

Úloha A24

Určování chemického složení materiálů pomocí energiově disperzní analýzy rentgenových spekter

Pracovní úkol:

1. Seznámení se základní obsluhou elektronového mikroskopu.
2. Studium vlivu korekčních členů na výsledky chemických analýz pomocí EDX.
 - A. Určete prvkové složení vzorků na základě analýzy jejich RTG spekter změřených pomocí EDX detektoru. Naměřte kalibrační závislost intenzity charakteristických K čar těchto prvků na hodnotě budícího proudu svazku.
 - B. Vypočtěte chemické složení sloučenin z intenzit pozorovaných charakteristických rentgenových čar.
 - C. Porovnejte výsledek výpočtu s vyhodnocením ze softwaru detektoru a diskutujte pozorovaný rozdíl.
3. Demonstrace chemických analytických metod elektronového mikroskopu
 - A. Pomocí softwaru EDX detektoru určete kvalitativní a kvantitativní složení zkoumaných (přinesených) vzorků.

Je možné si přinést i vlastní vzorek, u něhož se chcete dozvědět složení. Maximální rozměry vzorku jsou cca $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$. Vzorek by měl být čistý, alespoň minimálně vodivý a kompatibilní s vakuem. Ideální je malý kovový předmět.

1. Skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop SEM (REM)

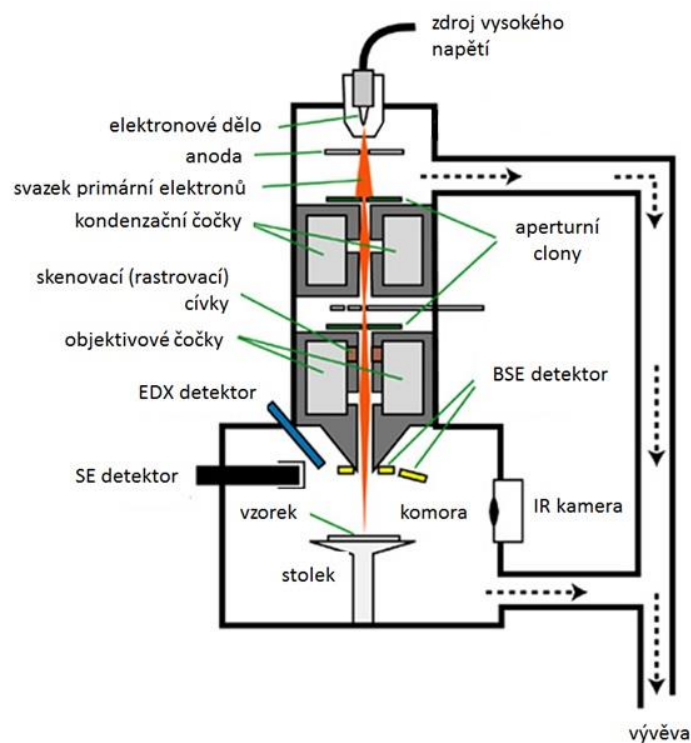
Úloha bude měřena na skenovacím elektronovém mikroskopu českého výrobce TESCAN typ Mira I LMH (Obr. 1), se kterým jste se mohli seznámit již v praktiku FIII (úloha *Optická versus elektronová mikroskopie*).



Obr. 1: Elektronový mikroskop TESCAN Mira I LMH instalovaný v učebně praktika.

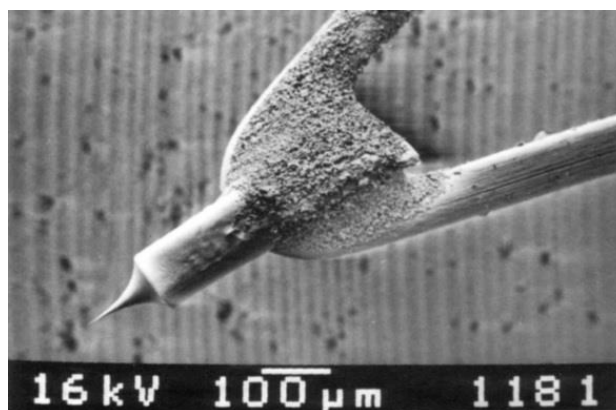
Schéma elektronového mikroskopu je znázorněno na Obr. 2. Mikroskop se skládá ze tří hlavních částí:

1. Zdroj elektronů - elektronové dělo
2. Fokusační a rastrovací elektronová optika
3. Detektory signálu se zobrazovací technikou



Obr. 2: Schéma elektronového mikroskopu

Z elektronového děla (v našem případě tzv. Schottkyho katoda - Schottky Field Emission Gun, která je na Obr. 3.) jsou emitovány elektrony (tzv. primární elektrony - PE), které se urychlí urychlovacím napětím (desítky kV). Emitované elektrony z děla jsou zpracovány **elektronovou optikou** v tubusu mikroskopu do úzkého svazku, který je v objektivu **rastrovací cívkou** periodicky vychylován, čímž dochází k rastrování povrchu vzorku. Po interakci elektronového svazku se **vzorkem** jsou emitovány elektromagnetické **záření a elektrony**, které se detekují vhodnými **detektory** a softwarově zpracovávají na obraz.



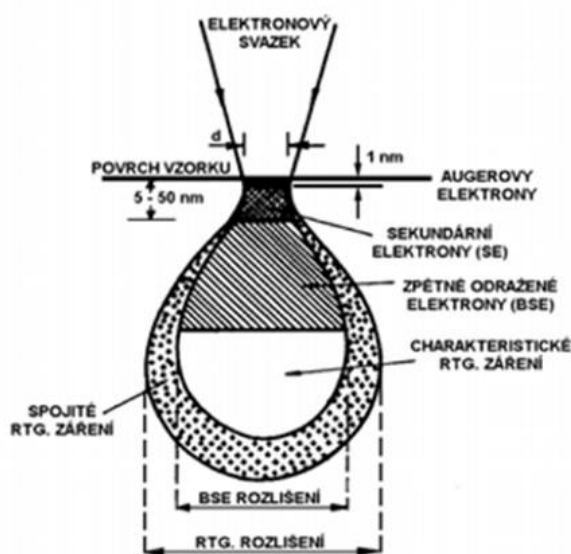
Obr. 3: Schottkyho katoda - Schottky Field Emission Gun (FEG)

Další důležitou částí mikroskopu, se kterou se dostaneme do přímého kontaktu, je **pracovní komora** se **stolkem** na **držáky vzorků**. Pokud je mikroskop v činnosti, komora je evakuována do vysokého vakua, neboť zbytkový plyn funguje jako významný rozptylový prvek svazku elektronů. Vzorky se lepí speciální vodivou lepicí páskou na hliníkové držáky, které se šroubují a vodivě spojují s uzemněním mikroskopu. Vzorky musí být (alespoň minimálně) vodivé, aby nedocházelo k jejich elektrostatickému nabíjení.

2. Interakce elektronového svazku s hmotou

Po dopadu elektronového svazku o energii v desítkách kV (obvykle do 30 kV) na povrch vzorku dochází k interakci energetických primárních elektronů (PE) s hmotou, při které se emituje elektromagnetické záření a elektrony. Interakce elektronového svazku s hmotou je schematicky znázorněna na Obr. 4. Z obrázku je patrné, že záření a částice jsou emitovány nejen přímou interakcí PE s hmotou vzorku, ale emitované záření znovu interaguje se vzorkem a dochází k emisi dalších generací částic a záření.

Důležitý faktor popisující interakci elektronového svazku s hmotou je lokalita, kde dochází k samotné interakci s PE. Interakce není čistě povrchová záležitost, ale k emisi elektronů a záření dochází v určitém objemu materiálu pod stopou dopadajícího svazku. Hloubka, do jaké se PE mohou dostat, závisí jednak na jejich energii a také na složení samotného materiálu.



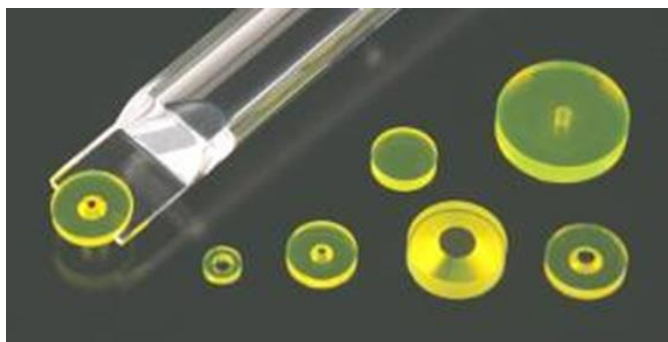
Obr. 4: Hloubka vniku PE do matrice vzorku

2.1. Zpětně odražené elektrony (Back Scattered Electrons - BSE)

Zpětně odražené elektrony jsou frakcí PE, které vznikly pružným odrazem od atomů a jejich energie bývá obvykle $E_{PE} \geq E_{BSE} > 50$ eV. Zpětný odraz probíhá majoritně pružně, nepatrná část se odráží neelasticky za současné emise sekundárních elektronů (SE) a Augerových elektronů (AE). Výtěžek BSE elektronů η je popsán koeficientem emise:

$$\eta = n_{BSE} / n_{PE} \quad R 1$$

(n_{BSE} - počet BSE elektronů, n_{PE} - počet PE), který je závislý na hodnotě atomového čísla Z . Čím jsou prvky ve vzorku těžší, tudíž Z vyšší, tím je vyšší frakce BSE elektronů. Právě závislost η na Z je zdrojem kontrastu v detektoru BSE. Oblasti s obsahem těžkých prvků se jeví jako světlejší, zatímco tmavé oblasti jsou charakteristické zastoupením lehkých prvků. V případě BSE hovoříme o tzv. *kompozičním kontrastu* (neboli *Z-kontrastu*). Dostatečný kontrast však samozřejmě získáme pouze u prvků, které jsou v periodické tabulce dostatečně vzdáleny.



Obr. 5: Tvary scintilátorů v mikroskopu + světlovod.

Detekce zpětně odražených elektronů (BSE):

Nejužívanější třída *BSE* detektorů v moderních mikroskopech jsou scintilátory. Princip detektoru je následující: Na scintilátor dopadne *BSE*, scintilátor se excituje a při deexcitaci uvolní světelné kvantum, které je světlovodem vyvedeno do fotonásobiče (PMT - photomultiplier tube), kde je světelný tok znásoben a po detekci převeden softwarově do obrazové formy. Scintilátory se světlovodem jsou zobrazeny na Obr. 5.

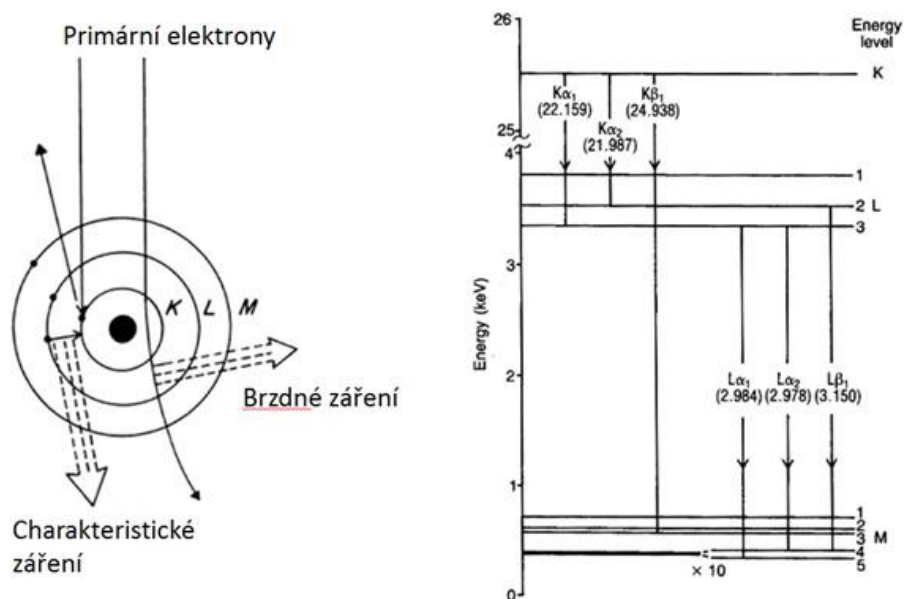
2.2. Rentgenové záření (RTG)

Rentgenové záření má dvě složky, brzdovou a charakteristickou (viz Obr. 6a). **Brzdné záření** vzniká náhlým zpomalením rychle letících elektronů po dopadu na vzorek, kde se jejich kinetická energie přemění na energii fotonů - elektromagnetické záření. Toto záření obsahuje fotony všech vlnových délek, počínaje tzv. mezní vlnovou délkou.

Charakteristické záření vzniká při excitaci některého elektronu z vnitřních K nebo L (u těžších prvků také M) hladin atomu materiálu vzorku. Tím vzniká neobsazené místo, které je okamžitě obsazeno jiným elektronem z vnějších hladin za vyzáření fotonu rentgenového záření s energií rovnou energetickému rozdílu mezi elektronovými hladinami. Charakteristické záření má potom **čárové (diskrétní) spektrum**.

Z kvantově mechanického modelu atomu víme, že jednotlivé elektronové stavy jsou popsány kvantovými čísly. Základní kvantové číslo n určuje energii elektronových slupek, které se dále dělí na podslupky charakterizované vedlejšími kvantovými čísly l . Hlavní kvantová čísla n nabývají kladných hodnot ($n = 1, 2, 3, \dots$). Ve spektroskopii se často používají písmena abecedy K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), N ($n = 4$) atd. Slupky s nejnižším kvantovým číslem leží nejbližší elektronovému jádru a zaplňují se jako první. Tyto energetické hladiny se dále štěpí na podslupky, které jsou značeny vedleším kvantovým číslem $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ a obvykle se značí písmeny: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$). Slupka K nemá žádné podslupky, slupka L má 3 podslupky, slupka M má 5 podslupek.

Na Obr. 6a je schematicky znázorněn proces, kdy primární elektron (PE) excituje elektron z K-slupky. Díra je zaplněna elektronem z L-slupky za současného vyzáření fotonu. Díra po elektronu z L-slupky je následně zaplněna elektronem z dalších slupek (jsou-li k dispozici). Jako příklad můžeme uvést energetické hladiny atomu stříbra znázorněné na Obr. 6b. Protože se nad slupkou K nachází více slupek, jsou jednotlivé spektrální čáry označovány indexy α (K_α : $L \rightarrow K$) a β (K_β : $M \rightarrow K$) a protože všechny slupky, kromě K, obsahují ještě další podslupky, jsou spektrální čáry dále rozštěpeny (např. $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$), jak rovněž značí diagram. Přejechy mezi hladinami mají různou pravděpodobnost, čemuž odpovídá různá intenzita spektrálních čar. Obecně platí, že čáry s nižšími hodnotami indexů mají vyšší intenzitu. Tedy K_α má vyšší intenzitu než K_β a $K_{\alpha 1}$ má vyšší intenzitu než $K_{\alpha 2}$, atd.



Obr. 6 a,b: Schematické znázornění vzniku brzdného a charakteristického záření

Jelikož každý prvek má charakteristické rentgenové spektrum, je velmi snadné po detekci tohoto emitovaného spektra přesně určit, které prvky jsou ve vzorku přítomny. Intenzita detekovaného spektra daného prvku je navíc úměrná koncentraci tohoto prvku ve vzorku.

2.2.1. Kvalitativní analýza složení na základě RTG spektra

Kvalitativní analýza (zajímá nás, které prvky jsou v materiálu přítomny) je jednoduchou záležitostí. Změřené rentgenové spektrum se porovná s databází spekter a podle jednotlivých spektrálních čar se přiřadí konkrétní prvky. Dnes už navíc není nutné listovat v atlasu spekter či tabulkách, ale databáze je nedílnou součástí vyhodnocovacího softwaru a analýzu je možné provést v automatickém režimu.

2.2.2. Kvantitativní analýza složení na základě RTG spektra

Zatímco o přítomnosti konkrétních prvků vypovídá poloha (energie) čar ve spektru, o množství (koncentraci) konkrétního prvku nese informaci intenzita čar. V prvním přiblížení je možné kvantitativní analýzu provést na základě poměru intenzity K_A^m změřením intenzity čar čistého prvku $I^m(A)$ a intenzitou čar prvku ve sloučenině vzorku I_A^m :

$$K_A^m = \frac{I_A^m}{I^m(A)} \quad R 2$$

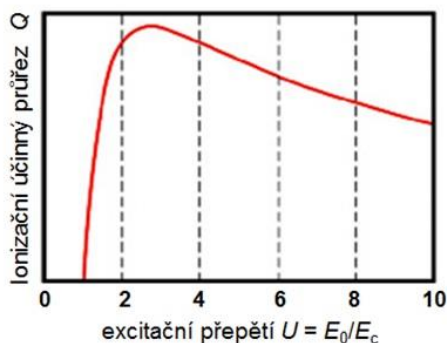
Takto provedená analýza je ale zatížena vysokou chybou (i v desítkách procent). Příčina nepřesnosti plyne z jednoduché představy o lineární závislosti koncentrace prvku na intenzitě emitovaného rentgenového záření. Do výpočtu je třeba zanést celou řadu korekcí, pro jejichž pochopení je třeba znát mechanismus vzniku RTG kvant v materiálu.

Podívejme se proto podrobněji na vznik RTG záření po interakci PE s hmotou a jaké vlivy jeho intenzitu ovlivňují.

a) RTG záření je produkováno přímou **ionizací** po kolizi atomů s PE. Množství RTG kvant na jeden elektron závisí na:

- Ionizačním účinném průřezu $Q(E)$, který je silně energeticky závislý. K lavinovitě produkci RTG kvant dojde v okamžiku, kdy energie elektronového svazku E_0 je rovna

nebo větší než ionizační energii energetické hladiny atomu E_c , jak je znázorněno na Obr. 7.



Obr. 7: Závislost ionizačního účinného průřezu $Q(E)$ na energii excitačního předpětí $U = E_0/E_c$.

- Rychlosti ztrát energie PE na své dráze x v materiálu o hustotě ρ . Definujeme parametr brzdná síla S :

$$S = -\frac{dE}{d(\rho x)} \quad R 3$$

- Ztrátě ionizace odrazem určité frakce PE. Faktor R udávající ztrátu ionizace odrazem elektronů je potom definován jako:

$$R = 1 - \eta \quad R 4$$

kdy hodnota R leží v rozmezí mezi 0.5 – 1. $R \approx 1$, když vzorek obsahuje lehké prvky a je minimální produkce BSE $\Rightarrow \eta \approx 0$ nebo urychlovací napětí E_0 je nepatrně vyšší než ionizační potenciál E_c .

Korekční člen na atomovou hmotnost Z je výsledkem započtení ionizačního účinného průřezu Q , brzdné síly S a odrazového faktoru R , $Z = Z(Q, S, R)$.

- b) Další efekt významně ovlivňující množství RTG kvant po interakci s PE je **absorpce** emitovaného záření. RTG záření generované vrstvou o tloušťce $d(\rho z)$ v hloubce ρz musí projít vrstvou materiálu $\rho z \frac{1}{\sin\theta}$.

Měřená intenzita I_A^m je tedy nižší (zredukována o absorpci) než skutečná emise I_A .

- c) Posledním efektem výrazně ovlivňujícím množství emitovaných RTG kvant ze vzorku je **fluorescence**. Její původ je v emisi dalších RTG kvant. Nikoliv však ionizací PE, ale preferenční ionizací již vzniklým RTG zářením. K fluorescenci ve vzorku může dojít dvěma způsoby:

- Ionizací spojitým brzdným RTG zářením. Část „bílého“ spektra o $E > E_c$ bude vždy zdrojem fluorescence, nicméně její hodnota je zanedbatelná a ve výpočtech a korekcích EDX analýzy se neuvažuje.
- Významná fluorescence nastává v případě absorpce charakteristického RTG záření z jiného prvku ve vzorku. Toto může nastat v případě, kdy energie záření prvku B je vyšší než hodnota E_c prvku A, což výrazně zvyšuje příspěvek k I_A^m , někdy až o 20%. Korekce na fluorescenci F pro prvek A je pak dána sumou všech příspěvků γ_{jA} vyvolaných ionizací charakteristickým zářením prvků j .

$$F = (1 + \sum \gamma_{jA}) \quad R 5$$

Tímto se dostáváme ke konečné rovnici popisující vztah mezi měřenými intenzitami RTG záření a koncentrací prvků ve vzorku

$$K_A^m = (ZAF)C_A \quad R 6$$

kde korekční člen (ZAF) zahrnuje právě zmíněné 3 typy korekcí:

- Korekce na hodnotu atomového čísla Z
- Korekce na absorpci A
- Korekce na fluorescenci F

2.2.3. Měření experimentálních dat a jejich zpracování

Jedinou reálně měřenou veličinou je *intenzita* RTG záření vystupujícího ze vzorku. Tato intenzita však bohužel nezávisí pouze na složení vzorku, ale je výrazně více ovlivněna samotným nastavením mikroskopu, zejména hodnotou budícího proudu, jež není možno v mikroskopu dostatečně reprodukovatelně nastavovat a řídit. Tato experimentální obtíž se řeší kalibrací, kdy je vynášena intenzita (plocha) čar standardu (prvku) při různých proudových hodnotách. Intenzita RTG záření standardu se poté následně odečte z kalibrační řady při hodnotě budícího proudu, který byl použit při měření neznámého vzorku. Tím se aparaturní vliv na intenzitu RTG eliminuje.

Pro korektní výpočet také nestačí odečíst intenzitu charakteristické RTG čáry. RTG spektrum není ve skutečnosti ideálně čárové, ale má tvar charakteristických píků. Množství prvku v neznámém vzorku potom není úměrné intenzitě píku, ale jeho ploše, jež se získá nejčastěji numerickou integrací (např. lichoběžníková metoda) tzv. integrální intenzita.

Další důležitý parametr, jež je třeba zohlednit při výpočtu, je samotná struktura spektra – počet čar. V mnoha případech je K linií více - α a β čáry. V takové situaci je nutné provést integraci intenzity přes všechny K čáry (píky) a do výpočtů a kalibrace se vynáší součet jejich ploch.

2.2.4. Detekce rentgenového záření

Pro detekci rentgenového záření se používají obecně dva typy detektorů. Prvním jsou energiově disperzní X-ray detektory - EDX (EDS), druhým typem jsou vlnově disperzní X-ray detektory – WDX (WDS), zatímco WDX detektory pracují dobře v nízkoenergové oblasti, EDX detektory pracují až od energií vyšších než cca 100 eV a nedokáží tak většinou detekovat prvky lehčí, než bor ($E_K = 188$ eV).

EDX detektory pracují na principu přeměny rentgenového fotonu na elektrický náboj-napětí. Když rentgenový foton zasáhne krystal detektoru (obvykle dopovaný křemík = polovodič) dojde k absorpci jeho energie (ionizaci) a vytvoření párů elektron-díra. Na krystal detektoru je aplikováno vysoké napětí, které následně usměrní elektrony a díry k opačným elektrodám a vznikne napěťový pulz. Jeho hodnota je úměrná míře ionizace v krystalu, která je dána energií rentgenového fotonu. Výhodou EDX detektorů je schopnost načítat kontinuálně celé spektrum energií a vysoká citlivost. V této úloze budeme používat EDX detektor Bruker AXS doplněný softwarem Esprit pro analýzu dat.

Reference

1. Electron Microscopy and Microanalysis of Crystalline Materials, J. A. Belk, Applied Science Publishers LTD, London, 1979
2. Přednášky – Podzimní škola základů elektronové mikroskopie, Vilém Neděla, Ústav přístrojové techniky AV ČR, v.v.i., Královopolská 147, 612 64 Brno, 2010
3. <http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/Instrumentation.html>
4. <http://micron.ucr.edu/public/manuals/EDS-intro.pdf>
5. <http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/Signals.html>