collection Optics)



As used in LEXS

Ring 1 – < 500 eV

Ring 2 – 500-1500 eV

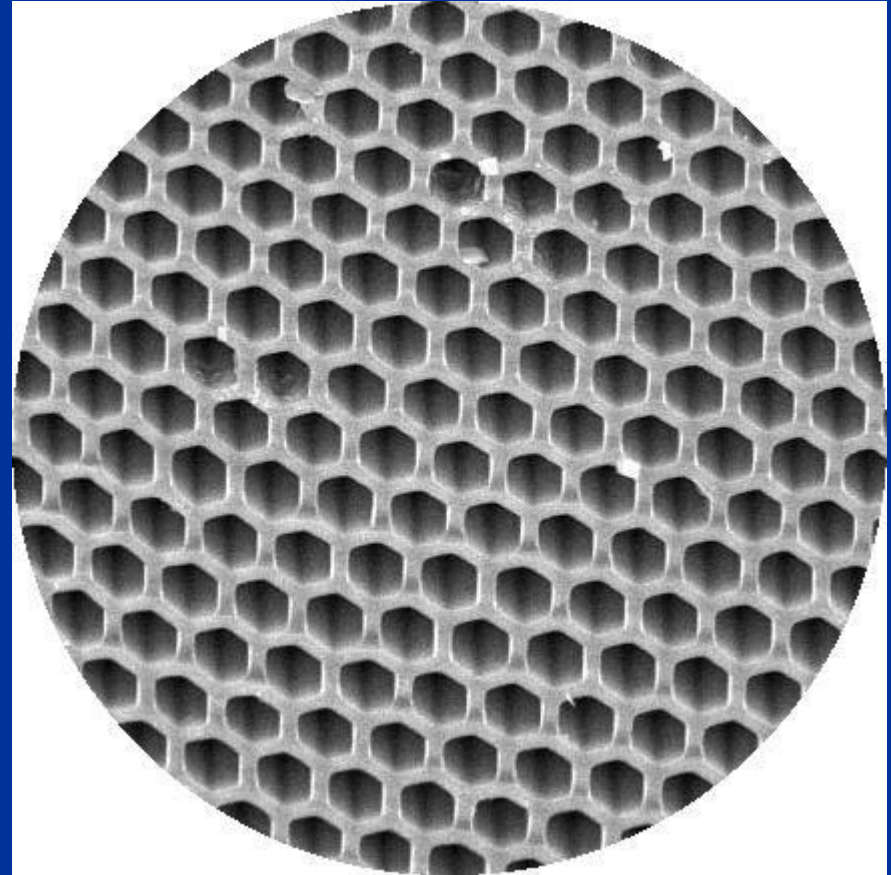
Ring 3 – 1500-2400eV

Example with concentric mirrors:

200 μm (Be Ka : 0.108 keV)

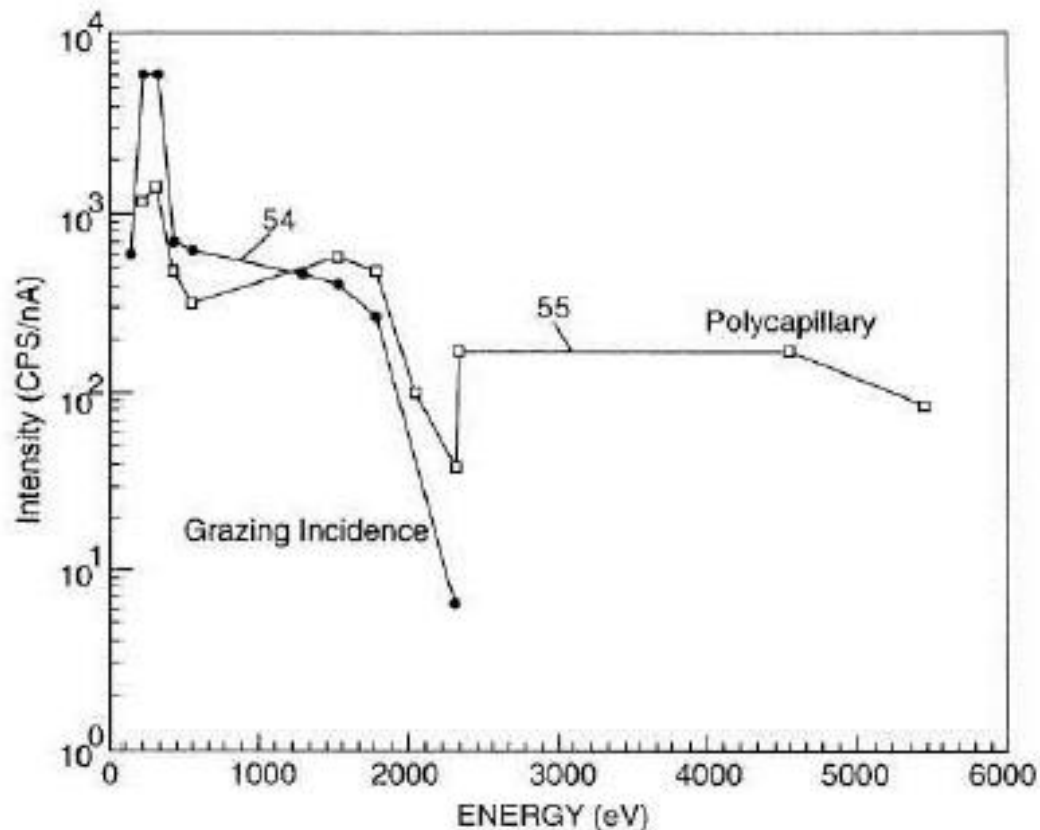
25 μm (Si Ka : 1.75 keV)

Optyka polikapilarna



500 000 kapilar

High Collection Optics (HCO) versus Polycapillary optics



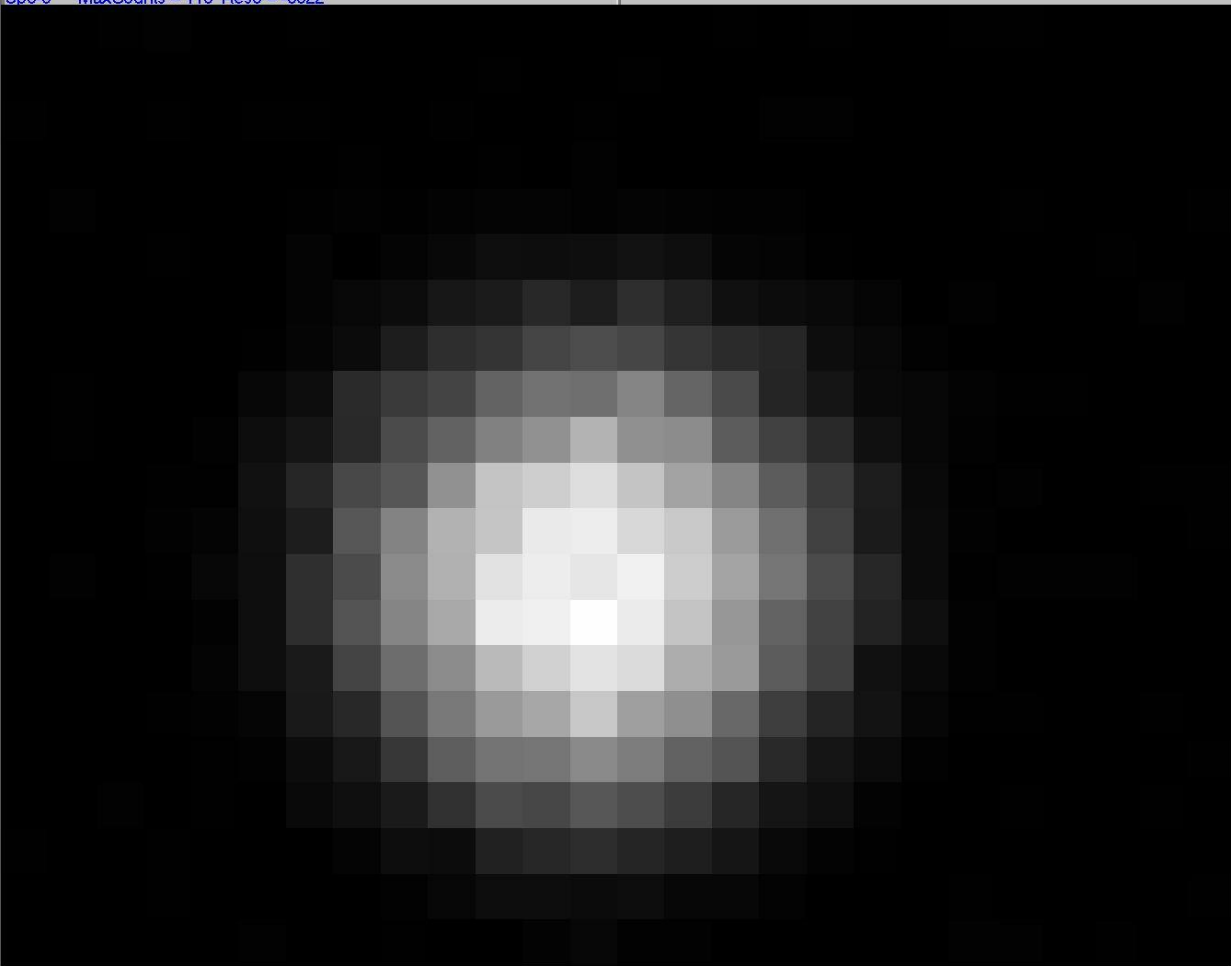
The concentric mirrors has higher reflection efficiency than the polycapillary optic for lower energies, whereas the polycapillary optic is a more effective optic for higher energies

Optymalizacja optyki polikapilarnej Cu K α

WdsShell

File Edit View Print Help

Spco-0 MaxCounts = 113 Reso = -8022



Optic Stage Control

	Target	En Diff	Encoder
H	-900.00	0.80	-400.80
V	900.00	0.45	900.45
L	47000.00	-0.60	47000.60

Optic Stage Optimizer

	H	V	L
Start (um)	900.00	500.00	43000.00
End (um)	-400.00	900.00	48000.00
Inc. (um)	20.00	20.00	20.00
Dwell (sec)	0.30		
Max Count	360.00		
Opt. Pos.	-660.00	640.00	47000.00

Save Transfer Start Move To

7 seconds remain

Saved Positions

Type	Item
Diffraction	Diff#1: LiF

Update -620.00 680.00 47000.00

Advanced

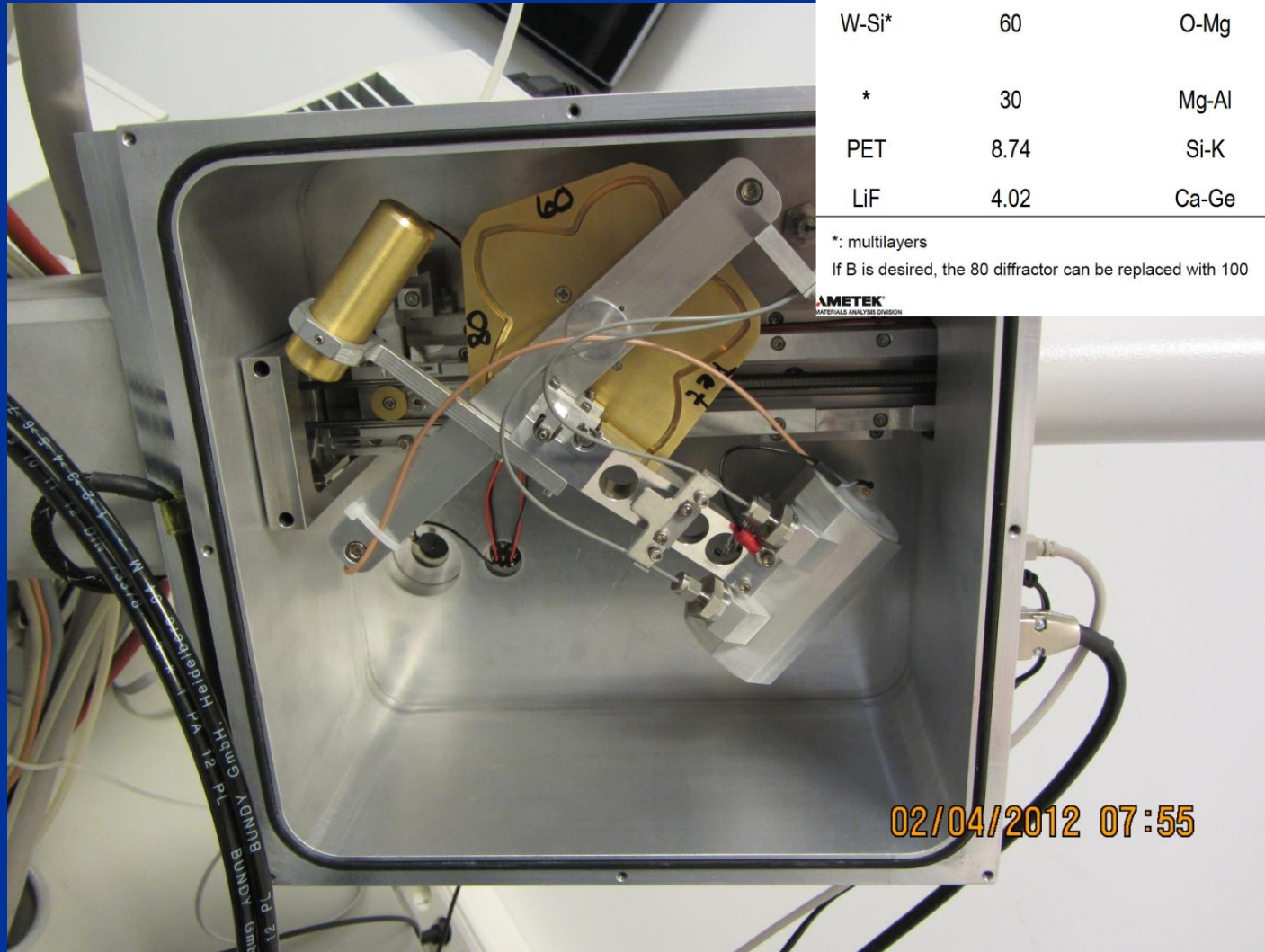
Motors connected
Encoders connected

Cps: 8 Enc: 14619 Motor: Idle HV: On 1693v Vac: OK 1.27e-004 mb eV: 0 Height: 0 Reso: 0 eVPos: 8035 Cnt/nA/s: 1129 -400,900,47000

10:07 AM

Diffraction used in TEXS

PBS ustawiony dla C



Crystal	2D Spacing, A	Element Range	ev Range
Cr-Sc*	80	C,N	185-420
W-Si*	60	O-Mg	420-1100
*	30	Mg-Al	1100-1700
PET	8.74	Si-K	1700-3600
LiF	4.02	Ca-Ge	3600-10000

*: multilayers

If B is desired, the 80 diffractor can be replaced with 100

AMETEK
MATERIALS ANALYSIS DIVISION

EDAX
Smart Insight

02/04/2012 07:55

Diffractors used in TEXS

Crystal	2D Spacing, A	Element Range	ev Range
Cr-Sc*	80	C,N	185-420
W-Si*	60	O-Mg	420-1100
*	30	Mg-Al	1100-1700
PET	8.74	Si-K	1700-3600
LiF	4.02	Ca-Ge	3600-10000

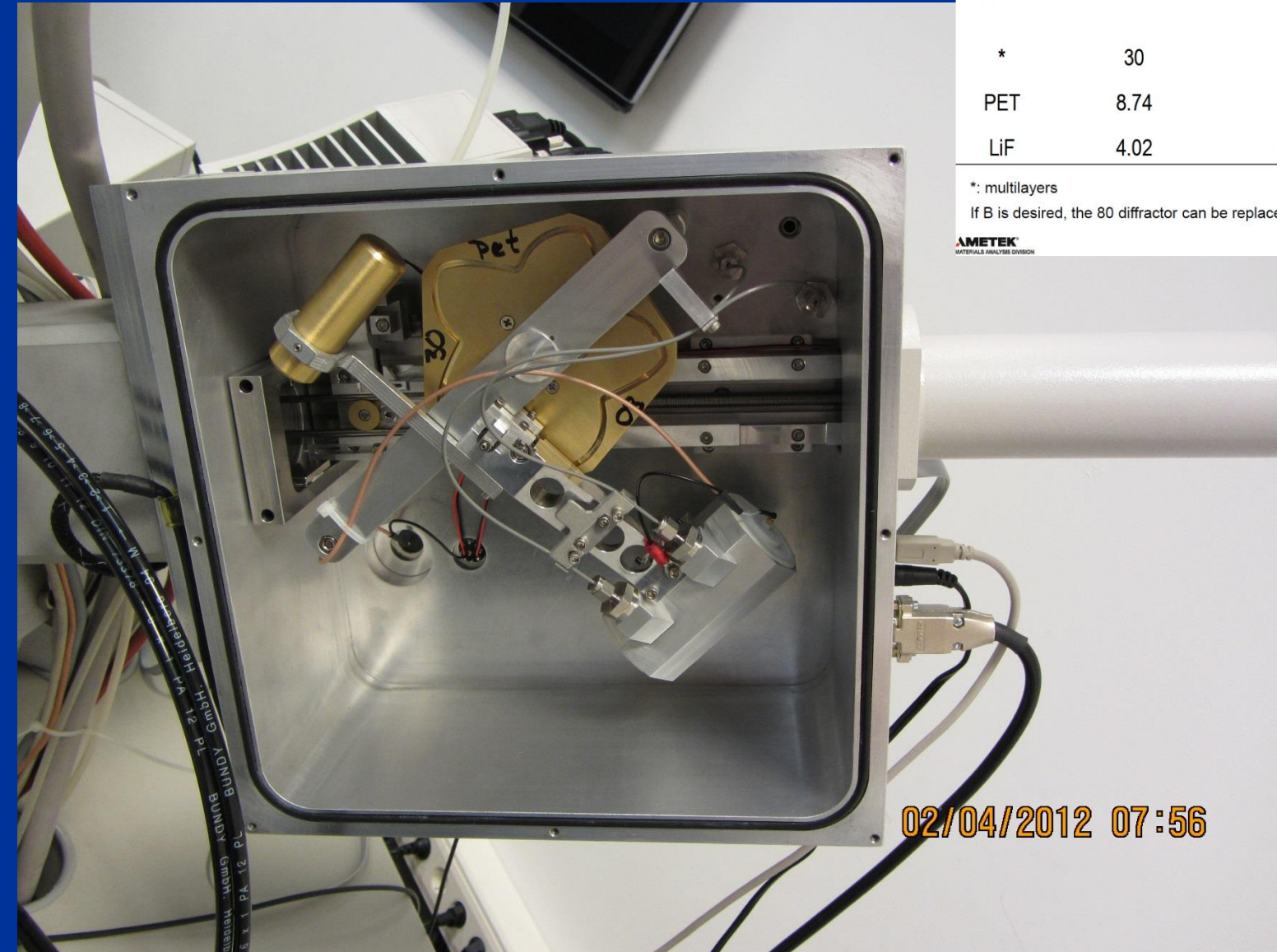
*: multilayers

If B is desired, the 80 diffractor can be replaced with 100

AMETEK
MATERIALS ANALYSIS DIVISION

EDAX
Smart Insight

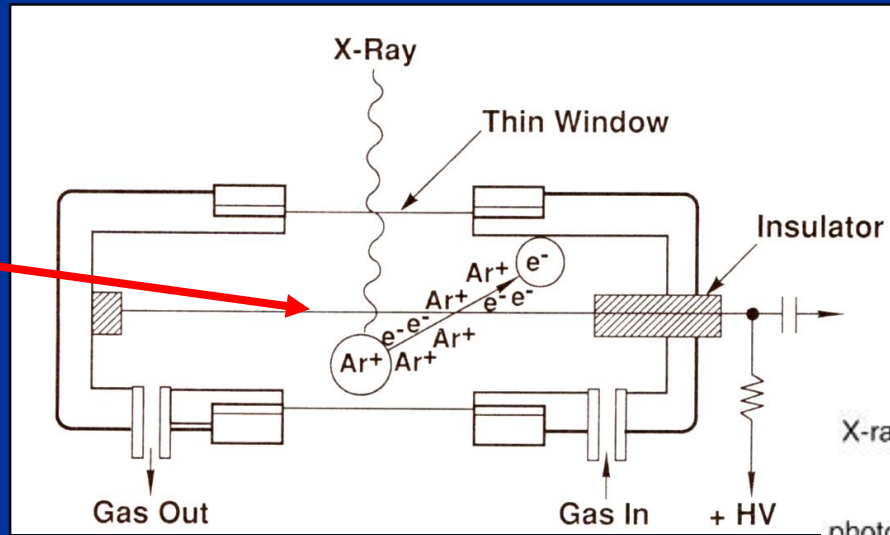
PBS ustawiony dla Al $K\alpha$ i Cu $L\alpha$



02/04/2012 07:56

Gazowy licznik proporcjonalny

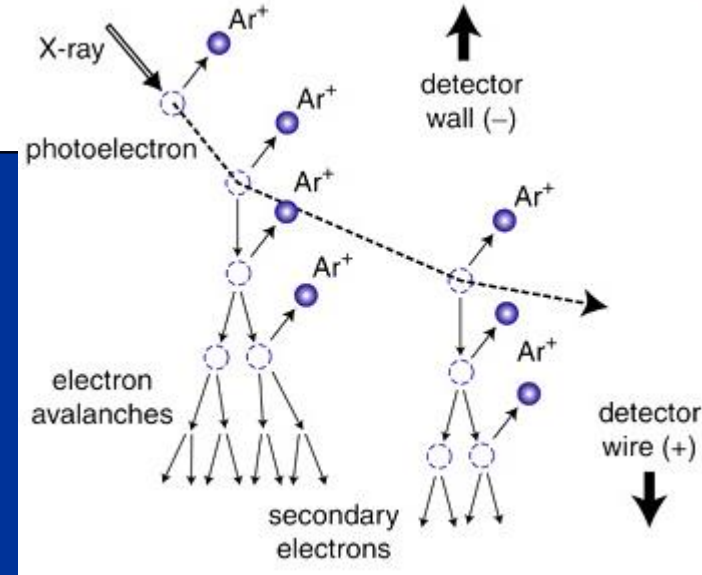
Drut wolframowy na potencjale dodatnim (od 1 do 3 kV)



Elektrony są przyciągane przez anodę (W)

A: Zjawisko fotoelektryczne:

- foton o energii E_0 jonizuje atom Ar_1 : $Ar_1 + e^-$ (fotoelektron)
- powrót do stanu równowagi poprzez emisję kolejnego fotoelektronu
- fotoelektrony tracą energię w czasie kolejnych jonizacji do momentu, gdy cała energia fotonu E_0 zostanie zaabsorbowana przez gaz



B: Wzmocnienie kaskadowe

Gazowy licznik proporcjonalny

$$n = \frac{E}{\varepsilon}$$

$$q = ne = 287 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} = 4.6 \times 10^{-17} \text{ C}$$

n - liczba nośników, e - ładunek elektronu $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

q - ładunek sumaryczny

E - energia kwantu promieniowania (np. Cu K α 8.04 keV)

ε - efektywny potencjał jonizacyjny: energia potrzebna do zjonizowania atomu Ar \rightarrow Ar $^+$ e $^-$; ca 28 eV

$$V = \frac{q}{C} = \frac{4.8 \times 10^{-17}}{1 \times 10^{-12}} = 48 \mu\text{V}$$

V - impuls napięciowy; przenikalność elektryczna argonu to 1pF

Gaz wypełniający licznik - 90% argonu +10% metanu

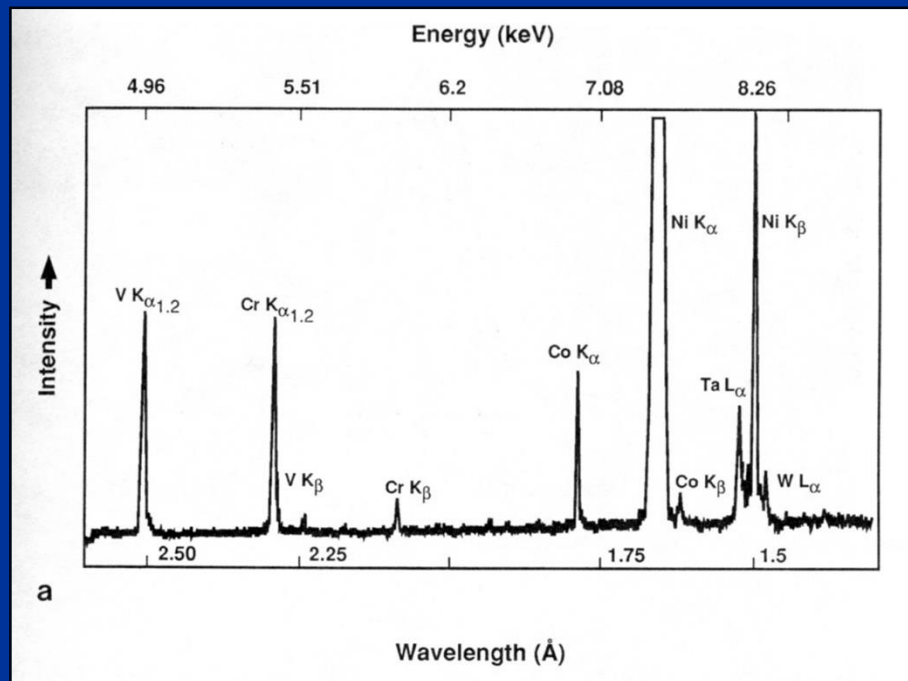
Np. promieniowanie Mn K α 5.895 keV generuje ca 223 nośników (bardzo mały

ładunek), Cu K α 8.038 keV generuje ca 287 nośniki (**bardzo mały ładunek**)

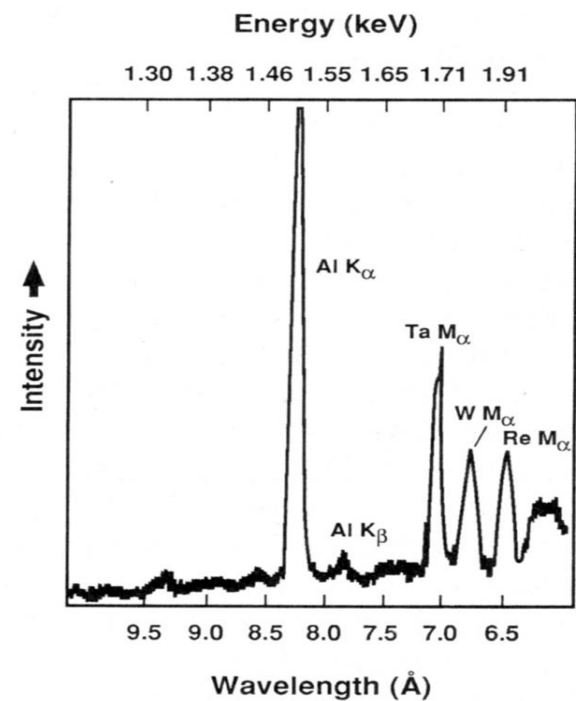
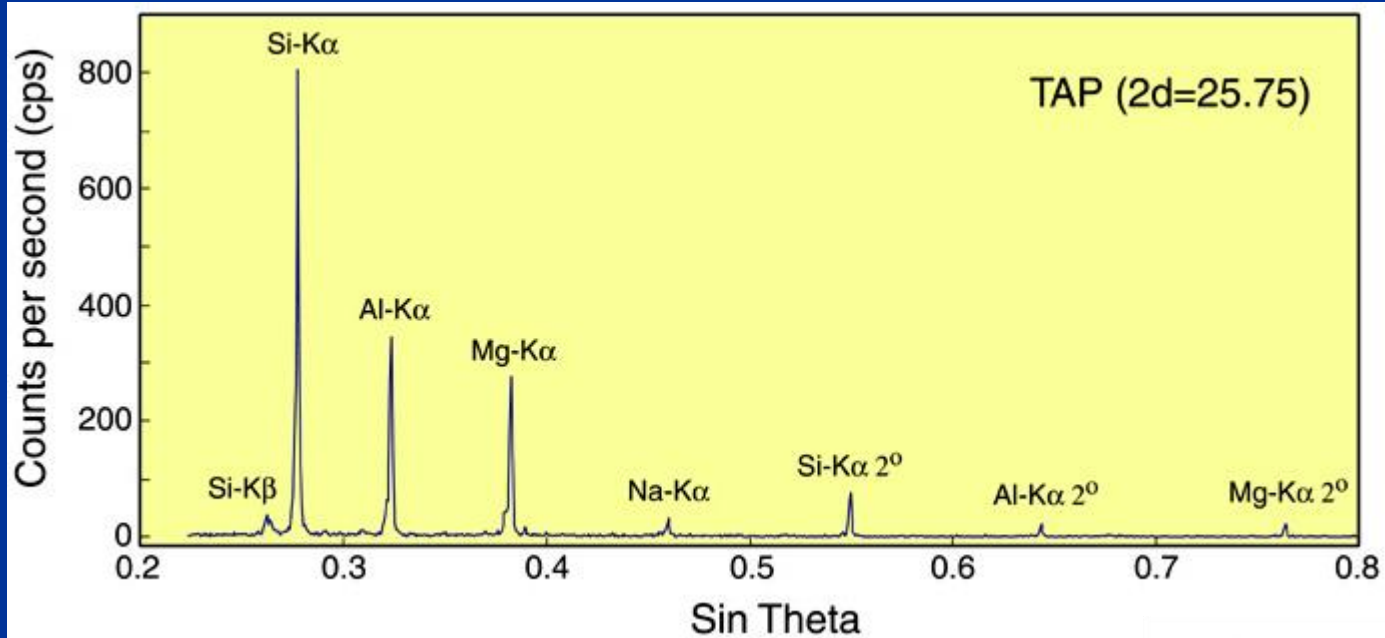
Ale dzięki wzmocnieniu kaskadowemu ładunek rejestrowany przez licznik jest wielokrotnie większy od ładunku wygenerowanego bezpośrednio przez promieniowanie X (tzw. Gas amplification factor $A = 10^4 = 0.48\text{V}$!)

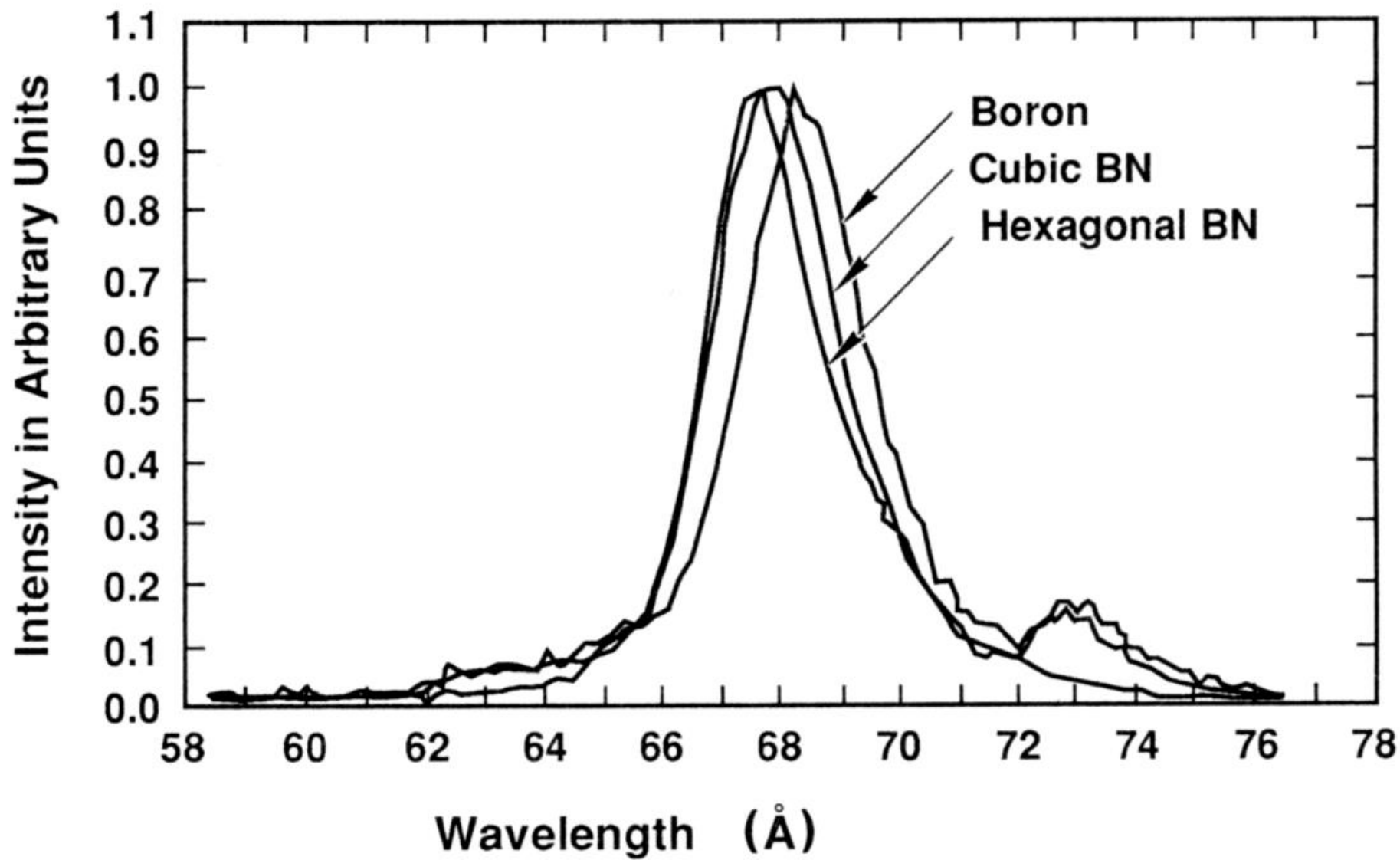


Przykładowe widma prom. rtg. zarejestrowane przez spektrometr WDXS

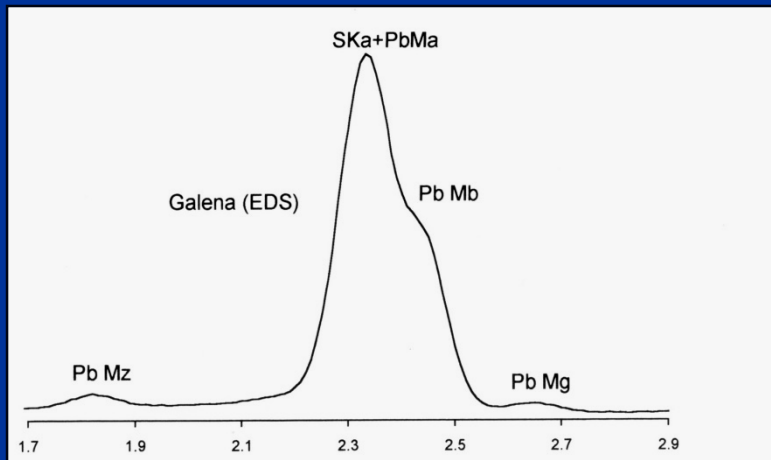


Monokryształ LiF $2d = 4.027 \text{ \AA}$

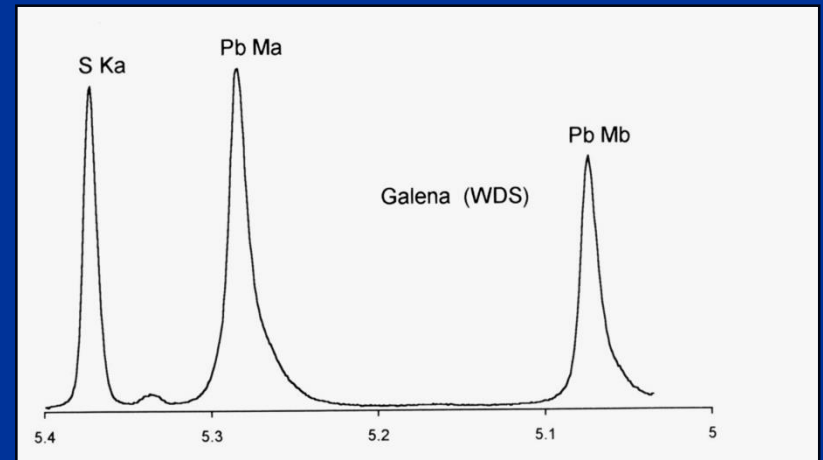




EDS versus WDS



EDS



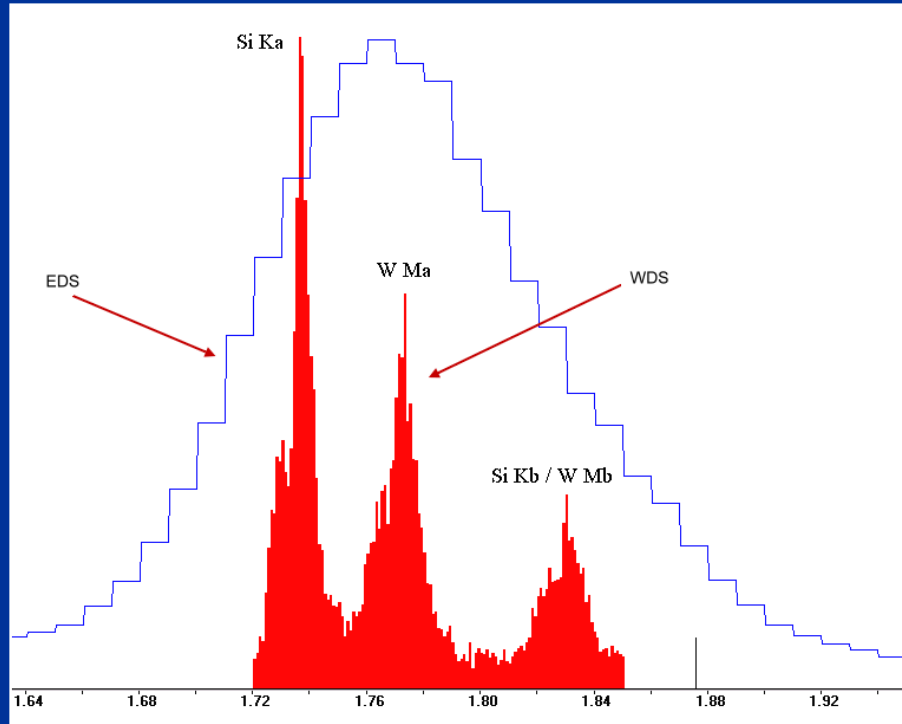
WDS

Nakładanie się linii: Pb $M\alpha$ (2.342 keV) and S $K\alpha$ (2.307 keV),
różnica = 35 eV (!)

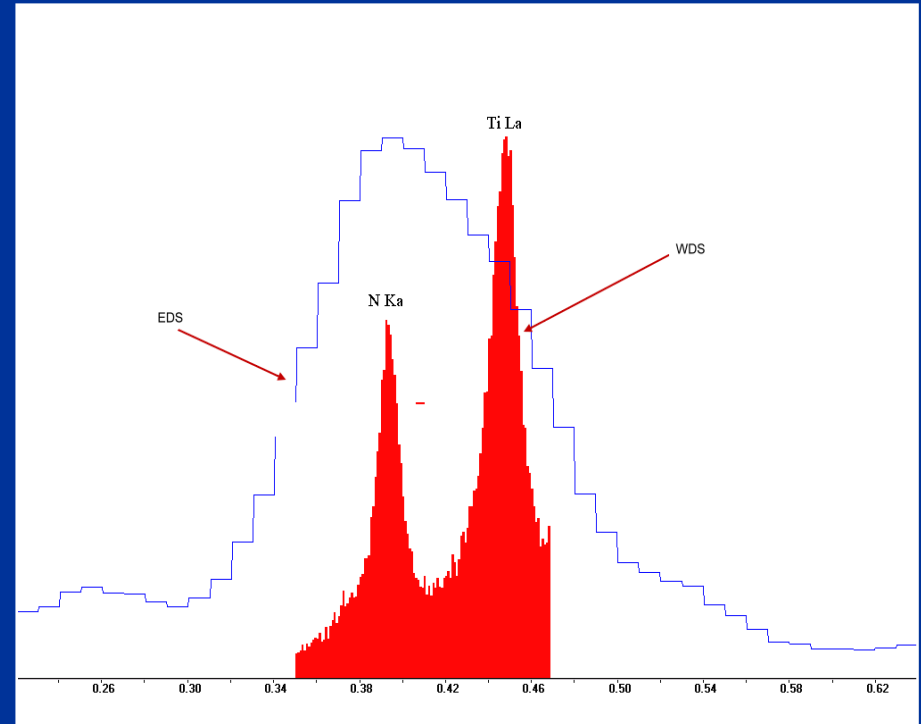
**Zdolność rozdzielcza spektrometru WDS od 5 do 20 eV
(znacznie lepsza od spektrometru EDS !!!)**

Piki nakładające się w EDS są łatwo rozróżnialne w WDS

EDS versus WDS



Piki Si $K\alpha$ i W $M\alpha$



Piki N $K\alpha$ i Ti $L\alpha$

Lepsza zdolność rozdzielcza w WDS → lepszy stosunek „peak-to-background”

Granica wykrywalności w WDS jest znacznie wyższa:

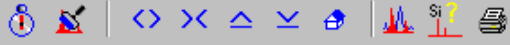
EDS – 500 do 2000 ppm

WDS – od 10 do 100 ppm

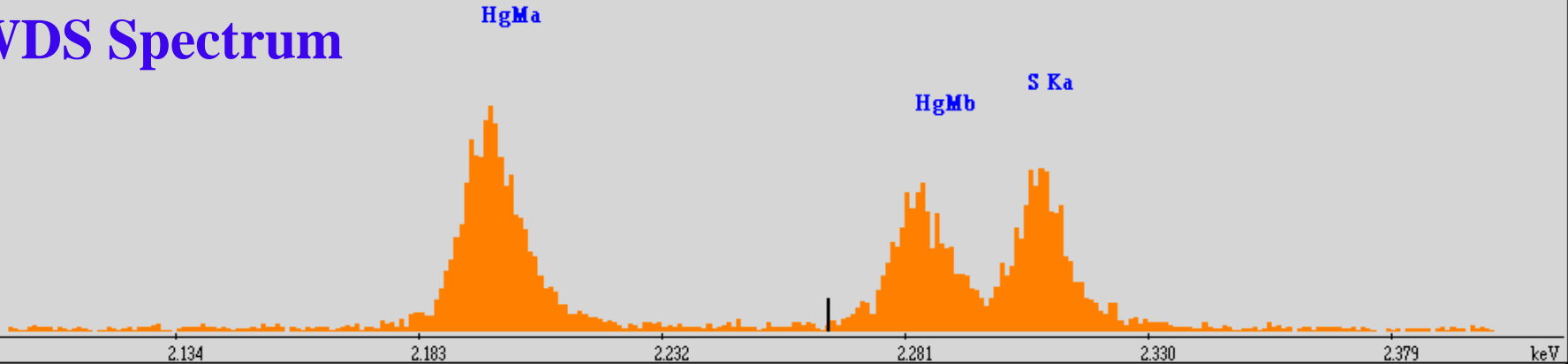
EDS versus WDS

HgS - cynober

E:\WDS (TEXS) Crismat\STNDS\HgS_overlap.wds



WDS Spectrum

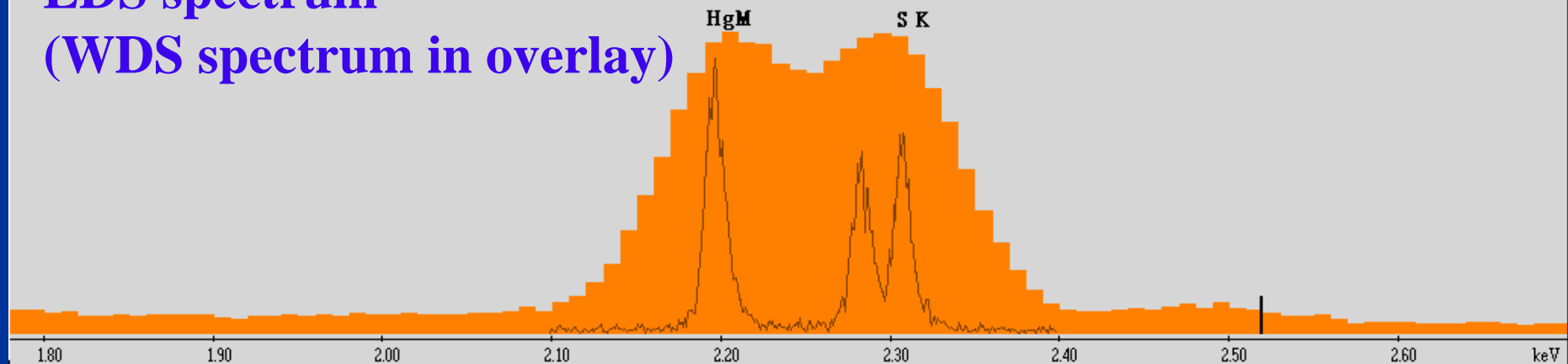


Cnts:5 keV:2.2652 Det:WDS



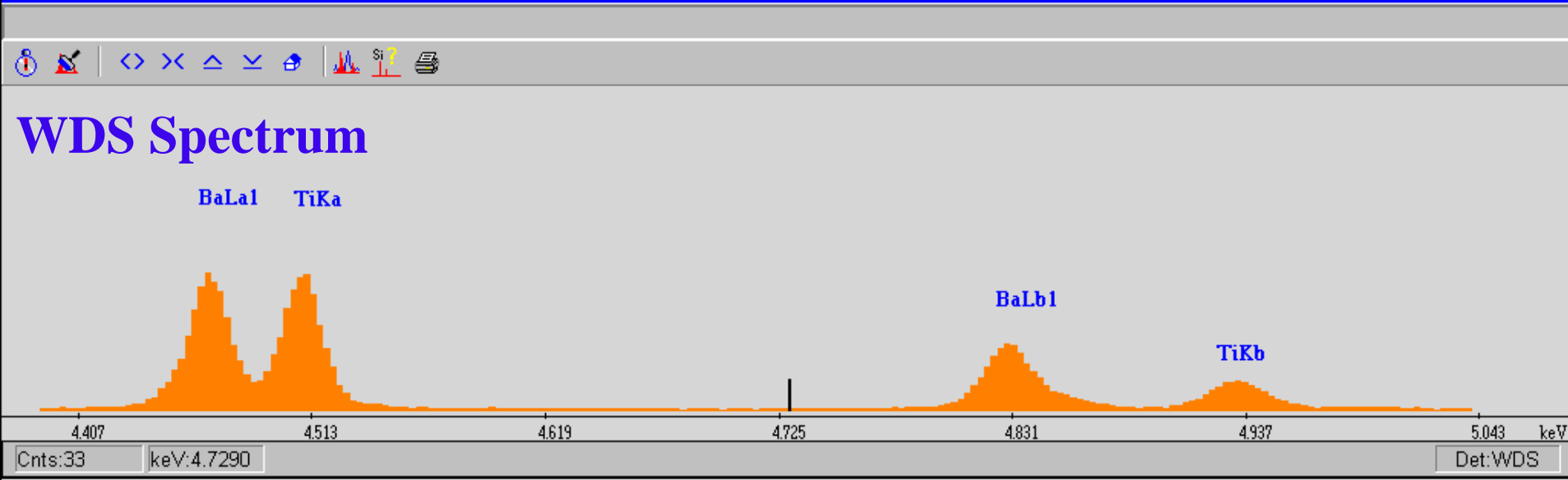
Cinnabar [HgS]

EDS spectrum (WDS spectrum in overlay)

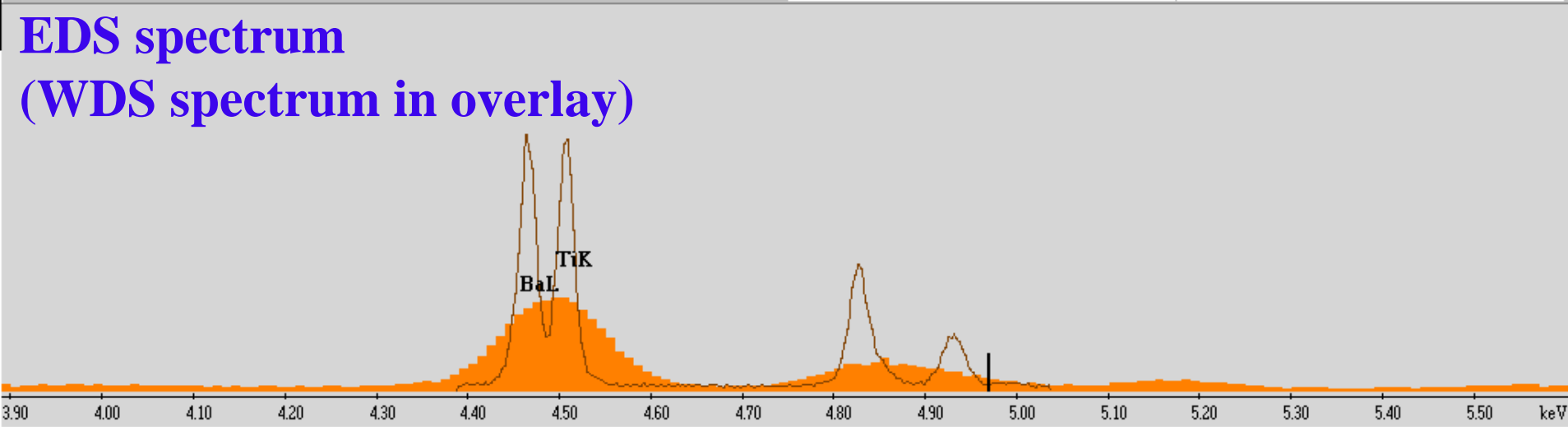


BaTiSi₃O₉ - benitoit

E:\WDS\BaTi sample\Sample2.wds



benitoite (BaTiSi3O9)



Peak-to-background ratio

Natężenie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego:

$$I_{\text{ch}} = i_p a \left(\frac{E_o - E_c}{E_c} \right)^n = i_p a (U - 1)^n \quad (1)$$

i_p – prąd wiązki

a, n – stałe

U – overvoltage

Natężenie ciągłego promieniowania rentgenowskiego:

$$I_{\text{continuum}} \approx i_p \bar{Z} \frac{E_o - E_v}{E_v} \quad (2)$$

i_p – prąd wiązki elektronowej

\bar{Z} – średnia liczba atomowa

E_o – energia elektronów wiązki

E_v – energia fotonu = E_c

Dzieląc równanie (1) przez (2) otrzymujemy:

Peak-to-background ratio

$$\frac{P}{B} = \frac{I_{ch}}{I_{continuum}} = \frac{1}{Z} \left(\frac{E_o - E_c}{E_c} \right)^{n-1}$$

i_p – prąd wiązki

a, n – stałe

U – overvoltage

Jak różnica $E_o - E_c$ rośnie \rightarrow P/B rośnie !!!

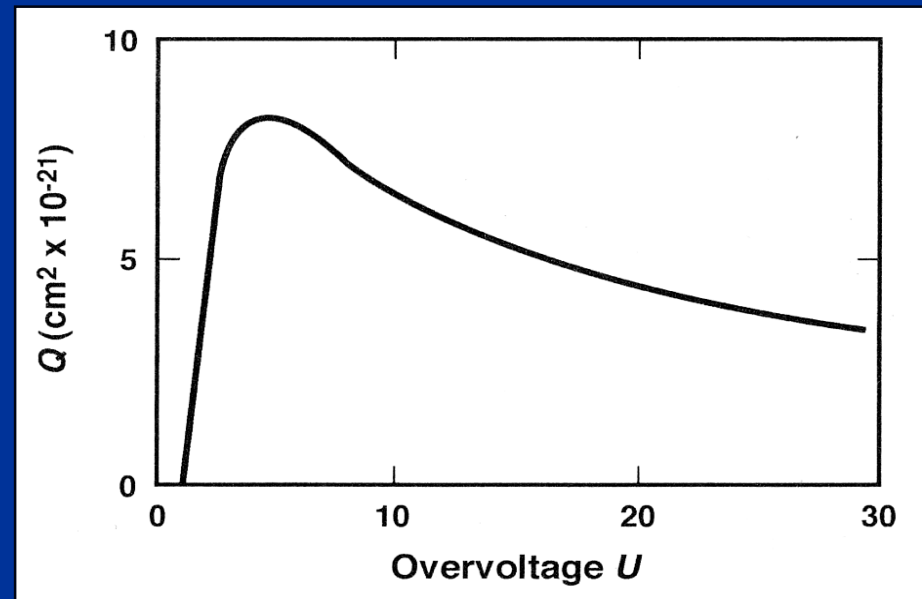
Im lepszy stosunek P/B – tym lepsza wykrywalność.

Ale uwaga! – nie można za bardzo zwiększać różnicy $E_o - E_c$.

Poprzez wzrost energii wiązki penetrujemy głębiej w materiał i rośnie absorpcja!!!

Reguła: stosujemy $U = 2 \sim 3$

$$U = \frac{E_o}{E_c}$$

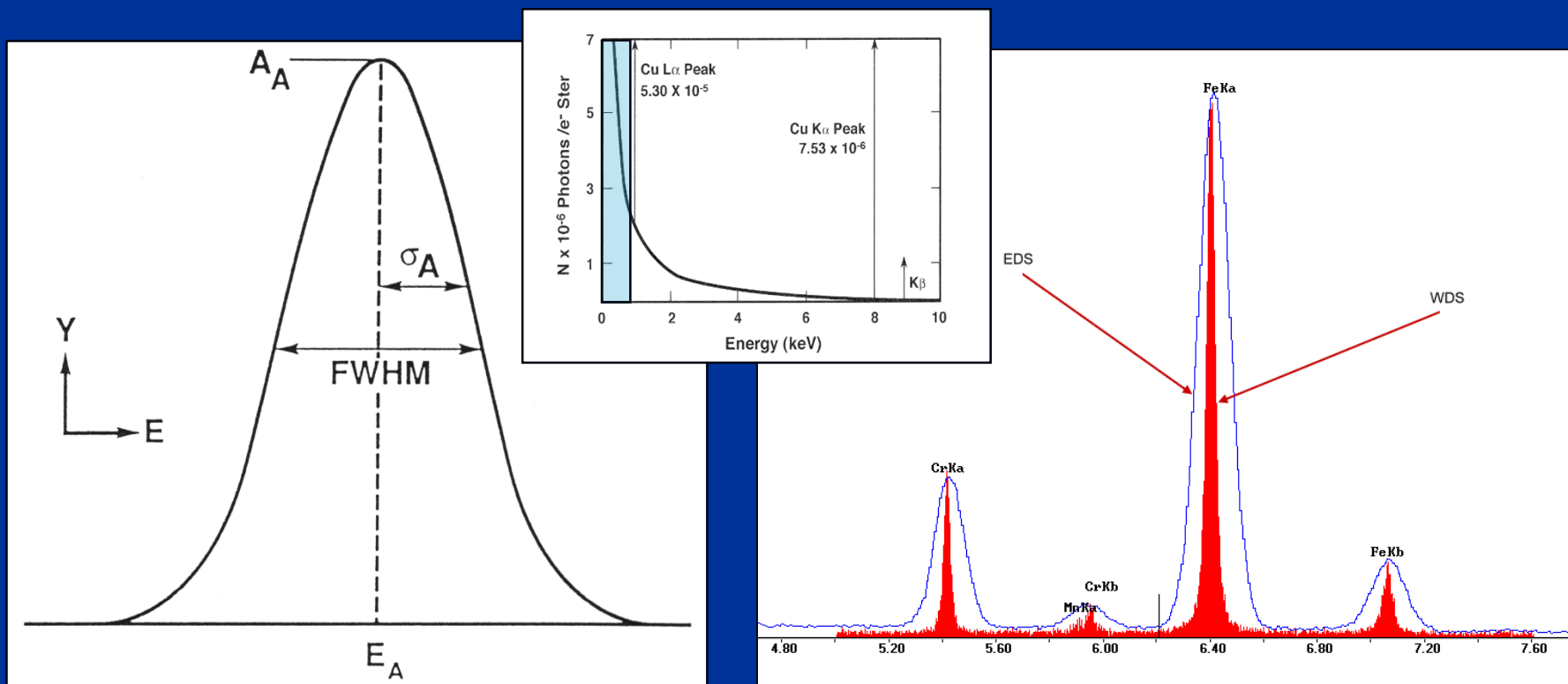


	EDS	WDS
Zdolność rozdzielcza	126 eV dla 5.9 keV Mn Kα 115 eV dla HPGe	5 eV
zależy od	energii	dyfraktora
Wydajność	100%	<30% dla CCS 100% dla PBS
Detektor z okienkiem Be: Detektor z okienkiem SUTW:	Z \geq 11 Z \geq 5	Z \geq 4
Ogniskowanie	-	konieczne
Bryłowy kąt odbioru	duży	mały
Prąd wiązki elektronów	mały (10⁻¹⁰A)	duży (10⁻⁶A)
Szybkość analizy	duża (sec, min)	mała (min, h)
Analiza ilościowa	wzorce	wzorce
Bieżąca obsługa	ciekły L₂ chłodzenie efektem Peltiera	gaz Ar + metan
Czynniki zakłócające analizę:	piki ucieczki, przeładowanie detektora nakładanie się pików „sum peaks” absorpcja na okienku	brak
Cena	niska	wysoka

Szerokość poławkowa piku FWHM (Full Width at Half Maximum)

Szerokość piku w połowie wysokości

Teoretycznie 2 eV (dla Mn K α 2.3 eV)

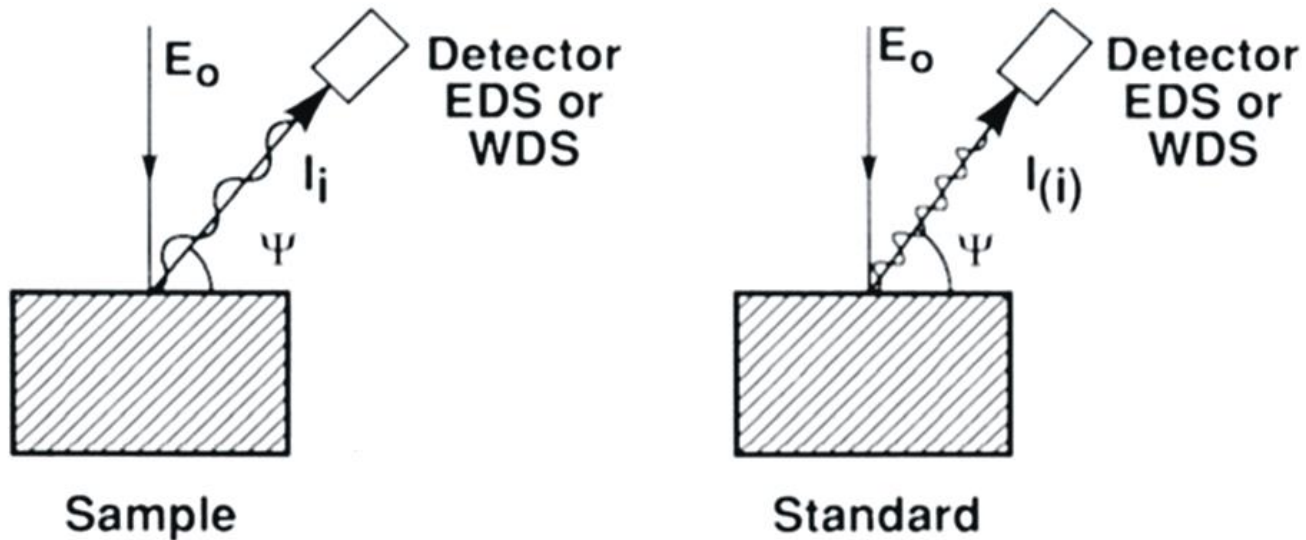


Dla WDS dyfrakcja powinna zachodzić przy ściśle określonym kącie θ , jednak z powodu niedoskonałości monokryształów oraz szumów aparaturowych \rightarrow poszerzenie linii: $\theta_A - \Delta\theta$; $\theta_A + \Delta\theta$. Linia Mn K α : **5 eV**

Dla EDS poszerzenie piku: $E_A - \Delta E$; $E_A + \Delta E$ spowodowane szumami elektrycznymi i błędami statystycznymi
Linia Mn K α : **126 - 132 eV**

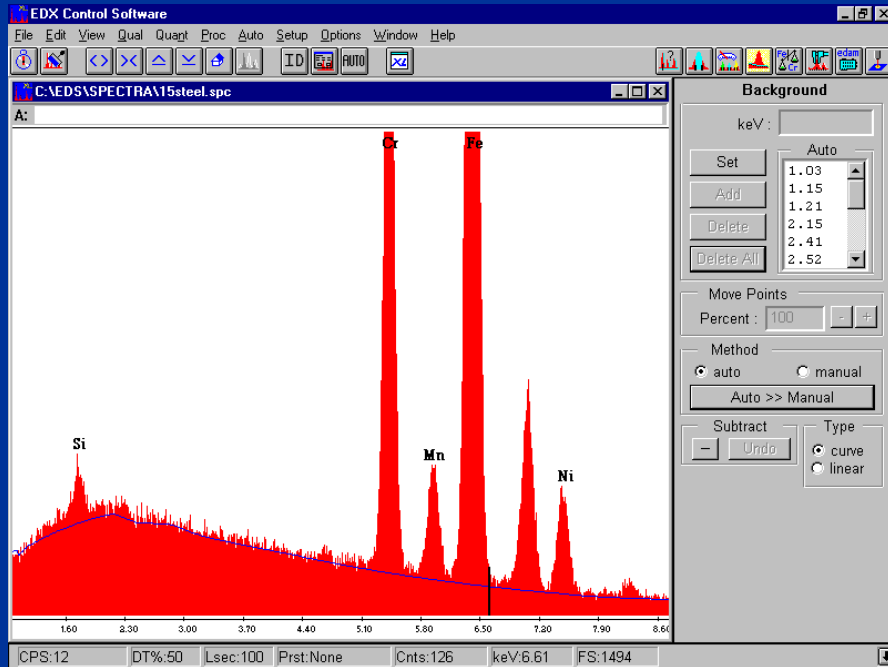
Mikroanaliza ilościowa

zaprojektowanie eksperymentu

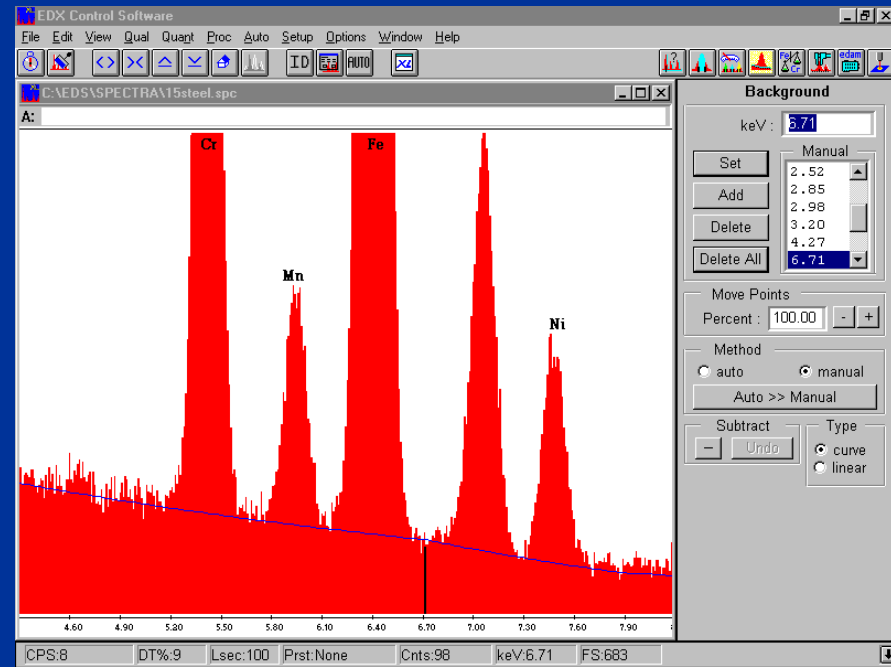


1. Wykonaj analizę jakościową nieznannej próbki (EDS)
2. Odejmij tło (widmo ciągłe), zanalizuj artefakty
3. Zbierz prom. rtg. z wzorców pierwiastków występujących w próbce
4. Porównaj natężenia prom. rtg. pierwiastków z próbce i z wzorca
5. Wprowadź odpowiednie poprawki do wyników analizy ilościowej

Odejbowanie widma ciągłego (*brehmsstrahlung*)

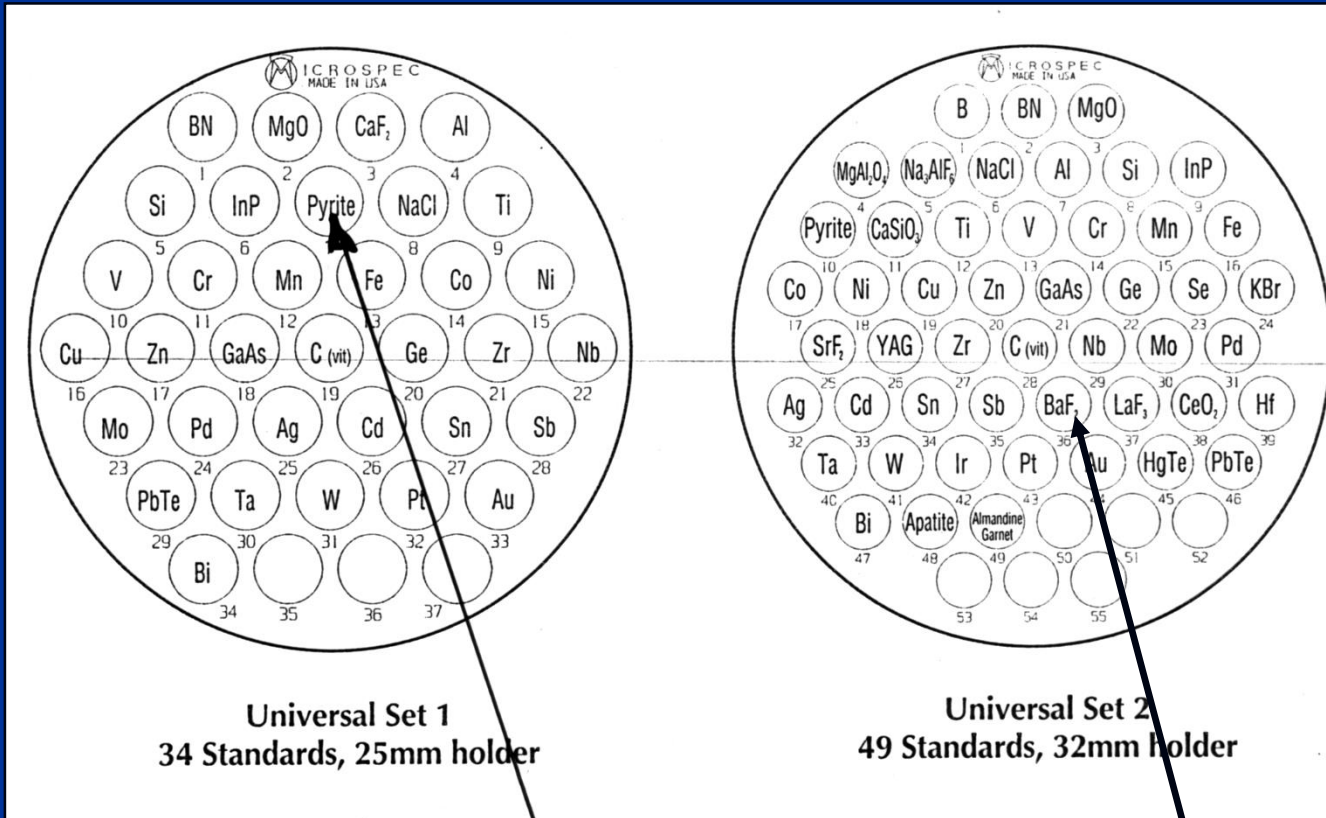


automatycznie



ręcznie

Wzorce



	% wag. FeS ₂
Fe	46.40
S	53.41
Cu	0.05
Co	0.10
As	0.04

	% at. BaF ₂	% wag. BaF ₂
Ba	33.3	78.33
F	66.7	21.67

Analiza ilościowa

Analiza ilościowa polega na proporcjonalności między liczbą atomów „i” (stężenie danego pierwiastka „ C_i ”) a liczbą zarejestrowanych kwantów promieniowania rentgenowskiego „ I_i ” (o określonej długości fali/energii)

$$I_i = \textit{stała} \times C_i$$

stała zależy od składu badanej próbki - tzw. „efekt matrycy”

Musimy zachować identyczne warunki eksperymentu:

- Identyczna energia elektronów wiązki
- Identyczna jasność „brightness” β – Cold FEG złe rozwiązanie!
- Identyczny typ detektora (WDS albo EDS)
- Identyczny kąt odbioru (TOA – Take Off Angle)

Rzeczywisty skład chemiczny w mikroobszarach można obliczyć za pomocą czterech metod:

1. Przybliżenie przez „k-ratio”
2. Krzywe kalibracyjne
3. Stosowanie procedur korekcyjnych (metoda ZAF lub Phi-Rho-Zet)
4. Analiza parametrów fundamentalnych (analiza bezwzorcowa)

1. K- ratio

$$k_i = \frac{I_i}{I_{(i)}} = \frac{\text{Promieniowanie } X \text{ pierwiastka w próbce}}{\text{Promieniowanie } X \text{ pierwiastka we wzorcu}}$$

Dla pierwiastka w nieznannej próbce: $I_i = \text{stała} \times C_i$

Dla pierwiastka we wzorcu: $I_{(i)} = \text{stała} \times 1$

(stężenie w procentach wagowych)

Stąd:

$$C_i \approx \frac{I_i}{I_{(i)}} = k_i$$

To jest tylko przybliżenie!!!

Analiza stali narzędziowej

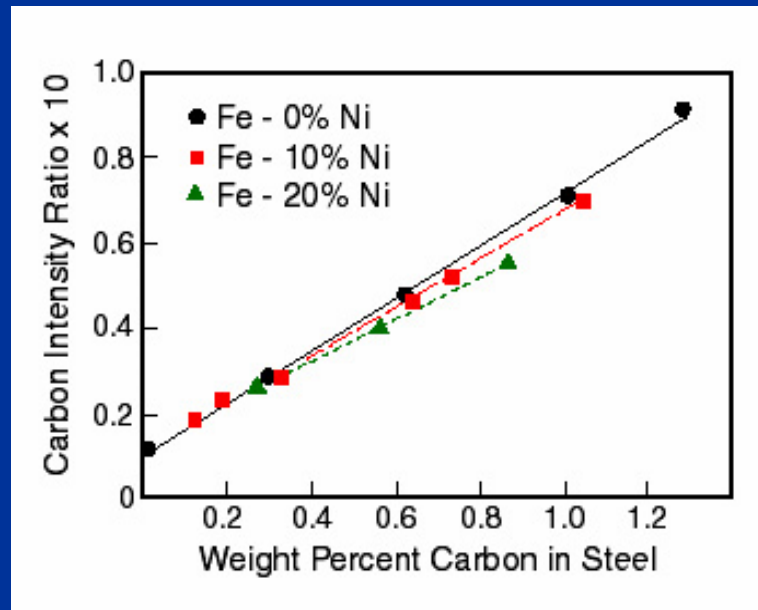
	rzeczywisty skład % wag.	obliczony skład $k_i \times 100$	różnica %
C	0.82	0.17	-80
Cr	4.18	5.18	24
V	1.88	2.08	11
Mn	0.26	0.253	-3
Fe	81.8	80.8	-1

Wartość k_i dla Fe jest zbliżona do składu rzeczywistego, ponieważ skład chemiczny stali narzędziowej różni się niewiele od czystego żelaza.

Wartość k_i dla C jest obarczona bardzo dużym błędem, ponieważ matryca z czystego węgla różni się znacząco od stali z niewielką zawartością węgla.

**Potrzebne są korekcje
uwzględniające te różnice**

2. Krzywe kalibracyjne



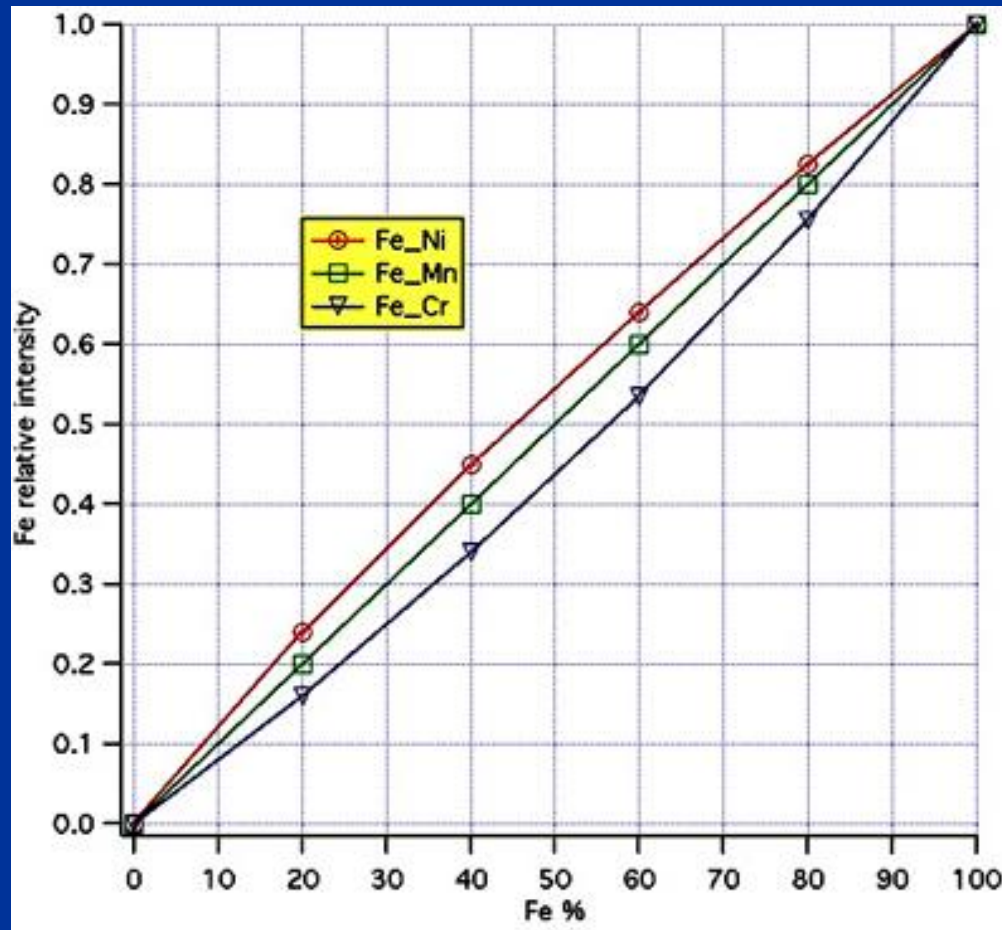
Krzywa kalibracyjna dla C w stali z Ni

Krzywe kalibracyjne – zależność pomiędzy liczbą kwantów a zawartością danego pierwiastka.

Wymagają dużej liczby wzorców o precyzyjnie określonym składzie (co jest trudne!!).

Do skonstruowania takiej krzywej muszą być zachowane identyczne warunki pomiarowe (take-off angle, accelerating voltage, beam current).

Ta metoda nie pozwala na analizę składu chemicznego w próbce o całkowicie nieznanym składzie chemicznym



Fe-Ni: podwyższenie intensywności Fe K α - wtórna fluorescencja przez Ni K α
Fe-Cr: obniżenie całkowitej intensywności sygnału - absorpcja prom. Cr K α
Fe-Mn: obecność Mn nie wpływa na zmianę natężenia Fe K α

3. Korekcja ZAF

Natężenie prom. rtg. i zawartość pierwiastka są proporcjonalne. Występuje również zależność między natężeniem prom. rtg. i zawartością pierwiastka „i” w nieznannej próbce (oznaczonej „u”) a natężeniem prom. rtg. i zawartością pierwiastka „i” we wzorcu (oznaczonym „s”).

$$\frac{I_i^{(\text{unknown})}}{I_i^{(\text{standard})}} \approx \frac{C_i^{(\text{unknown})}}{C_i^{(\text{standard})}}$$

Zawartość pierwiastka $C_i^{(u)}$ w nieznannej próbce:

$$C_i^{(u)} \approx C_i^{(s)} \frac{I_i^{(u)}}{I_i^{(s)}}$$

Metoda ZAF służy do korekcji rejestrowanego natężenia prom. rtg. w związku z różnicami w składzie chemicznym wzorca i próbki:

$$C_i^{(u)} \approx C_i^{(s)} \frac{I_i^{(u)} F^{(u)}}{I_i^{(s)} F^{(s)}}$$

Korekcja ZAF

Współczynnik F uwzględnia korekcję na liczbę atomową (Z), korekcję na absorpcję (A) oraz korekcję na fluorescencję (F):

$$F = F_Z F_A F_F$$

co stanowi podstawę nazwy: korekcja ZAF.

$$C_i^{(u)} = C_i^{(s)} \frac{I_i^{(u)} (F_Z)_i^{(u)} (F_A)_i^{(u)} (F_F)_i^{(u)}}{I_i^{(s)} (F_Z)_i^{(s)} (F_A)_i^{(s)} (F_F)_i^{(s)}}$$

$$C_i^{(u)} = C_i^{(s)} \frac{I_i^{(u)}}{I_i^{(s)}} Z_i A_i F_i$$

Korekcja ZAF

Z_i – korekcja na różnice liczb atomowych; uwzględnia różnice w wstecznym rozpraszaniu elektronów oraz zmiany w stratach energii elektronów („stopping power”);
generowane natężenia prom. rtg. w nieznannej próbce i wzorcu nie są takie same ze względu na:

a) różnice w objętościach wzbudzenia

b) zmienną liczbę elektronów biorących udział w wzbudzeniu

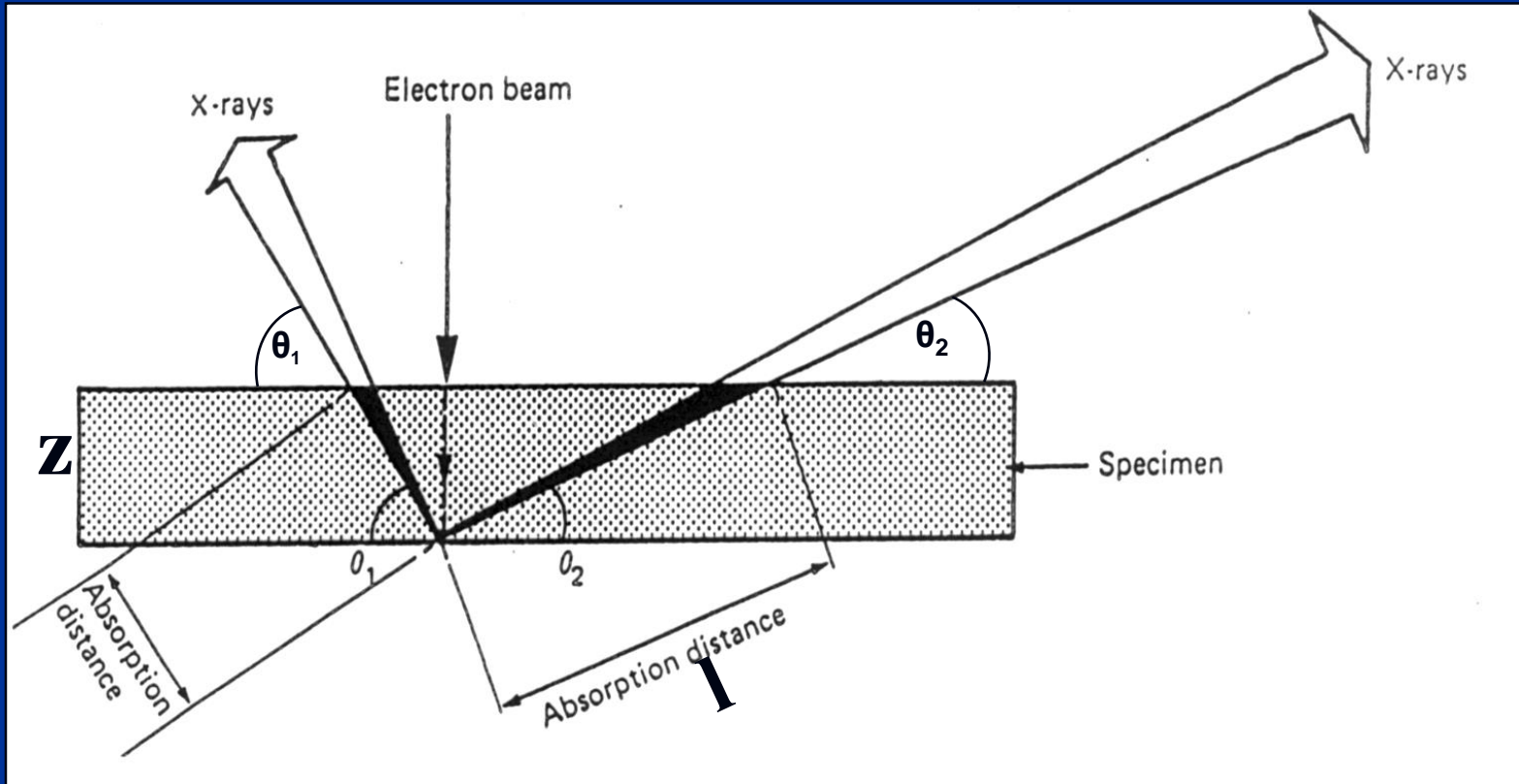
A_i – korekcja na absorpcję promieniowania rentgenowskiego; uwzględnia różnice w absorpcji, jakiej ulega promieniowanie w próbce w stosunku do wzorca

F_i – korekcja na fluorescencję; uwzględnia wtórną fluorescencję prom. rtg. o niższej energii przez prom. rtg. o wyższej energii

Uwaga: korekcje Z, A i F są STOSUNKAMI (!) efektów w nieznannej próbce i wzorcu. Im bardziej zbliżone są do siebie wzorzec i analizowana próbka tym korekcja jest bliższa jedności i bardziej dokładne jest oszacowanie zawartości danego pierwiastka.

$$C_i^{(u)} = k_i Z_i A_i F_i$$

Absorpcja promieniowania rentgenowskiego



Promieniowanie rentgenowskie opuszcza próbkę pod kątem zwanym TOA (Take-off angle)

Prawo Beera

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu\rho l}$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu\rho z / \sin \theta}$$

$$\mu_M = \sum_{i=1}^n \mu_i w_i$$

μ – współczynnik osłabienia masowego [cm²/g] (stabilizowany)

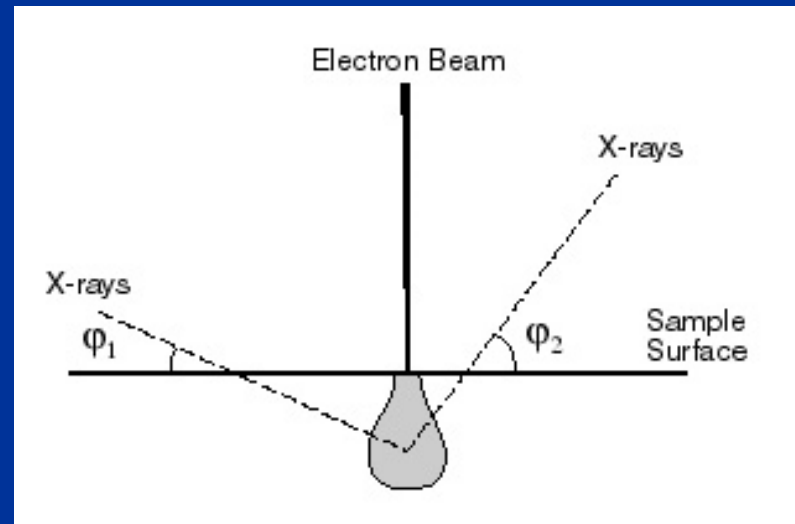
ρ – gęstość [g/cm³]

l – droga prom. rtg.

z – grubość warstwy

I – natężenie prom. rtg. po przejściu przez warstwę – zarejestrowane

I_0 – natężenie prom. rtg. wygenerowane



μ_M – współczynnik osłabienia masowego dla próbki o złożonym składzie

w_i – udział wagowy składnika i

Oslabienie promieniowania Ni K α (7.472 keV) przez 2 μm grubości próbki składającej się z 30% wag. Ni i 70% wag. Fe o gęstości 7.8 g/cm³

$$\mu_{\text{Fe}} = 380 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\mu_{\text{Ni}} = 59 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\mu_{\text{M}} = 0.7 \times 380 + 0.3 \times 59 = 284 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-284 \times 7.8 \times 2 \times 10^{-4}) = e^{-0.443} = 0.642$$

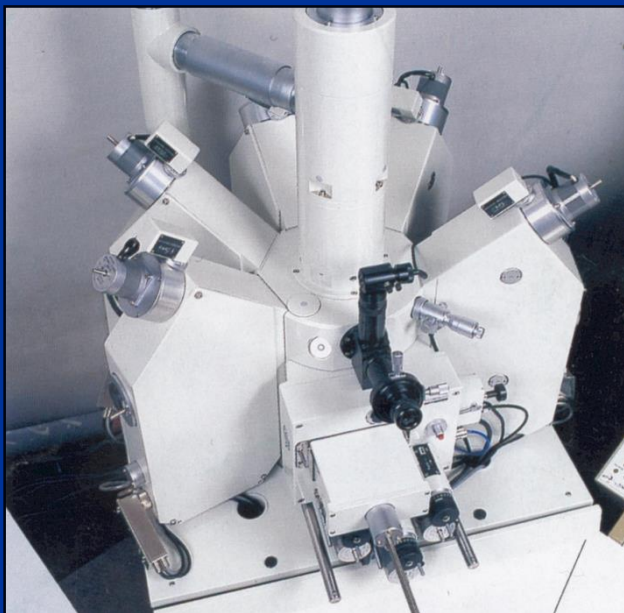
Take-off angle: 51.5° $\frac{I}{I_0} = e^{-0.443 / \sin(51.5)} = 0.586$

Take-off angle: 15° $\frac{I}{I_0} = e^{-0.443 / \sin(15)} = 0.181$

WDS - wave dispersive spectrometer

a) 5 spektrometrów „Take-Off” Angle 62°

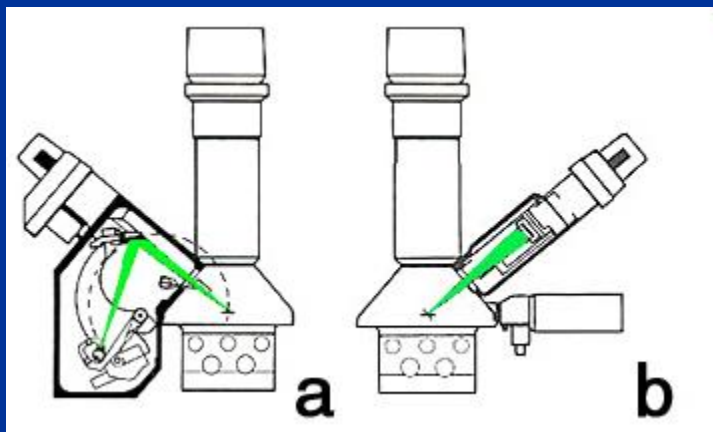
b) Pojedynczy spektrometr „Take-Off” Angle 45°



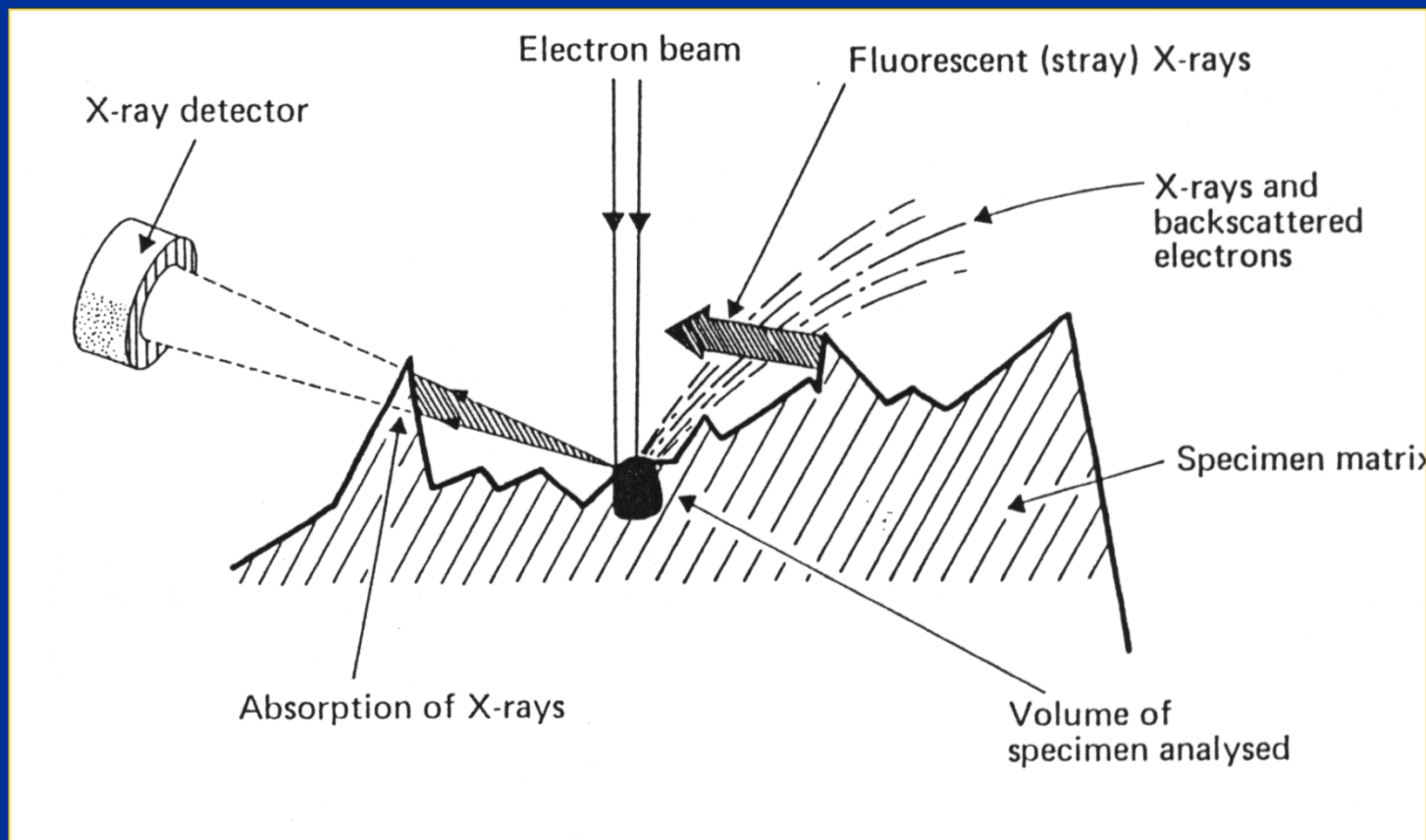
Vertical spectrometer



Inclined spectrometer



Wpływ topografii powierzchni na wyniki mikroanalizy rentgenowskiej



**NIGDY nie należy rejestrować linescanu i mappingu z powierzchni o różnicowanej topografii!
TYLKO ZGŁADY METALOGRAFICZNE !**

Korekcja ZAF

Element	K-ratio	Z	A	F	Wt%
Cr K	0.1927	1.005	1.014	0.831	16.32
Mn K	0.0099	1.021	1.004	0.991	1.01
Fe K	0.7167	1.001	1.045	0.988	74.07
Ni K	0.0735	0.982	1.192	1.000	8.60

zawartość Cr jest za wysoka: całkowita korekcja ZAF

$$1.005 \times 1.014 \times 0.831 = 0.8468$$

skorygowana zawartość Cr: $0.1927 \times 0.8468 \times 100\% = 16.32\%$

Korekcja ZAF

kV : 25.00 Tilt : 0.00 Take-off : 35.00 Tc : 40
Detector Type : SUTW Resolution : 144.00 Lsec : 100

EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized

Element	Wt %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	0.54	0.0020	1.1074	0.3348	1.0018
CrK	18.67	0.2157	0.9949	0.9842	1.1798
MnK	0.89	0.0087	0.9784	0.9940	1.0089
FeK	71.60	0.6878	0.9985	0.9512	1.0114
NiK	8.31	0.0710	1.0175	0.8398	1.0000
Total	100.00				

Korekcja ZAF dla stali zawierającej Si, 25 kV

kV : 15.00 Tilt : 0.00 Take-off : 35.00 Tc : 40
Detector Type : SUTW Resolution : 144.00 Lsec : 100

EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized

Element	Wt %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	0.59	0.0039	1.1440	0.5716	1.0009
CrK	18.57	0.2099	0.9979	0.9940	1.1394
MnK	1.12	0.0111	0.9796	0.9978	1.0065
FeK	71.09	0.7031	0.9978	0.9826	1.0087
NiK	8.62	0.0823	1.0126	0.9432	1.0000
Total	100.00				

Korekcja ZAF dla stali zawierającej Si, 15 kV

Wyniki są prawie identyczne, procedura korekcyjna jest niezależna od energii wiązki

Uwaga na niskie wartości korekcji A dla Si! (najlżejszy pierwiastek)

Promieniowanie Si $K\alpha$ jest absorbowane przez pierwiastki o wyższej liczbie atomowej Z

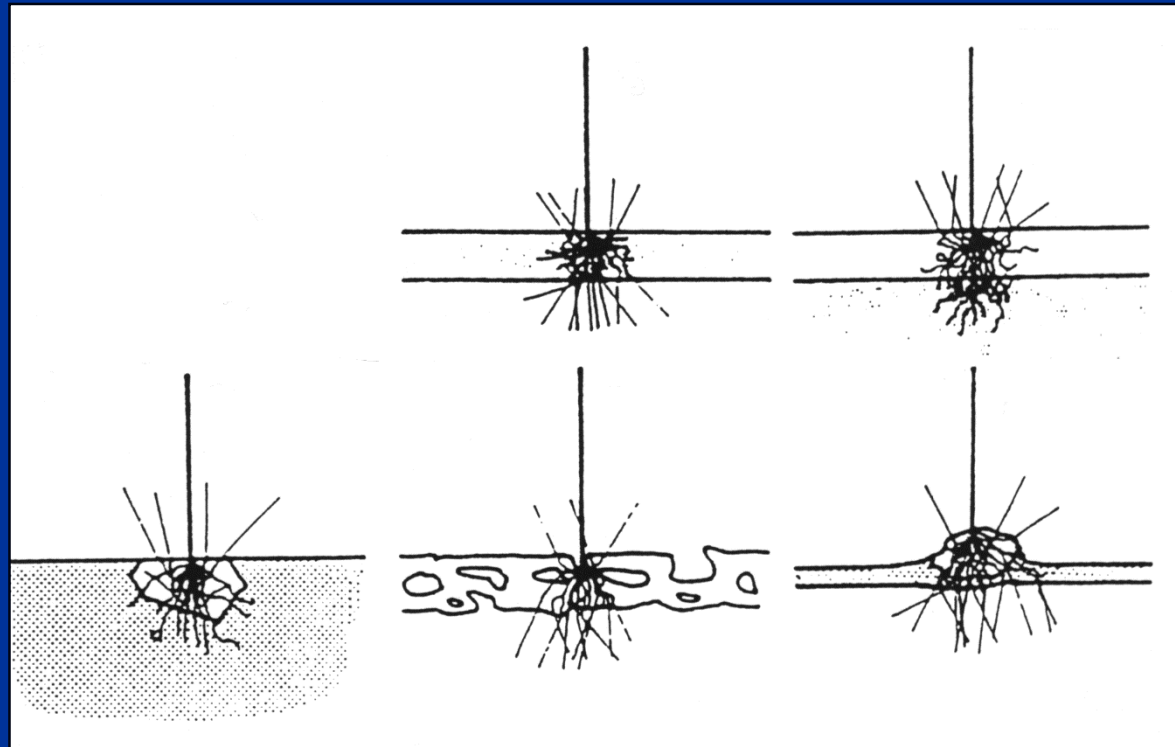
Uwaga na wysokie wartości korekcji F dla Cr!

Część prom. rtg. Cr jest wzbudzona przez promieniowanie Ni $K\alpha$, Fe $K\alpha$ i Mn $K\alpha$

Korekcja ZAF

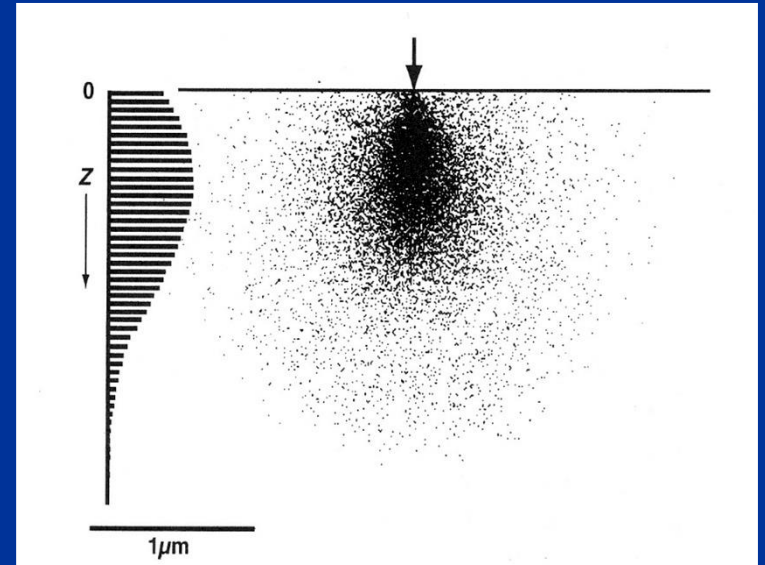
Przykłady, kiedy
NIE należy
stosować korekcji
ZAF:

- ✓ cienkie warstwy
- ✓ cienkie warstwy na podłożu
- ✓ cząstki w matrycy
- ✓ próbki biologiczne
- ✓ cząstki w cienkiej folii



Korekcja Phi-Rho-Z

Krzywa Phi-Rho-Z – rozkład jonizacji (Phi) z głębokością masową (Rho-Z).



Metody Phi-Rho-Z i ZAF dostarczają bardzo zbliżonych wyników (z kilku procentowym błędem względnym), dla następujących przypadków:

- ✓ analiza linii $K\alpha$ dla $Z > 12$ (od Mg wzwyż)
- ✓ dla energii E_0 do 15 do 30 keV

Korekcja Phi-Rho-Z jest bardziej dokładna dla analizy:

- ✓ lekkich pierwiastków (O, N, C, B)
- ✓ niskich energii widma ($< 1\text{keV}$) (linie $L\alpha$)
- ✓ dla energii E_0 10 keV i poniżej

Korekcja ZAF dla B₄C

kV : 10.00 Tilt : 0.00 Take-off
Detector Type : SUTW, Sapphire Resolu

EDAX **ZAF** Quantification (Standardless)
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio
B K	83.25	84.66	0.7635
C K	16.75	15.34	0.0208
Total	100.00	100.00	

Korekcja Phi-Rho-Z dla B₄C

kV : 10.00 Tilt : 0.00 Take-off
Detector Type : SUTW, Sapphire Resolu

EDAX **PhiRhoZ** Quantification (Standardl
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio
B K	76.06	77.92	0.6683
C K	23.94	22.08	0.0230
Total	100.00	100.00	

80 % at. B i 20 % at. C

4. Analiza parametrów fundamentalnych (analiza bezwzorcowa)

$$I_{\text{Calculated}}^{(s)} = n \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_d \omega p f(\chi) \frac{N_o}{A} R \int_{E_o}^{E_c} \frac{Q(E)}{dE/d(\rho s)} dE$$

n – the number of electrons entering the sample !!!

$\Omega/4\pi$ – the solid angle

ε_d – the detector efficiency

ω – the X-ray fluorescence yield

p – relative probability of transition involved

$f(\chi)$ – absorption correction

R – backscatter correction (1- η)

N_o – Avogadro number

A – atomic number

Q – cross-section

E_c – critical ionization energy

E_o – energy of electron beam

The integral represents the cross-section of the ionisation involved

- ✓ **Mokra analiza chemiczna** **Mg = 2.28 %wag.**
- ✓ **Analiza bezwzorcowa:** **Mg = 2.00 %wag.**
- ✓ **Pełna analiza z wzorcami:** **Mg = 2.28 %wag.**
- ✓ **Najlepszą dokładność pomiarową uzyskuje dla analizy z wzorcami**

%wag.	błąd względny w %
100 - 20	2 %
20 - 5	4 %
5 - 1	10 % do 20 %
1 - 0.2	50 % (do 100%)

Przykład: Pb = 21.13 % +/- 2% z 21.13%

21.13 +/- 0.42 %wag., wyniki pomiędzy 20.7 %wag. i 21.5 %wag.

