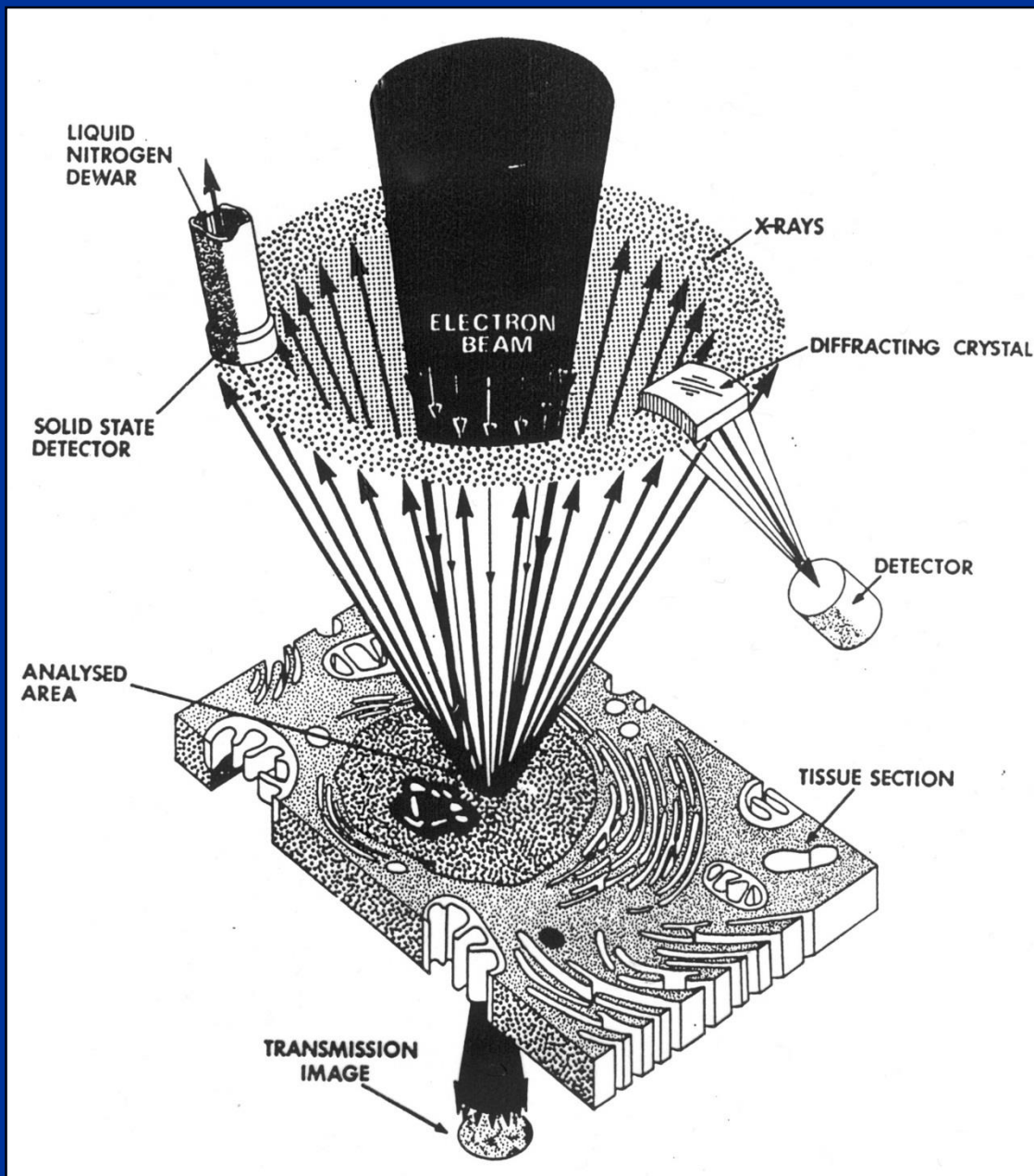


# **Mikroanaliza rentgenowska**

**Materialy: EDAX, Oxford Instruments, JEOL**

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 zajęte pasmo walencyjne
- puste pasmo przewodnictwa (o energii wyższej niż pasmo walencyjne) oddzielone od pasma walencyjnego przerwą energetyczną  $E_{\text{Gap}}$  (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  $\varepsilon$  potrzebna do utworzenia jednej pary: elektron – „dziura”:

$$\text{dla Si: } \varepsilon = 3.8 \text{ eV};$$

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

Średnia liczba par elektron - „dziura”:

$$\mathbf{n = E/\varepsilon}$$

E – energia kwantu prom. rtg.

$\varepsilon$  – energia utworzenia pary elektron – „dziura”

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

liczba nośników = około 1550 par elektron/„dziura” = ładunek  $3 \times 10^{-16}$  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),

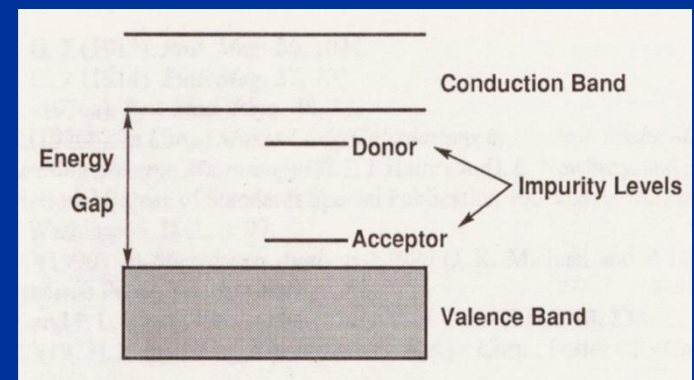
łatwo dyfunduje w Si

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

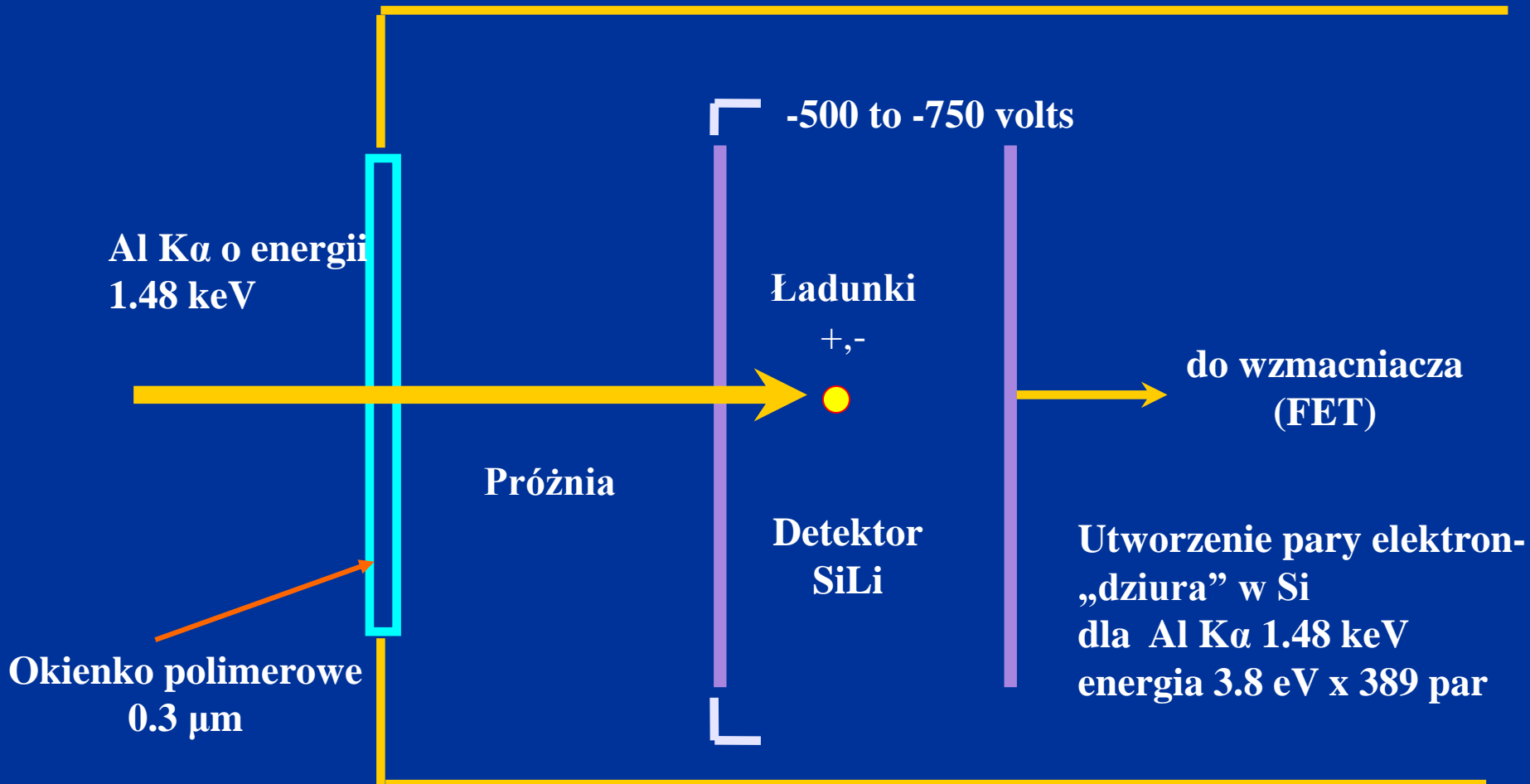
→ **bardzo wydajny donor!!!**

Elektrony Li zapełniają „dziury”

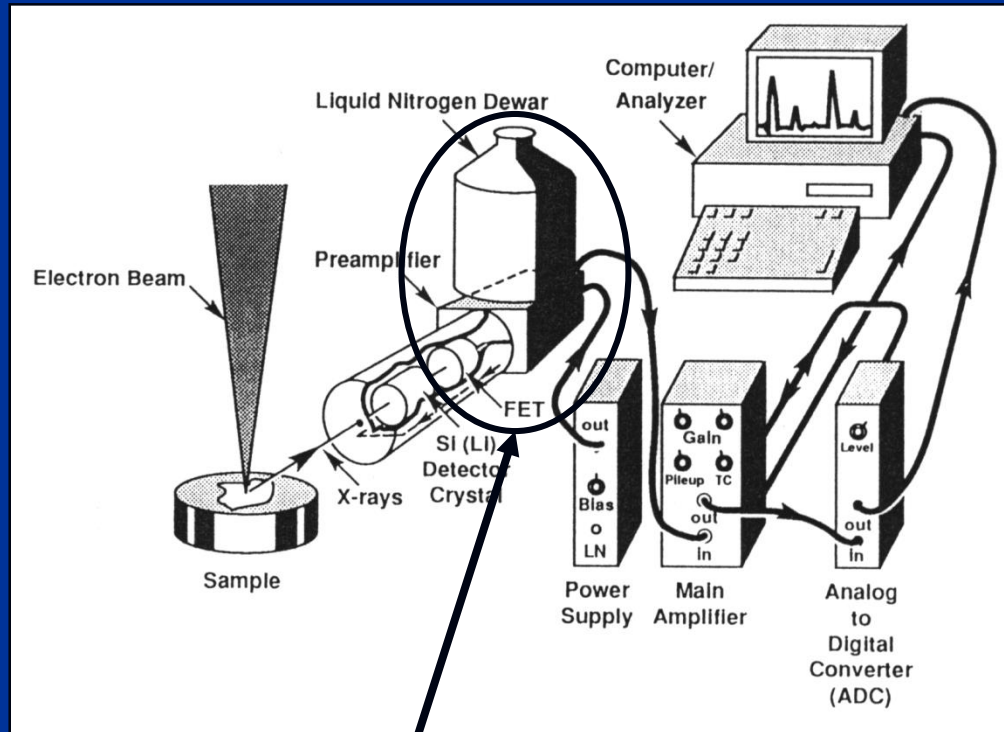
w paśmie walencyjnym Si lub Ge blokując proces rekombinacji.



# Detekcja promieniowania rentgenowskiego – detektor EDS



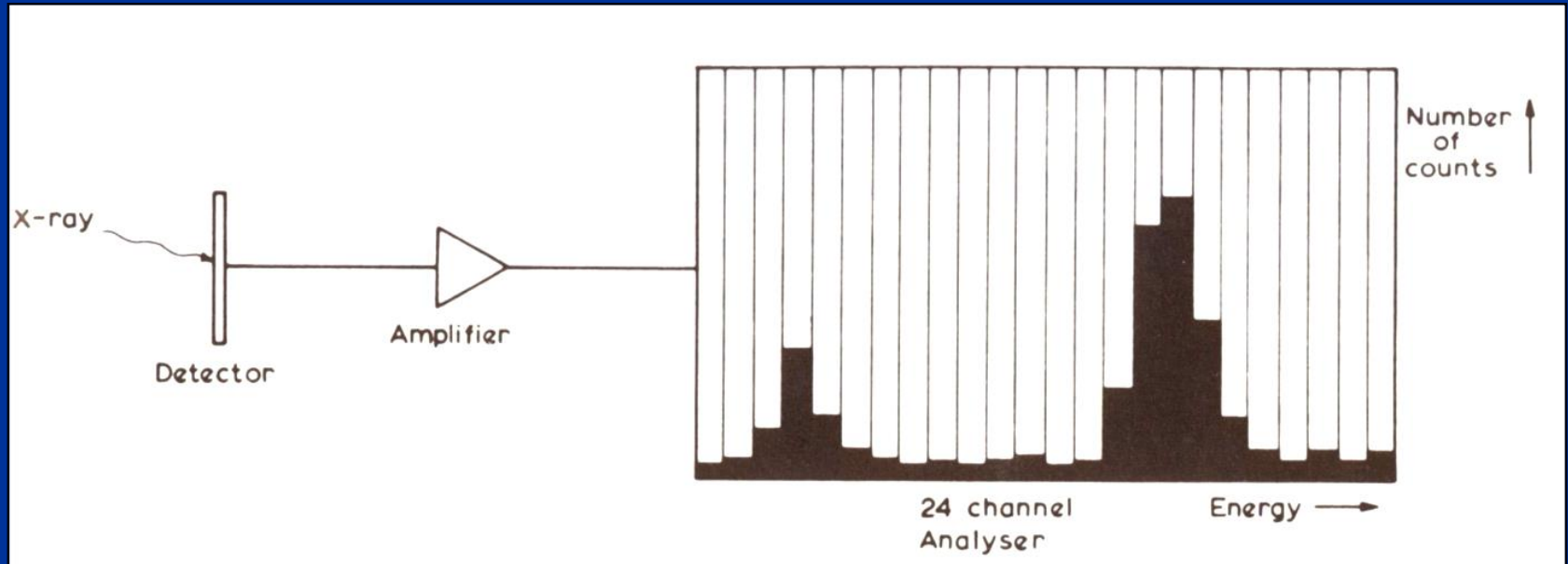
**Bardzo mały ładunek** → niezbędne są układy elektroniczne o wysokich wzmocnieniach i niskich szumach: pierwszy etap przetwarzania impulsów elektrycznych to FET – tranzystor polowy (przedwzmacniacz bezpośrednio przylegający do detektora → maksymalny stosunek sygnału do szumów)



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)

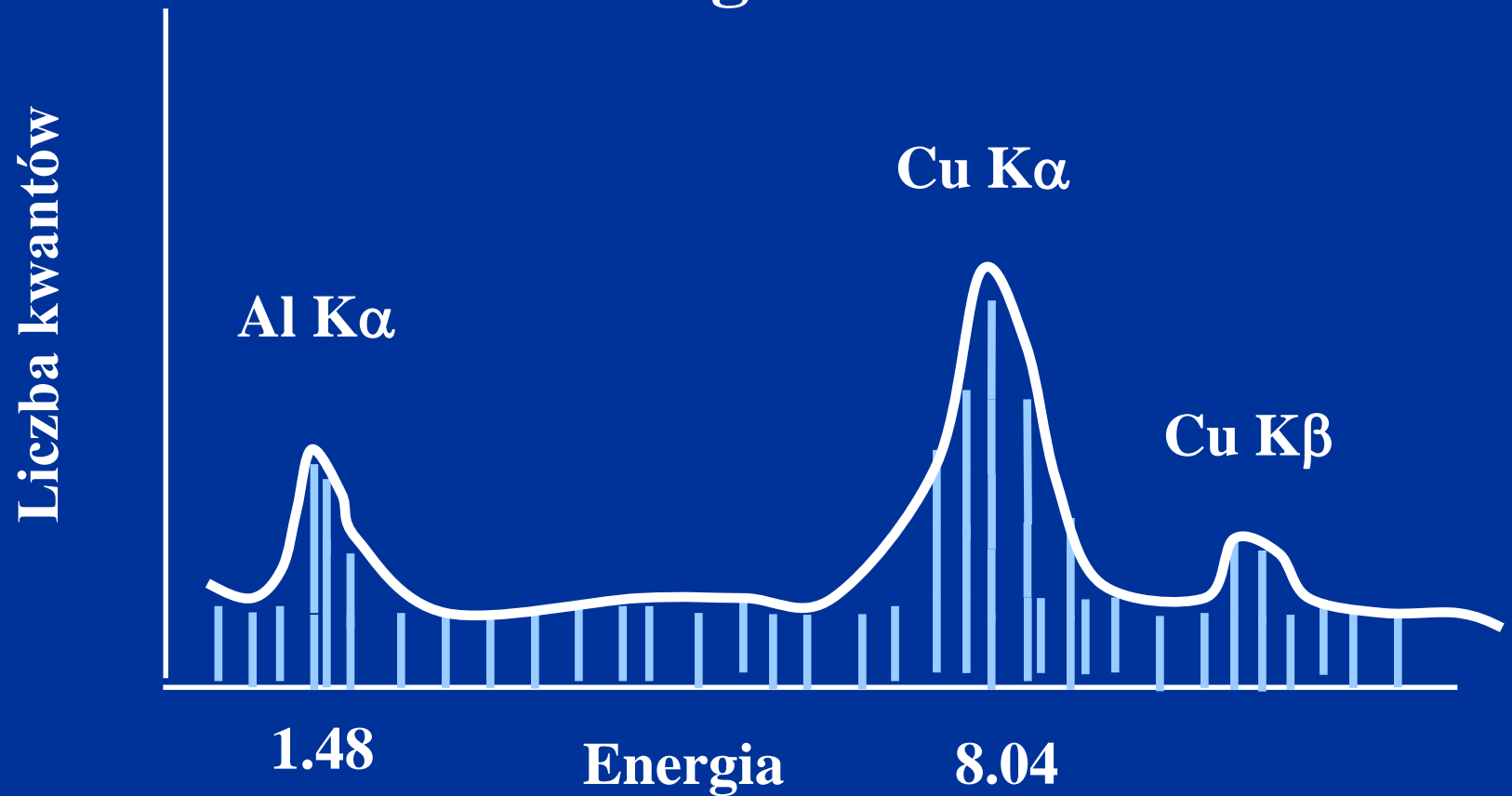
# Analizator wielokanałowy MCA (MultiChannel Analyzer)



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

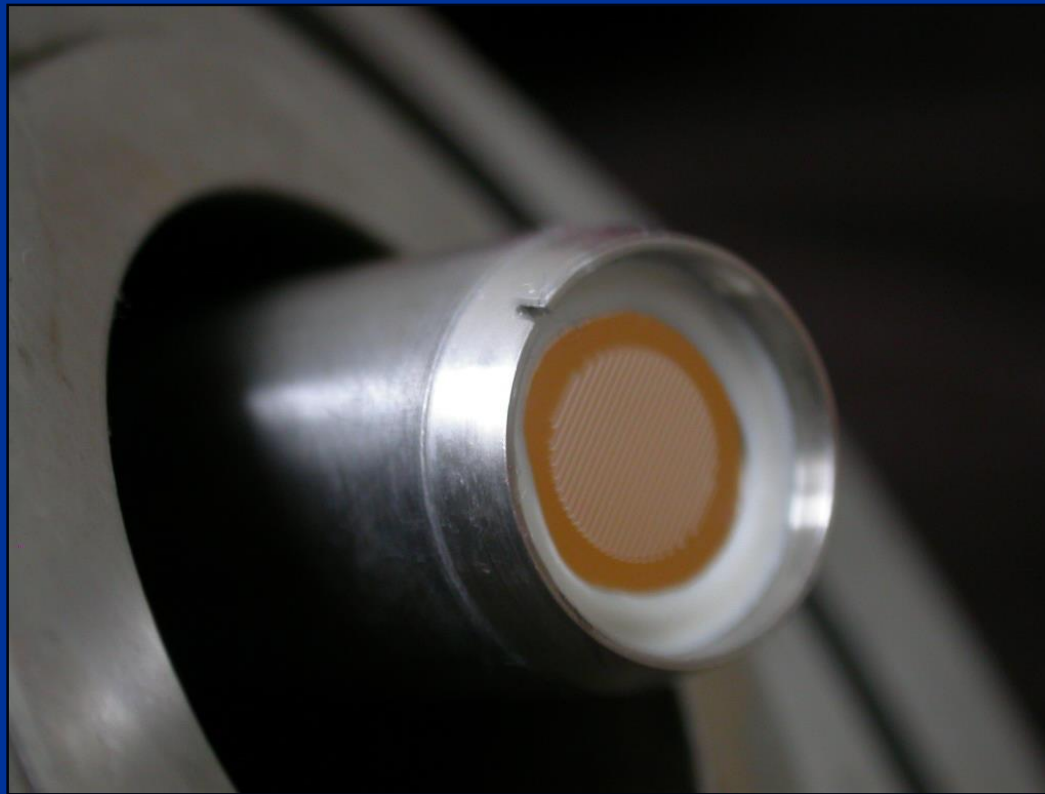


# Jak powstaje widmo? Histogram



Siatka z  
Si lub Ni,  
okienko z  
polimeru

kolimator

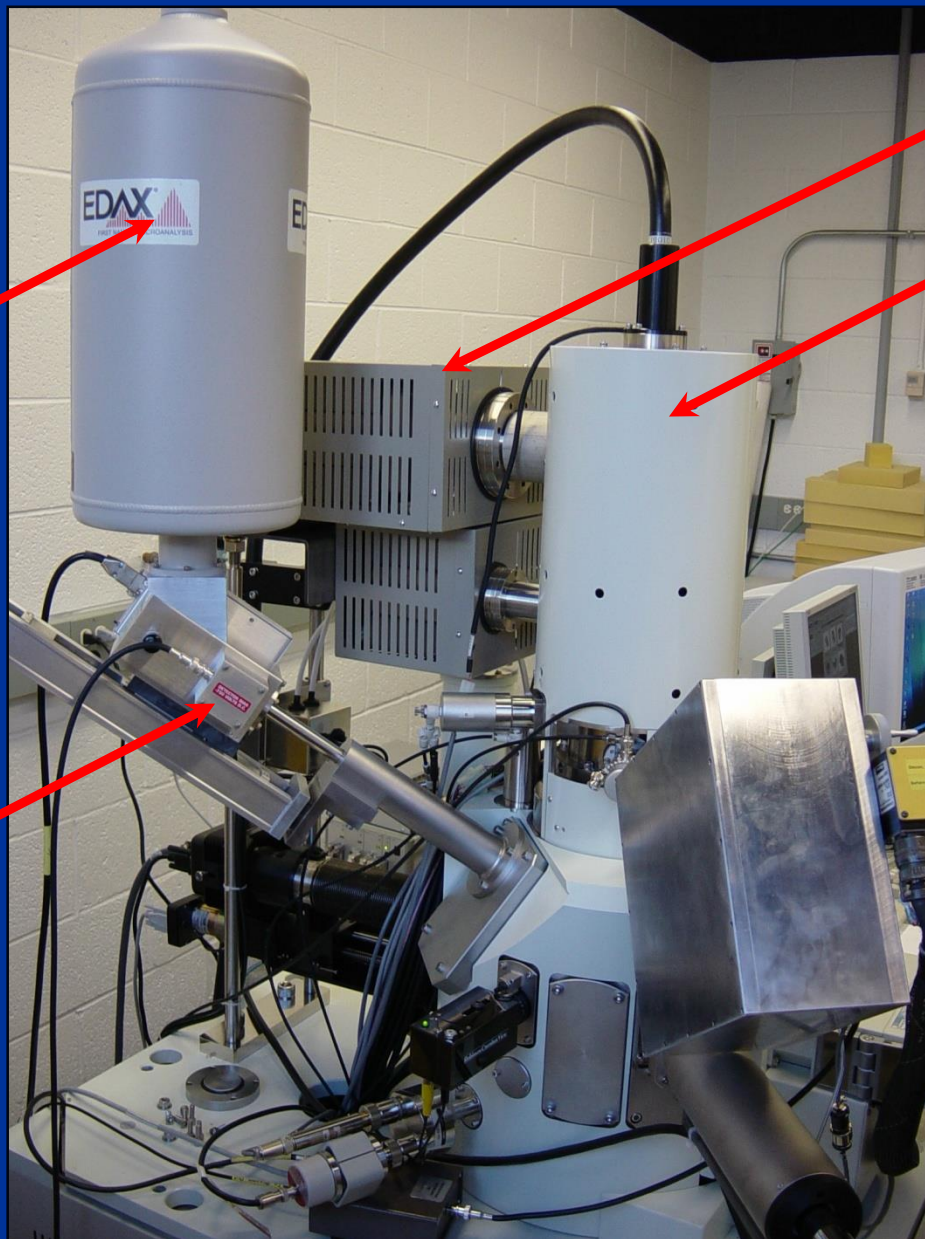


**Okienko SUTW (super ultra thin window) chroni detektor przed  
wpływem czynników zewnętrznych  
(zmiana atmosfery w komorze próbki)**

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

Pompy  
jonowe

FEG



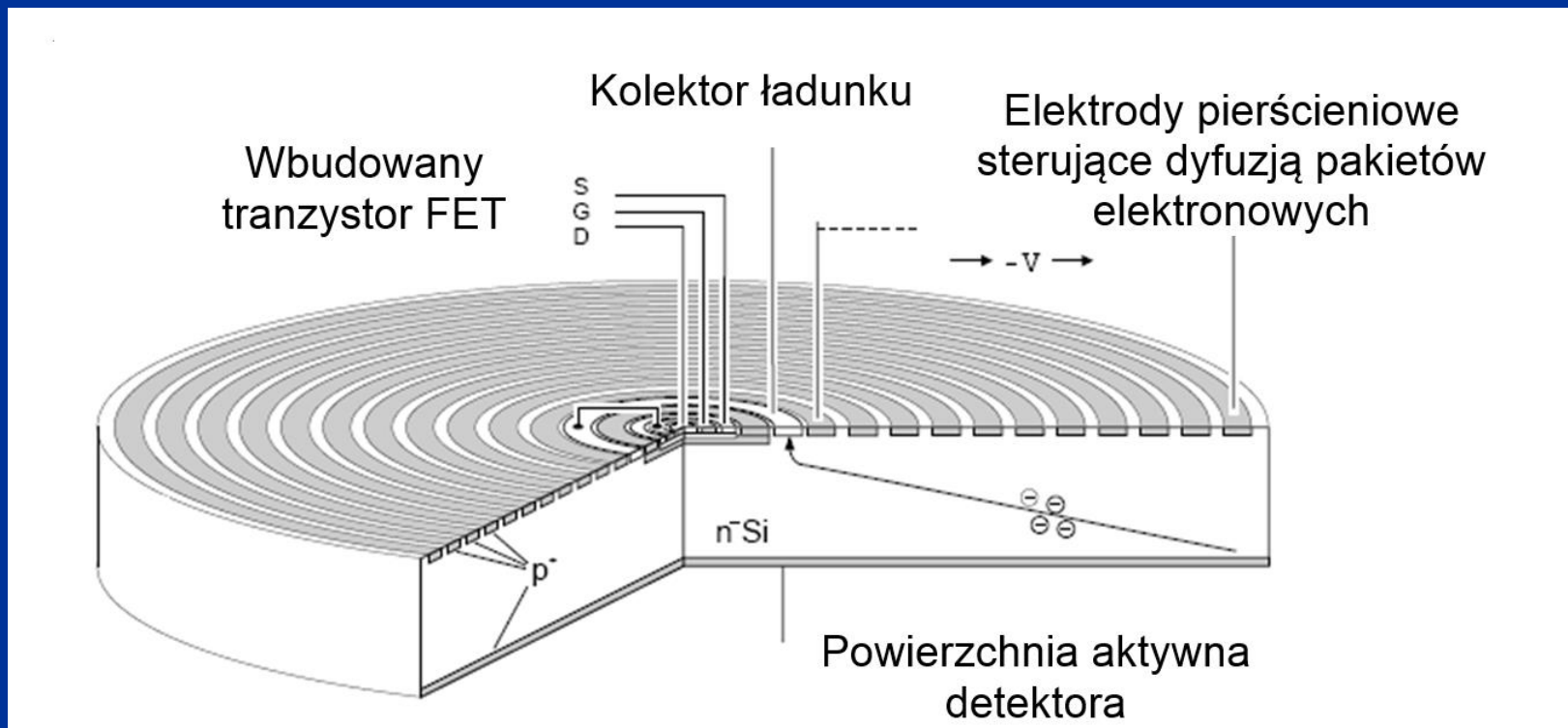
Dewar z  
ciekłym azotem

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)

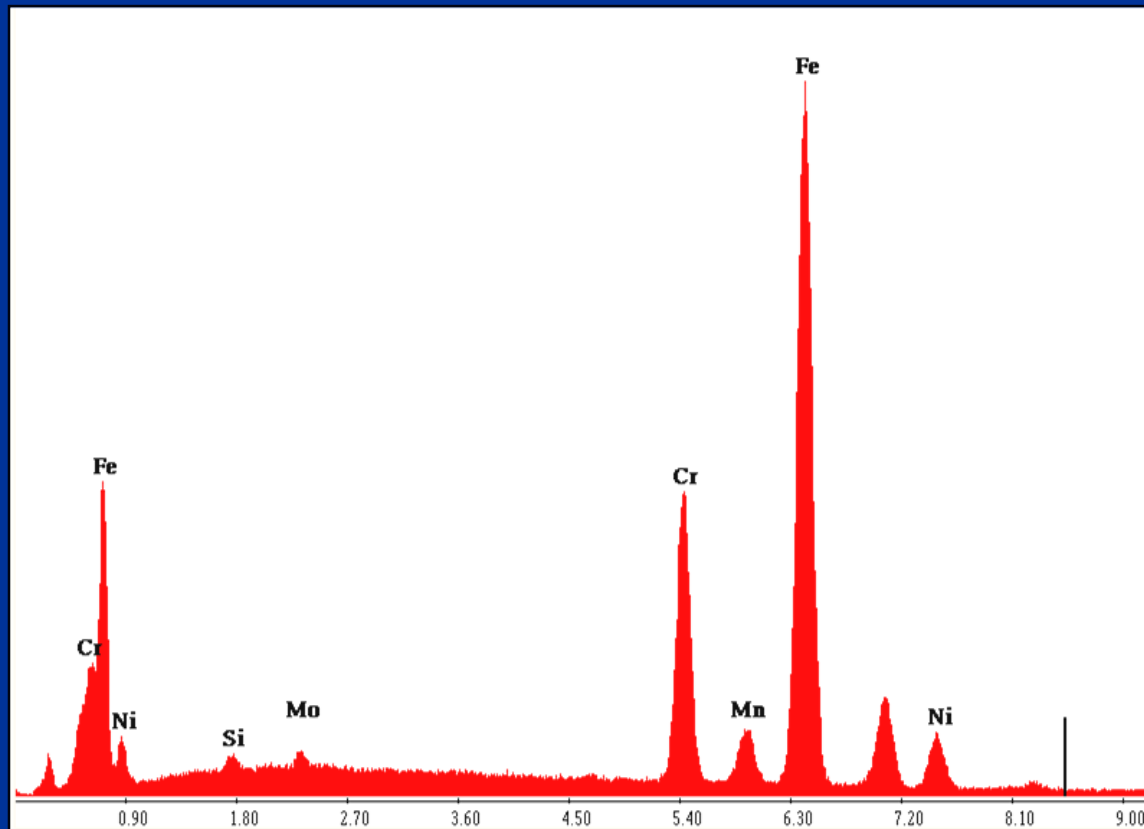
Wydajność takiego detektora wynosi nawet  $10^6$  impulsów na sekundę, tzn. jest o dwa lub trzy rzędy wielkości wyższa od wydajności detektorów Si(Li), a zdolność rozdzielcza ( $\sim 130$  eV) już osiągnęła wartość typową dla detektorów Si(Li).

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*”)

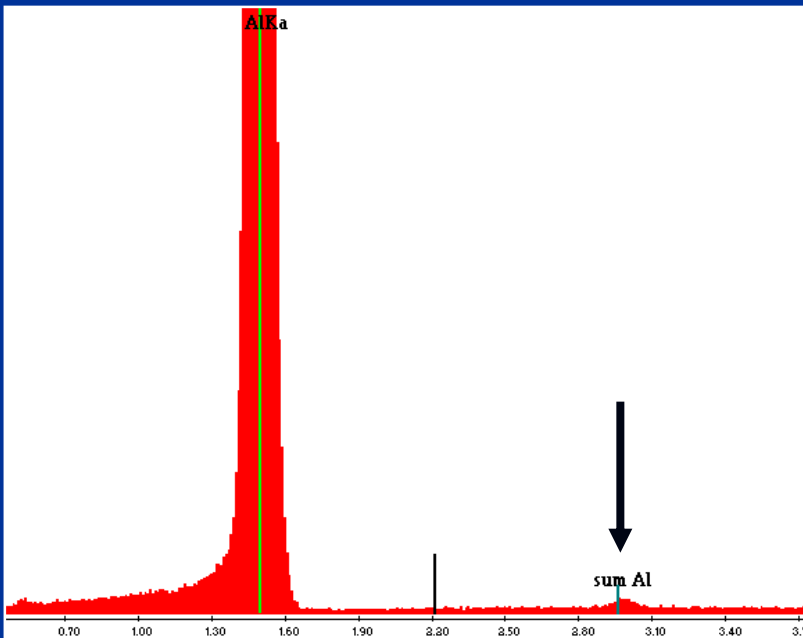
# Analiza punktowa jakościowa



# Artefakty – „piki sumaryczne”

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

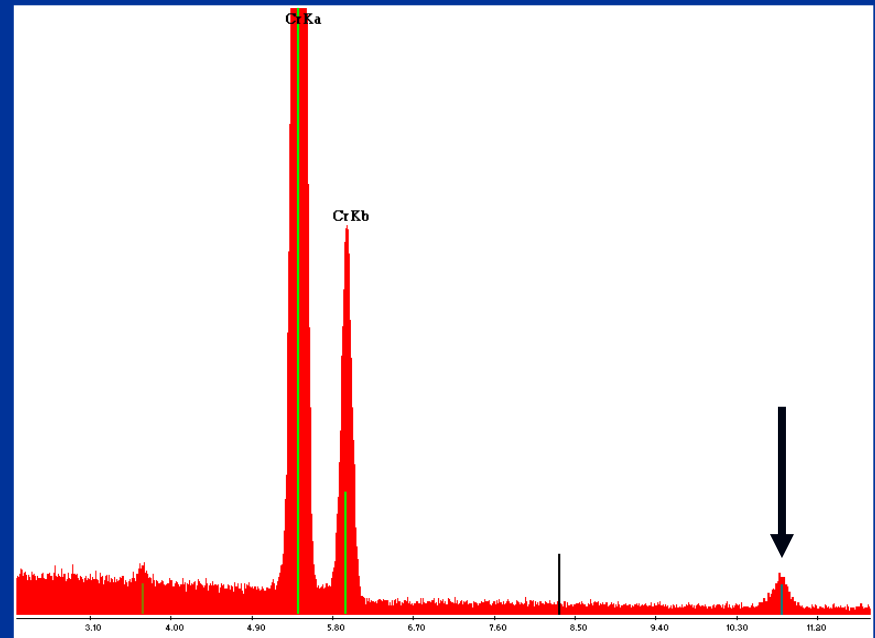
Efekt ten pojawia się przy wysokiej liczbie zliczeń nie tylko dla czystych pierwiastków, ale również dla układów złożonych



Spektrum Al (duża liczba zliczeń)

Pik sumaryczny przy energii 2 x większej niż energia Al K $\alpha$

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 $\alpha$

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



# Artefakty – „piki ucieczki”

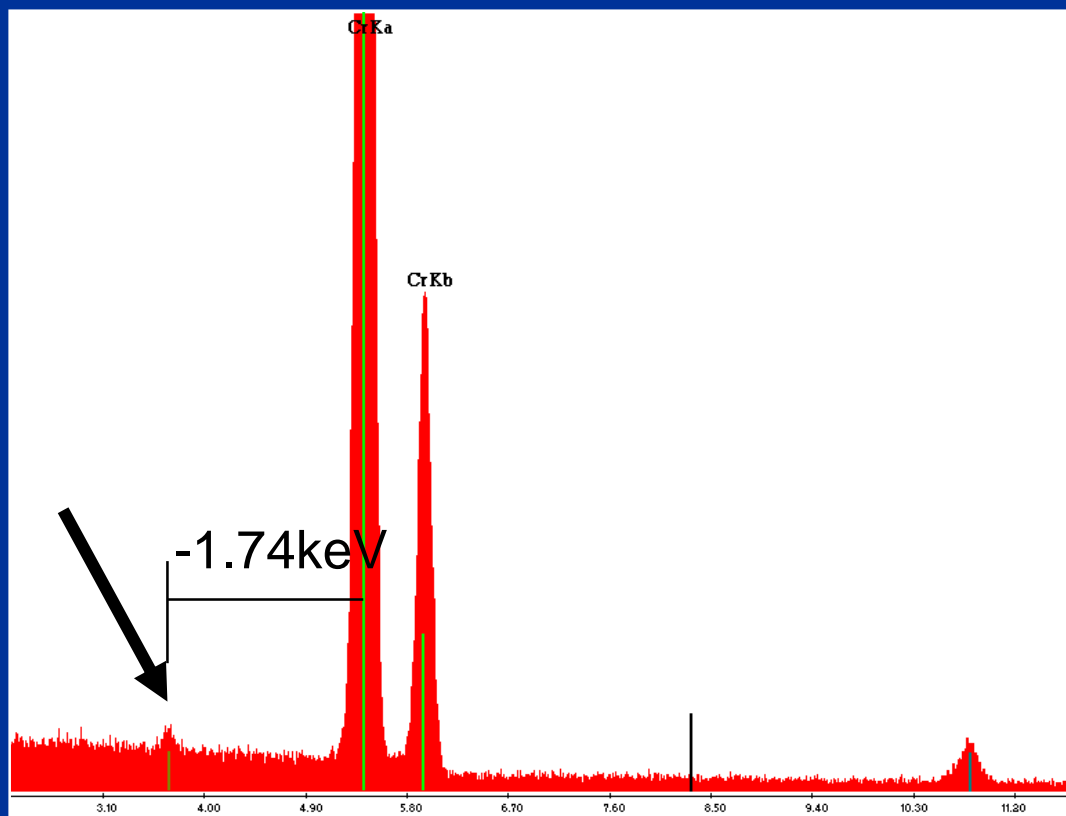
Wzbudzenie linii Si K  $\alpha$  w nieaktywnej warstwie detektora Si

Si K  $\alpha = 1.74$  keV

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

pik ucieczki Fe = taka sama energia jak dla piku La L $\alpha$

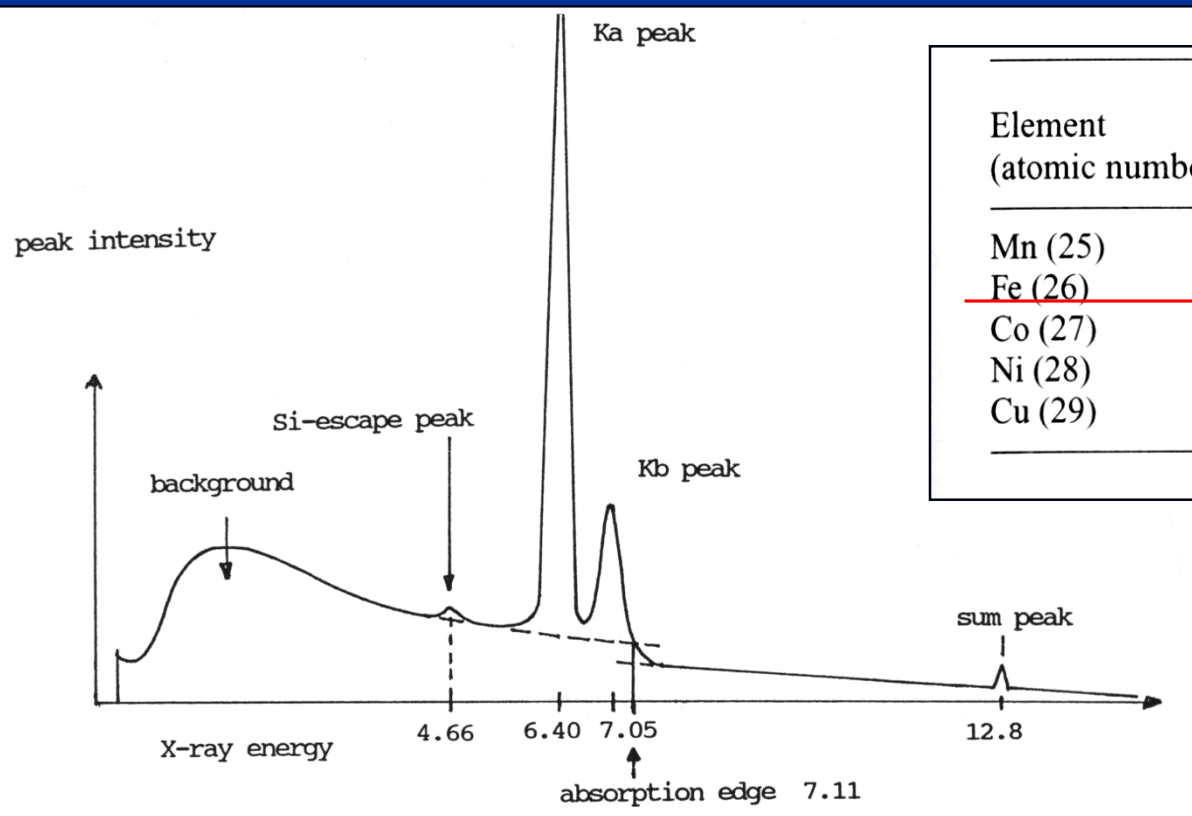
pik ucieczki Cr = taka sama energia jak dla piku Ca K $\alpha$



Pik ucieczki dla Cr K $\alpha$  =  $5.411 - 1.740 = 3.671$  keV (Ca K $\alpha$  3.6 keV, nie ma wapnia!)

# Artefakty – podsumowanie

widmo ciągłe, piki ucieczki, piki sumaryczne, krawędź absorpcji



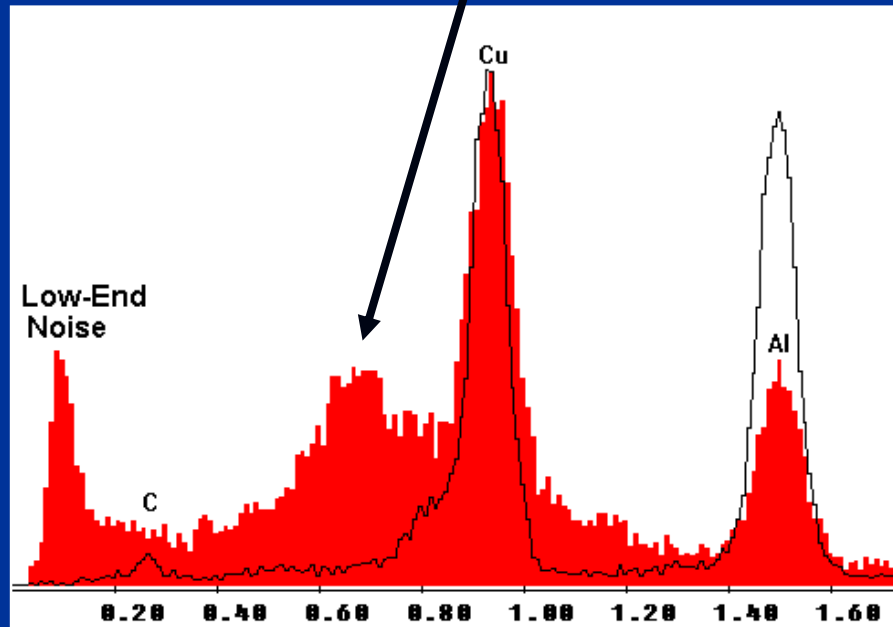
Element (atomic number)	X-ray energy (keV)		
	$K\alpha$	$K\beta$	$E_c = E_{Kedge}$
Mn (25)	5.895	6.492	6.537
<u>Fe (26)</u>	<u>6.400</u>	<u>7.059</u>	<u>7.111</u>
Co (27)	6.925	7.649	7.709
Ni (28)	7.472	8.265	8.331
Cu (29)	8.041	8.907	8.980

# Podwyższenie temperatury pracy detektora

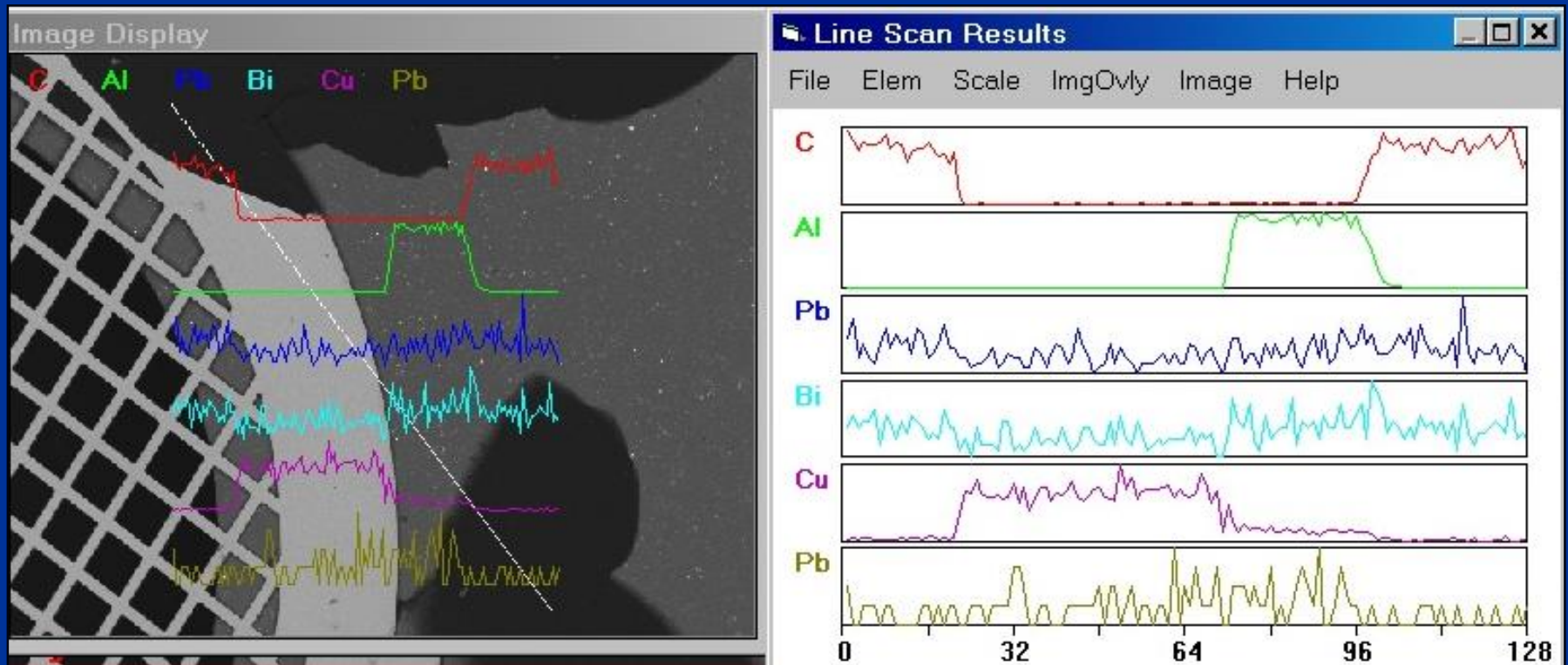


Przy podwyższeniu temperatury detektora:

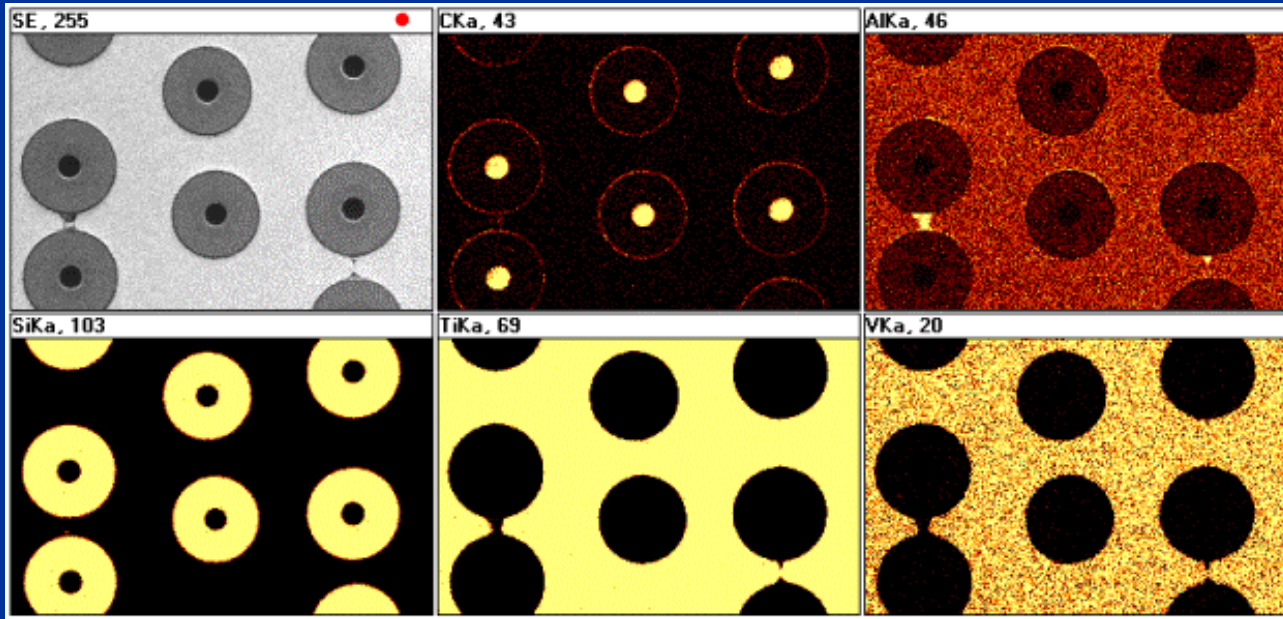
- poszerzenie piku szumów w niskoenergetycznej części widma
- poszerzenie wszystkich pików i ich przesunięcie względem skali energetycznej
- pojawianie się niezidentyfikowanych pików (jak ten na lewo od linii Cu L $\alpha$ )



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

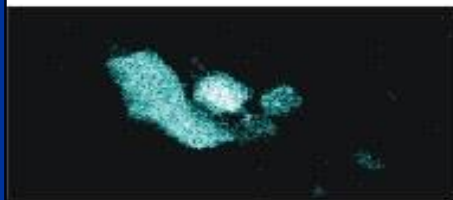


# Analiza jakościowa powierzchniowa („mapping”)



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

**Czerwony pigment  
znaleziony w  
ruinach Troi**



Al



Ca



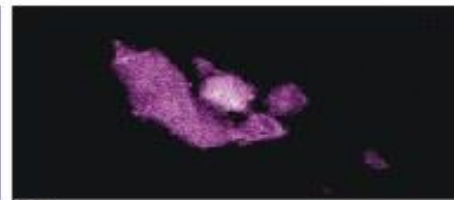
Fe



Mg



O



Si

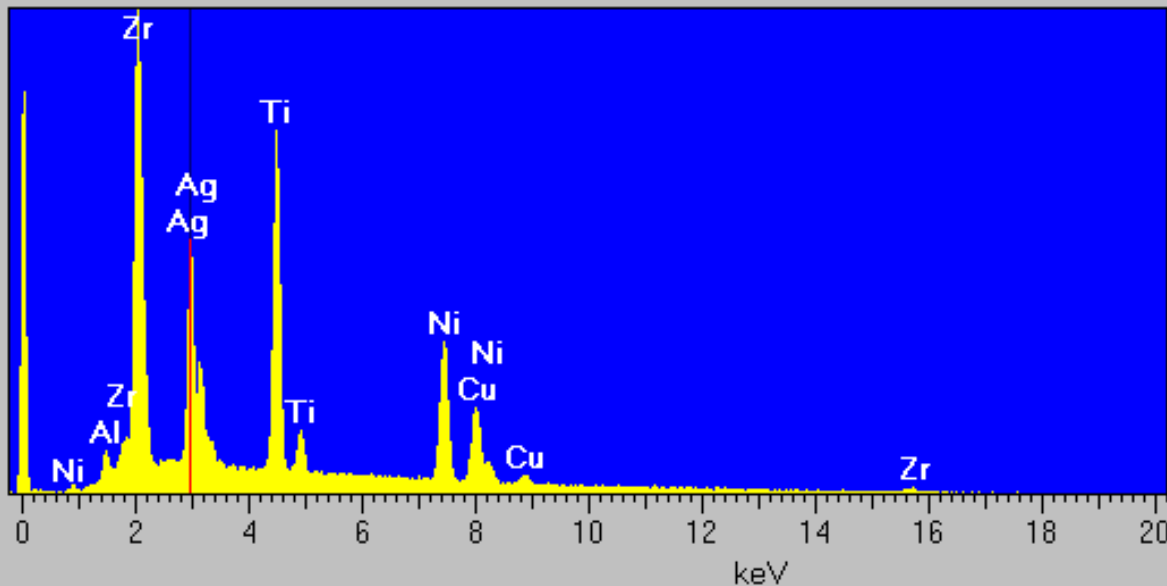


# Analiza jakościowa i ilościowa w mikroobszarach

## Eutektyka w stopie TiZrAgCuNi

Full scale = 108 cps

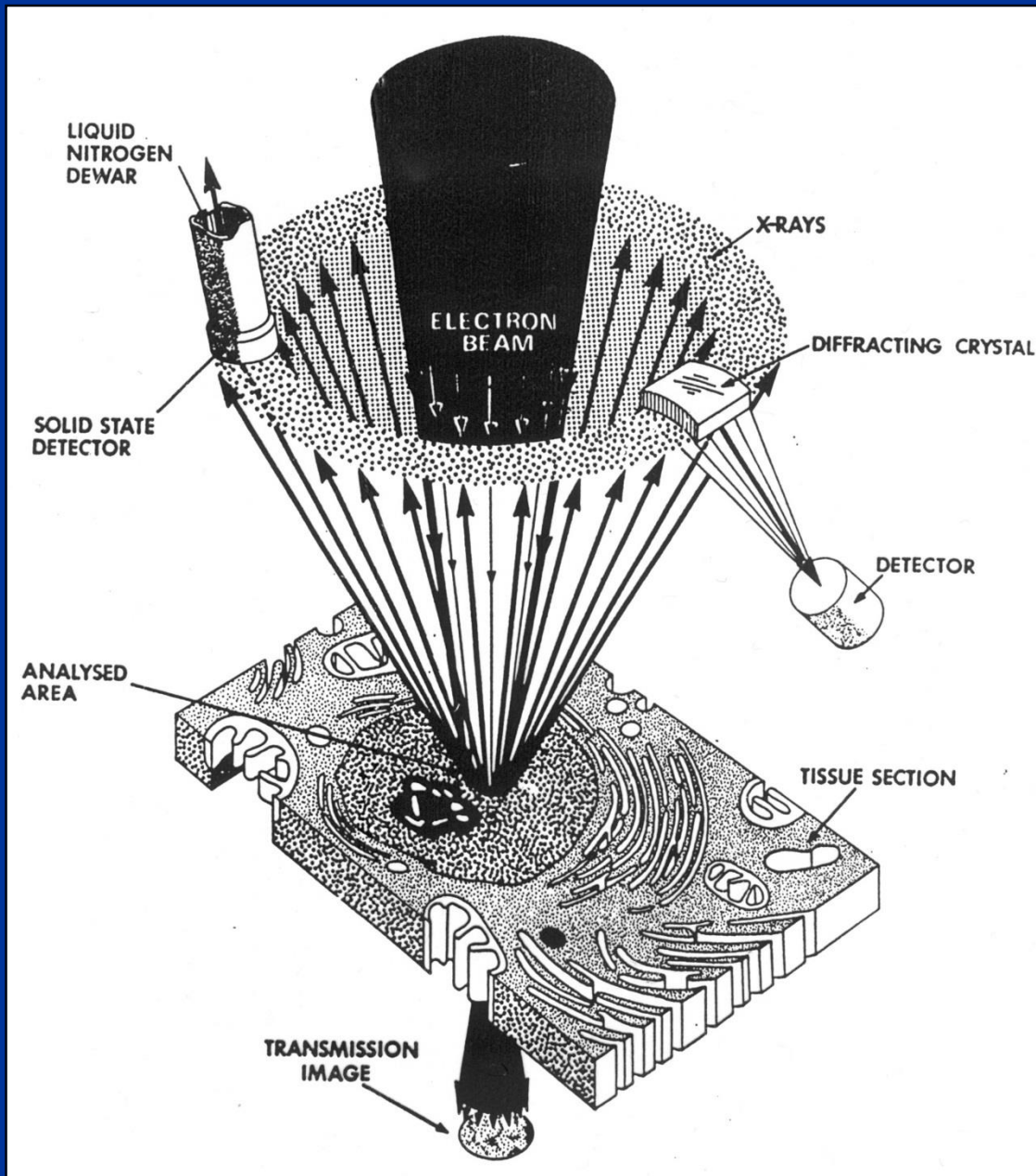
Cursor:2.9875 keV



Element	%.wt.	%.at.
Al K $\alpha$	1.05	2.75
Ti K $\alpha$	17.74	25.92
Ni K $\alpha$	17.79	21.21
Cu K $\alpha$	11.72	12.91
Zr L $\alpha$	31.17	23.92
Ag L $\alpha$	20.53	13.32
<b>Total:</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

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**

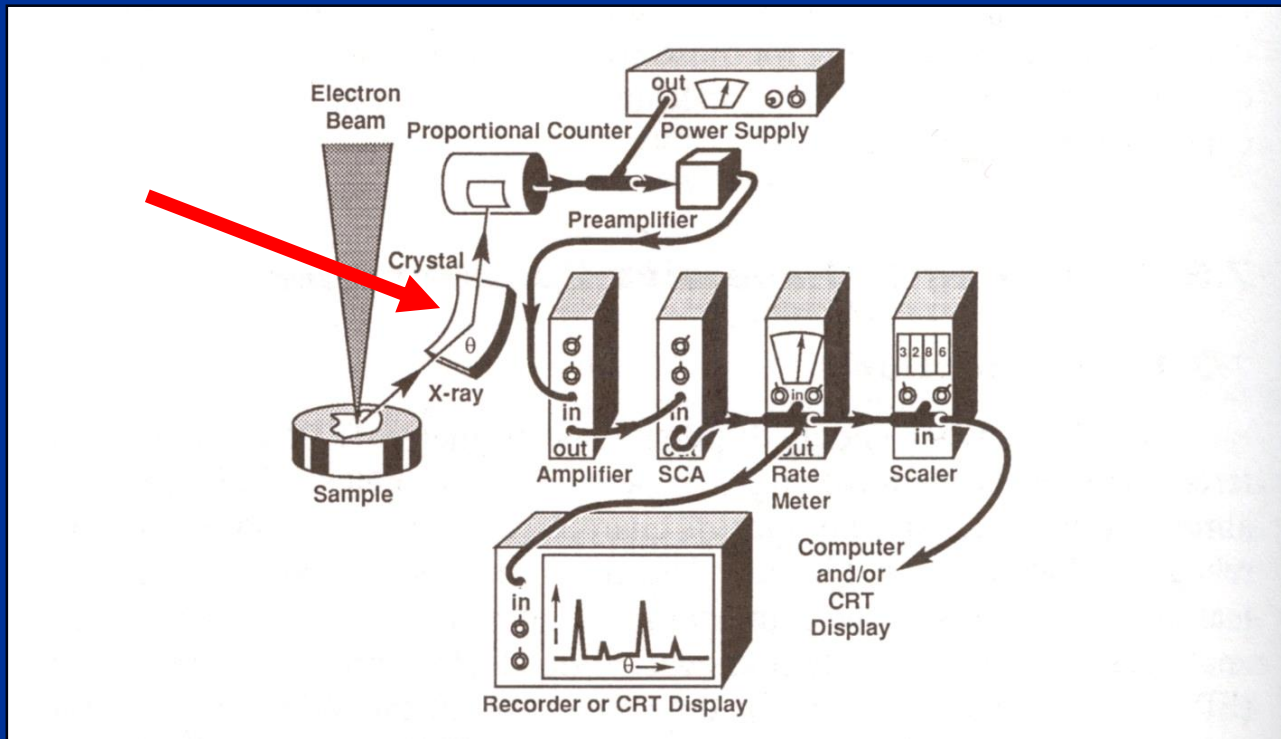


**WDS**  
**(WDXS)**  
**Wavelength**  
**Dispersive**  
**Spectrometry**



# WDS

## Wavelength Dispersive Spectrometry



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

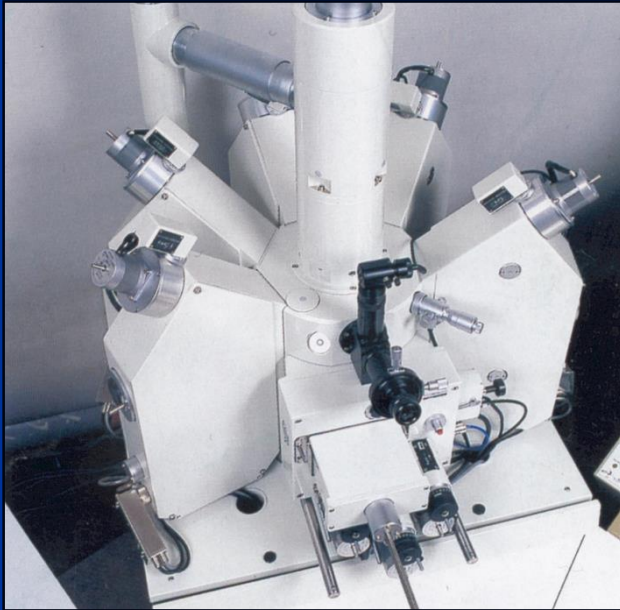


**WDS CCS**  
**Wave Dispersive**  
**Spectrometer**  
**Curved Crystal Spectrometer**  
**Mikroanalizator**  
**rentgenowski CCS**

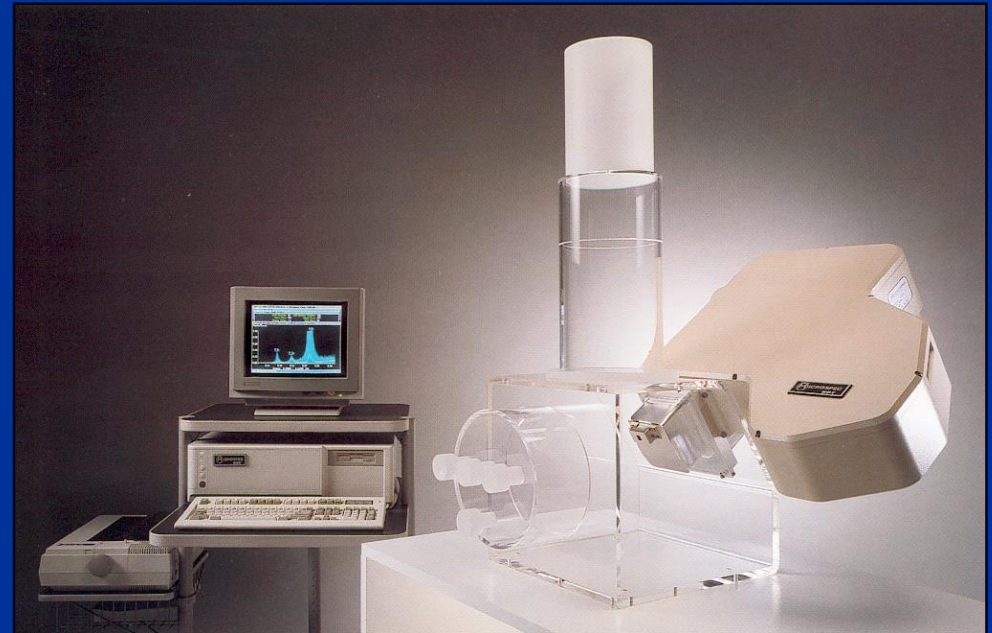
# Curved Crystal Spectrometer WDS - wavelength dispersive spectrometer

a) 5 spektrometrów: „take-off” Angle  $62^{\circ}$

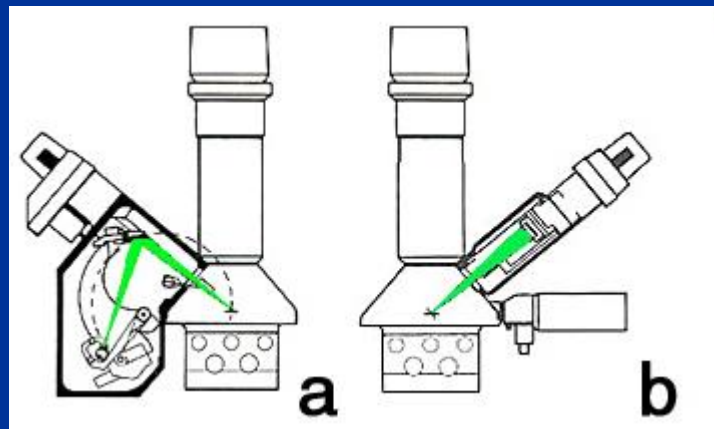
b) Pojedynczy spektrometr: „take-off” Angle  $45^{\circ}$



Vertical spectrometer



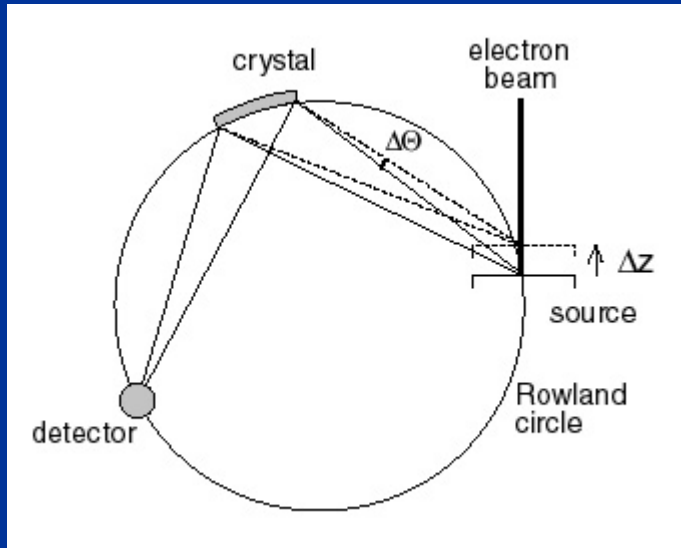
Inclined spectrometer





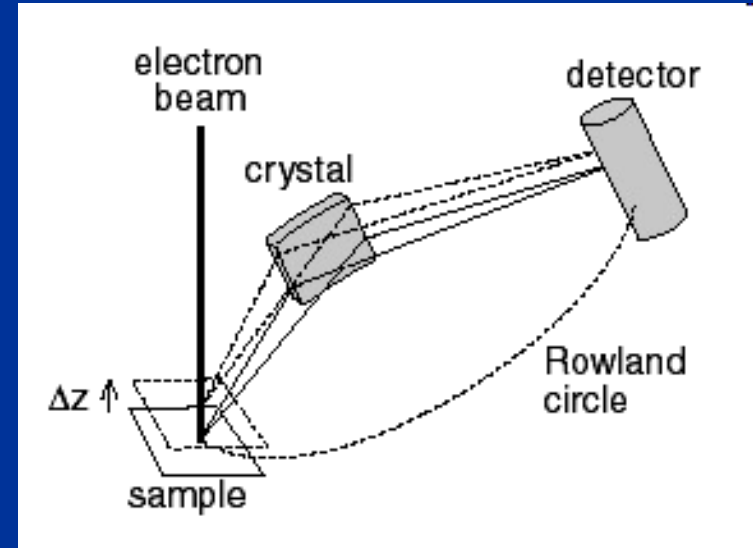
# Curved Crystal Spectrometer

## Vertical spectrometer



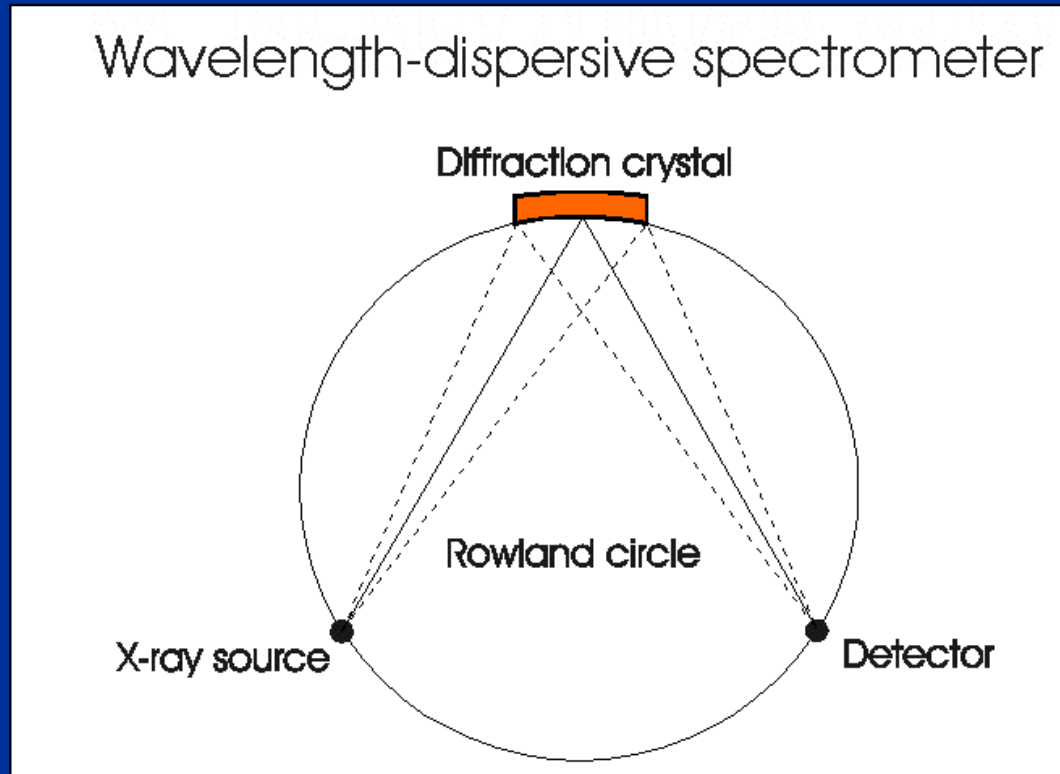
Konfiguracja bardzo czuła na zmiany ostrości (ze zmianą wysokości  $Z$  zmienia się kąt  $\theta$ ); można dołączyć do kolumny kilka spektrometrów (max 5)

## Inclined spectrometer



Zmiana wysokości  $Z$  nie wpływa na zmianę kąta  $\theta$  (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 :**

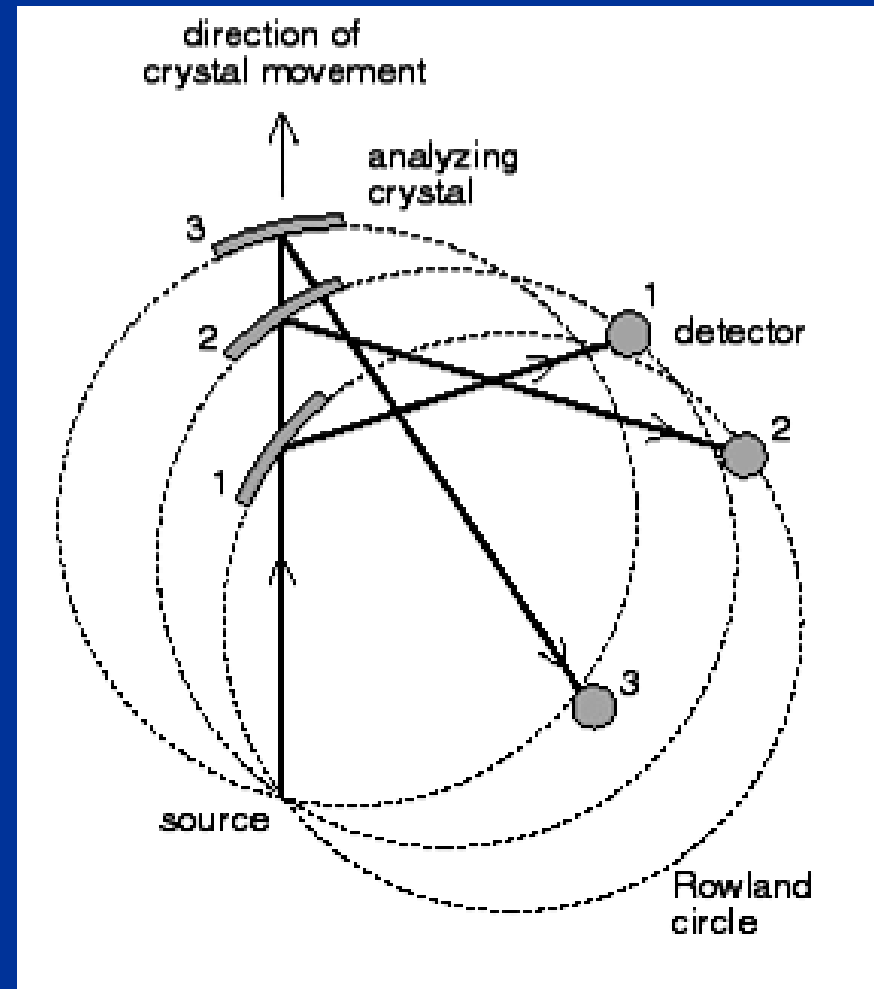
- **Źródło promieniowania X**
- **Kryształ monochromatora**
- **Detektor**

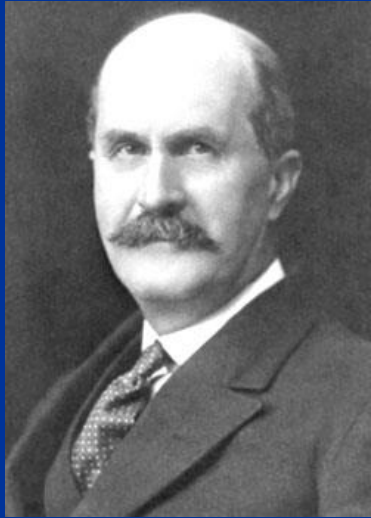
**Te 3 elementy leżą na tzw. okręgu Rowlanda**

# Curved Crystal Spectrometer

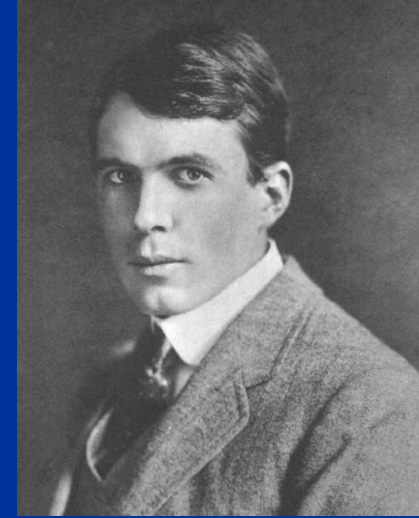
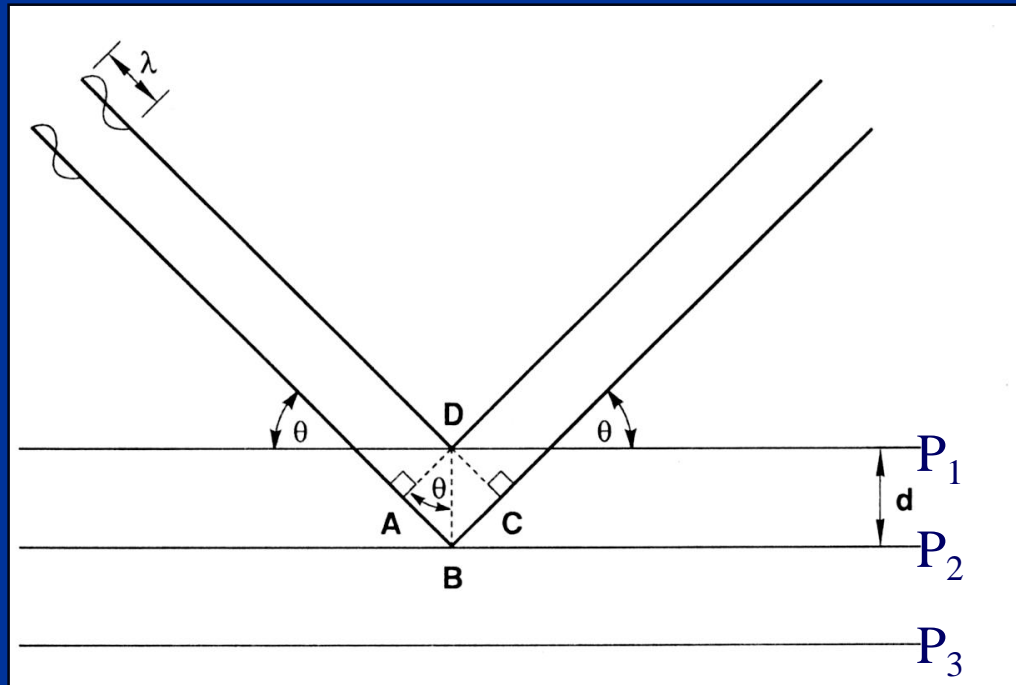
Monokryształ i detektor przesuwają się po stałym okręgu ogniskowania o promieniu  $R$  ( $R=140$  mm). Detektor przesuwa się dwukrotnie szybciej niż monokryształ i dlatego jest ustawiony zawsze pod kątem  $2\theta$  w stosunku do wiązki padającej.

Natomiast monokryształ jest ustawiony pod kątem  $\theta$  w stosunku do wiązki padającej.





William Henry Bragg



William Laurence Bragg

Na monokryształ pada wiązka promieniowania rentgenowskiego o długości fali  $\lambda$  pod kątem  $\theta$

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

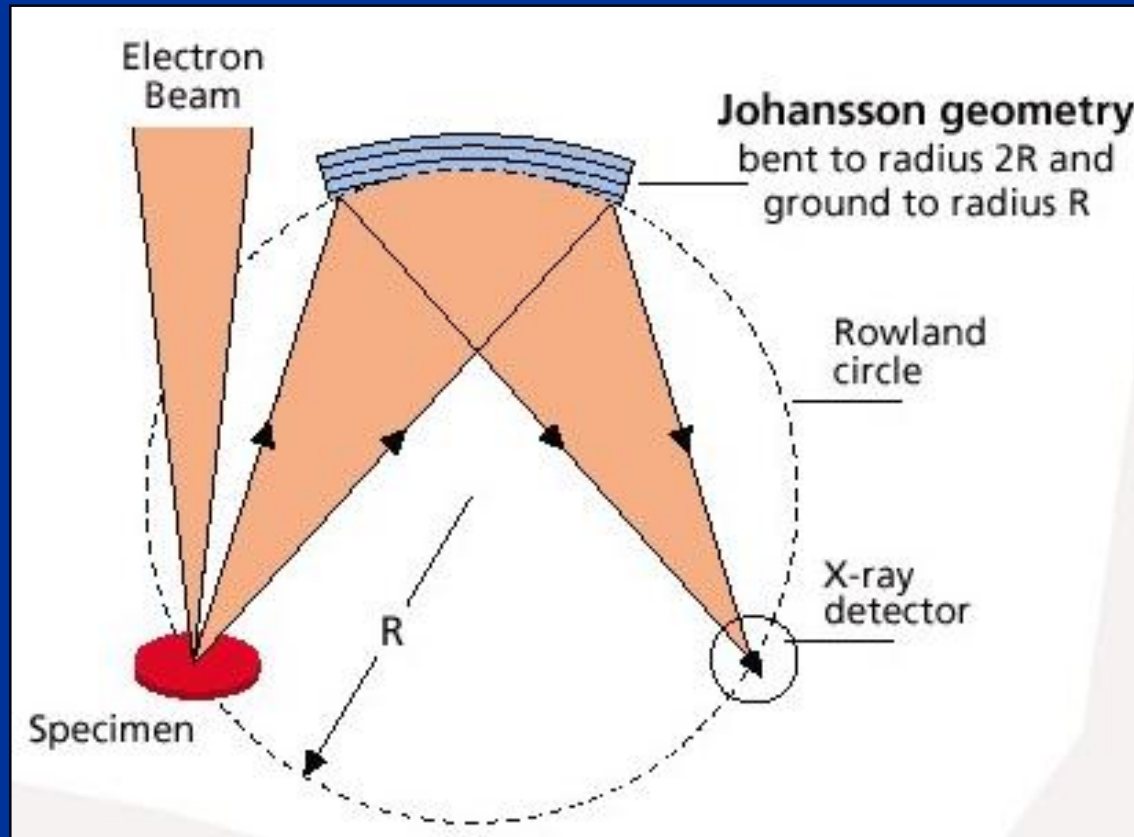
Gdy różnica dróg jest równa **całkowitej wielokrotności długości fali  $\lambda$** , to fale rozproszone na płaszczyznach  $P_1, P_2, P_3$  itd. są całkowicie zgodne w fazie i **ulegają wzmocnieniu** tworząc wiązkę ugiętą.

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

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

$\lambda$  – długość fali,  $d$  – odległość między płaszczyznami,  $\theta$  – kąt padania,  $n$  – rząd refleksu (ile razy długość fali mieści się w różnicy dróg ABC)

# Curved Crystal Spectrometer



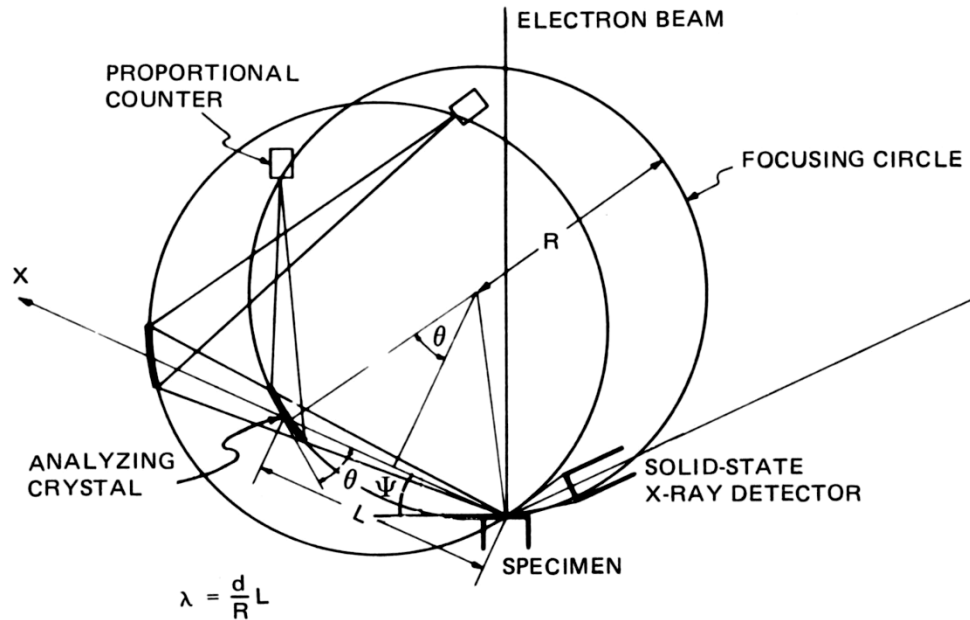
Na monokryształ pada promieniowanie rentgenowskie o różnych długościach fali

Zgodnie z prawem Bragga ulega ono ugięciu pod różnymi kątami  $\theta$

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:

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

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

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])

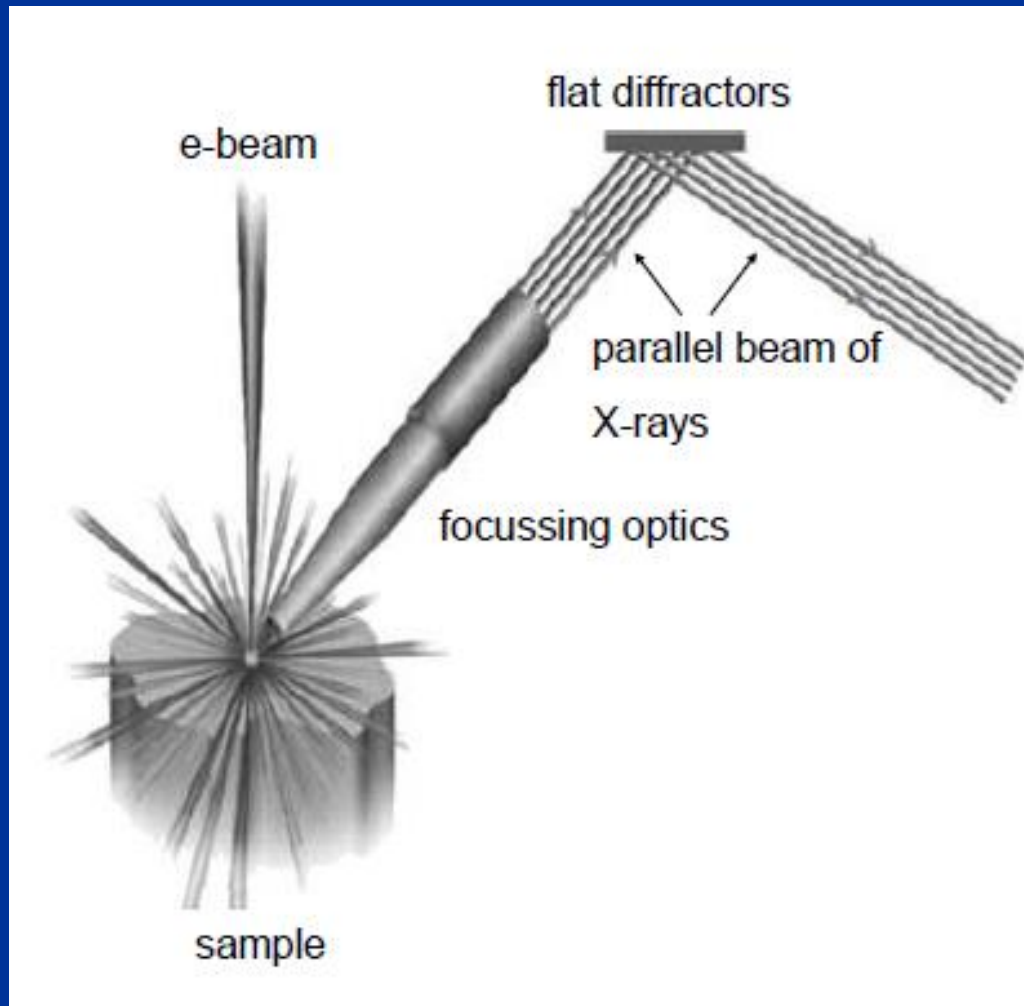
$$\lambda_{min} = \frac{d}{R} L_{min} = \frac{4.027/2}{140} \times 60.5 = 0.870 \text{Å} \sim 14.3 \text{ keV}$$

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

Crystal	2d Spacing Å	Element Coverage (K Lines) (L Lines)	eV Range
MoB <sub>4</sub> C	197	Be, B, C	100 - 360
MoB <sub>4</sub> 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 or 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)

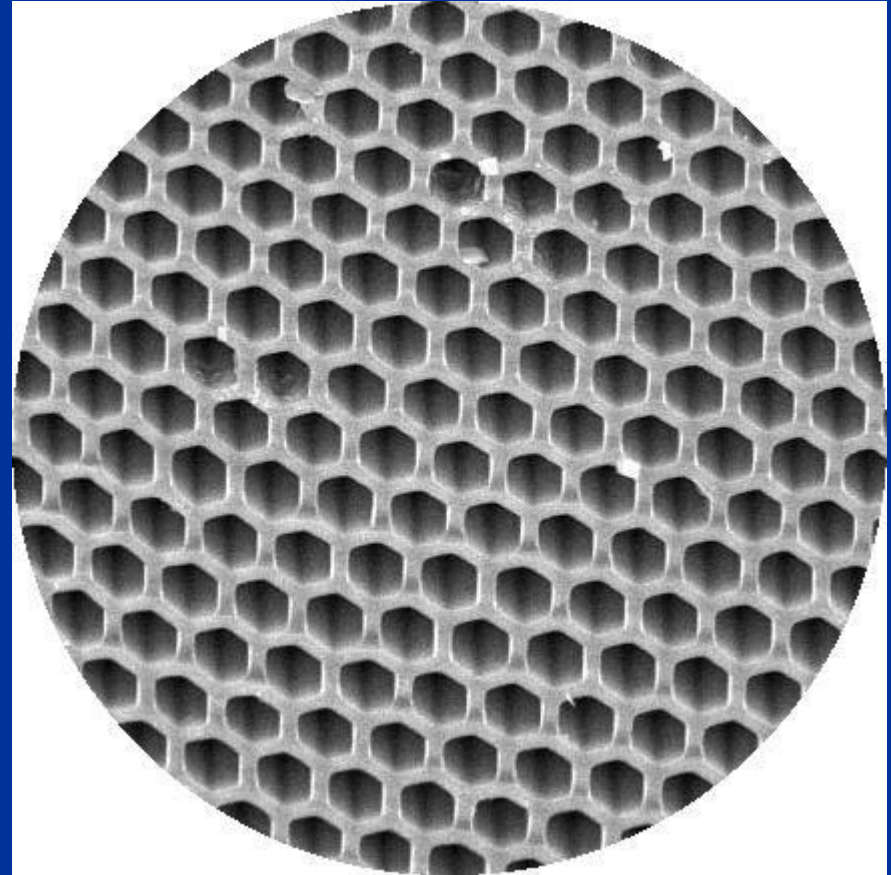


- Ring 1 –  $< 500$  eV
- Ring 2 – 500-1500 eV
- Ring 3 – 1500-2400eV

As used in LEXS

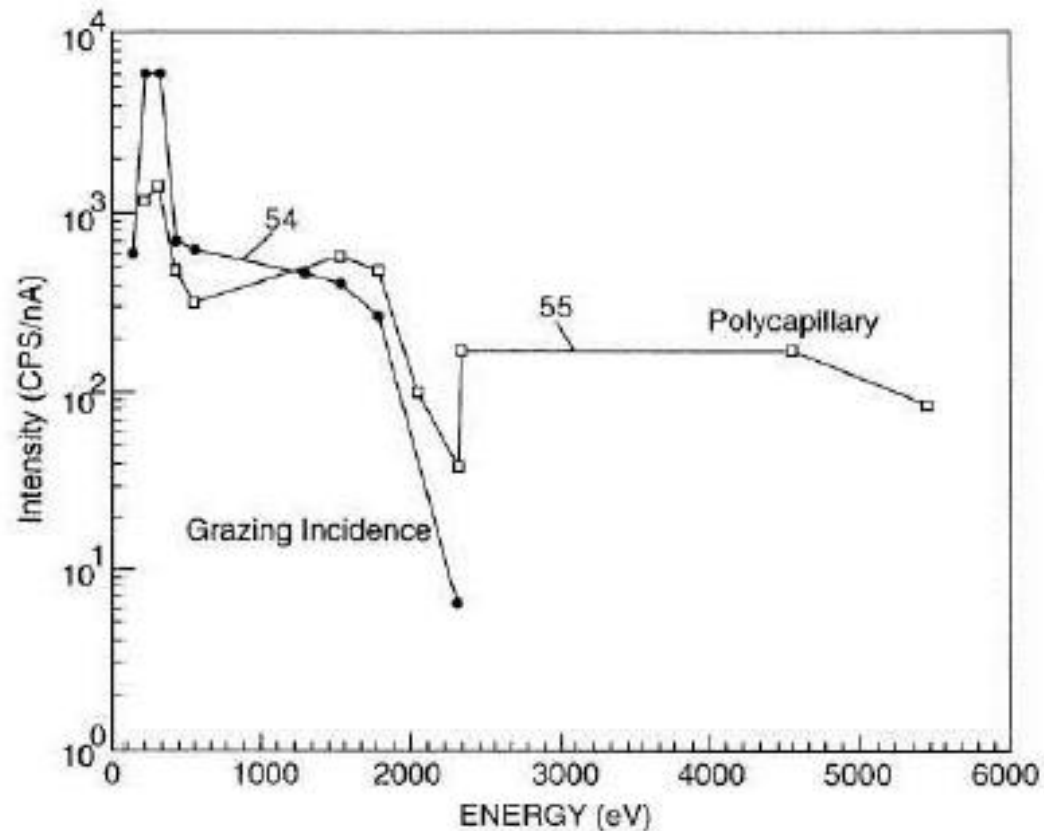
Example with concentric mirrors:  
200  $\mu\text{m}$  (Be Ka : 0.108 keV)  
25  $\mu\text{m}$  (Si Ka : 1.75 keV)

# 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 $\alpha$

The screenshot displays a Windows Shell window titled "Wd-Shell" with a menu bar (File, Edit, View, Print, Help) and a toolbar. The main window area shows a diffraction pattern with a central bright spot and a grid of smaller spots, indicating a polycapillary optic setup. The status bar at the top of the window reads "Spco-0 MaxCounts = 113 Reso = -8022".

On the right side, there are two control panels:

**Optic Stage Control**

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

**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

Buttons: Save, Transfer, Start, Move To

seconds remain

**Saved Positions**

Type	Item
Diffraction	Diff#1: LIF
Update	-620.00 680.00 47000.00

Advanced

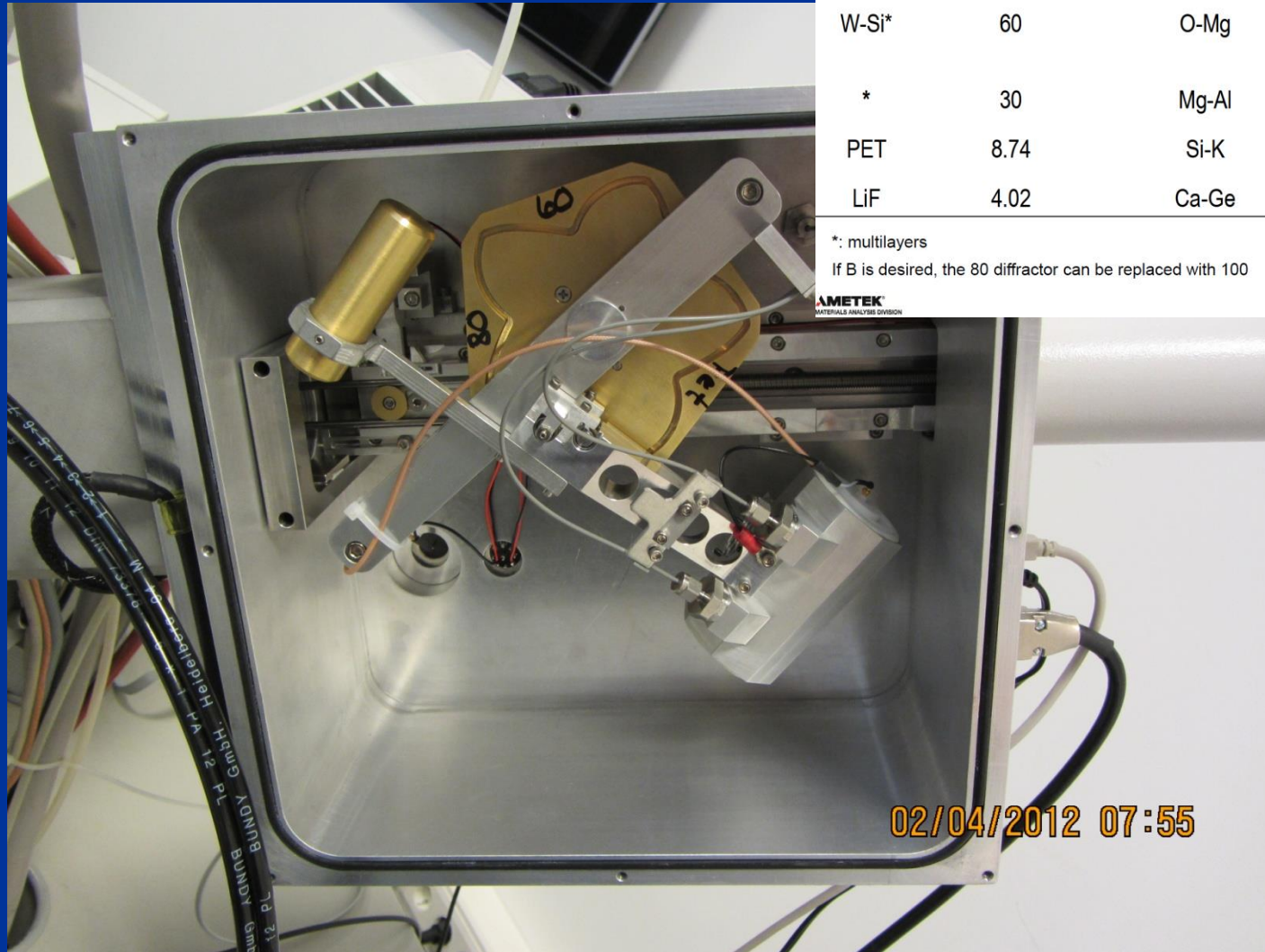
Motors connected  
Encoders connected

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

System tray: 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

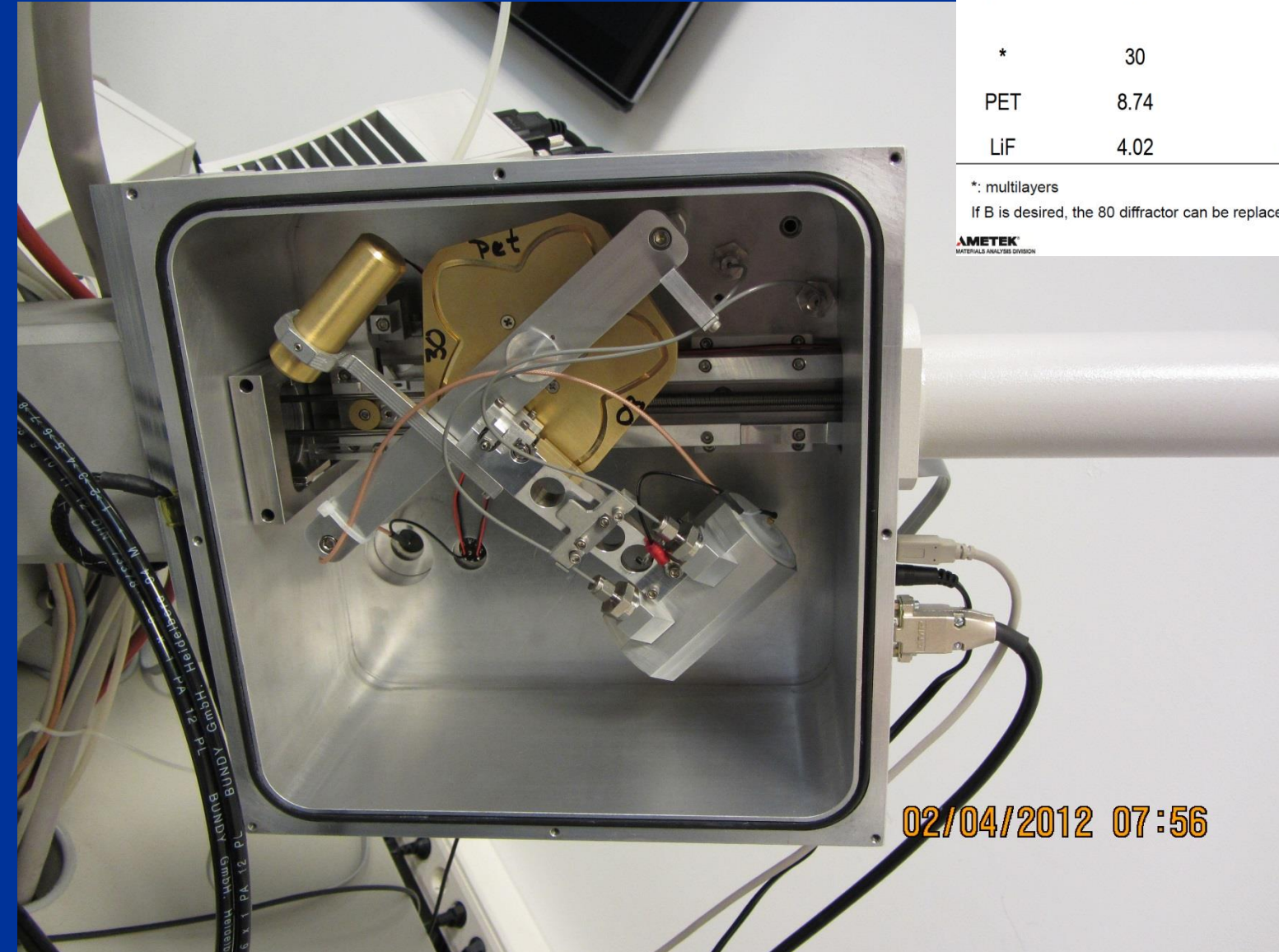
\*: multilayers

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

AMETEK  
MATERIALS ANALYSIS DIVISION

EDAX  
Smart Insight

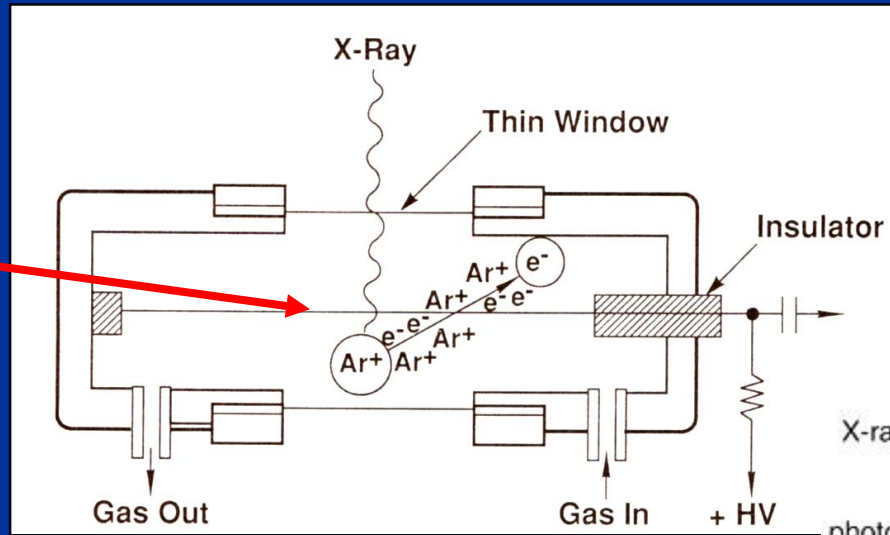
## PBS ustawiony dla Al $K\alpha$ i Cu $L\alpha$





# Gazowy licznik proporcjonalny

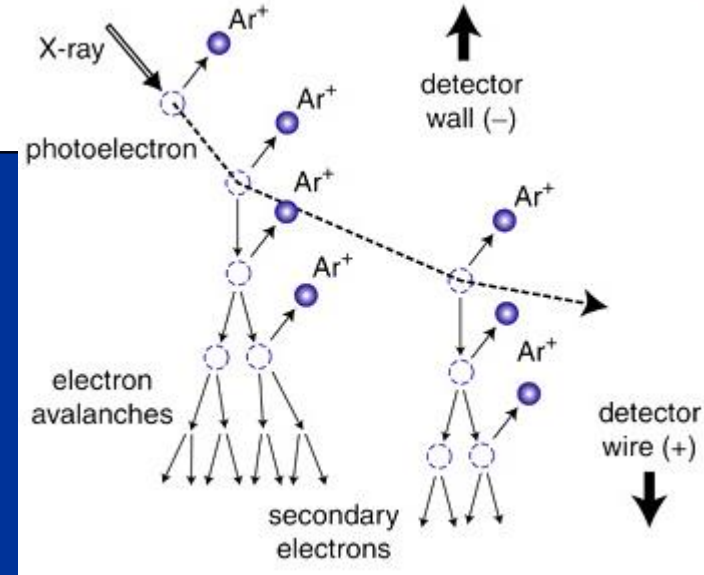
Drut wolframowy na potencjale dodatnim (od 1 do 3 kV)



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  $K\alpha$  8.04 keV)

$\varepsilon$  - efektywny potencjał jonizacyjny: energia potrzebna do zjonizowania atomu Ar  $\rightarrow \text{Ar}^+ e^-$ ; 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

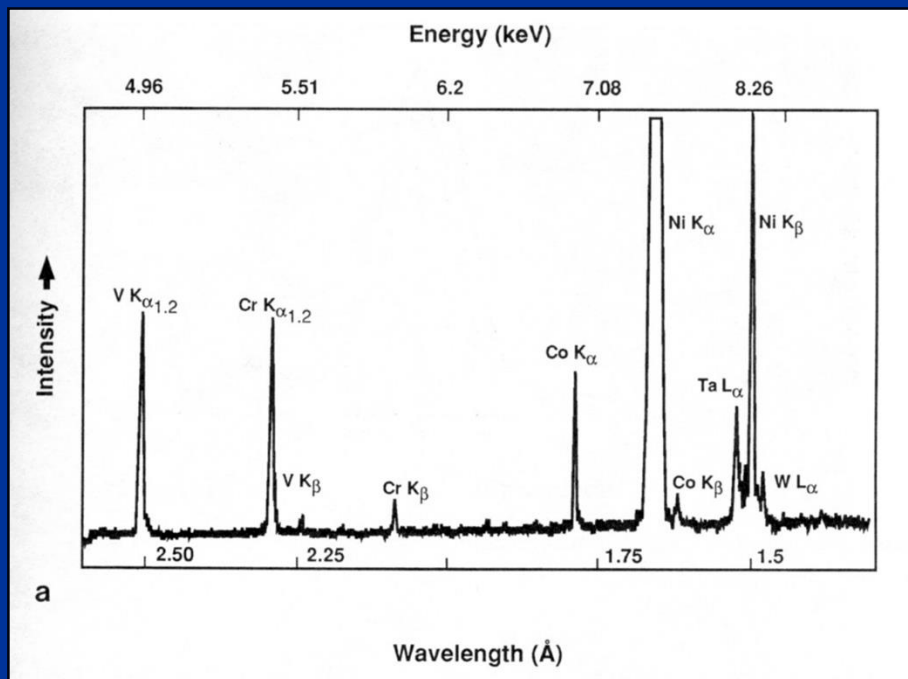
Np. promieniowanie Mn  $K\alpha$  5.895 keV generuje ca 223 nośników (bardzo mały

ładunek), Cu  $K\alpha$  8.038 keV generuje ca 287 nośniki (**bardzo mały ładunek**)

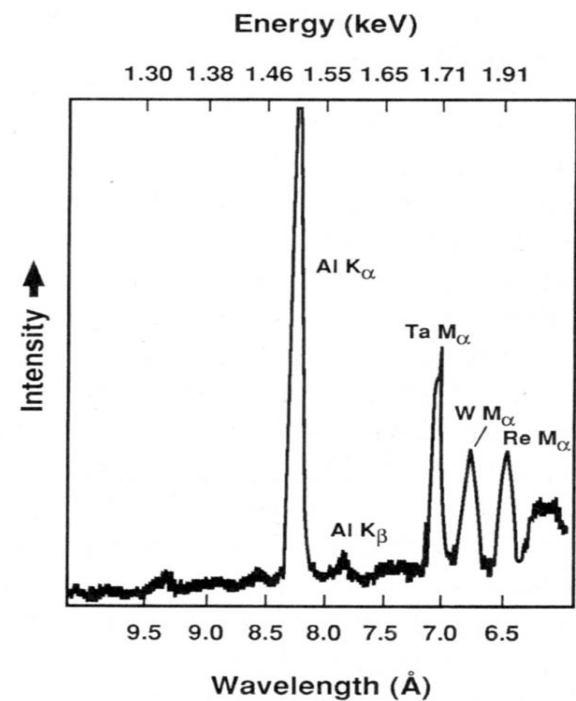
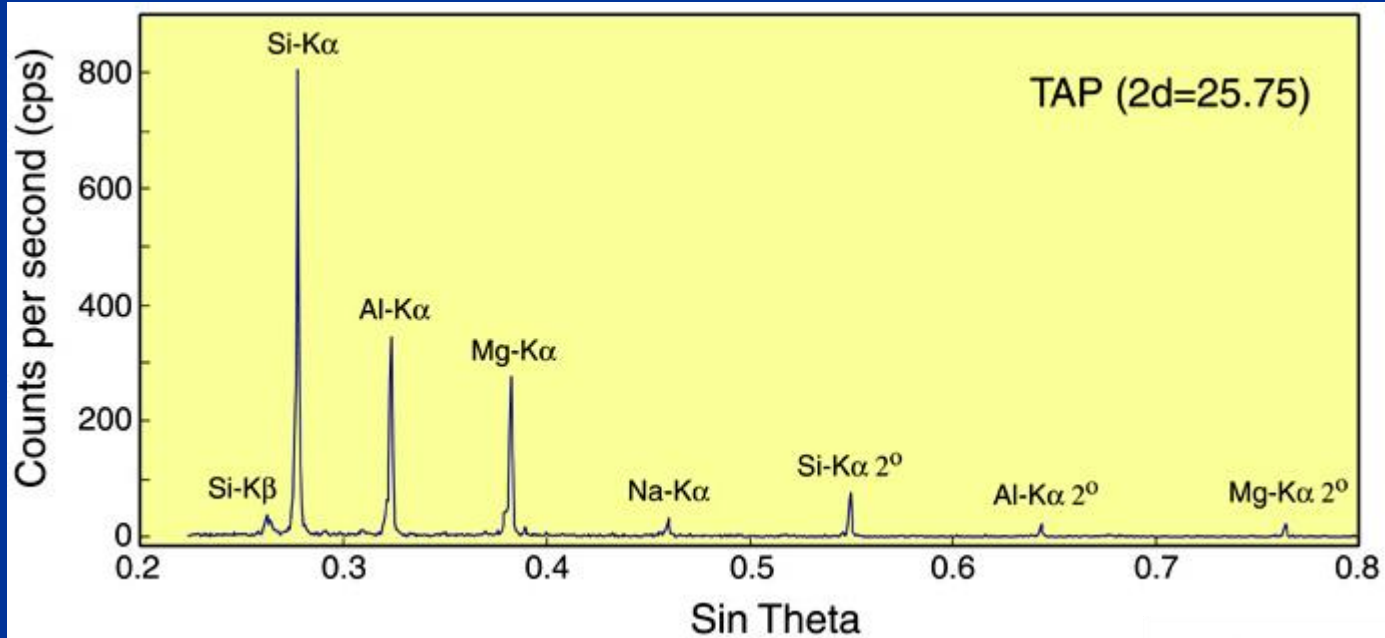
Ale dzięki wzmocnieniu kaskadowemu ładunek rejestrowany przez licznik jest wielokrotnie większy od ładunku wygenerowanego bezpośrednio przez promieniowanie X (tzw. Gas amplification factor  $A = 10^4 = 0.48\text{V} !$ )



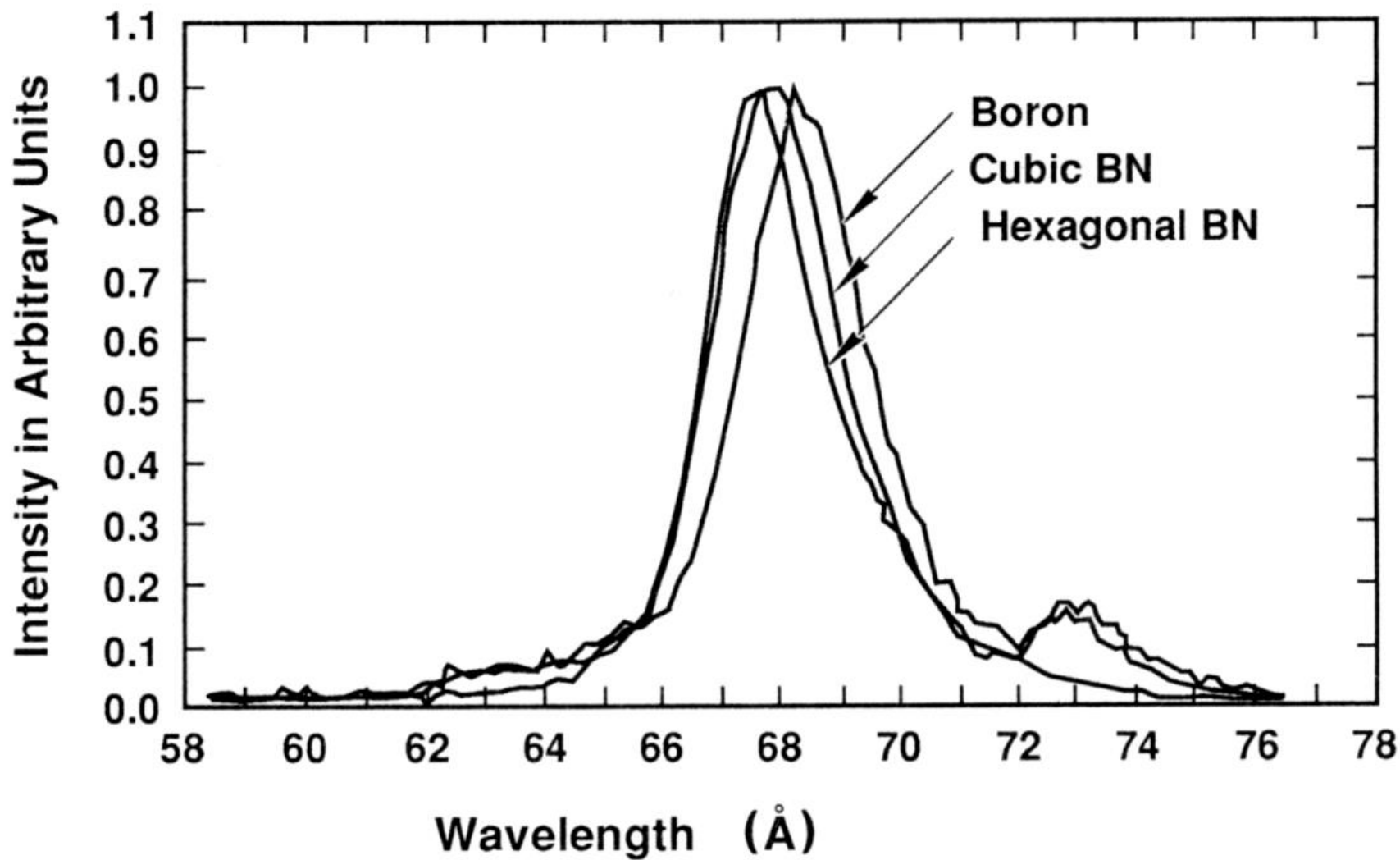
# Przykładowe widma promieniowania rentgenowskiego zarejestrowane przez spektrometr WDXS



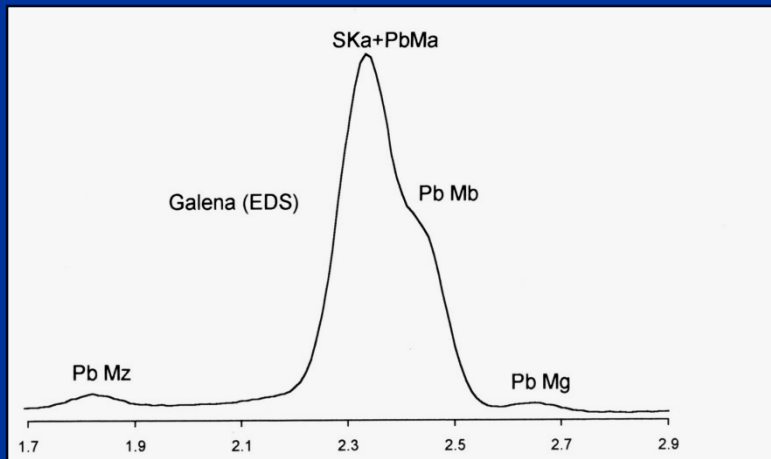
Monokryształ LiF  $2d = 4.027 \text{ \AA}$



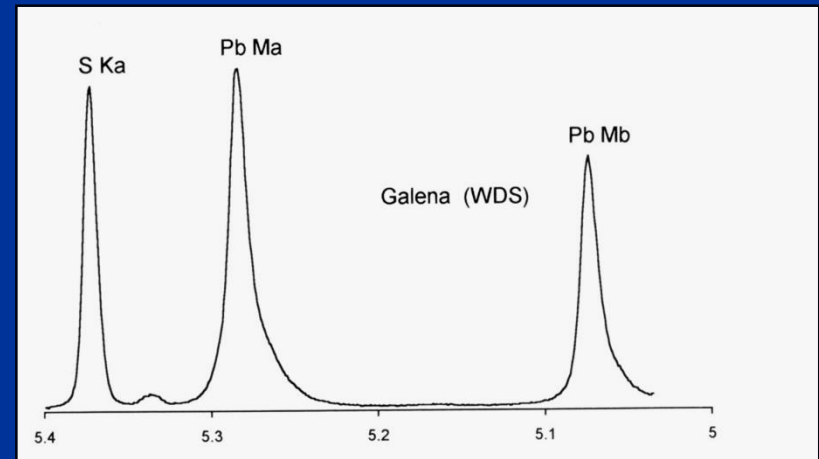




# EDS versus WDS



**EDS**



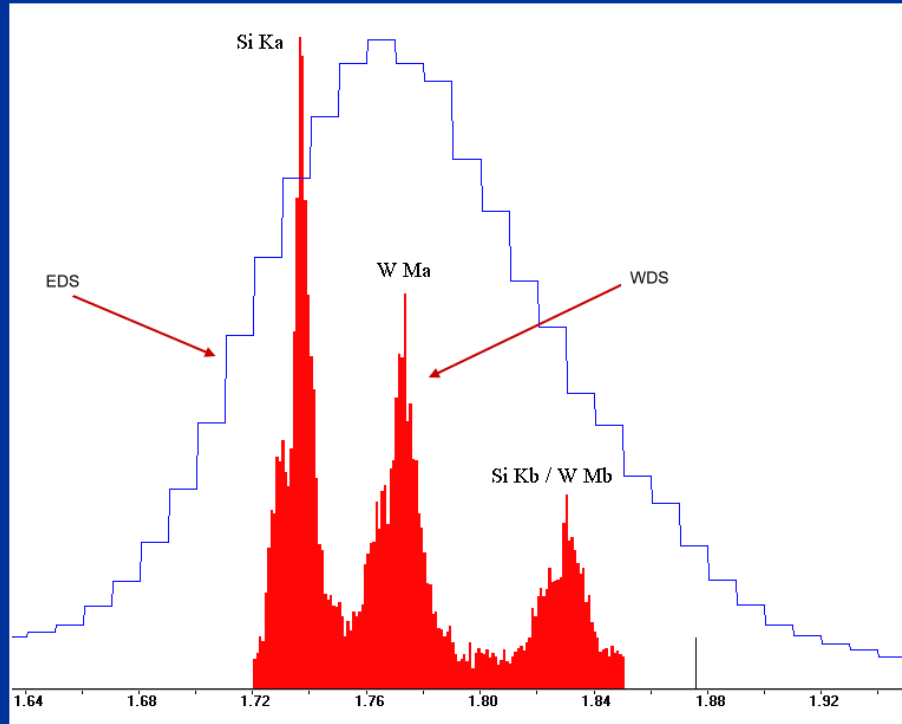
**WDS**

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

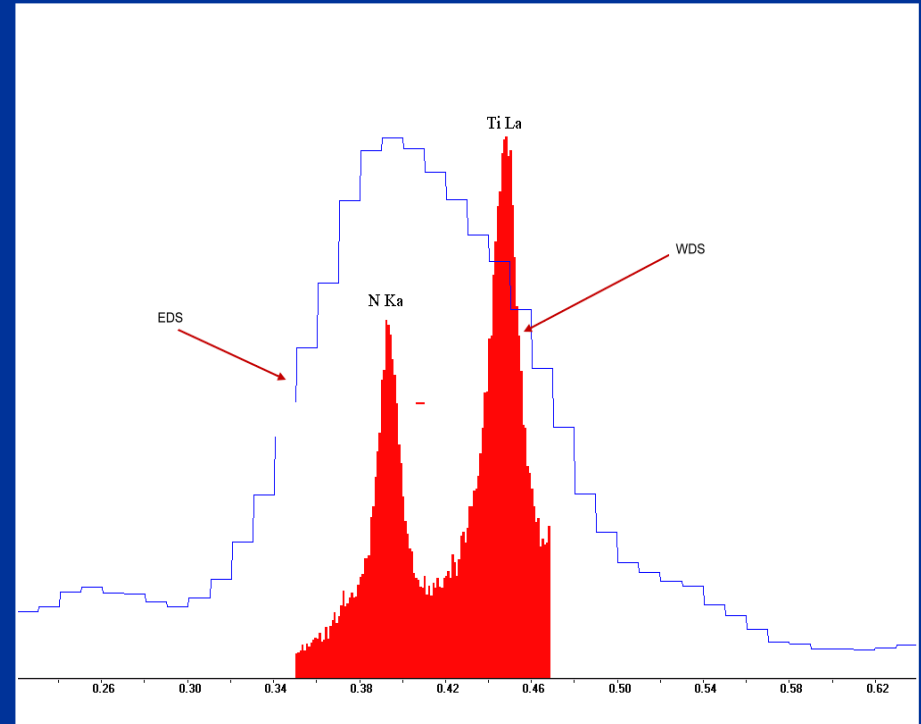
**Zdolność rozdzielcza spektrometru WDS od 5 do 20 eV  
(znacznie lepsza od spektrometru EDS !!!)**

**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**

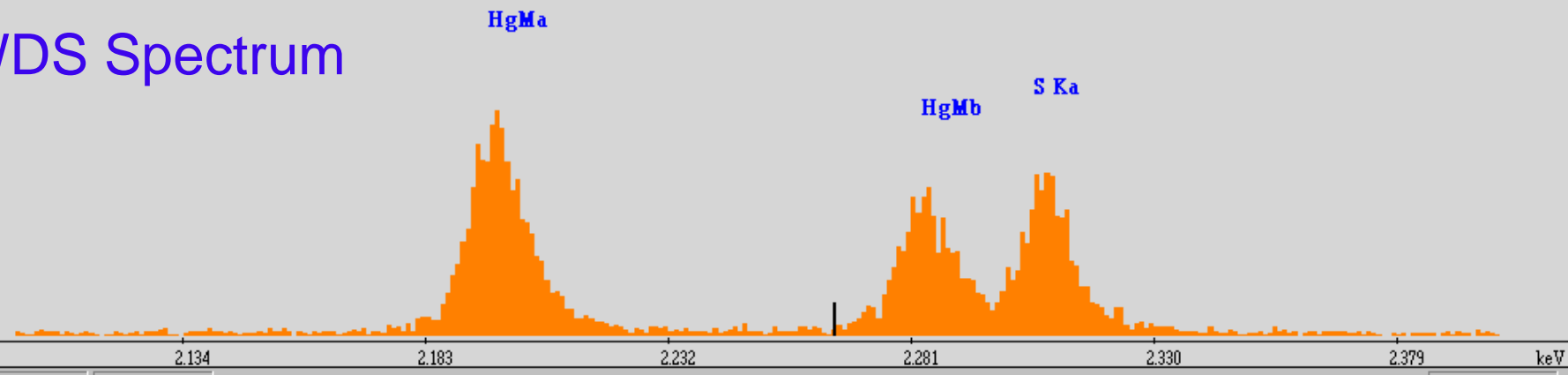
# EDS versus WDS

## HgS - cynober

E:WDS (TEXS) Crismat\STNDS\HgS\_overlap.wds



WDS Spectrum

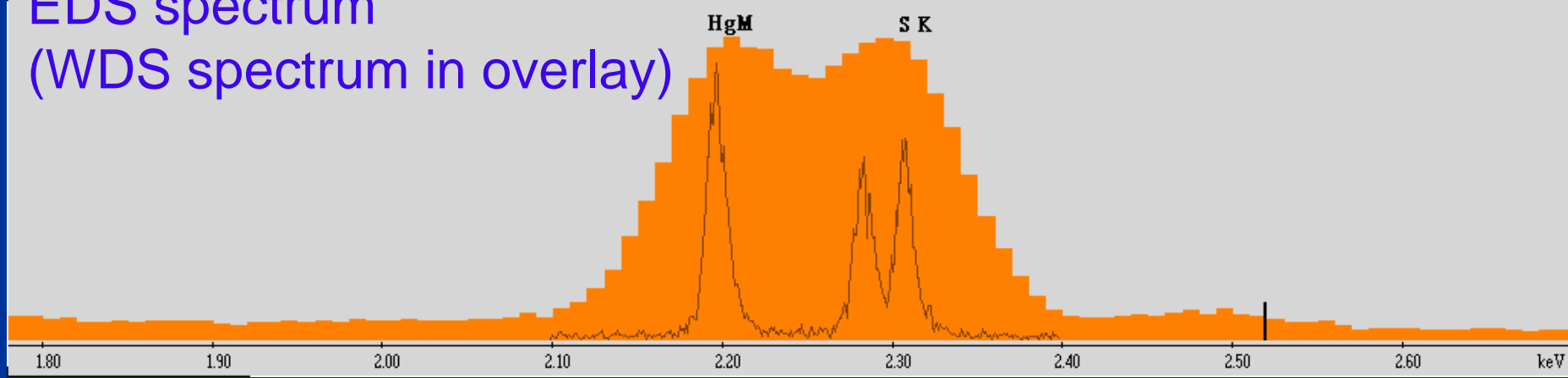


Cnts:5 keV:2.2652 Det:WDS



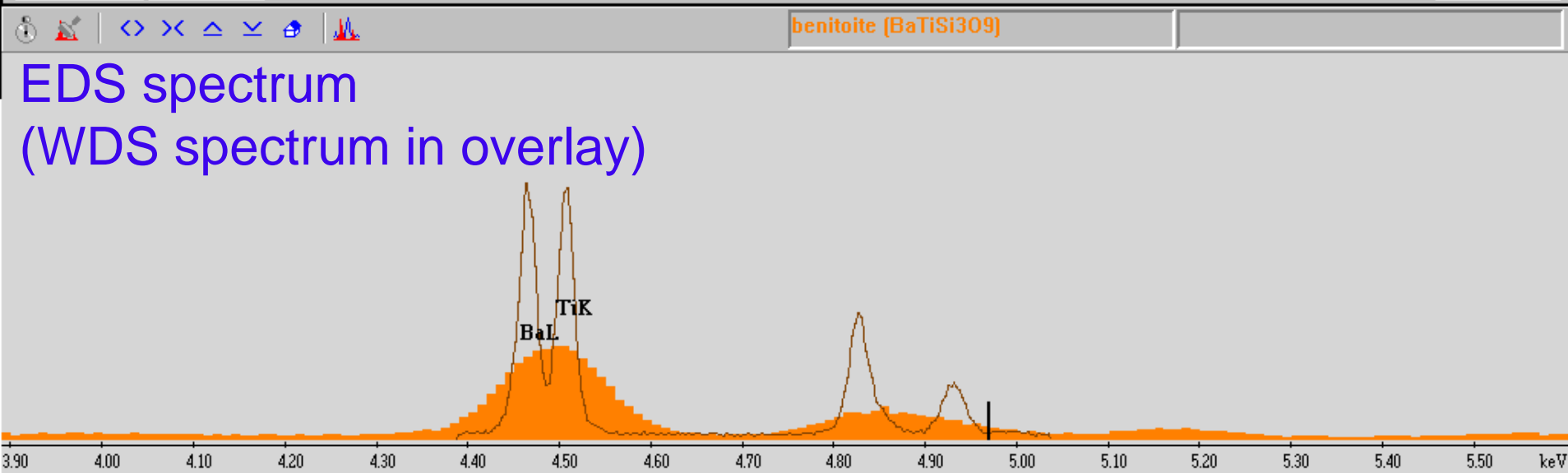
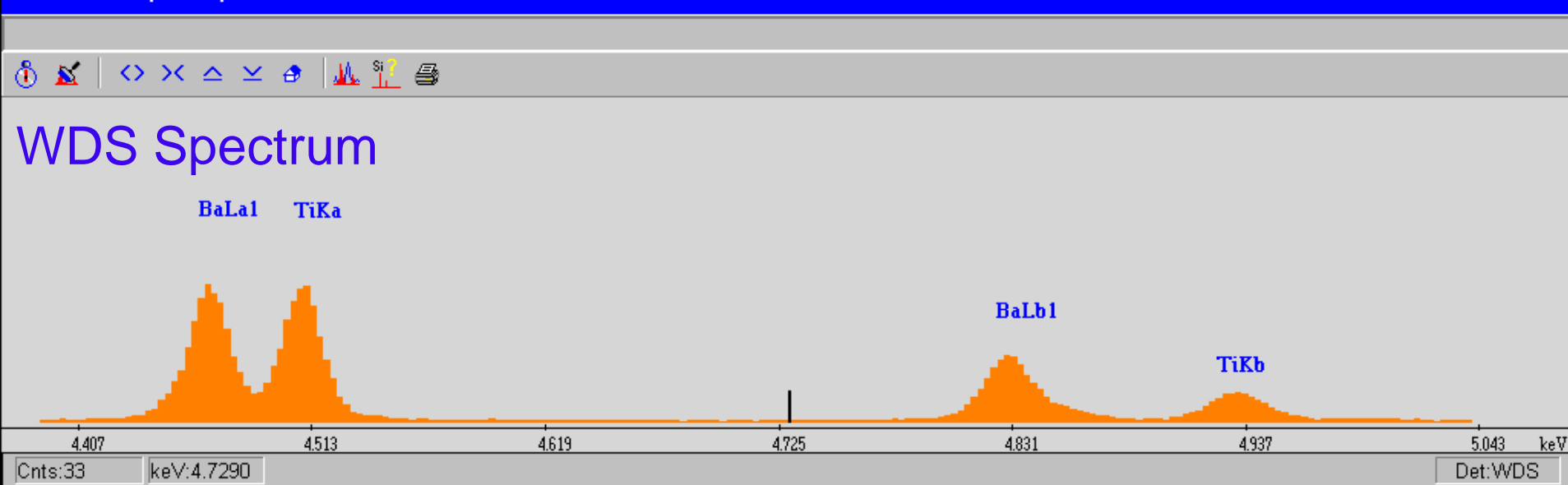
Cinnabar [HgS]

EDS spectrum  
(WDS spectrum in overlay)



# BaTiSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> - benitoit

E:\WDS\BaTi sample\Sample2.wds



# Peak-to-background ratio

Natężenie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego:

$$\mathbf{I}_{\text{ch}} = \mathbf{i}_p \mathbf{a} \left( \frac{\mathbf{E}_o - \mathbf{E}_c}{\mathbf{E}_c} \right)^n = \mathbf{i}_p \mathbf{a} (\mathbf{U} - \mathbf{1})^n \quad (1)$$

$i_p$  – prąd wiązki

$a, n$  – stałe

$U$  – overvoltage

Natężenie ciągłego promieniowania rentgenowskiego:

$$\mathbf{I}_{\text{continuum}} \approx \mathbf{i}_p \overline{\mathbf{Z}} \frac{\mathbf{E}_o - \mathbf{E}_v}{\mathbf{E}_v} \quad (2)$$

$i_p$  – prąd wiązki elektronowej

$Z$  – 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 !!!

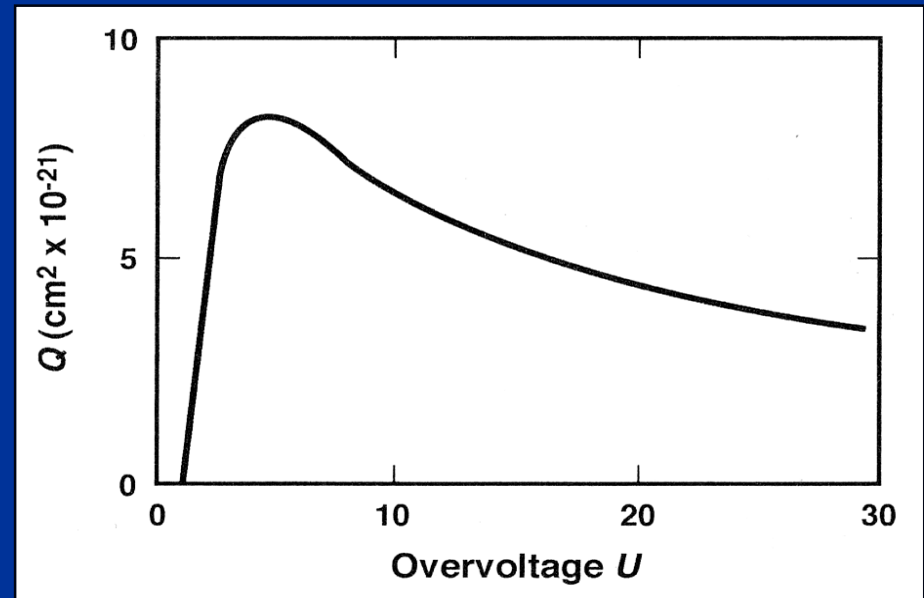
Im lepszy stosunek P/B – tym lepsza wykrywalność.

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  $U = 2 \sim 3$

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



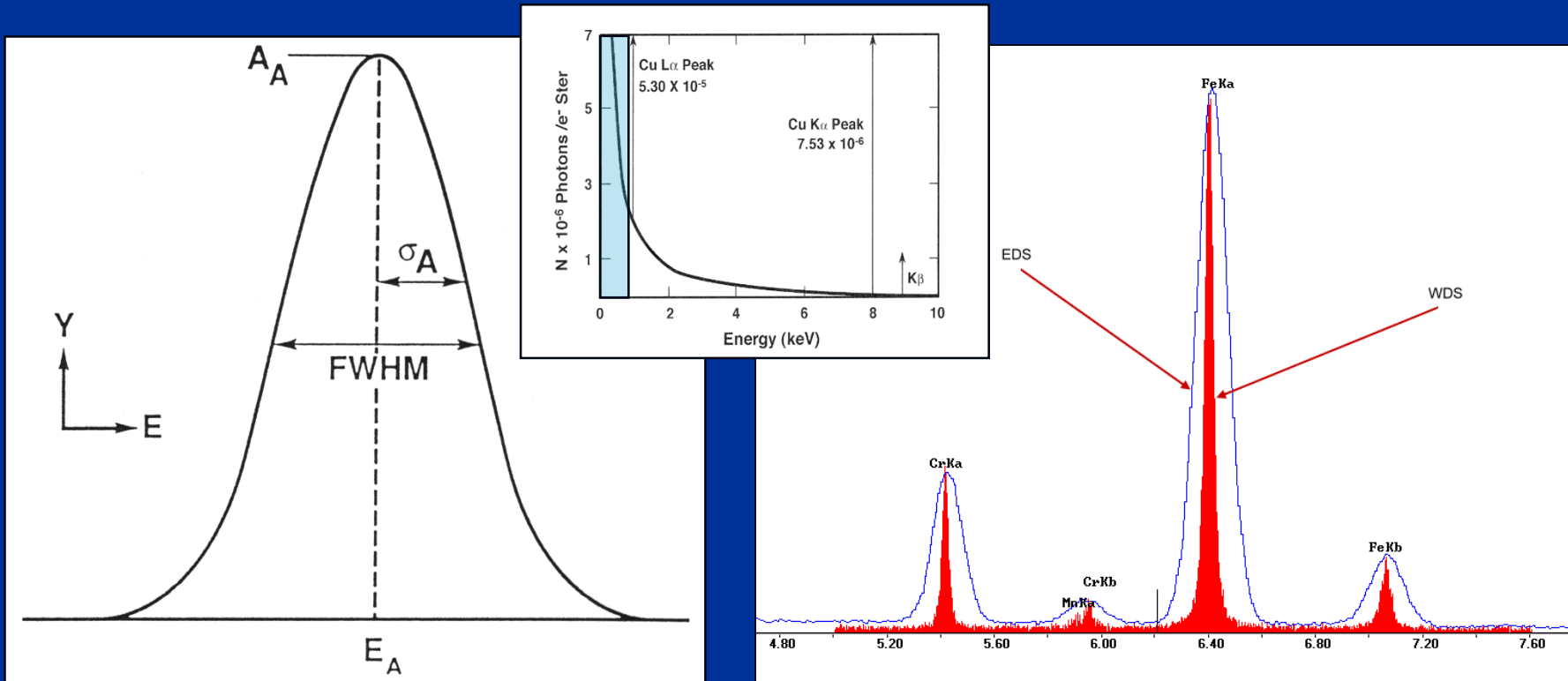


	<b>EDS</b>	<b>WDS</b>
<b>Zdolność rozdzielcza</b>	<b>126 eV dla 5.9 keV Mn K<math>\alpha</math> 115 eV dla HPGe</b>	<b>5 eV</b>
<b>zależy od</b>	<b>energii</b>	<b>kryształu</b>
<b>Wydajność</b>	<b>100%</b>	<b>&lt;30%</b>
<b>Detektor z okienkiem Be: Detektor z okienkiem SUTW:</b>	<b>Z <math>\geq</math> 11 Z <math>\geq</math> 5</b>	<b>Z <math>\geq</math> 4</b>
<b>Ogniskowanie</b>	<b>-</b>	<b>konieczne</b>
<b>Bryłowy kąt odbioru</b>	<b>duży</b>	<b>mały</b>
<b>Prąd wiązki elektronów</b>	<b>mały (10<sup>-10</sup>A)</b>	<b>duży (10<sup>-6</sup>A)</b>
<b>Szybkość analizy</b>	<b>duża (sec, min)</b>	<b>mała (min, h)</b>
<b>Analiza ilościowa</b>	<b>wzorce</b>	<b>wzorce</b>
<b>Bieżąca obsługa</b>	<b>ciekły L<sub>2</sub> Chłodzenie efektem Peltiera</b>	<b>gaz Ar + metan</b>
<b>Czynniki zakłócające analizę:</b>	<b>piki ucieczki, przeładowanie detektora nakładanie się pików „sum peaks” absorpcja na okienku</b>	<b>brak</b>
<b>Cena</b>	<b>niska</b>	<b>wysoka</b>

# Szerokość połówkowa piku FWHM (Full Width at Half Maximum)

Szerokość piku w połowie wysokości

Teoretycznie 2 eV (dla Mn K $\alpha$  2.3 eV)

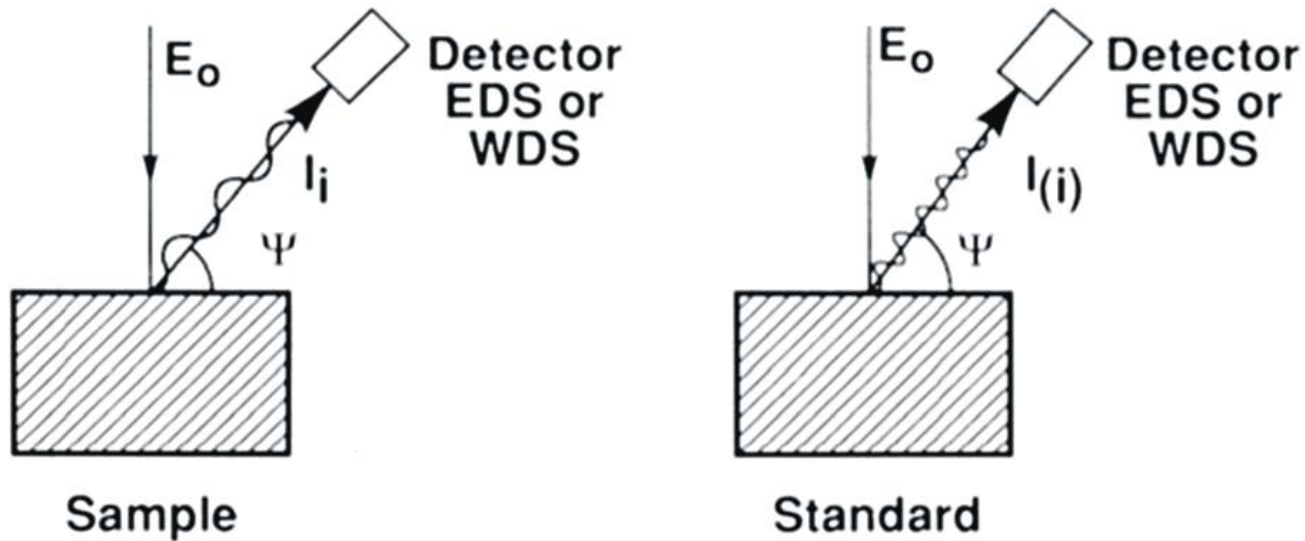


Dla WDS dyfrakcja powinna zachodzić przy ściśle określonym kącie  $\theta$ , jednak z powodu niedoskonałości monokryształów oraz szumów aparaturowych  $\rightarrow$ poszerzenie linii:  $\theta_A - \Delta\theta$ ;  $\theta_A + \Delta\theta$ . Linia Mn K $\alpha$ : **5 eV**

Dla EDS poszerzenie piku:  $E_A - \Delta E$ ;  $E_A + \Delta E$  spowodowane szumami elektrycznymi i błędami statystycznymi

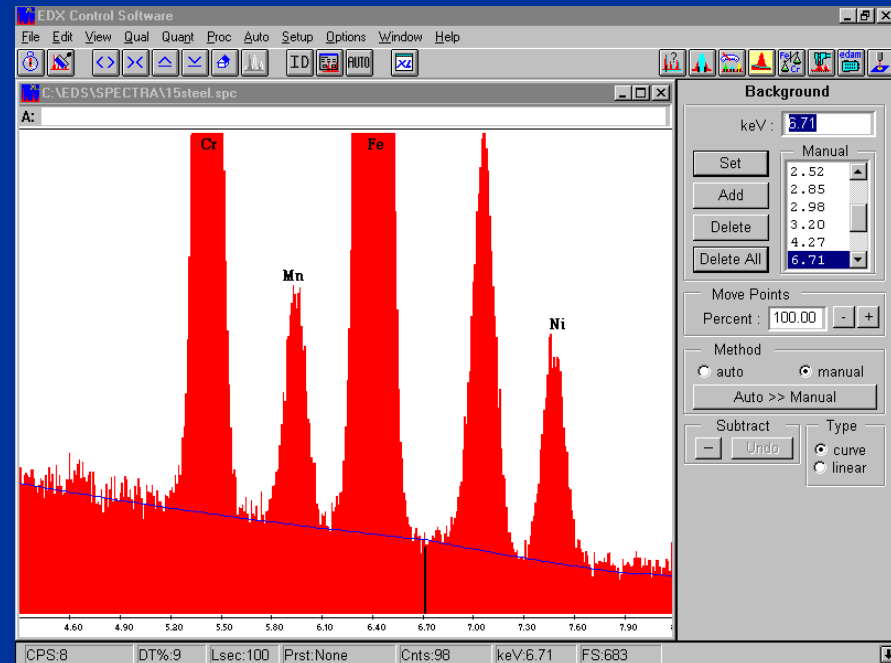
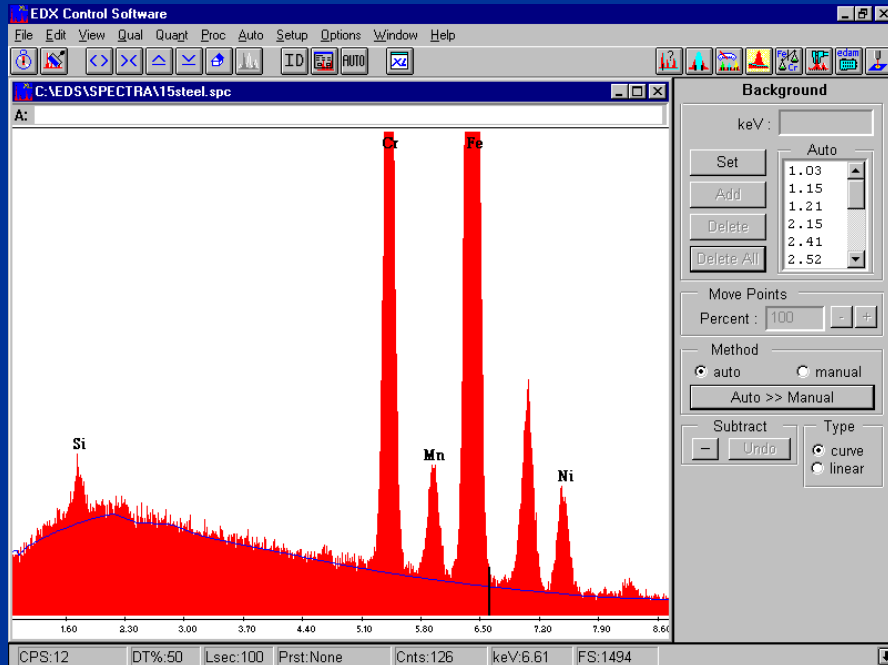
Linia Mn K $\alpha$ : **126 - 132 eV**

# Mikroanaliza ilościowa – zaprojektowanie eksperymentu

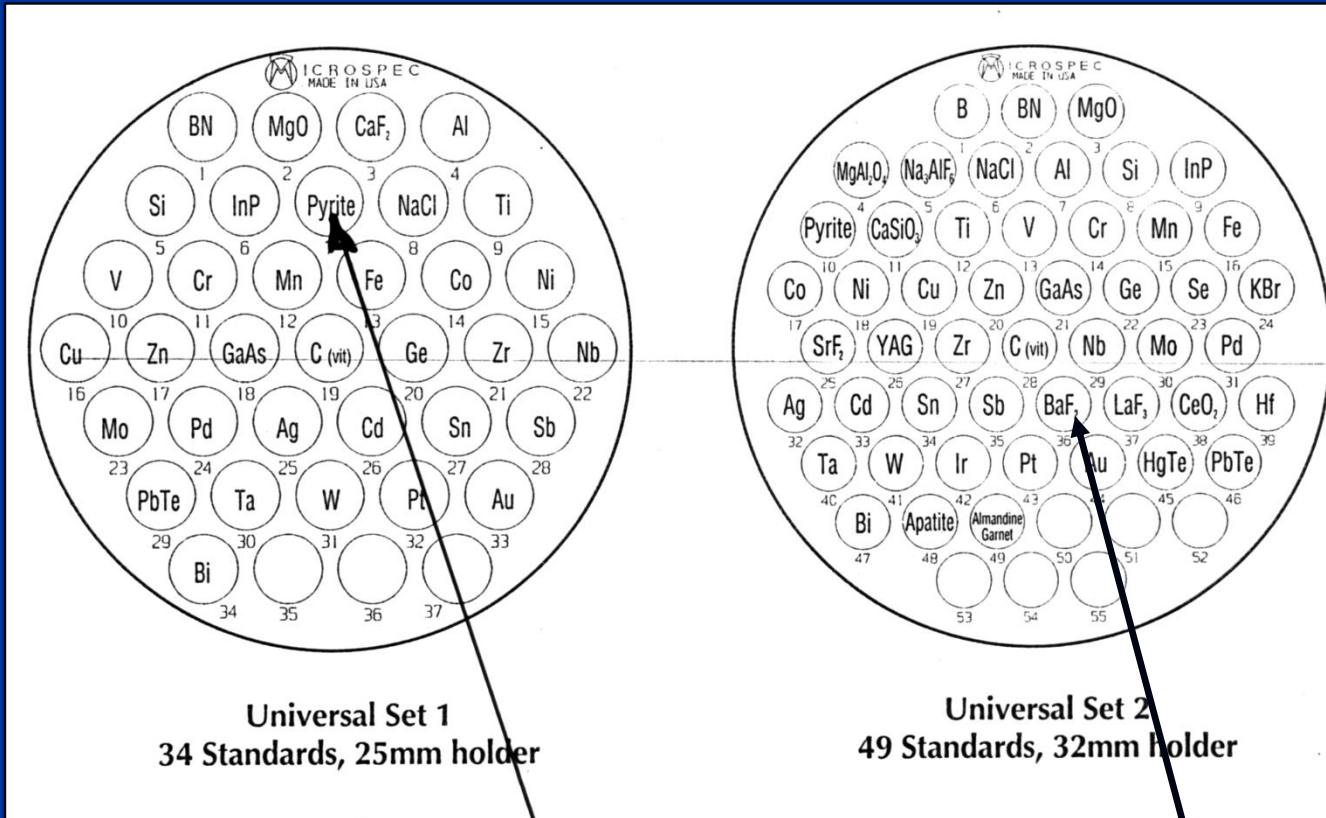


1. Wykonać analizę jakościową w nieznannej próbce
2. Odjąć tło (widmo ciągłe), zanalizować artefakty
3. Zebrać prom. rtg. z wzorców pierwiastków występujących w próbce
4. Porównać natężenia prom. rtg. pierwiastków w próbce i wzorcu
5. Wprowadzić odpowiednie poprawki do wyników analizy ilościowej

# Odejmovanie tła (*brehmsstrahlung*) automatycznie i ręcznie



# Wzorce



	% wag. FeS <sub>2</sub>
Fe	46.40
S	53.41
Cu	0.05
Co	0.10
As	0.04

	% at. BaF <sub>2</sub>	% wag. BaF <sub>2</sub>
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
- Identyczna jasność „brightness”  $\beta$  – Cold FEG złe rozwiązanie!
- Identyczny typ detektora (WDS albo EDS)
- Identyczny kąt odbioru (TOA – Take Off Angle)

Rzeczywisty skład chemiczny 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

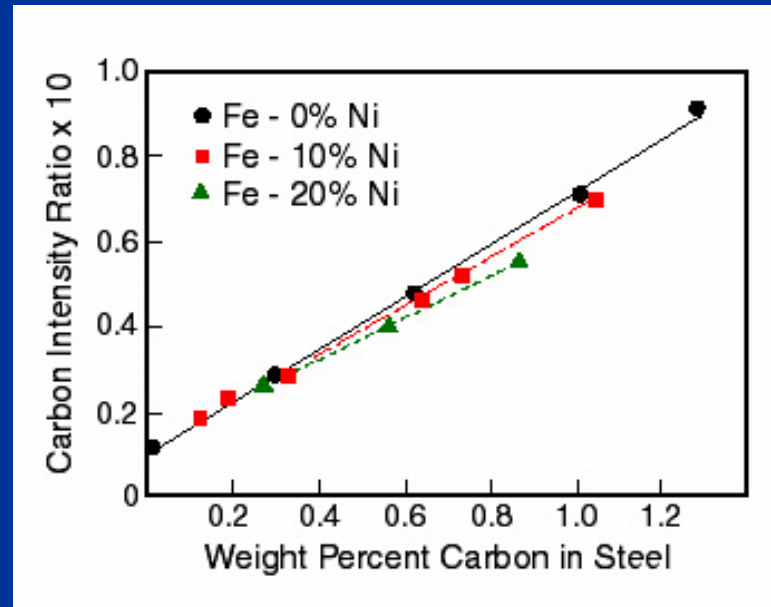
	rzeczywisty skład % wag.	obliczony skład $k_i \times 100$	różnica %
C	<b>0.82</b>	<b>0.17</b>	<b>-80</b>
Cr	4.18	5.18	24
V	1.88	2.08	11
Mn	0.26	0.253	-3
Fe	<b>81.8</b>	<b>80.8</b>	<b>-1</b>

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



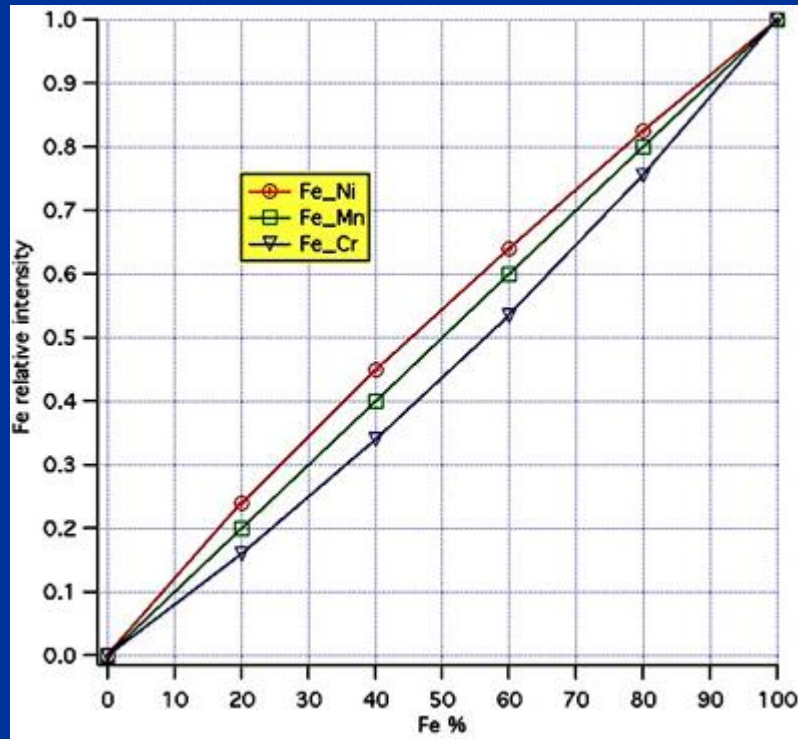
Krzywa kalibracyjna dla C w stali z Ni

**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 $\alpha$  - wtórna fluorescencja przez Ni K $\alpha$**   
**Fe-Cr: obniżenie całkowitej intensywności sygnału - absorpcja prom. Cr K $\alpha$**   
**Fe-Mn: obecność Mn nie wpływa na zmianę natężenia Fe K $\alpha$**

### 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 analizowanej 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

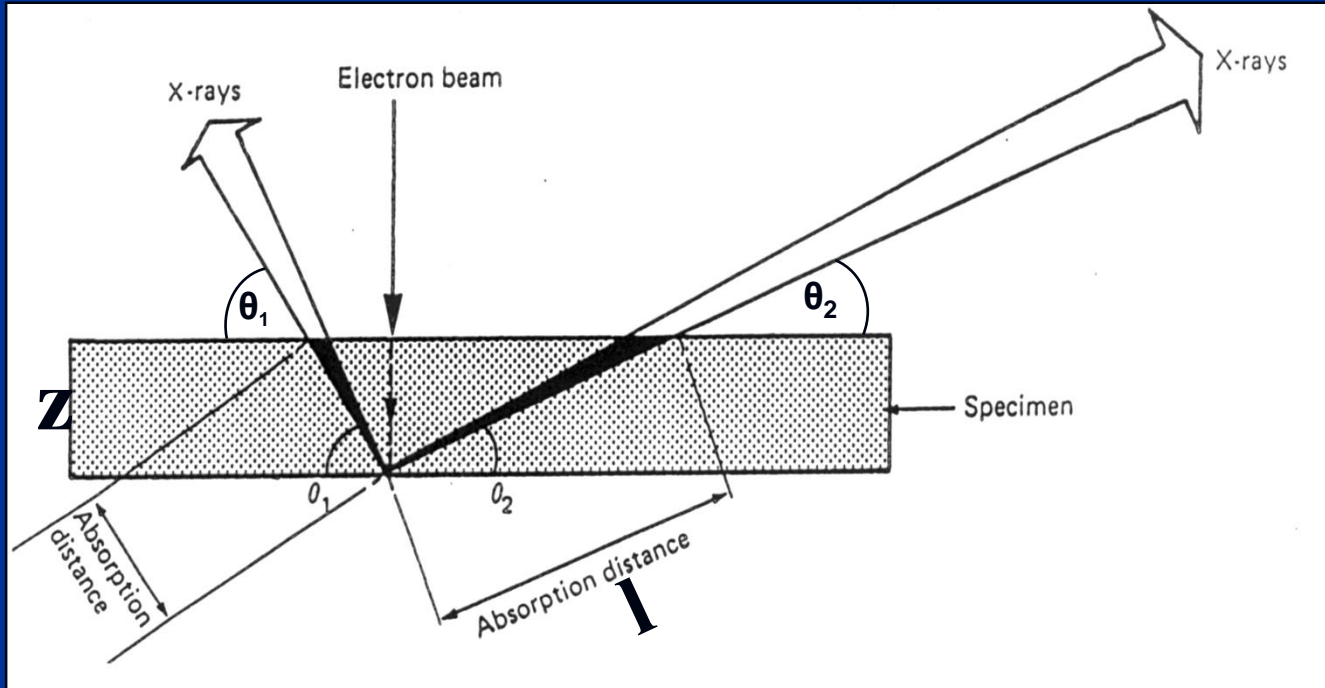
$A_i$  – korekcja na absorpcję promieniowania rentgenowskiego; uwzględnia różnice w absorpcji, jakiej ulega promieniowanie w próbce

$F_i$  – 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

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

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

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

$\mu$  – współczynnik osłabienia masowego [cm<sup>2</sup>/g] (stabilizowany)

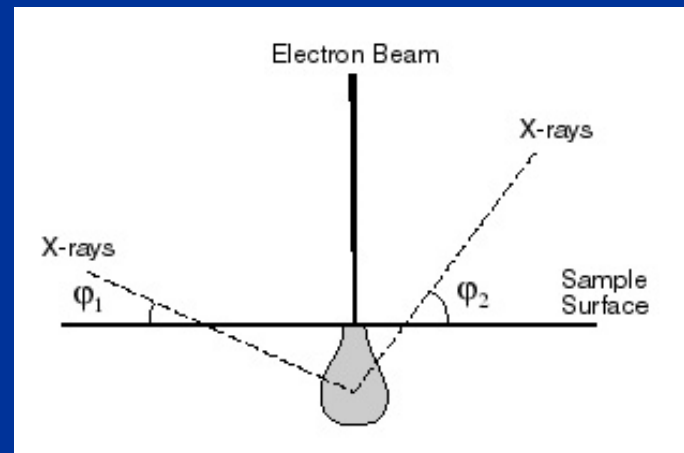
$\rho$  – gęstość [g/cm<sup>3</sup>]

$l$  – droga prom. rtg.

$z$  – grubość warstwy

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

$I_0$  – natężenie prom. rtg. wygenerowane



$\mu_M$  – współczynnik osłabienia masowego dla próbki o złożonym składzie

$w_i$  – udział wagowy składnika  $i$

Oslabienie promieniowania Ni K $\alpha$  (7.472 keV) przez 2  $\mu\text{m}$  grubości próbki składającej się z 30 %wag. Ni i 70% wag. Fe o gęstości 7.8 g/cm<sup>3</sup>

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

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

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

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

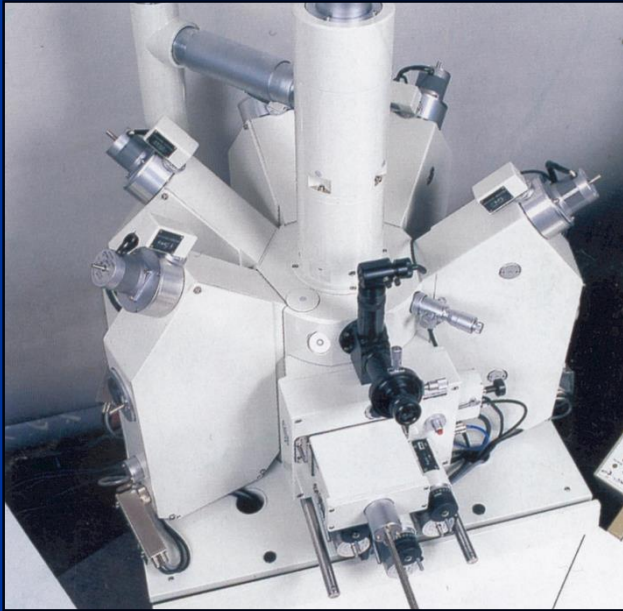
Take-off angle: 51.5°  $\frac{I}{I_0} = e^{-0.443 / \sin(51.5)} = 0.586$

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

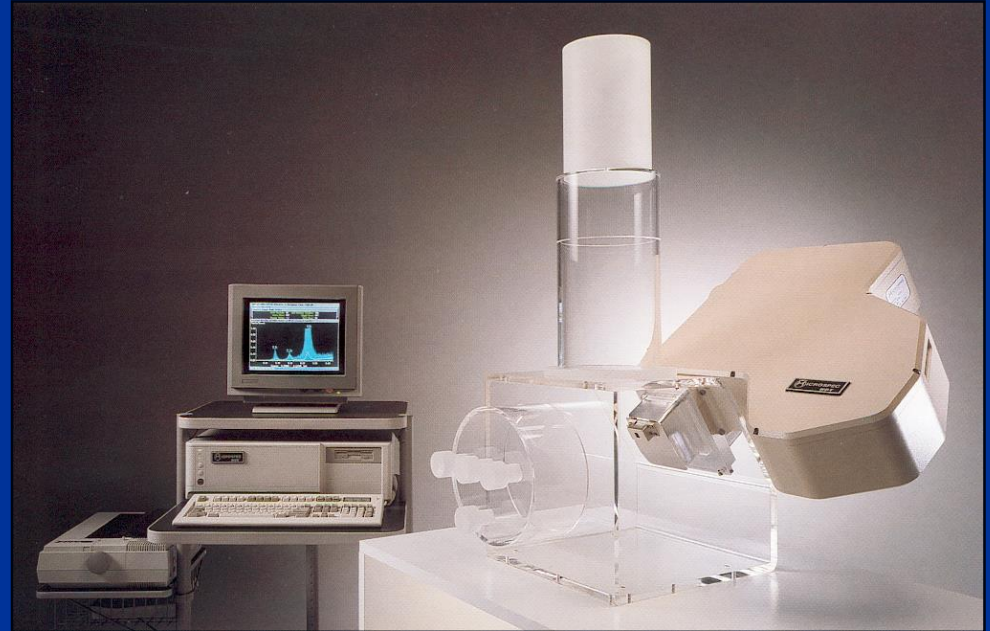
# WDS - wave dispersive spectrometer

a) 5 spektrometrów „Take-Off” Angle  $62^{\circ}$

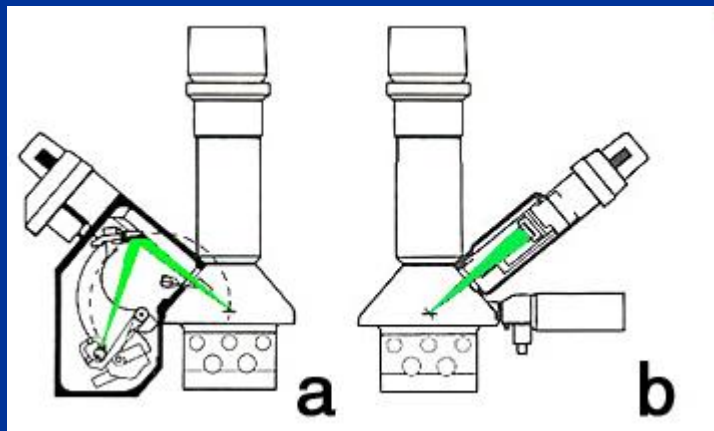
b) Pojedynczy spektrometr „Take-Off” Angle  $45^{\circ}$



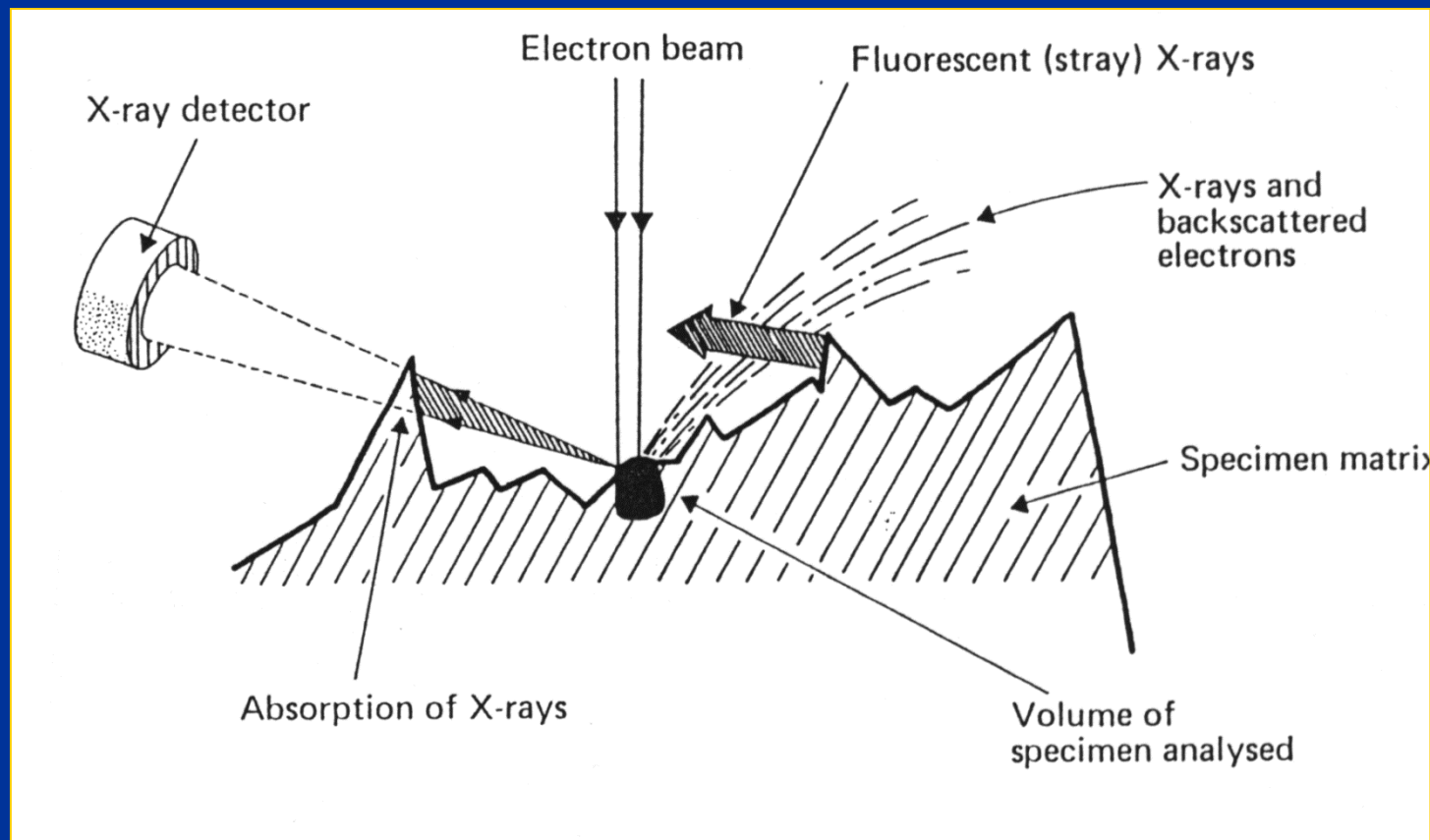
Vertical spectrometer



Inclined spectrometer



# Wpływ topografii powierzchni na wyniki mikroanalizy rentgenowskiej



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

# Korekcja ZAF

Element	K-ratio	Z	A	F	WT%
Cr K	<b>0.1927</b>	<b>1.005</b>	<b>1.014</b>	<b>0.831</b>	<b>16.32</b>
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)

Prawie połowa natężenia promieniowania Si K $\alpha$  jest absorbowana przez inne (cięższe) pierwiastki

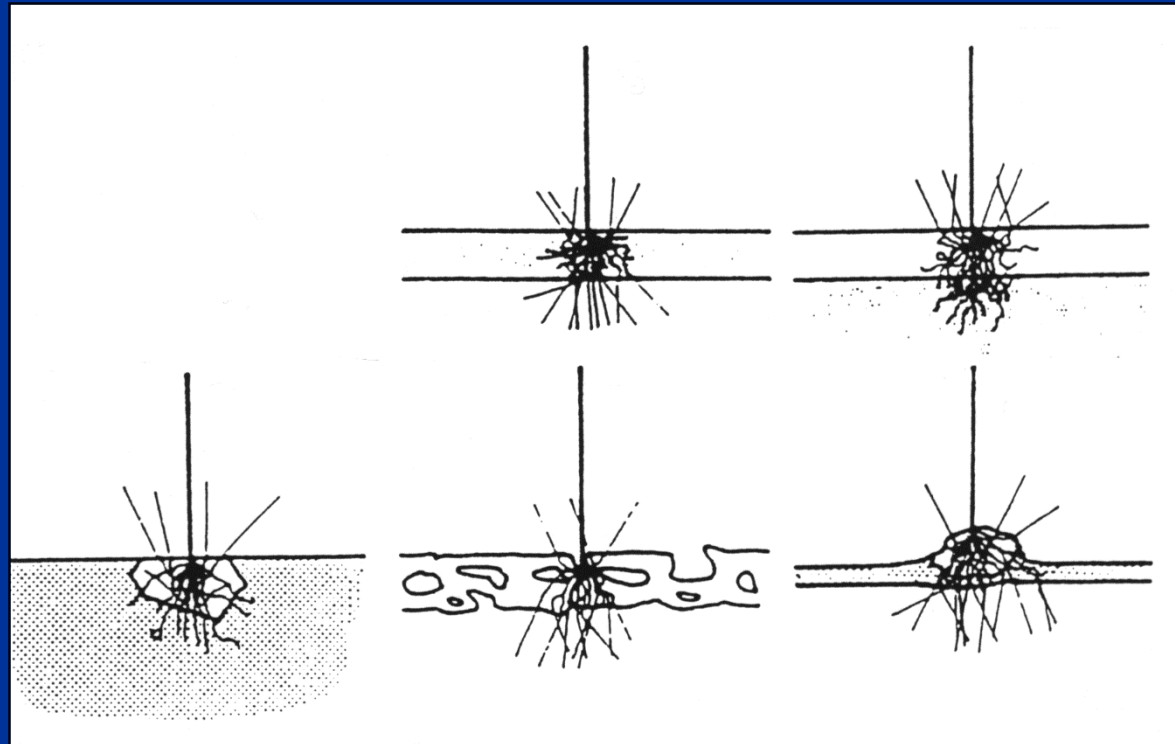
**Uwaga na wysokie wartości korekcji F dla Cr!**

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

# Korekcja ZAF

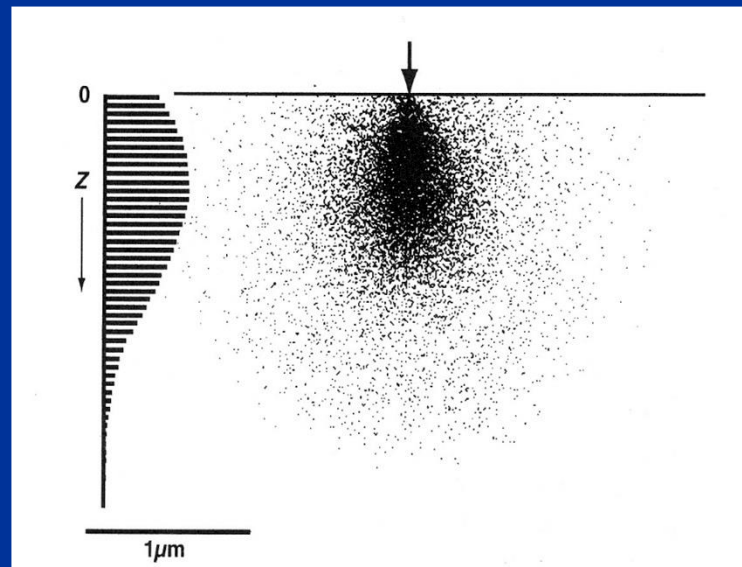
Przykłady, kiedy korekcja ZAF nie jest stosowana:

- 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 B<sub>4</sub>C

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 B<sub>4</sub>C

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 %

## 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

$\varepsilon_d$  – the detector efficiency

$\omega$  – the X-ray fluorescence yield

$p$  – relative probability of transition involved

$f(\chi)$  – absorption correction

$R$  – backscatter correction (1- $\eta$ )

$N_o$  – 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 wt%**
- **Analiza bezwzorcowa:**      **Mg = 2.00 wt%**
- **Pełna analiza z wzorcami:**      **Mg = 2.28 wt%**
- **Najlepszą dokładność pomiarową uzyskuje dla analizy z wzorcami**

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

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

**21.13 +/- 0.42 wt %, wyniki pomiędzy 20.7 wt% i 21.5 wt%**

# Detection Limits in WDS

$$C_{\text{detlimit}} (3 \sigma) = 3 * \text{concentration} * \frac{\sqrt{\text{background int} * \text{dwell time}}}{\text{net int} * \text{dwell time}}$$

Improve detection limits by:

- Longer measurement (dwell) times
- Higher beam currents

*Note that the detection limit is a strong function of the sample matrix. Especially for the light elements ( $E < 1 \text{ keV}$ ), due to strong absorption.*



