

EDX unregelmäßiger Oberflächen und leichter Elemente

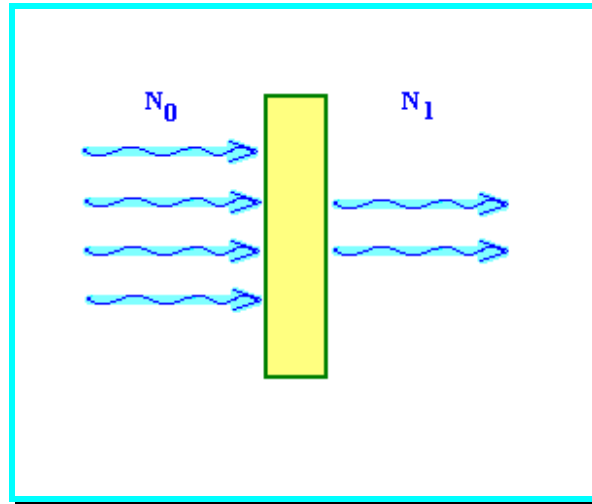
Frank Eggert, RÖNTGENANALYTIK
D-12489 Berlin, Schwarzschildstraße 3

- **Komplex I – unregelmäßige Oberflächen**
 - Absorption der erzeugten Röntgenstrahlung innerhalb der Probe
 - Die unbekannte Absorption bei undefinierten Oberflächen
 - Die Einbeziehung der Bremsstrahlung als Lösungsansatz
- **Komplex II – Besonderheiten der Analyse bei Energien < 1 keV**
 - Extreme Absorption bei weicher Röntgenstrahlung - ‚anormale‘ Absorption
 - Auswirkungen von Tiefeninhomogenitäten, Oberflächenempfindlichkeit
 - Wahl der primären Elektronenenergie
 - Was ist, wenn sich die Probe auflädt?
- **Komplex III – Der enegiedispersive Detektor**
 - Absorption der Röntgenstrahlung im Detektorfenster
 - Problem der inneren und äußeren Kontaminaton eines EDX
 - Kontrolle der Stabilität des Detektors für weiche Röntgenstrahlung



EDAX 

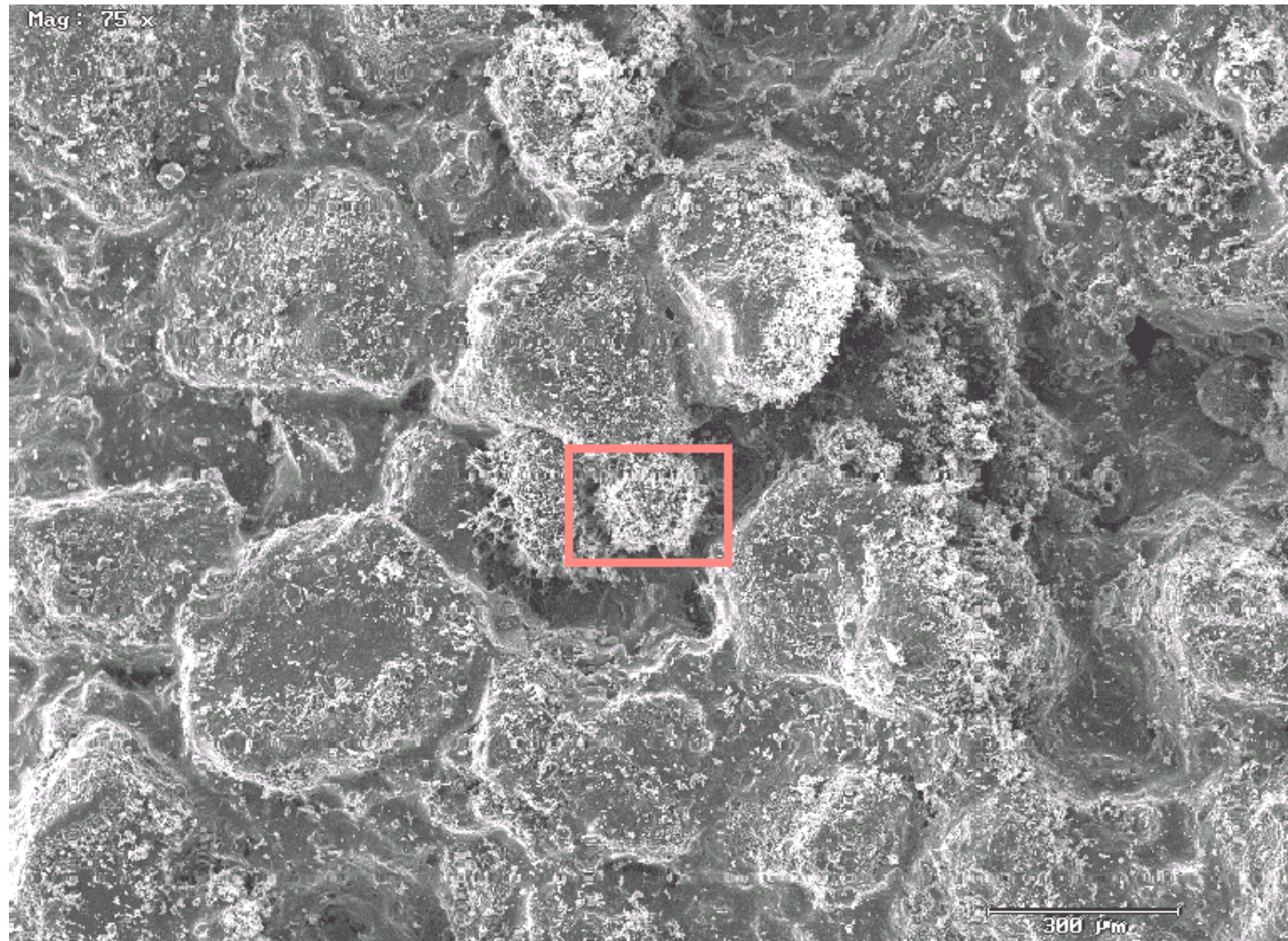
Die Absorption (vor allem die Selbstabsorption der Röntgenstrahlung) ist der dominierende Effekt in der qualitativen und quantitativen ESMA !



- Analyse unregelmäßiger Probenoberflächen, Partikel, Einschlüsse, Ausscheidungen, ...
- Analyse leichter Elemente mit weicher Röntgenstrahlung (< 1 keV)
- Absorption im Strahleneintrittsfenster des Detektors

Komplex I

Unregelmäßige Oberflächen



**Die analytische
Praxis:**

**Proben mit
undefinerter
Oberfläche
(aus Sicht der
Röntgenspektro-
metrie)**

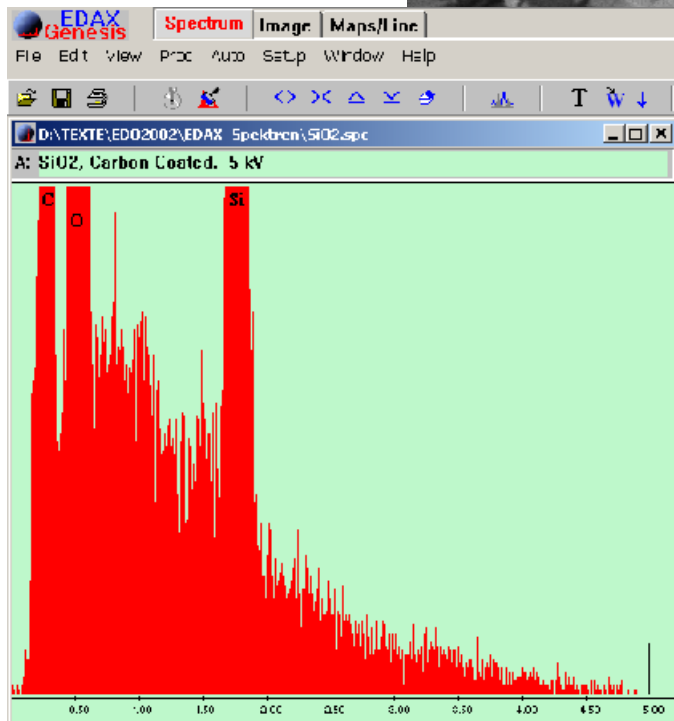
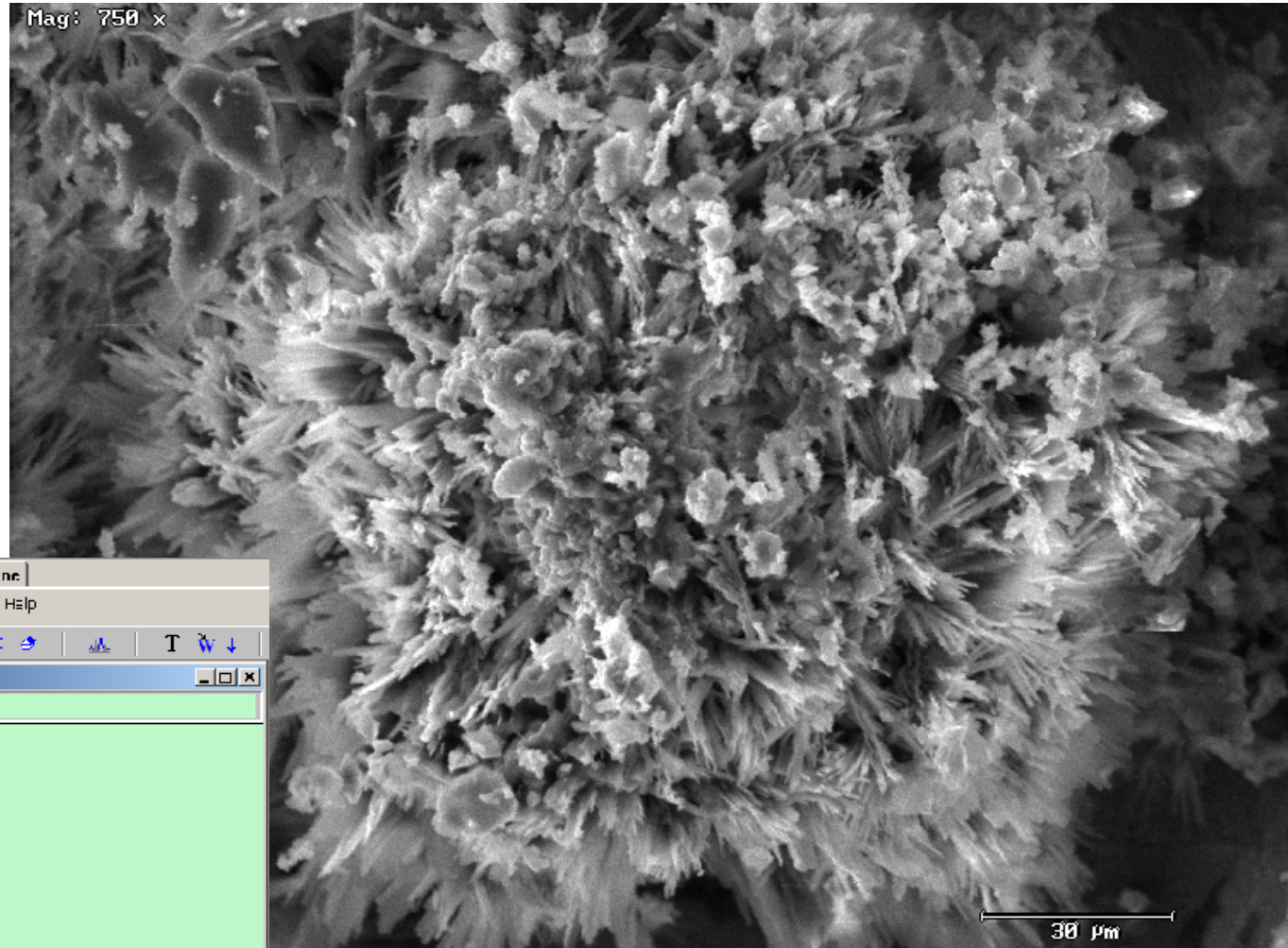
Baumaterial, 75 x

Erhöhung der Vergrößerung (Zoom –Regelung) >>>



EDAX

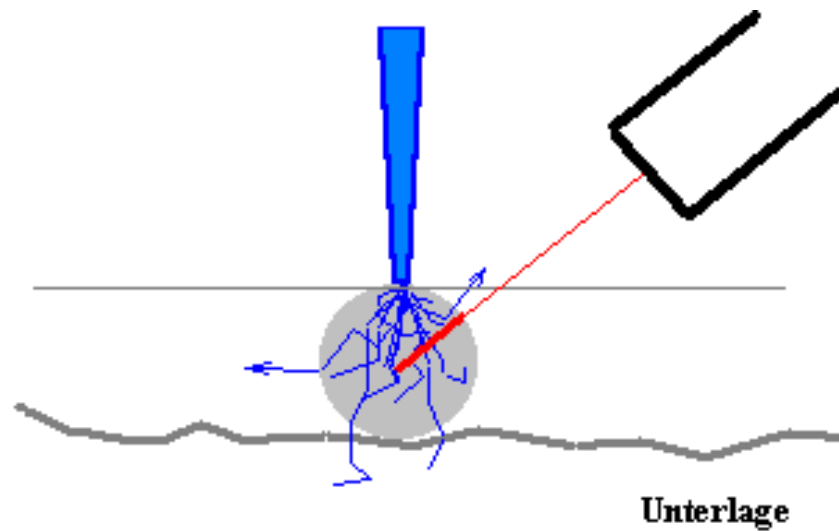
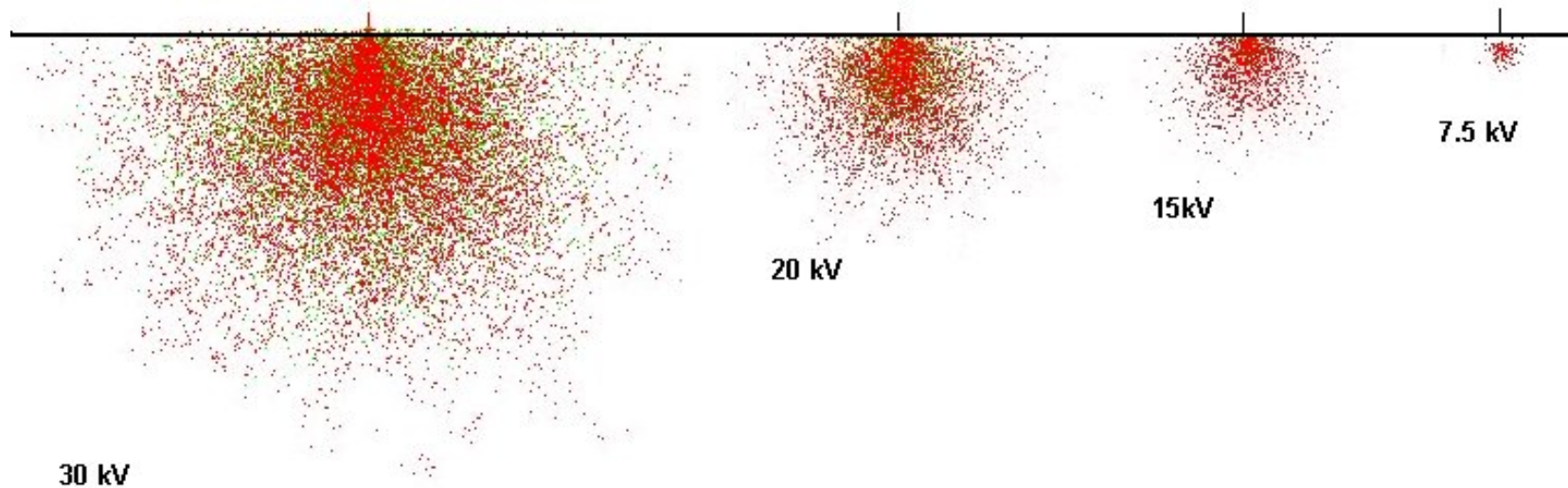
**...starke
Zerklüftung und
Inhomogenität:**



Ausblühung, 750 x

**...Flächenanalyse (raue Oberfläche)
oder Punktanalyse (Partikel)**



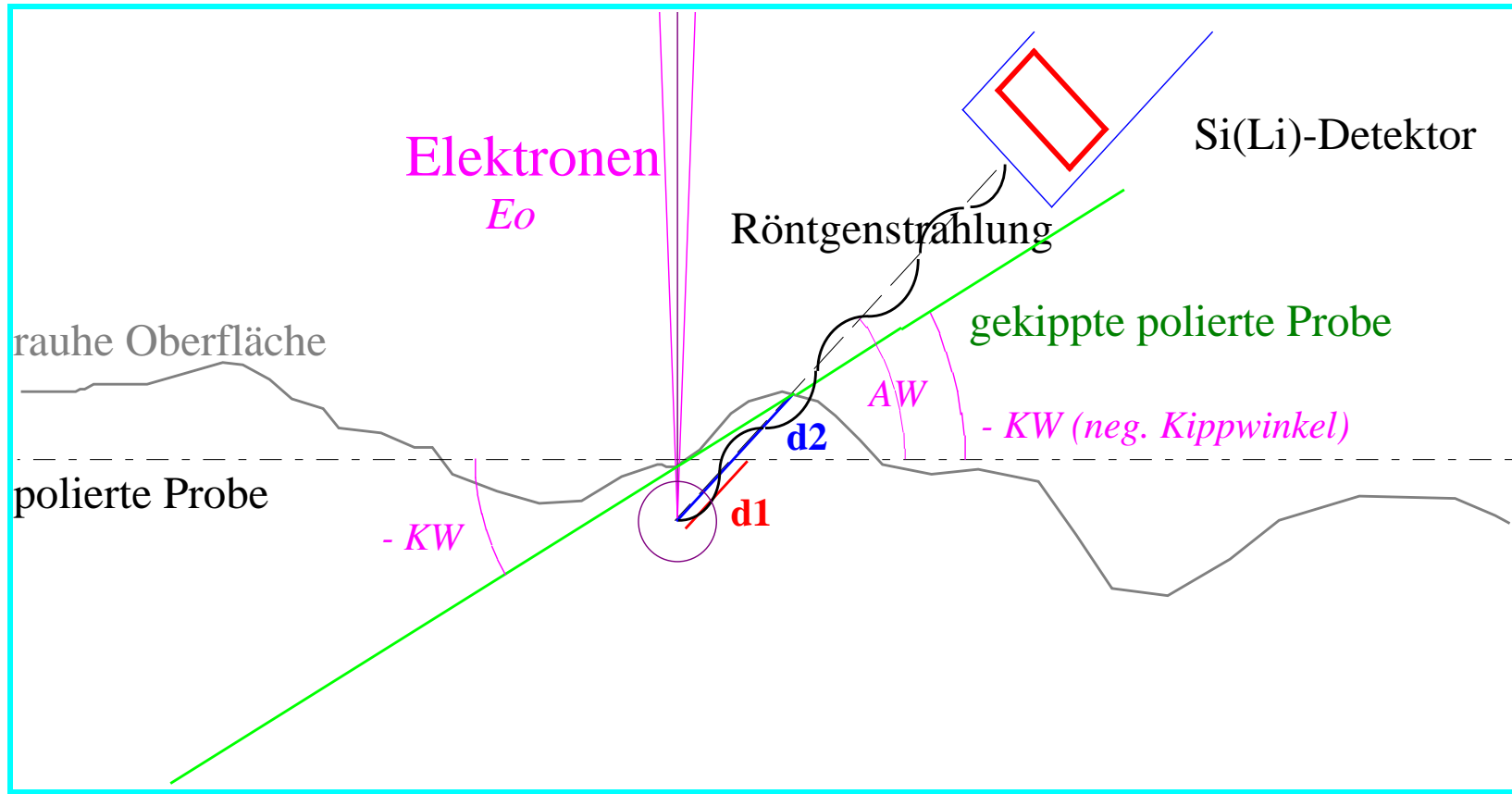


Der Absorptionsweg der Röntgenstrahlung innerhalb der Probe ist sehr stark von den Anregungsbedingungen, aber auch von den geometrischen Verhältnissen abhängig.

Bei Partikeln, rauhen Oberflächen und porösen Materialien ist der Absorptionsweg eine Unbekannte.

← **Partikelanalyse**

unregelmäßige Oberfläche →



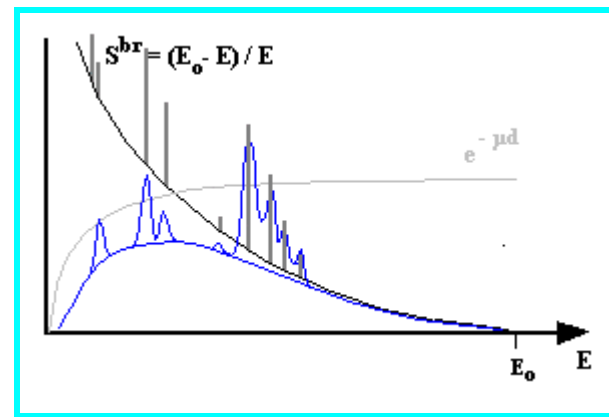
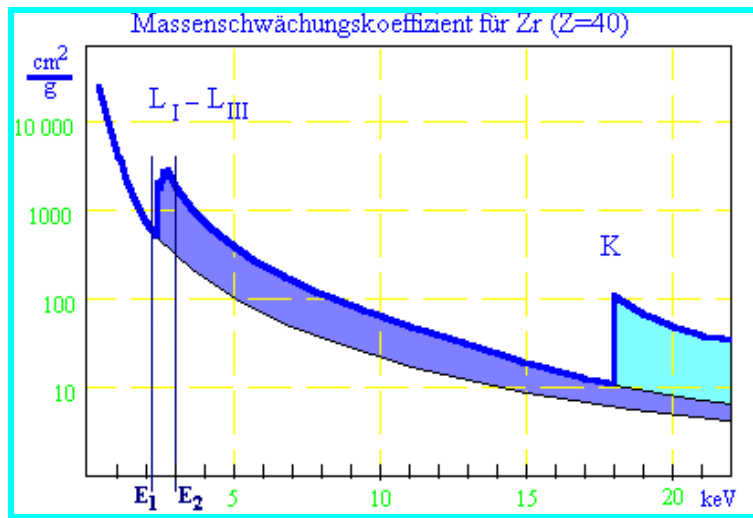
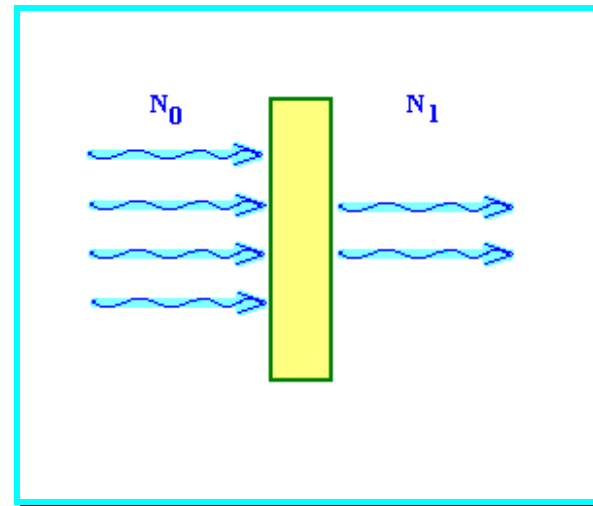
Ein Rastern über einen größeren Probenbereich gleicht nicht Bereiche größerer Absorption mit Bereichen geringerer Absorption aus, selbst bei Gleichverteilung dieser Probenregionen! Ursache ist die Nichtlinearität der Absorption.

- > raue Oberflächen ...typisch größere Absorption
- Partikel ...typisch kleinere Absorption

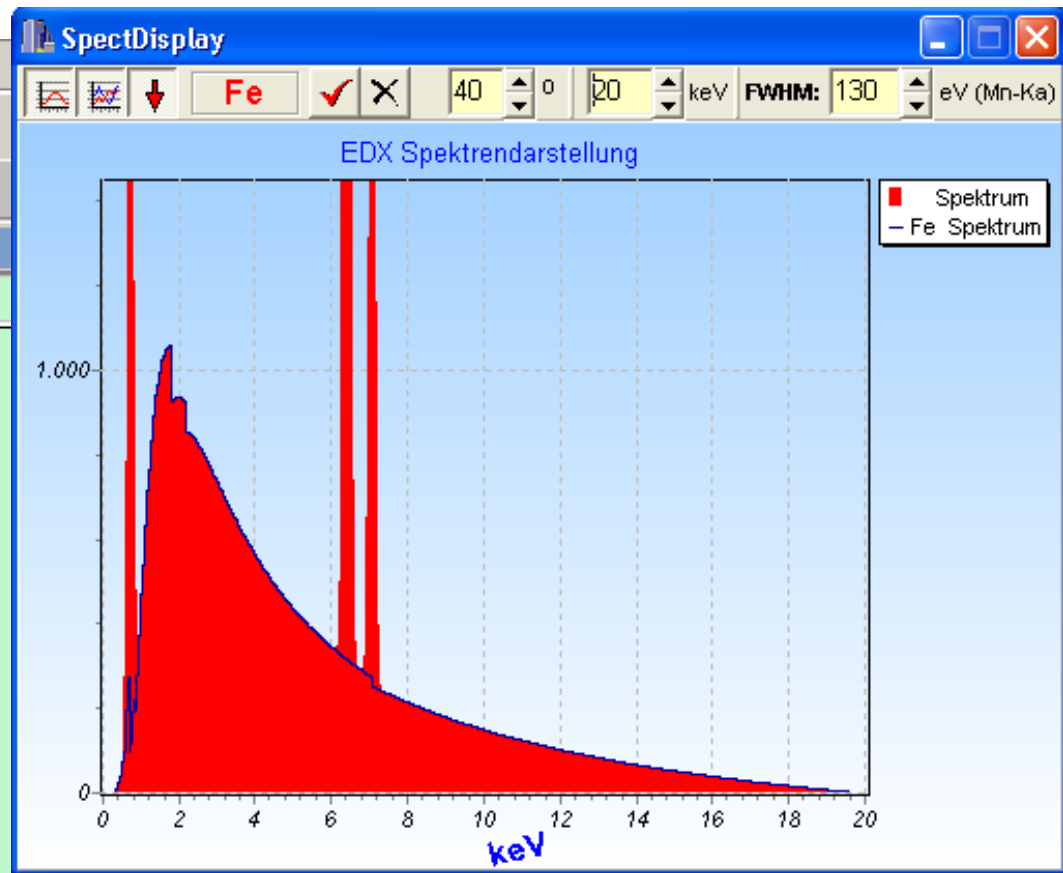
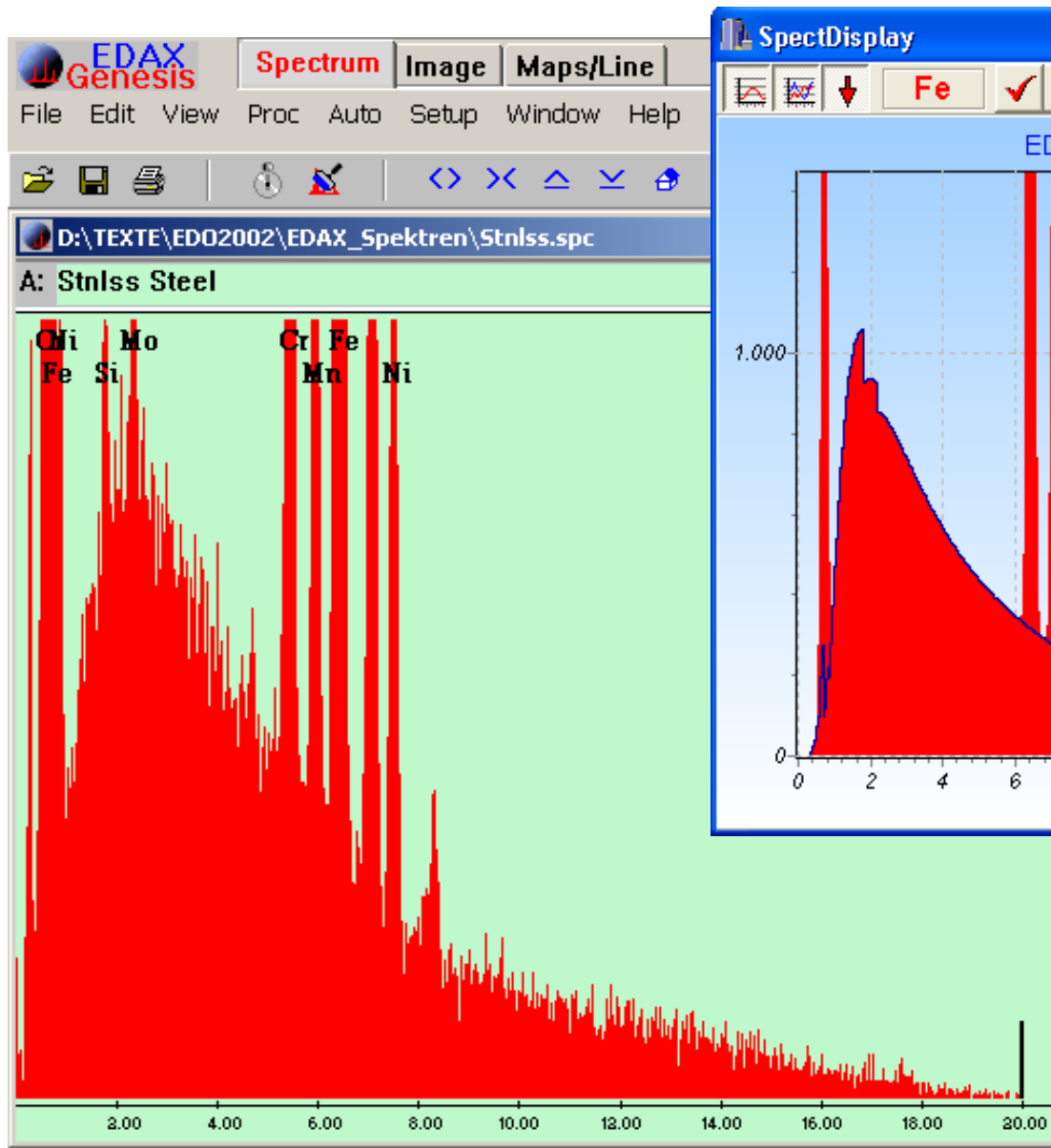


Auf dem Weg vom Entstehungsort zum Detektor haben die Röntgenquanten Wechselwirkungen (Absorption):

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-(\mu/\rho) \rho d}$$



EDAX



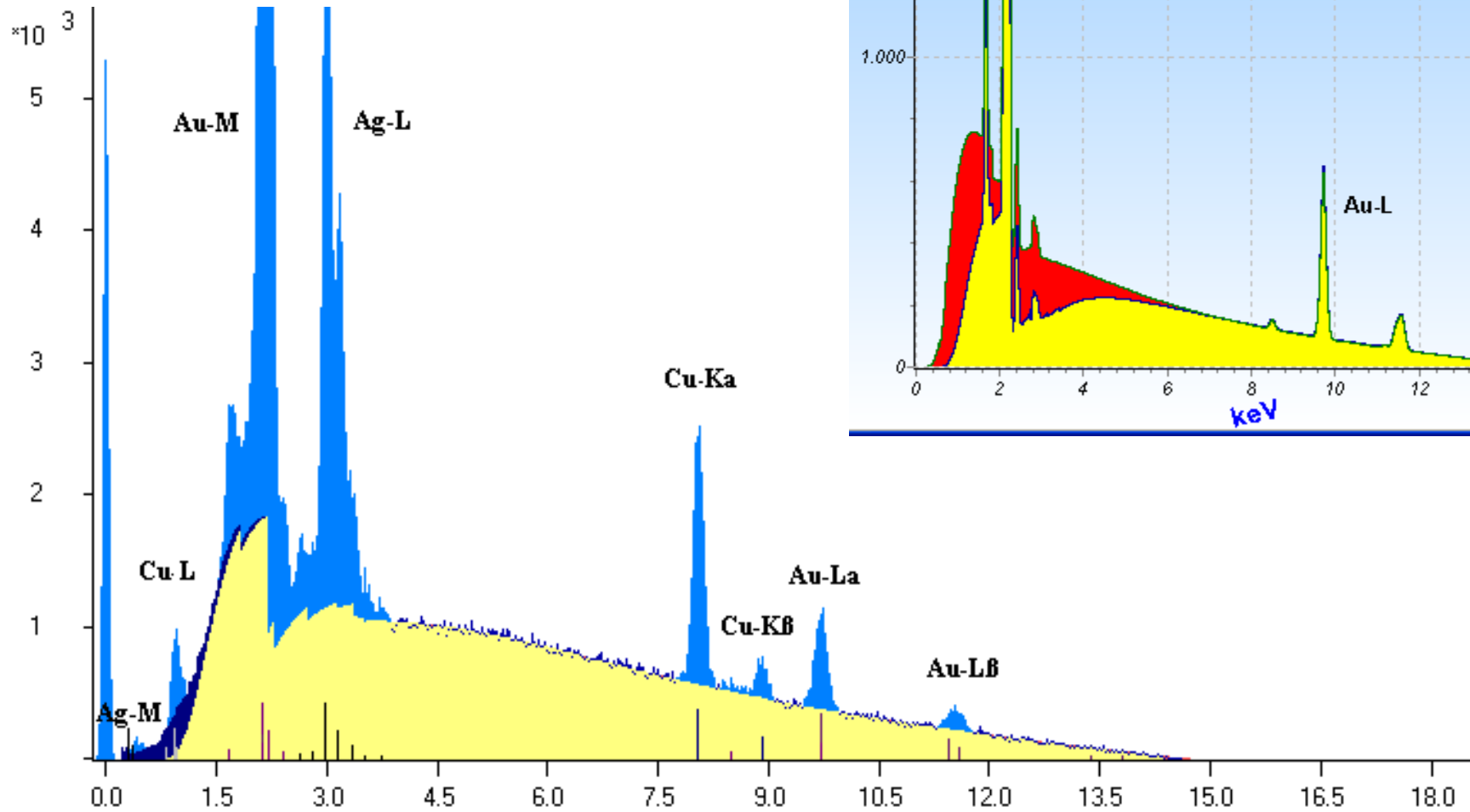
Gemessenes Spektrum einer Stahlprobe im Vergleich zur Simulation eines Fe-Spektrums mit Darstellung des Bremsstrahlungsanteils



EDAX

Schmuckring, gemessenes Spektrum mit
Bremsstrahlungsberechnung im Vergleich zur
Simulation eines reinen Au-Spektrums.

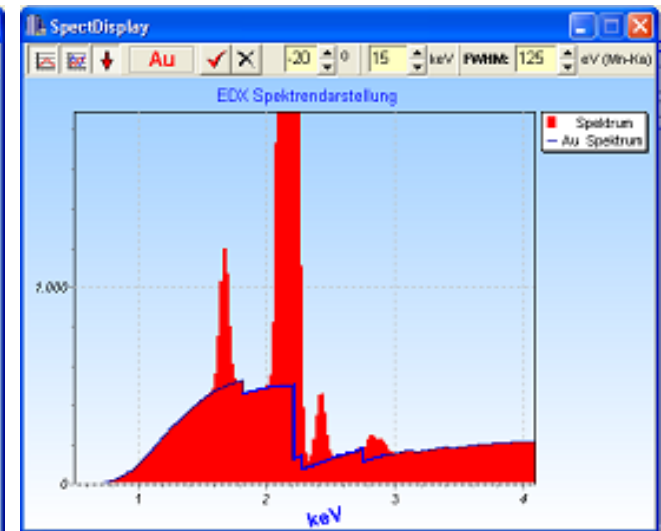
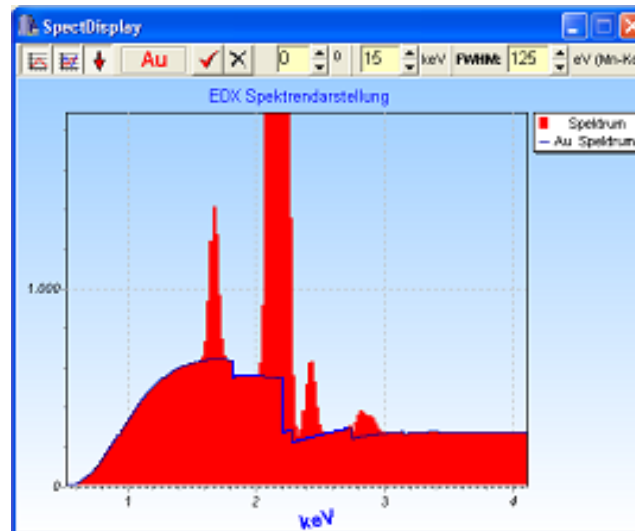
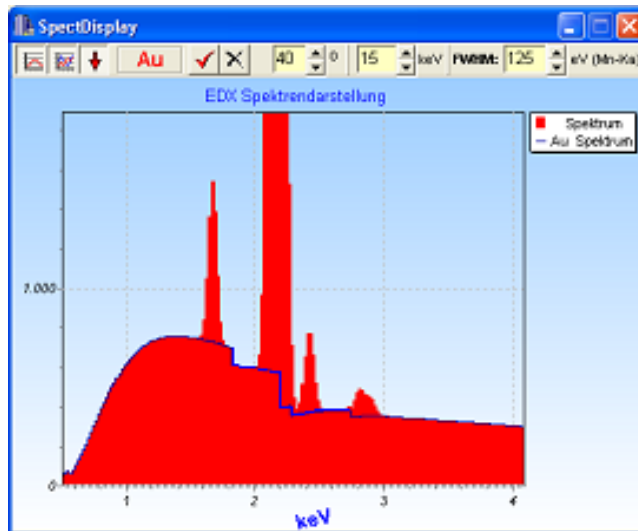
(KW = 40° rot, KW = -20° gelb) →



KW = + 40°

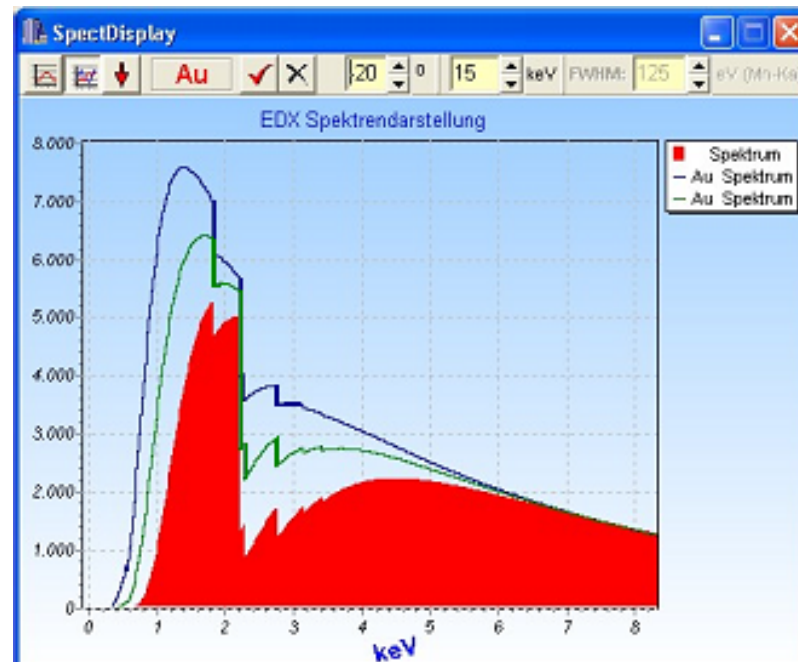
KW = 0°

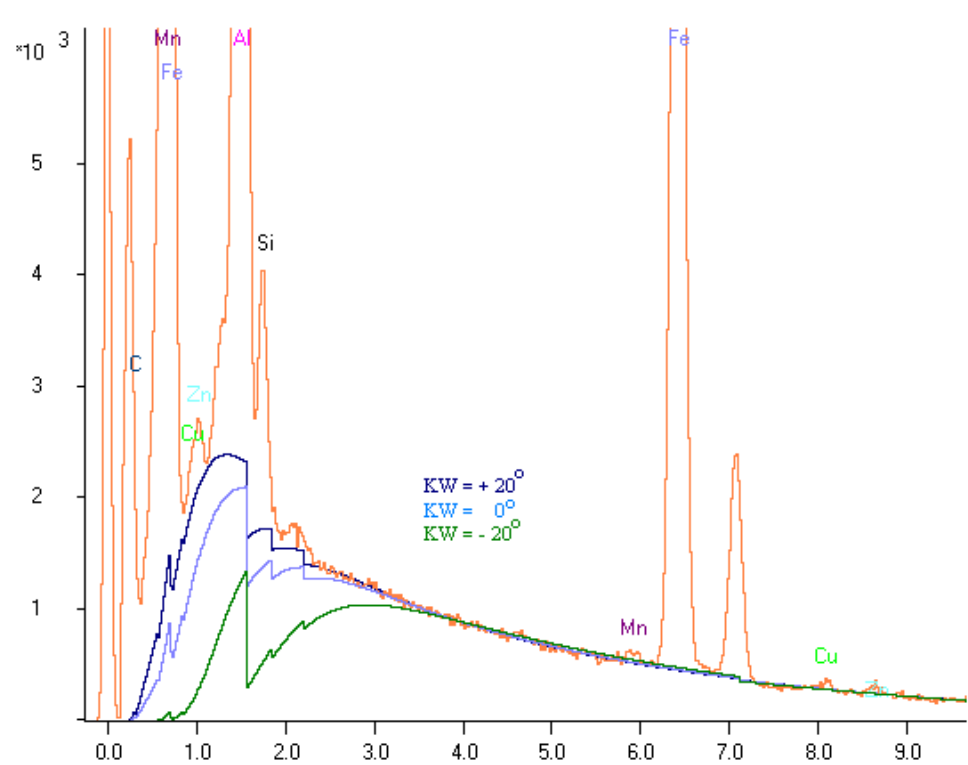
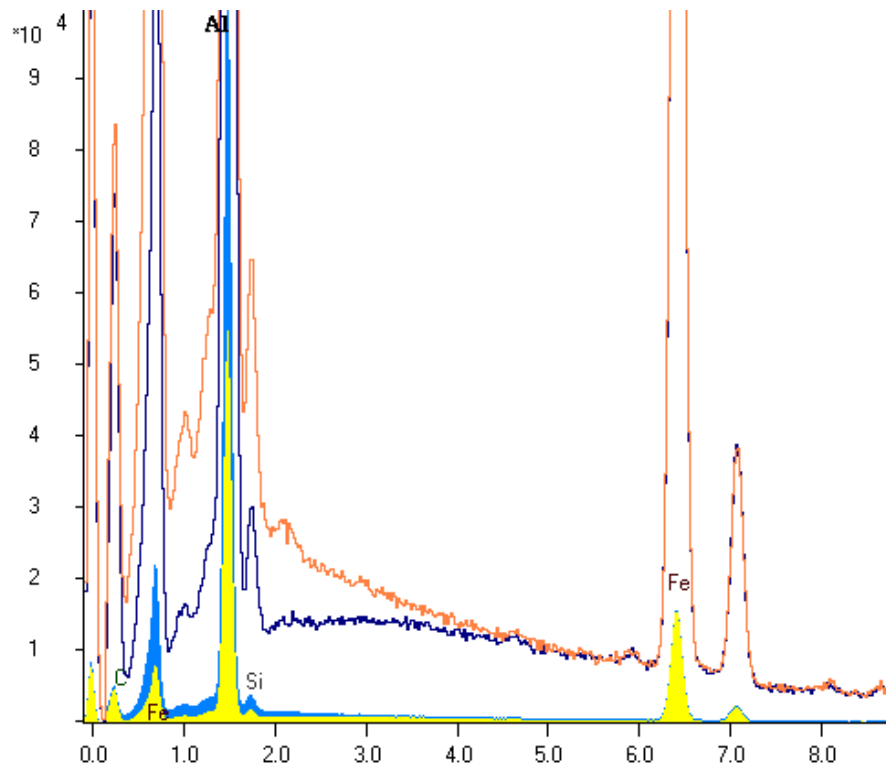
KW = - 20°



Es wird deutlich, dass abhängig von der Absorption völlig verschiedene Spektren entstehen können!

KW = + 40° (blaue Linie)
KW = 0° (grüne Linie)
KW = - 20° (rot)





Einfaches Versuchsbeispiel:

„ebene“ Probe aus Fe und Al

Aufnahme eines Spektrums bei + 20° Kippwinkel und Vergleich mit - 20° Kippwinkel

Das quantitative Analyseergebnis hat einen Fehler von 100%, wenn die während der Messung vorliegende Absorption nicht berücksichtigt wird!

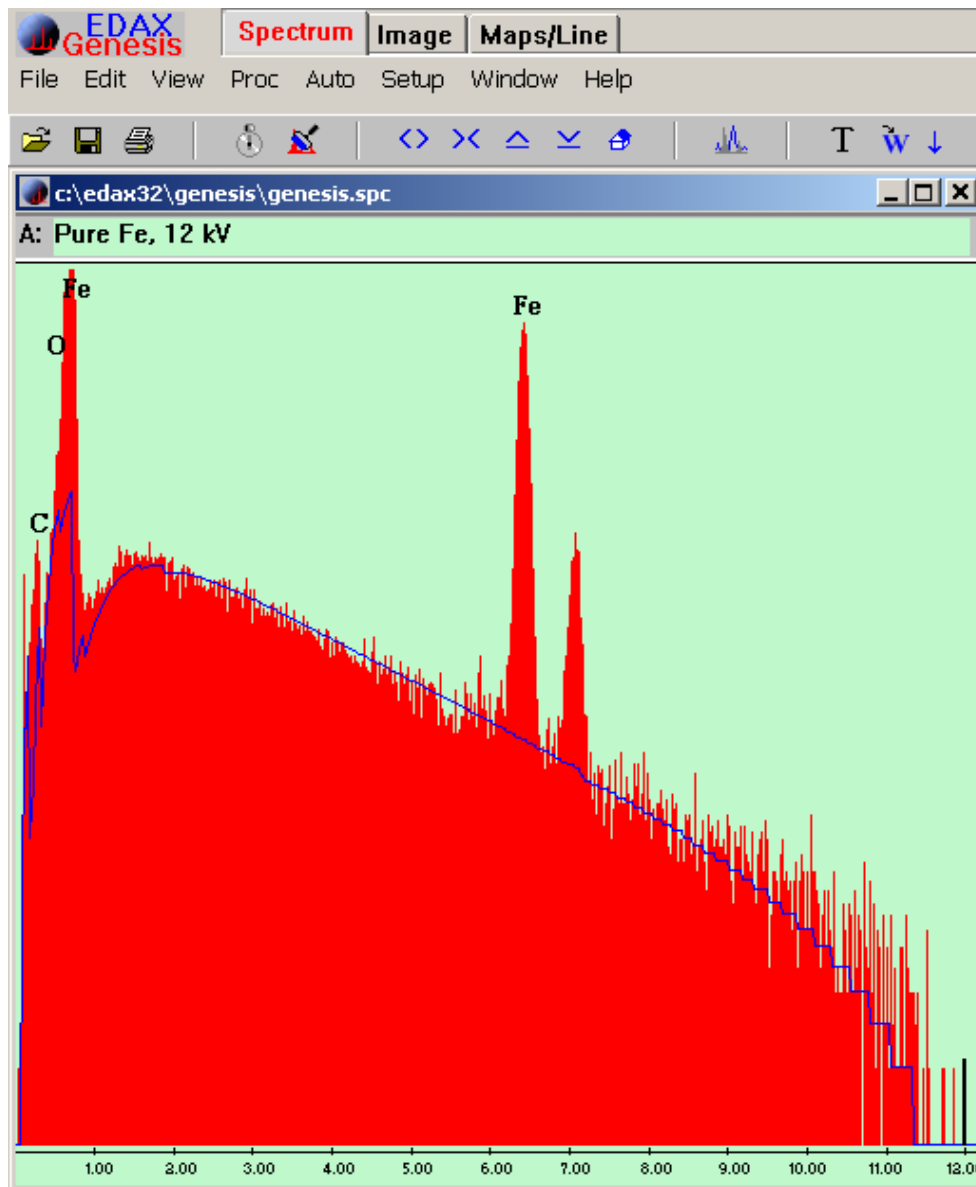
Netto-Impulszahlen: bei - 20° 288 262
 bei + 20° 552 978

- Information aus der energetischen Verteilung der Bremsstrahlung
- Peak/Bremsstrahlungssignal ist unabhängig von der Absorption

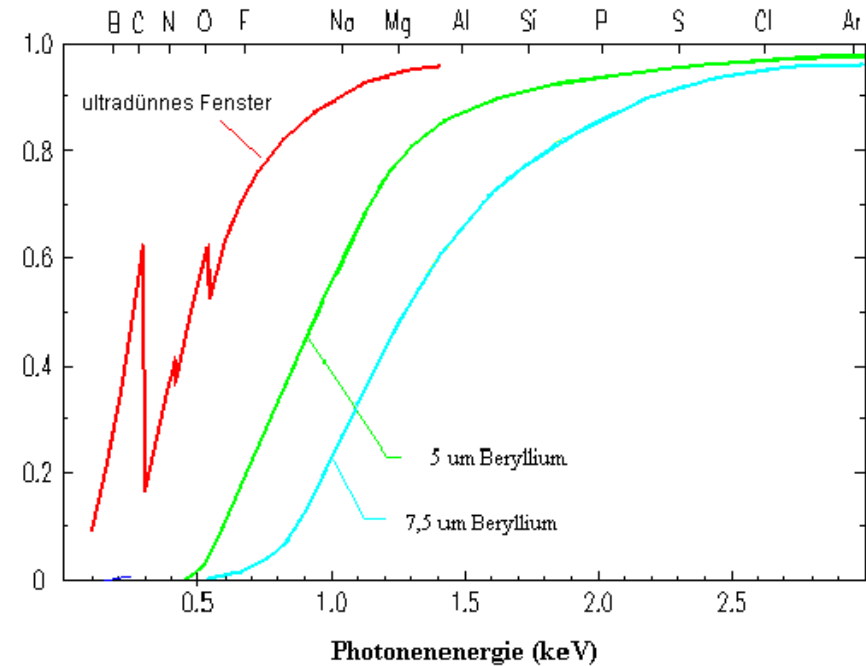


Komplex II

Besonderheiten Leichtelementanalyse



Transmission



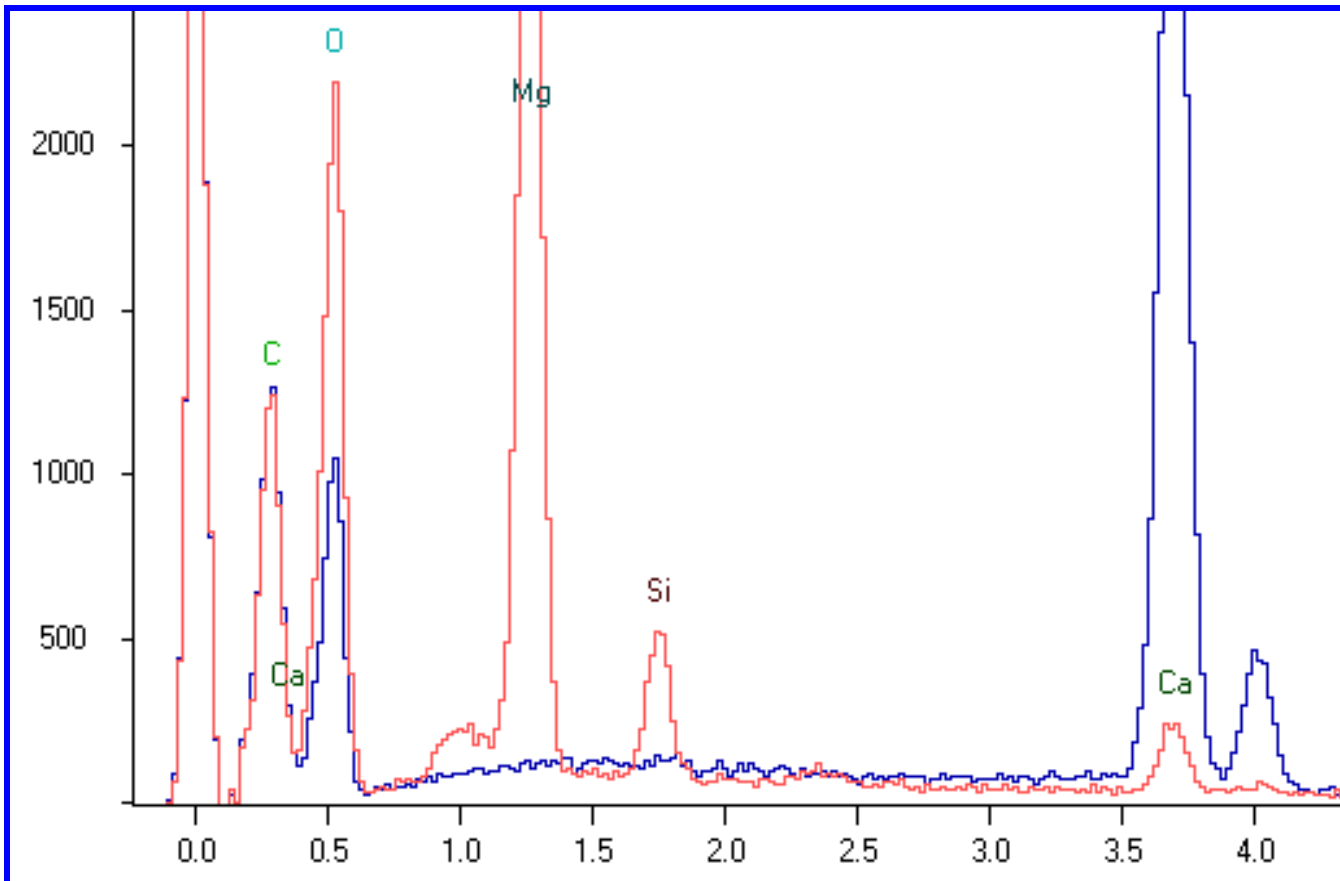
← Spektrum mit Fe-L (0.705 keV) und Fe-K Strahlung

Unter 1 keV wird die Röntgenstrahlung besonders extrem absorbiert. Die Kenntnis dieser Effekte ist notwendig zum Verständnis und der Interpretation der Spektren.

Die Elemente B, C, N, O und F emittieren nur weiche Röntgenstrahlung und können nicht mit alternativen Linienserien analysiert werden.

blau: CaCO₃-Spektrum

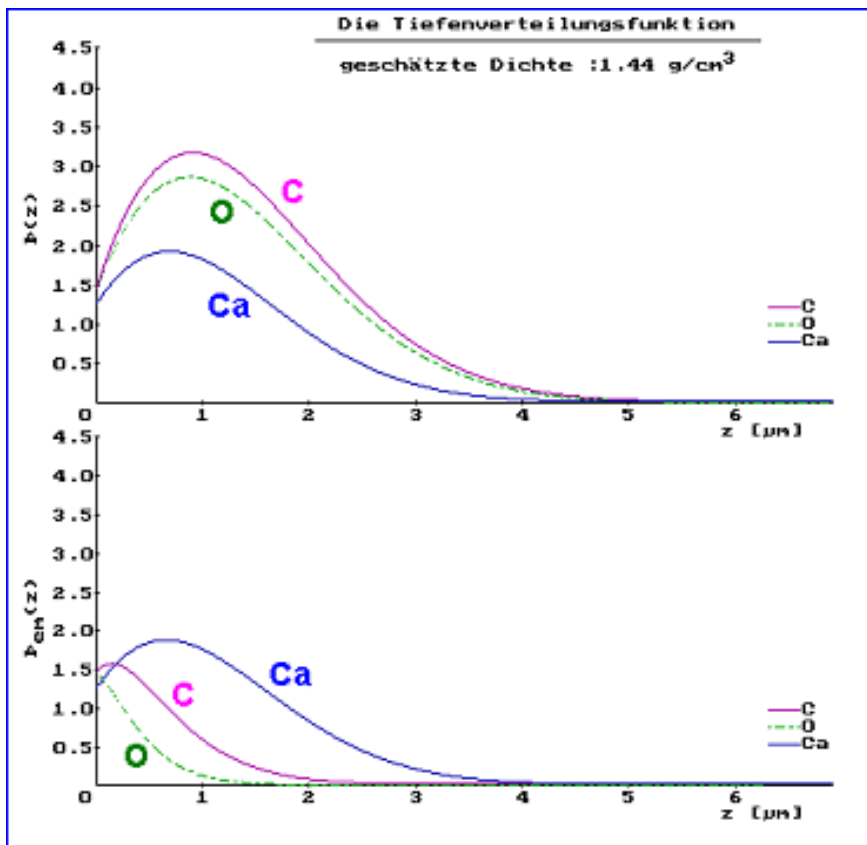
rot: Spektrum einer MgCO₃-Probe



Die Verhältnisse
O-Peak / C-Peak
beider Spektren
unterscheiden sich
wesentlich trotz
gleicher
Atomverhältnisse!

Was ist der
Grund ?

Der Grund ist die Ca-L Absorption des CaCO_3 – Spektrums (zusätzliche Absorptionskante zwischen C und O). Deshalb wird Sauerstoff in diesem Spektrum wesentlich stärker geschwächt, als in der MgO_3 - Probe.



← Tiefenverteilungsfunktion von CaCO_3

Die energiereichere Sauerstoff- Strahlung (525 eV) wird wesentlich stärker geschwächt als die Kohlenstoff- Quanten (277 eV). Das erscheint paradox, ist jedoch in den Nichtlinearitäten der Wechselwirkungen begründet (Absorptionssprünge).

→ "anormale" Absorption bei sehr niedrigen Energien (leichten Elementen)!

- Die im Spektrum gemessenen Signale stammen aus verschiedenen Probentiefen !

→ Inhomogenitäten der Probe wirken sich stärker aus

→ Schichtsysteme liefern bei Anwendung einer Quantifizierung für homogene Proben große Fehler

- Die gemessenen Röntgenquanten der leichten Elemente kommen aus der unmittelbaren Oberfläche der Probe !

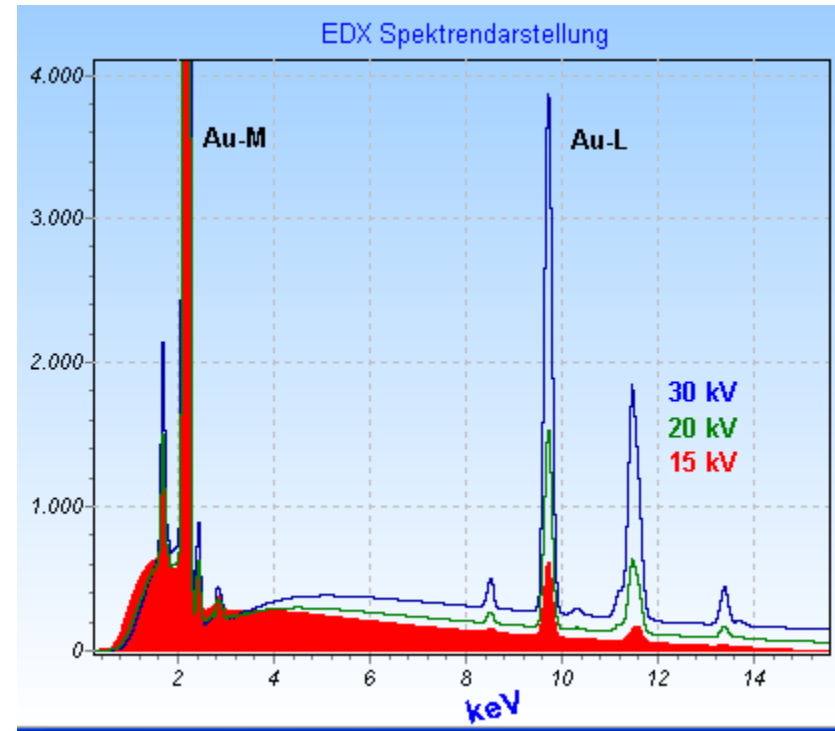
→ Oberflächensensibilität der Messung

- leichten Elemente neigen zur Flüchtigkeit
→ Gradient des Elementes über die Tiefe
- leichte Oxidation
→ starke Überbestimmung von Sauerstoff
- leichte Kontamination
→ starke Überbestimmung von Kohlenstoff



- **Wahl der primären Elektronenenergie**

- Die Hochspannung (E_0) muß so groß gewählt werden, dass alle interessierenden Elemente (Linien) ausreichend angeregt werden ($E_0/E_c \geq 2$). →
- Trotz leicht steigender Nachweisgrenzen für Elemente mit Linienenergien > 4 keV sollte E_0 nur so groß wie nötig eingestellt werden (Selbstabsorption in der Probe).
- Um die Selbstabsorption innerhalb der Probe auch für die weiche Röntgenstrahlung (leichte Elemente) bei größeren E_0 in Grenzen zu halten, ist ein Kippen der Probe zum Detektor sehr empfehlenswert (Minimierung des Absorptionsweges).
- Mit sehr kleiner primären Elektronenenergie (5 keV) steigt die Oberflächenempfindlichkeit der Analyse. Es muß für die schwereren Elemente auf L- und M-Linien mit Linienenergien von < 1 keV ausgewichen werden, um alle Elemente zu erfassen. Im Fall dieser ‚low-kV‘ –Analytik besteht aber auch eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Kontaminationen der Oberfläche. Deshalb bestehen besondere Anforderungen an das REM-Vacuum, die an einem Standard-REM im Normalfall nicht einhaltbar sind.

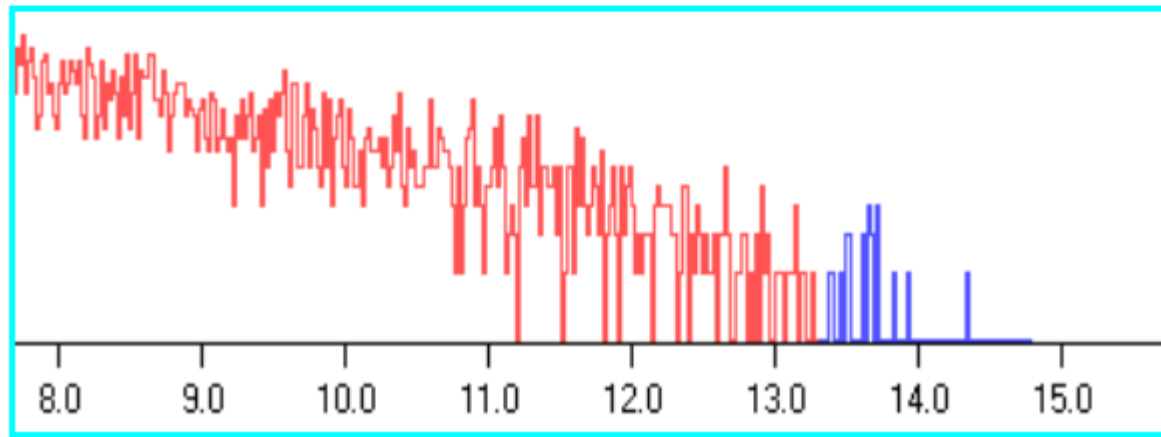


- Bei der Analyse von leichten Elementen handelt es sich oft um nichtleitende Proben (Aufladung !)

- Bedampfung der Probe zur Herstellung der Leitfähigkeit:
 - Bedampfung mit Kohlenstoff (keine schweren Elemente !)
 - wenn Kohlenstoff nicht in der Probe → kein Problem
 - wenn Kohlenstoff in der Probe → Bedampfungskorrektur

oder

- Stationäre (zeitlich stabile) Aufladung
 - Bestimmung der resultierenden primären Elektronenenergie am Bremsstrahlungsabbruch

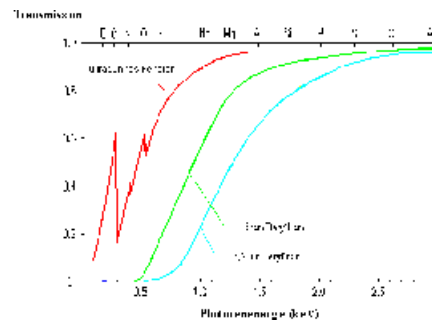


EDAX

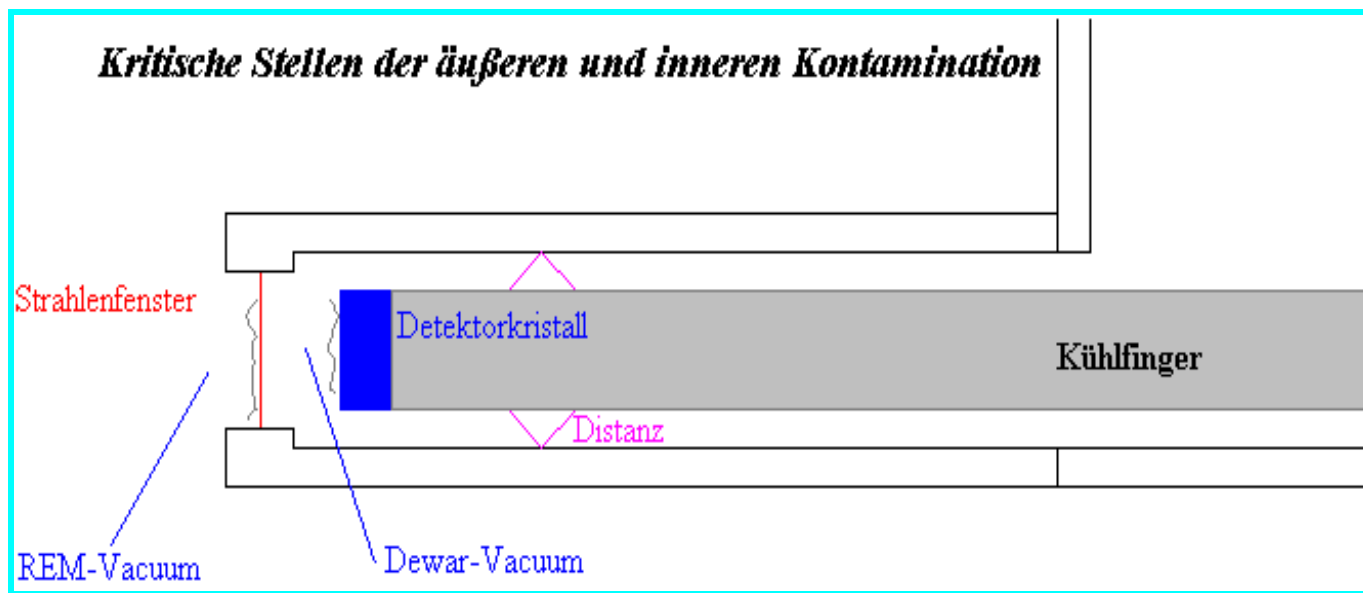
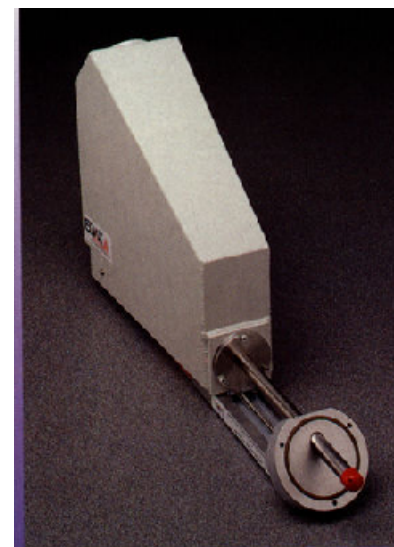
Komplex III

Der energiedispersive Detektor

Detektoreffektivität im niederenergetischen Bereich

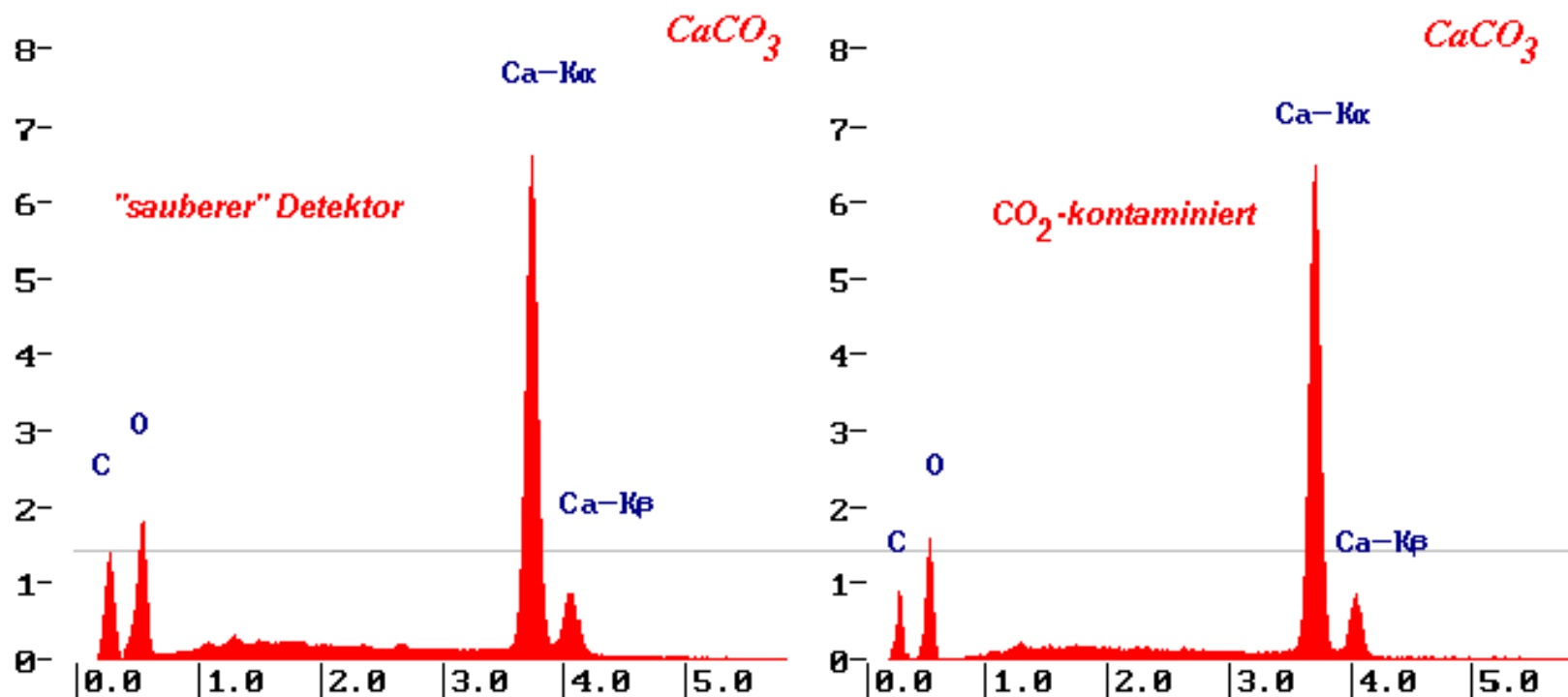


Sauberes Vacuum ist im und außerhalb des Detektors erforderlich!



EDAX

Regelmäßige Überprüfung der
Detektoreffektivität als Basis für zuverlässige Analyseergebnisse



...mit einer CaCO_3 -Probe



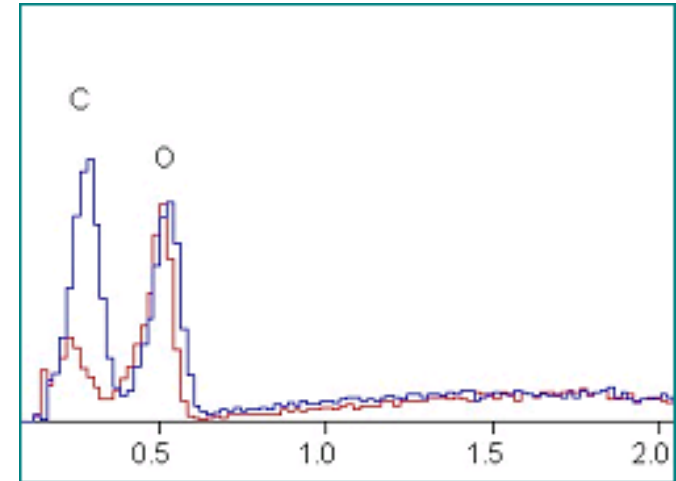
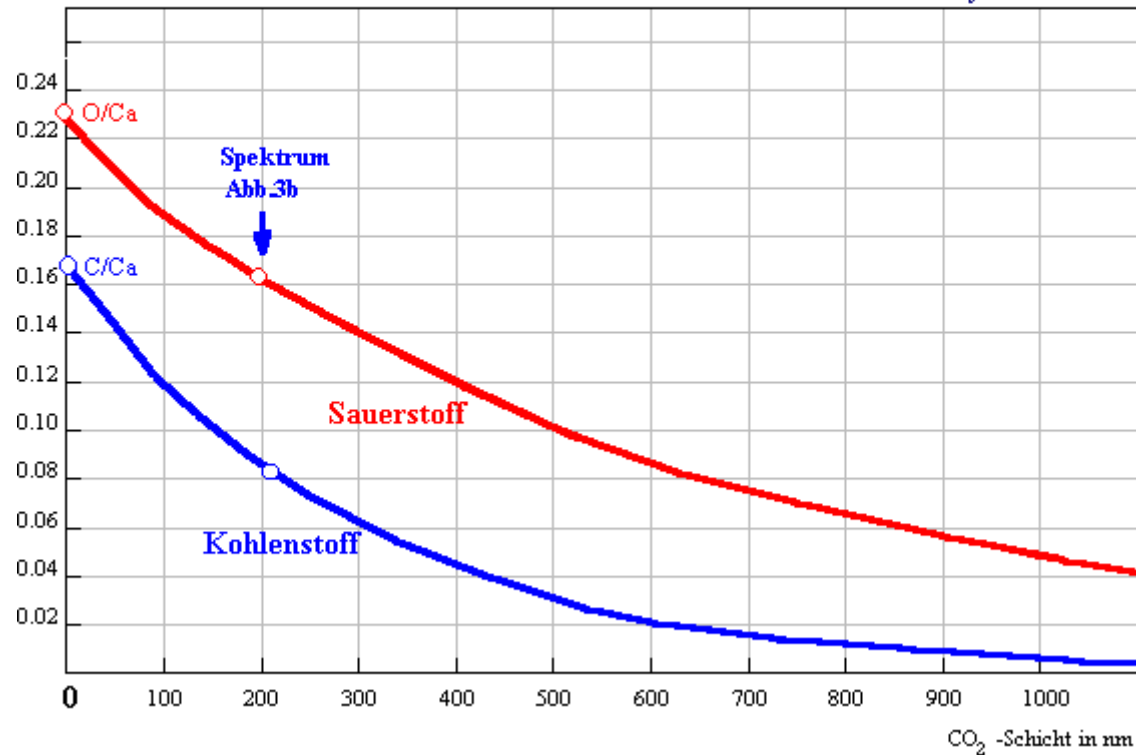
... großer Messeffekt schon bei kleinen CO₂ -Kontaminationen:

Verhältnis der Nettointensität zu Calcium K-Alpha (CaCO₃, E₀=15 keV)

für 300 nm MOXTEK-Fenster (Transmission: 60% bei C und O)

fensterlos: Meßwerte / 1.66

MOXTEC 600 nm: Meßwerte / 0.60

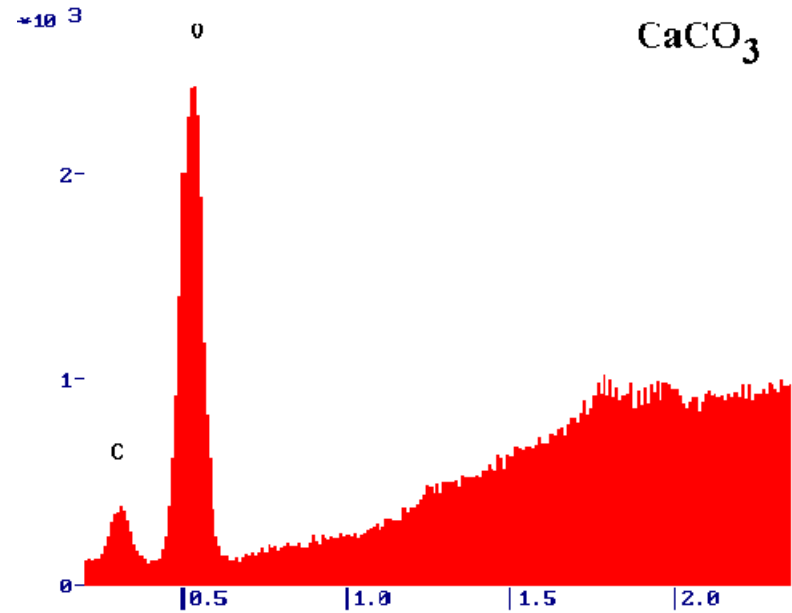
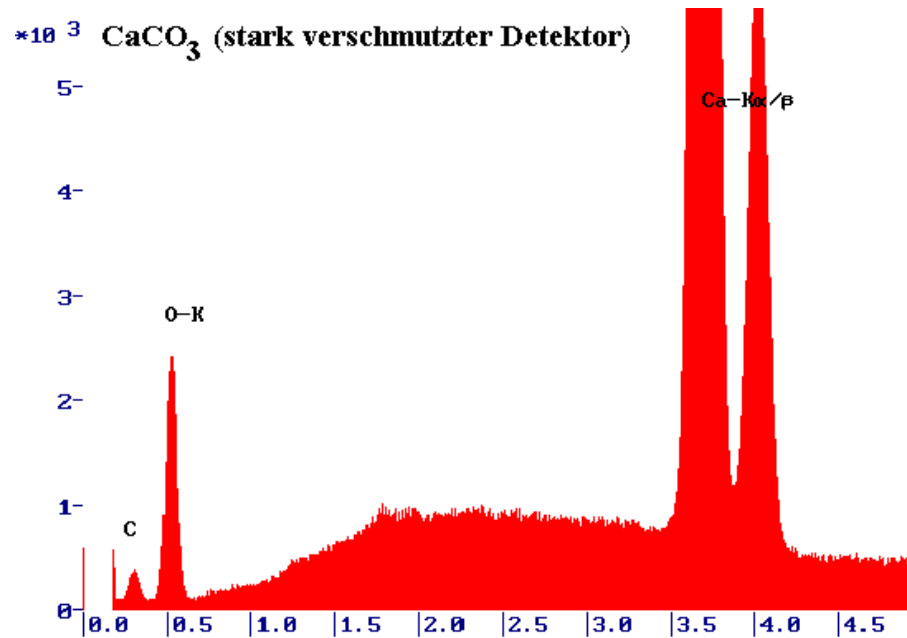


↑ H₂O-Kontamination, starke Schwächung von C, wenig Einfluß auf O

Unterscheidbarkeit der Art der Kontamination durch unterschiedlichen Einfluß auf C bzw. O !



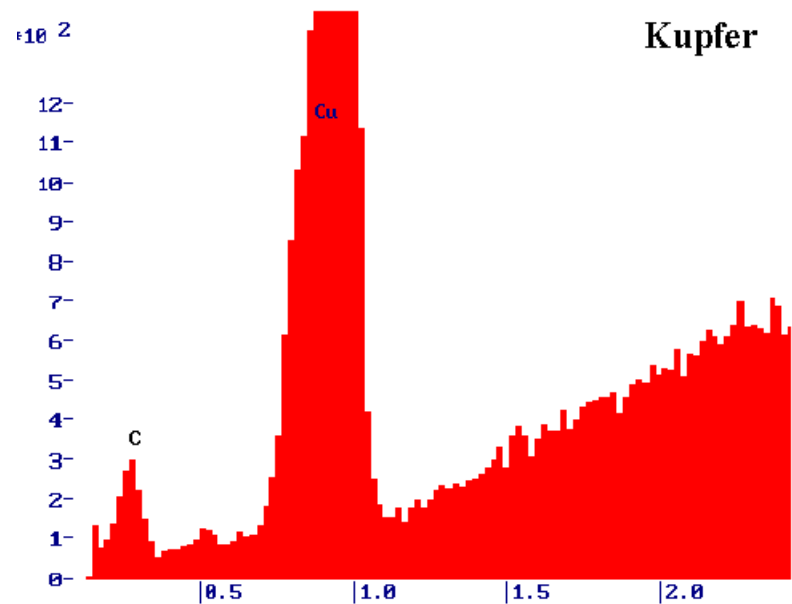
EDAX



Analysenergebnis: C K-Serie 3.04 %
 Cu Ka 96.96 %



Das Messignal kommt offensichtlich nicht von der Probe, sondern vom verschmutzten Detektorfinger und täuscht immer ca. 3% Kohlenstoff vor!



Dass die Überprüfung der Effektivität des energiedispersiven Detektors für richtige Analyseergebnisse eine Notwendigkeit ist, beweisen Ringversuche z.B. aus dem Jahre 1996, die bei ein und derselben Probe die unterschiedlichsten Spektren von verschiedenen Mikroanalysatoren lieferten.

Quelle: Dr. Werner P. Rehbach, Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen



Ende



EDAX 



This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.