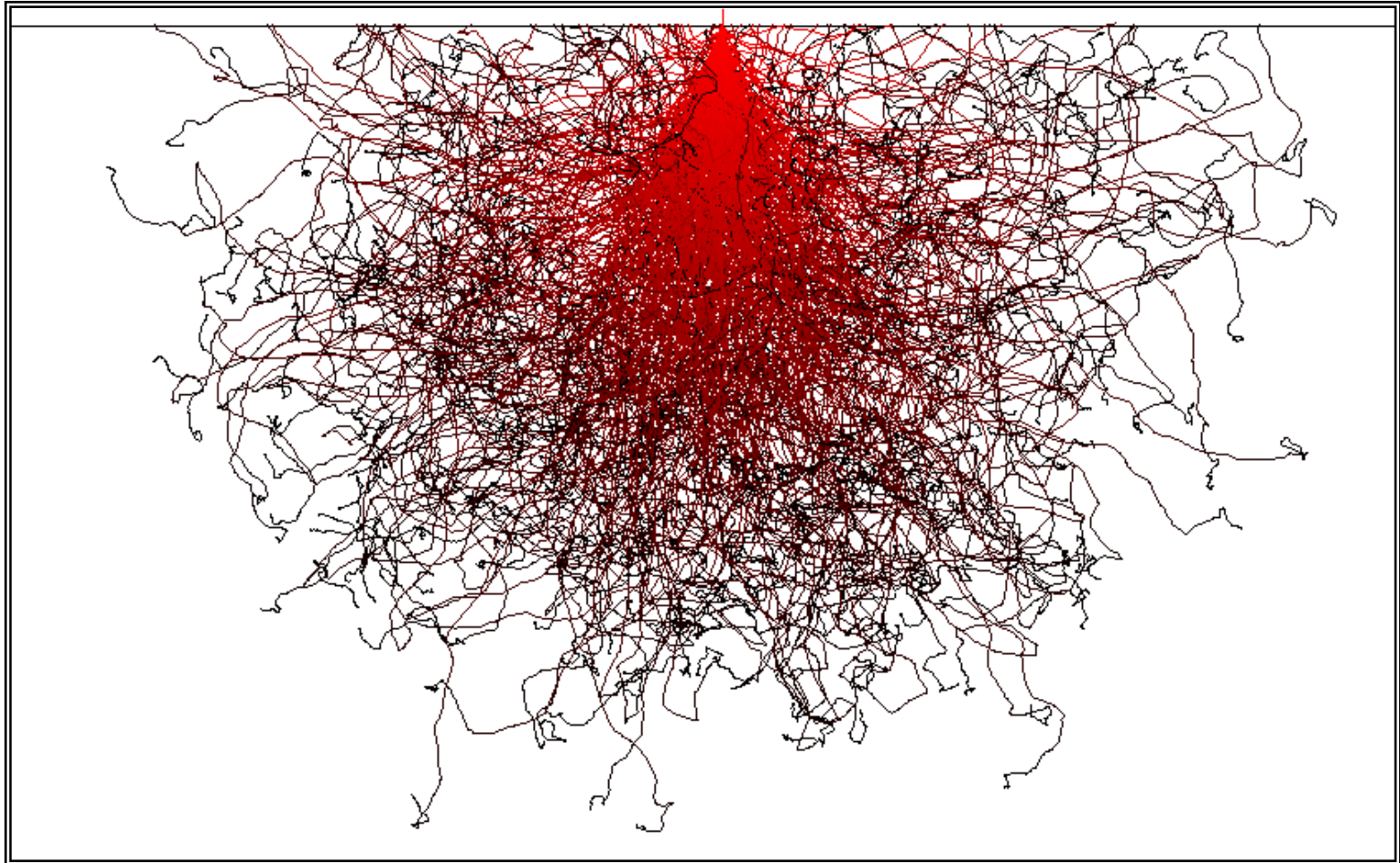


Elektronová mikroskopie a mikroanalýza-3

interakce vzorku s elektronovým svazkem



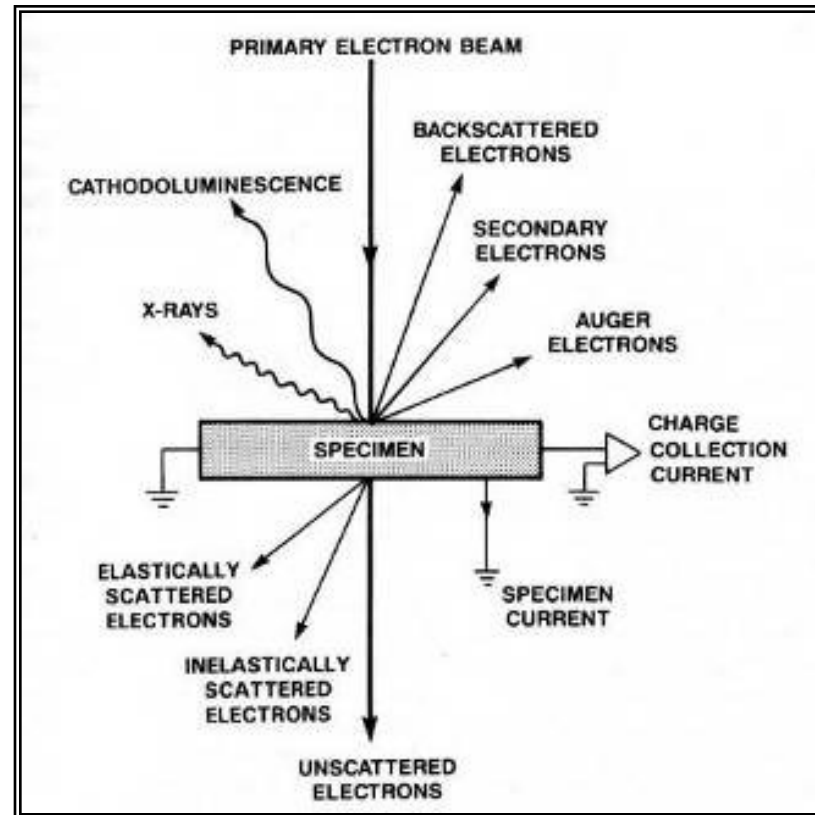
interakce vzorku s elektronovým svazkem

při dopadu svazku urychlených elektronů na vzorek dochází k celé řadě interakcí při kterých se

- 1) mění směr „primárních“ elektronů, ale energie zůstává téměř shodná – elastické srážky
- 2) „primární“ elektrony ztrácí svou energii při interakci s elektrony v el. obalech atomů vzorku a mírně mění směr – neelastické srážky

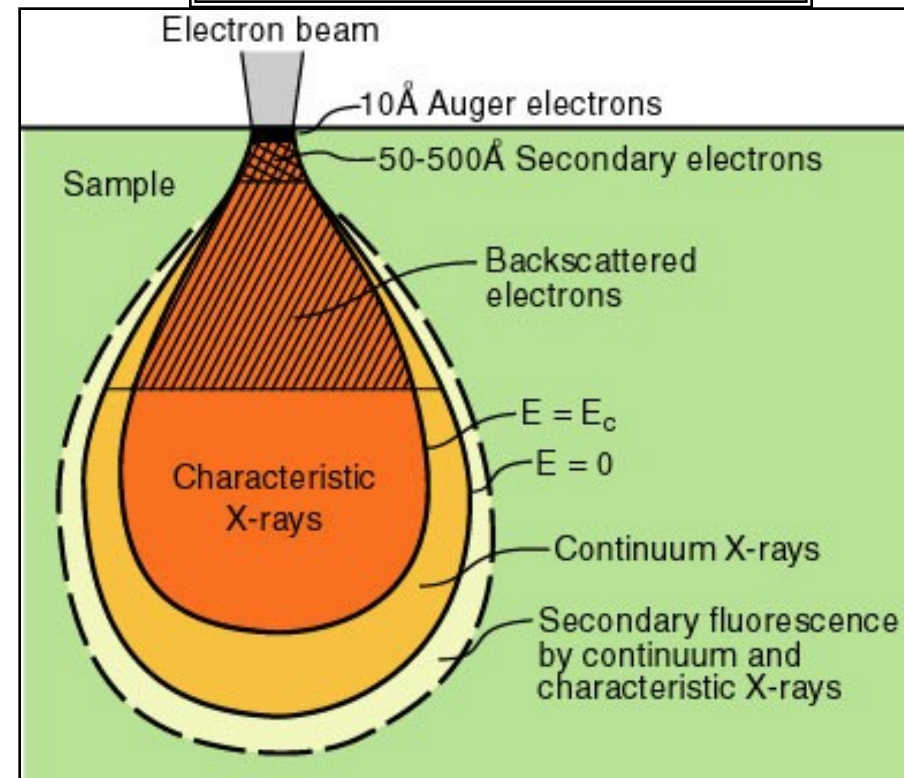
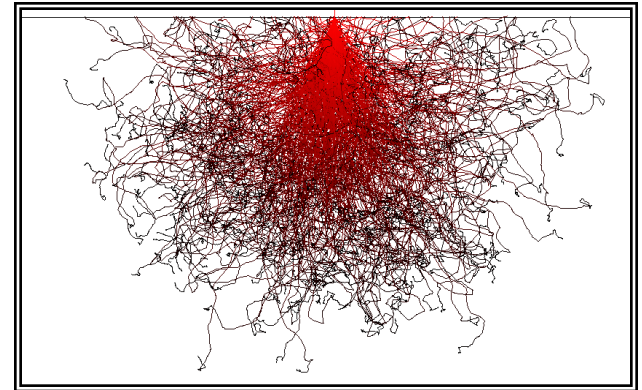
- elastické srážky
 - zpětně odražené elektrony BSE
 - prošlé elektrony TE
- neelastické srážky – el. ztrácí energii při interakci s s.
 - sekundární elektrony SE
 - fotony v oblasti viditelného světla – katodová luminiscence CL
 - Augerovy elektrony
 - charakteristické RTG záření
 - spojité RTG záření-bremsstrahlung
 - teplo

• detekce těchto signálů nám slouží k detailní charakteristice studovaného vzorku

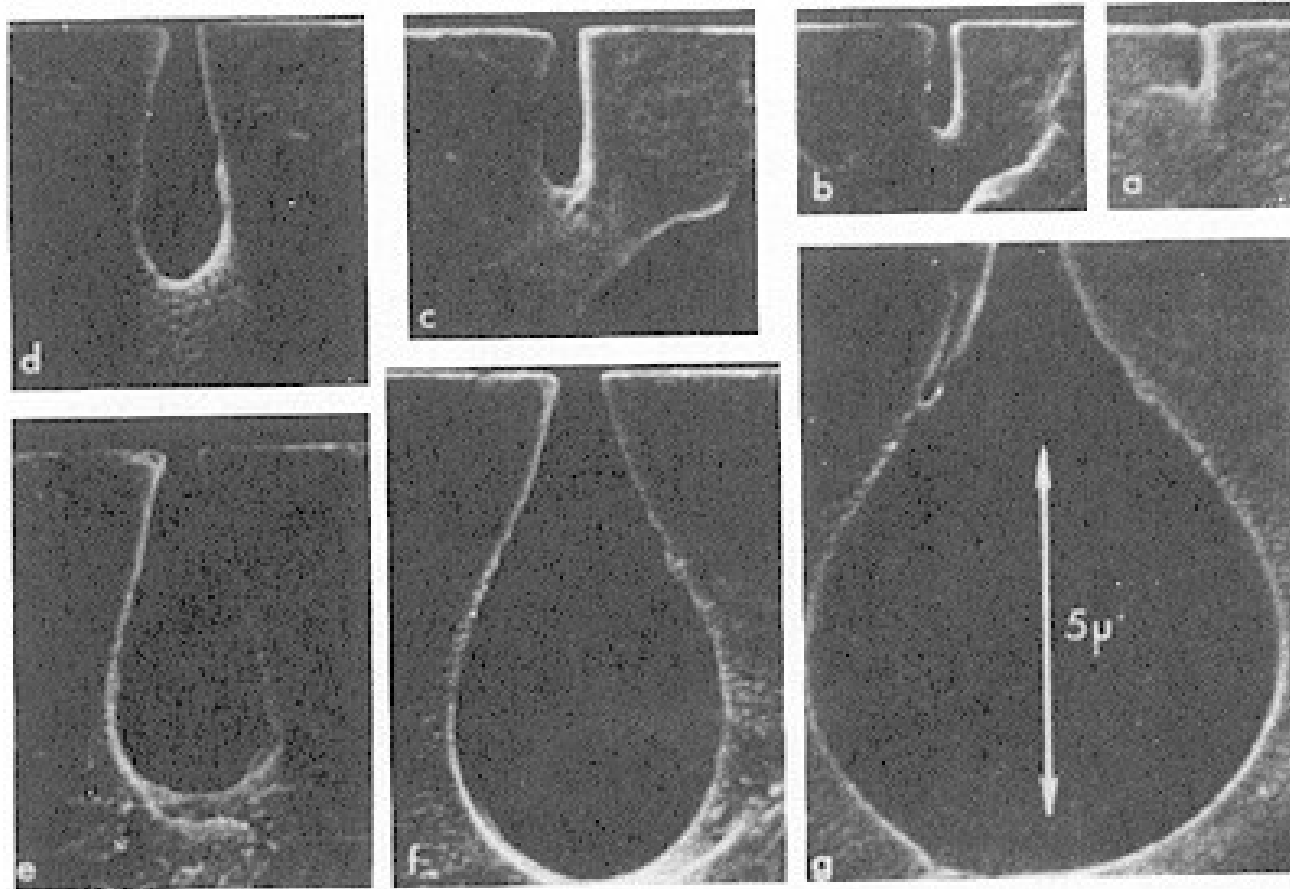


excitační objem

- prostor, v kterém probíhá interakce urychlených elektronů, popřípadě RTG záření s hmotou vzorku
- zvětšuje se s rostoucí energií elektronového svazku
- zmenšuje se s rostoucím atomovým číslem vzorku
- jeho tvar závisí na šířce elektronového svazku



excitační objem

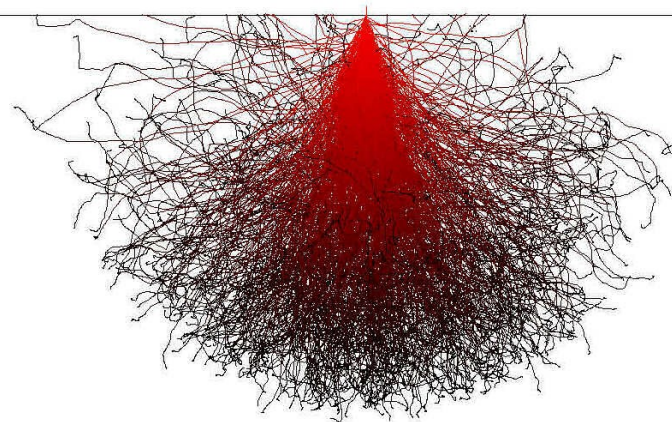
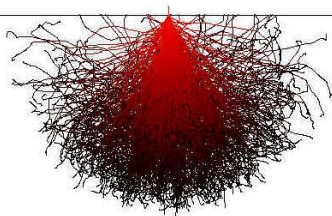
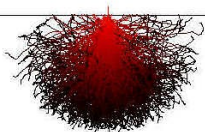


10 kV

15 kV

20 kV

30 kV



Be

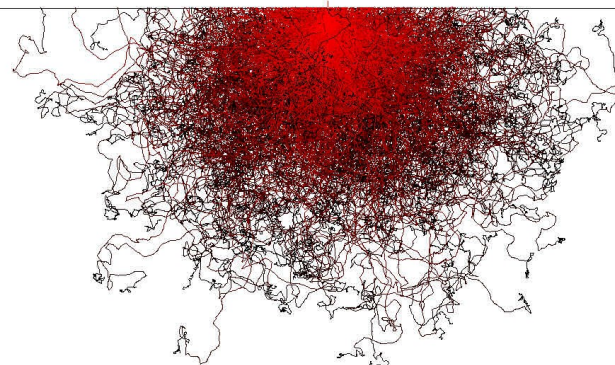
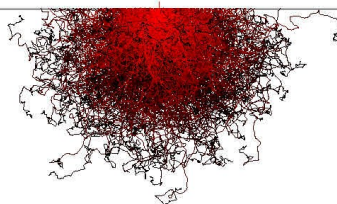
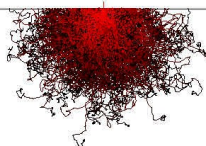
10 μm

10 kV

15 kV

20 kV

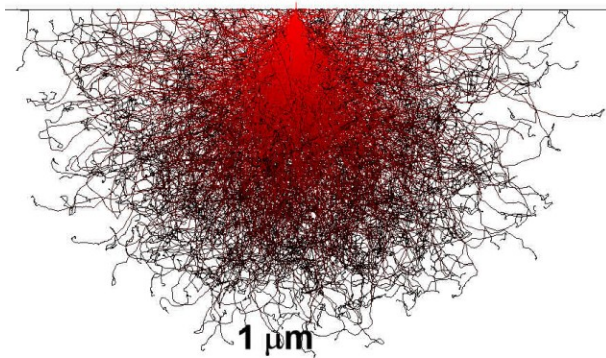
30 kV



U

1 μm

chromit 15 kV



1 μm

vztah mezi energií a vlnovou délkou

$$E = h \cdot \nu$$

$$\lambda = c / \nu, \quad \nu = c / \lambda$$

po dosazení

$$E = h \cdot c / \lambda, \quad E = 2,63 \cdot 10^{-34} \times 2,998 \cdot 10^8 / \lambda$$

po upravení dostaneme Duane-Huntovu rovnici

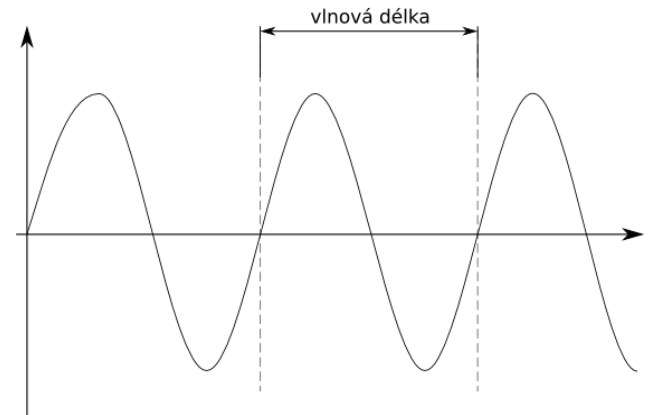
$$E = 1239,84 / \lambda$$

h = Planckova konstanta $6,6261 \cdot 10^{-34}$ [J·s]

ν = frekvence [Hz]

c = rychlost světla [m/s]

λ = vlnová délka [m]



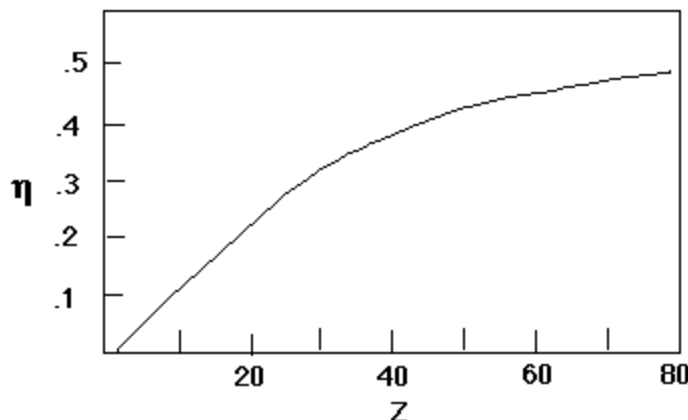
zpětně odražené elektrony - BSE

- vznikají při elastických srážkách s atomy vzorku
- BSE – Back Scattered Electrons
- BEI – Backscattered Electron Image

- $E_e \approx E_0$, $\Delta E < 1$ eV
- obecně jsou za BSE považovány všechny el. nad 50eV

- produkce BSE určuje η_b (back scattering coefficient), který je silně závislý na průměrném atomovém čísle Z vzorku

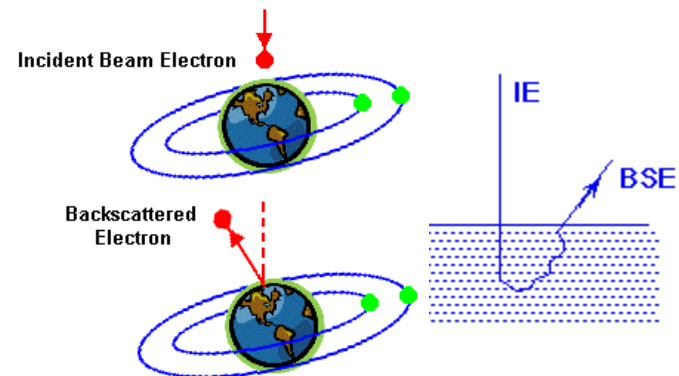
$$\eta = -0.0254 + 0.016 Z - 0.000186 Z^2 + 8.3 \times 10^{-7} Z^3$$



$$Z = w_1 z_1 + w_2 z_2 + w_3 z_3 \dots + w_n z_n$$

$$Z_{\text{SiO}_2} = 0.4674 \times 14 + 0.5326 \times 8 = 10.8044$$

Backscattered Electrons

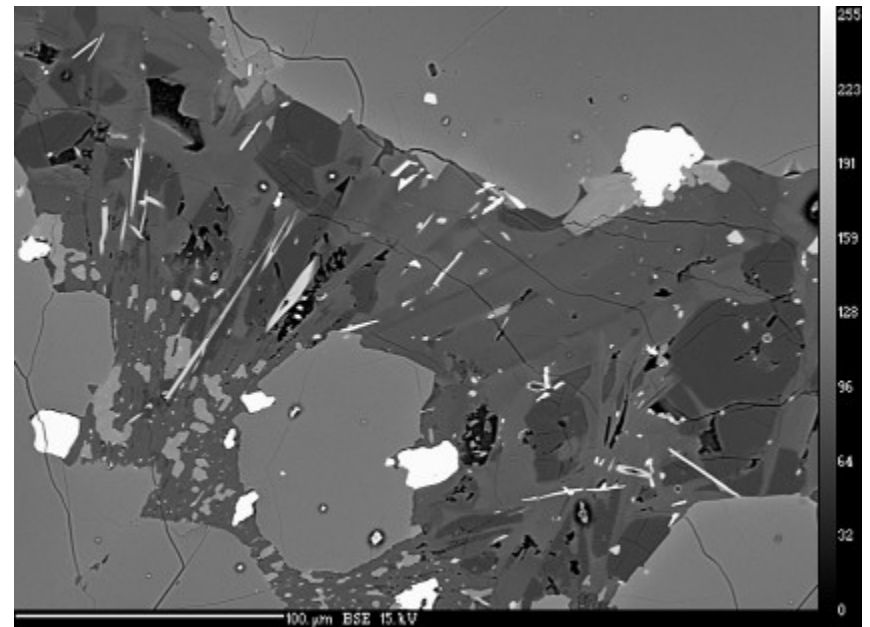
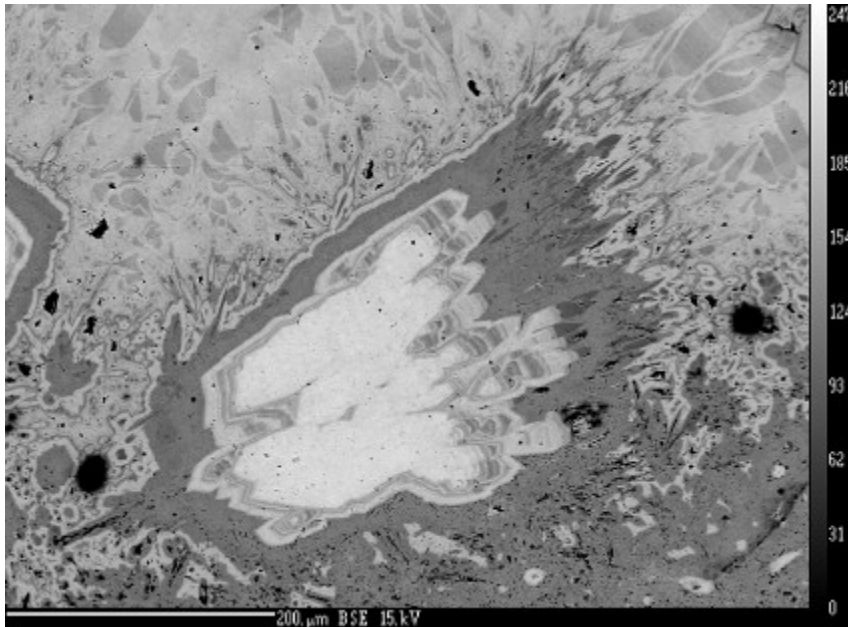


$$\eta = \frac{N_{\text{BSE}}}{N_{\text{IE}}}$$

Z	η
10	12
20	23
30	32
40	37
50	43
60	45
70	48
80	50

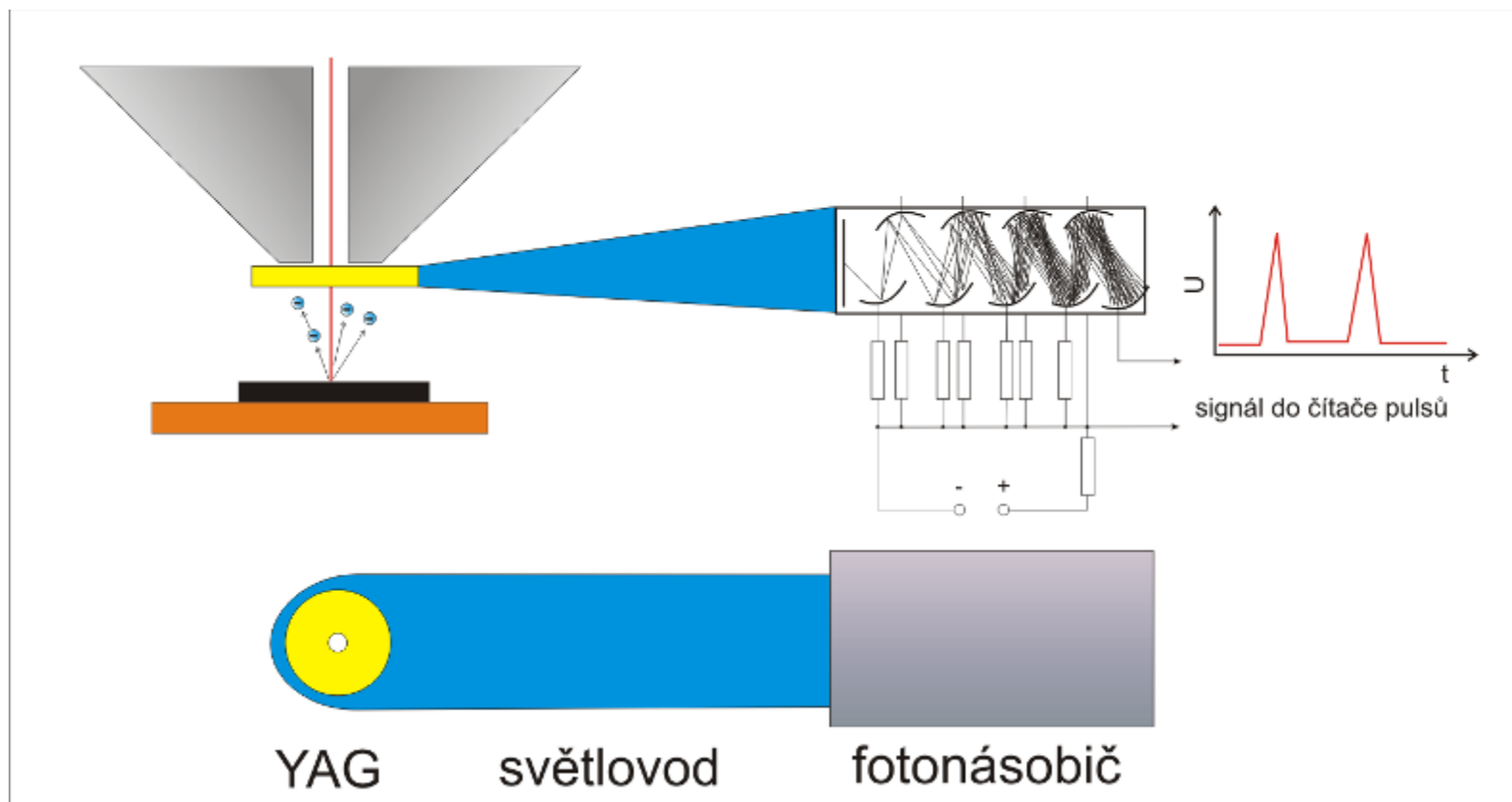
- BSE podávají informace o fázovém kontrastu studovaného vzorku

BSE fotografie



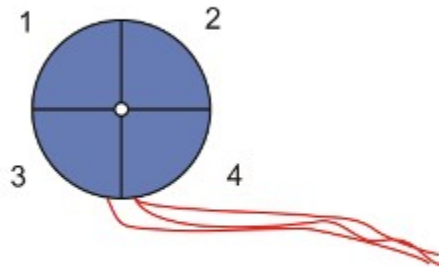
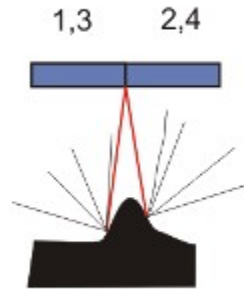
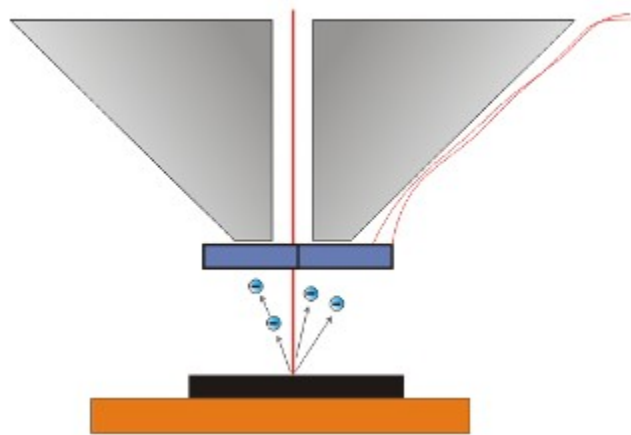
scintilační BSE detektor

- „ROBINSON“ detektor



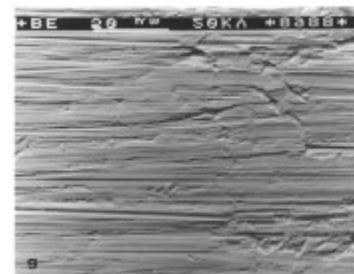
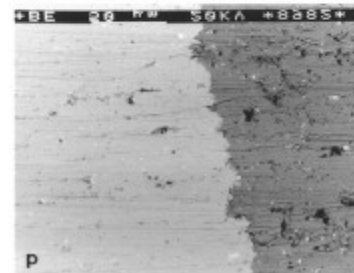
polovodičový BSE detektor

- solid state detector



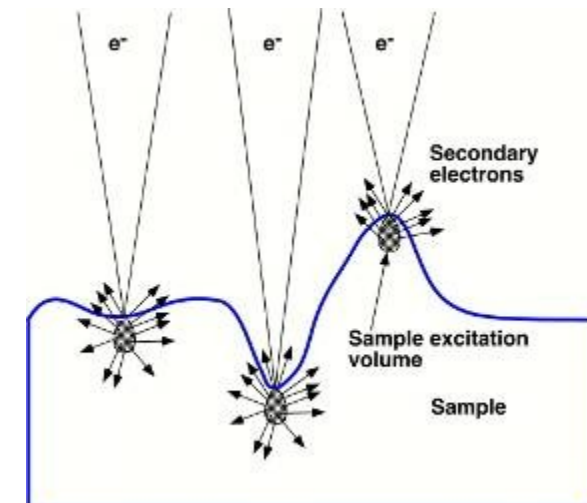
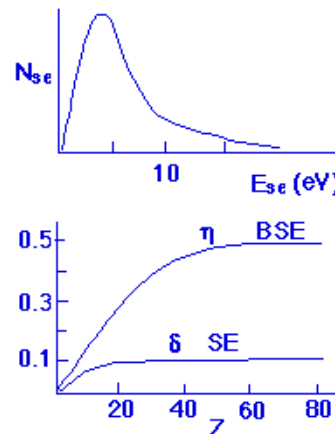
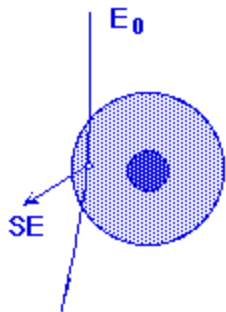
1+2+3+4 - obraz fázového kontrastu (compo)

(1+3)-(2+4) - obraz topografický (topo)

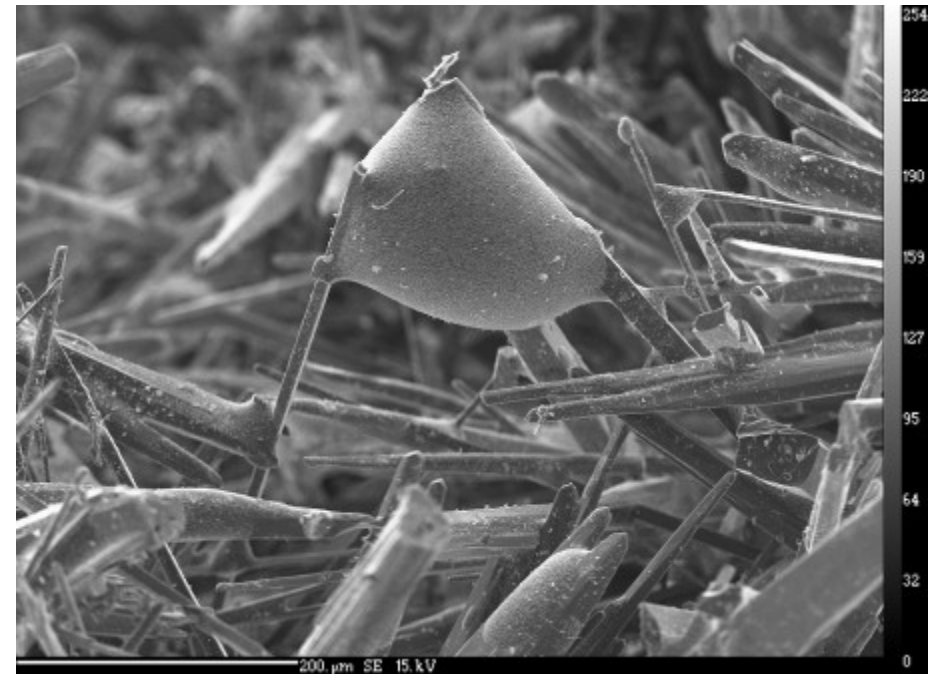
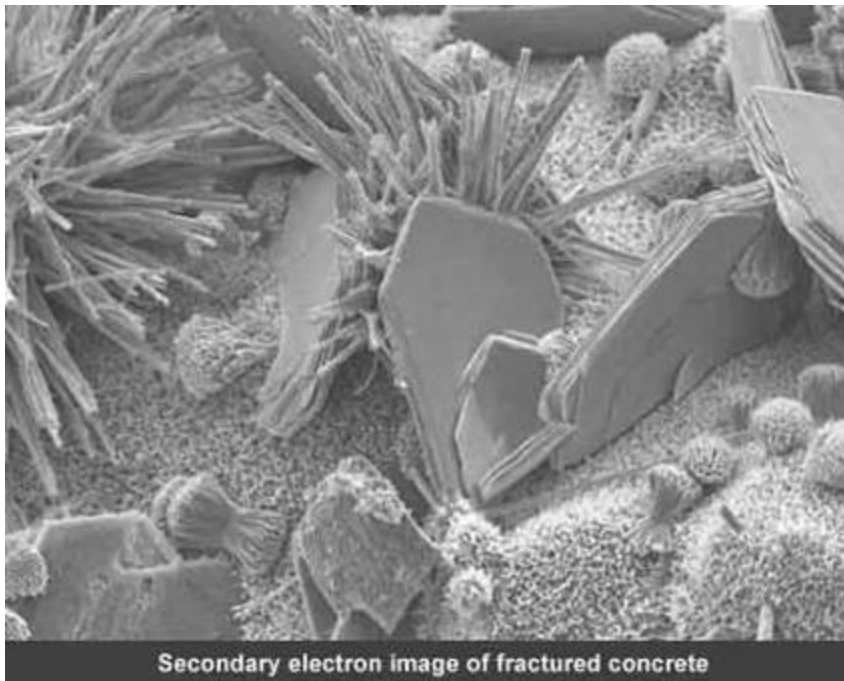


sekundární elektrony

- SE - Secondary Electrons
- SEI - Secondary Electrons Image
- SE jsou emitovány z el. obalu atomů v důsledku interakce s primárními elektrony
- energie do 50 eV nejčastěji 2-10 eV
- vzhledem k jejich malé energii, vzorek mohou opustit pouze SE produkované v oblasti do 500 Å pod povrchem.
- produkce SE závisí především na morfologii vzorku a méně již na atomovém čísle vzorku
- počet SE na jeden urychlený elektron (10-30 keV) je obvykle $\delta = 0.1-0.2$



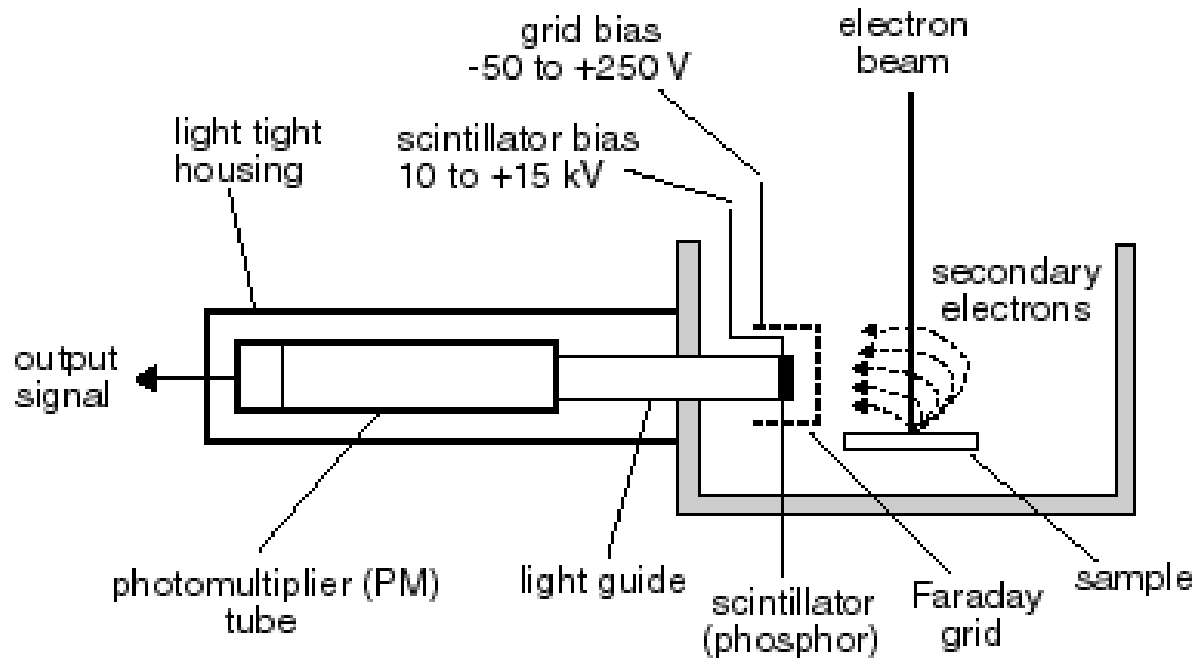
SE fotografie



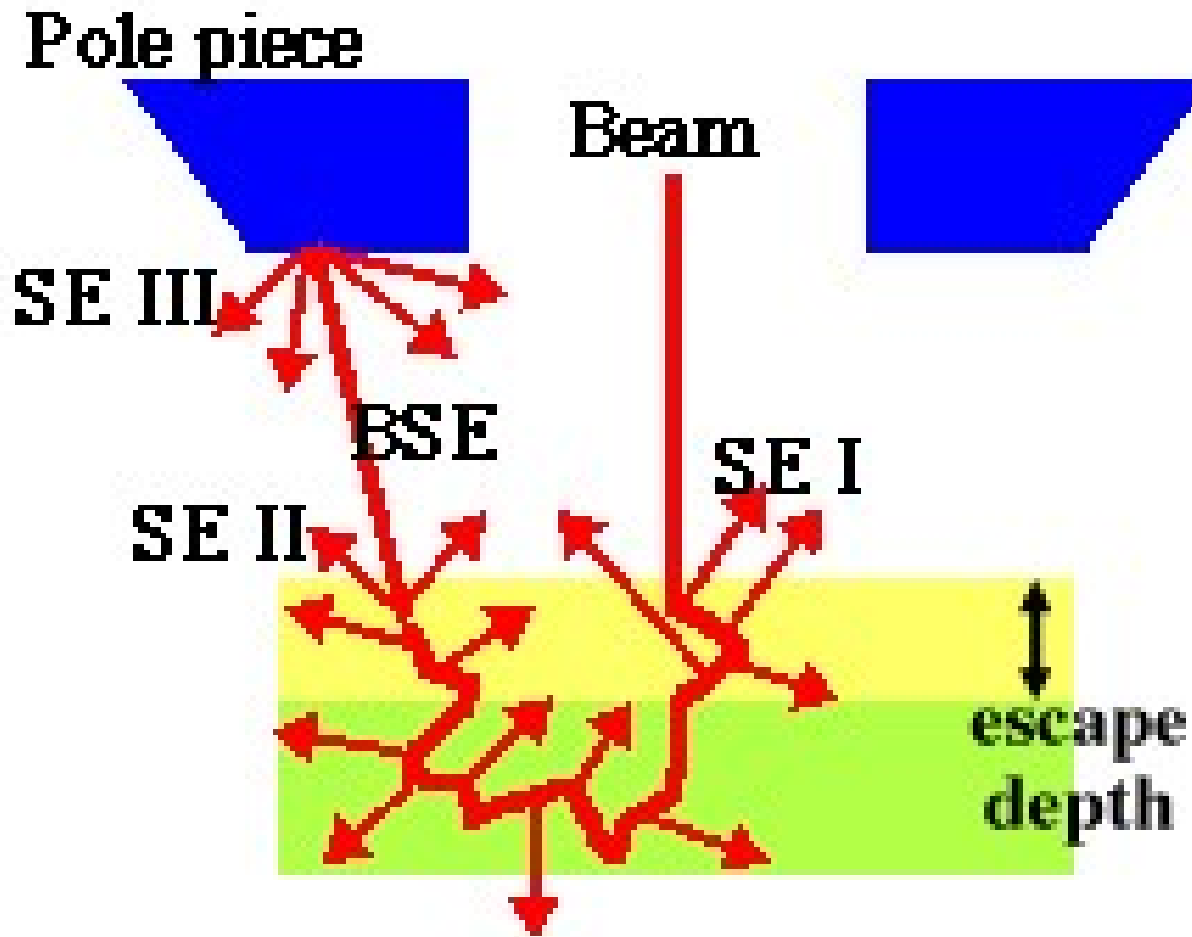
mullit s kapkou utuhlé taveniny

detekce SE

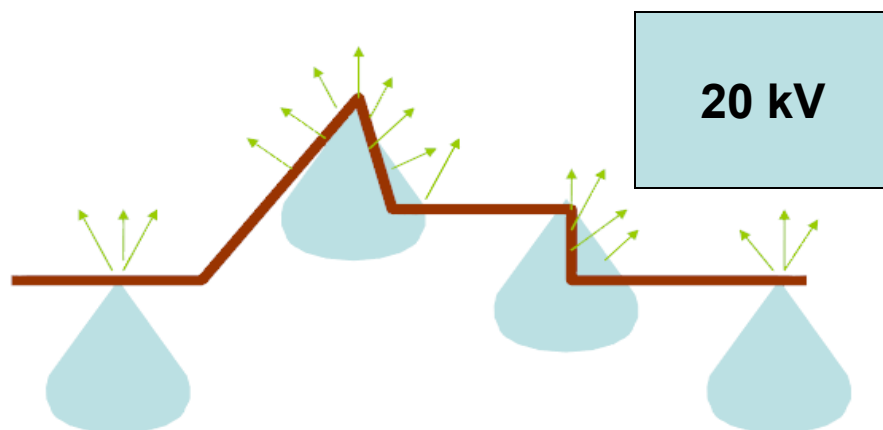
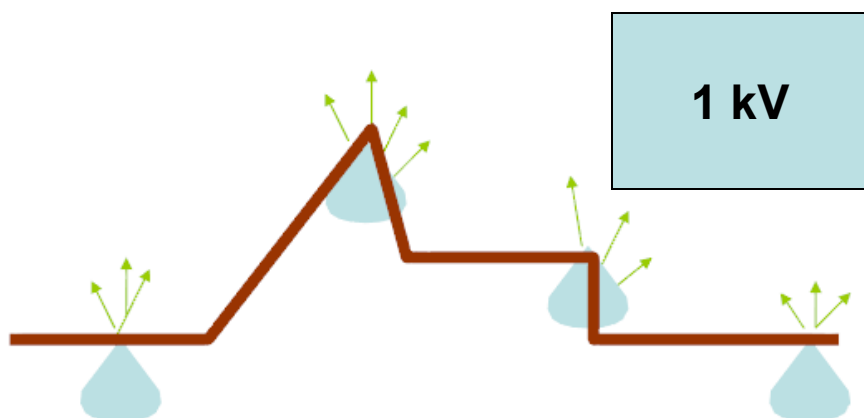
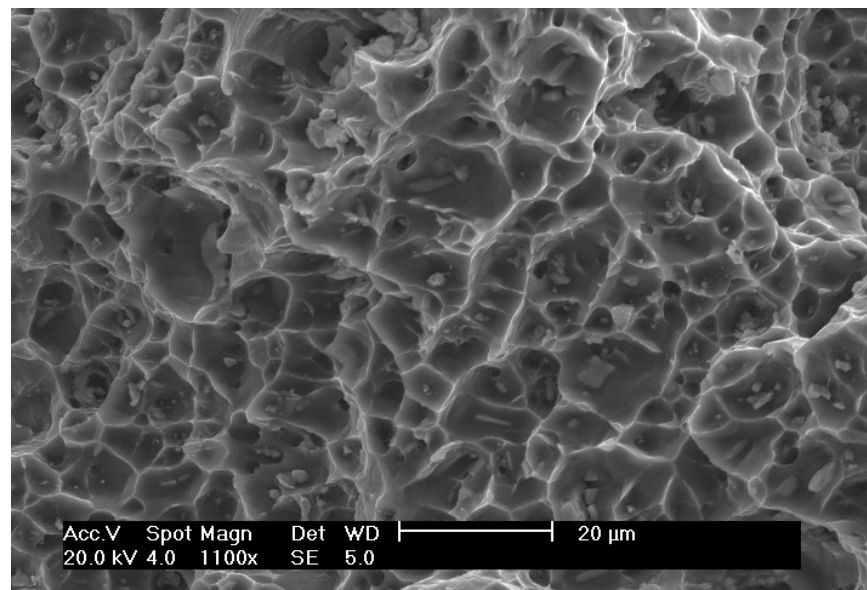
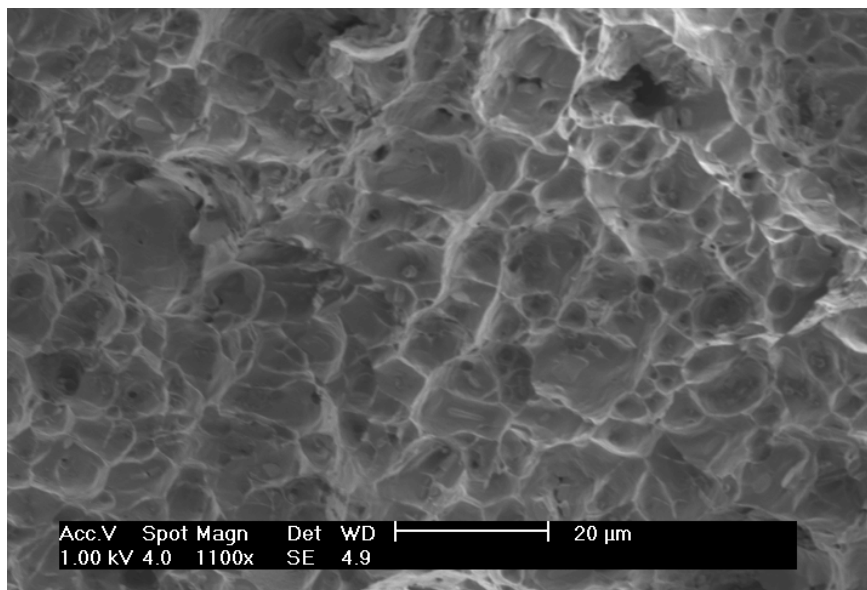
- Everhart and Thornley detektor



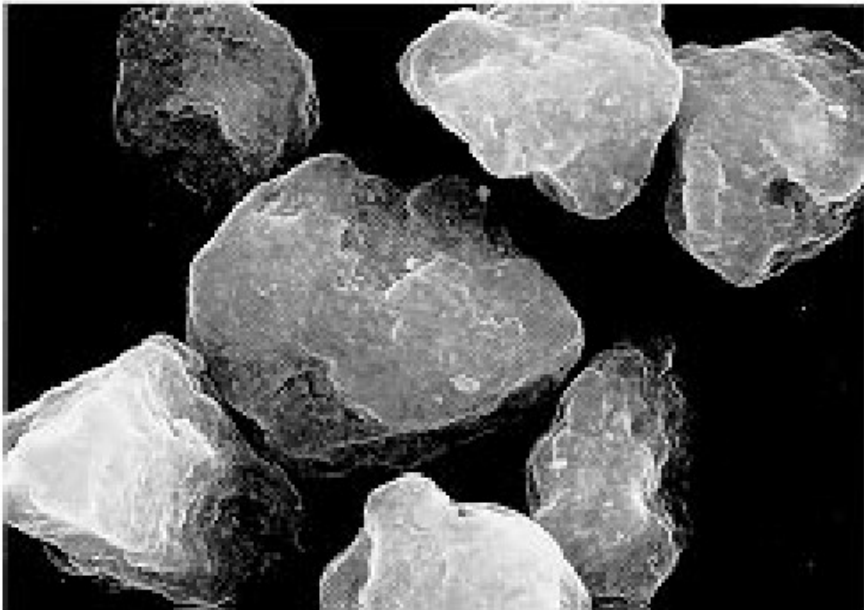
tři generace sekundárních elektronů



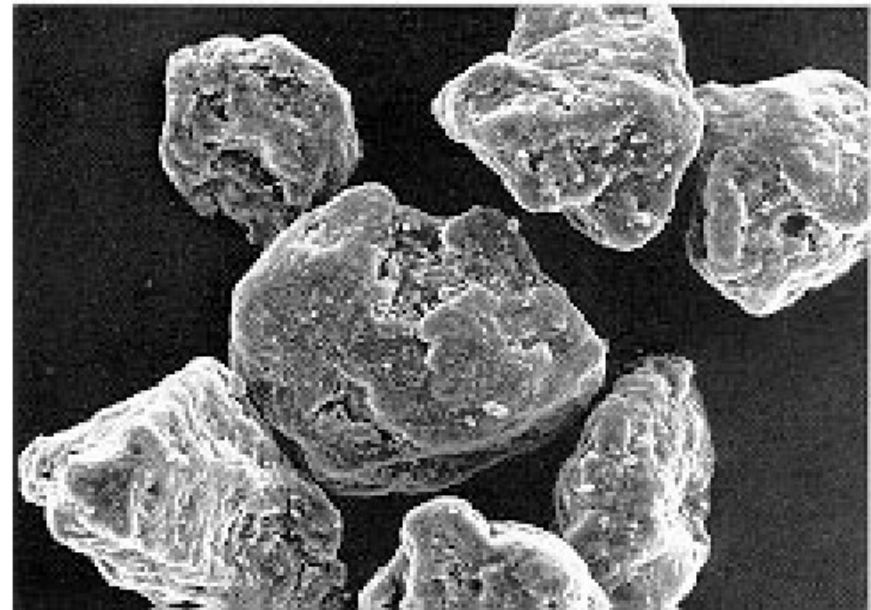
vliv urychlovacího napětí na SE obraz



vliv urychlovacího napětí na SE obraz

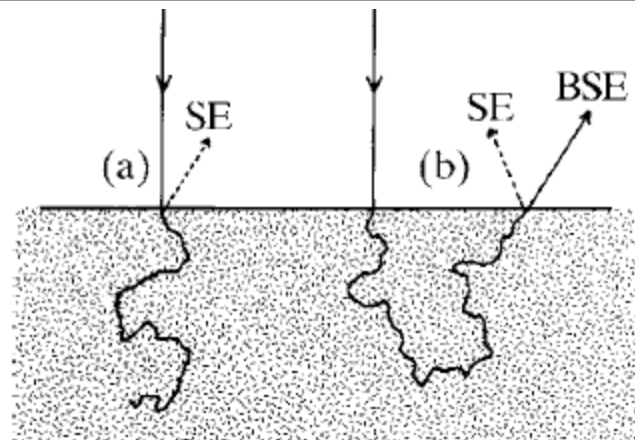


(a) 30 kV x 2,500



(a) 5 kV x 2,500

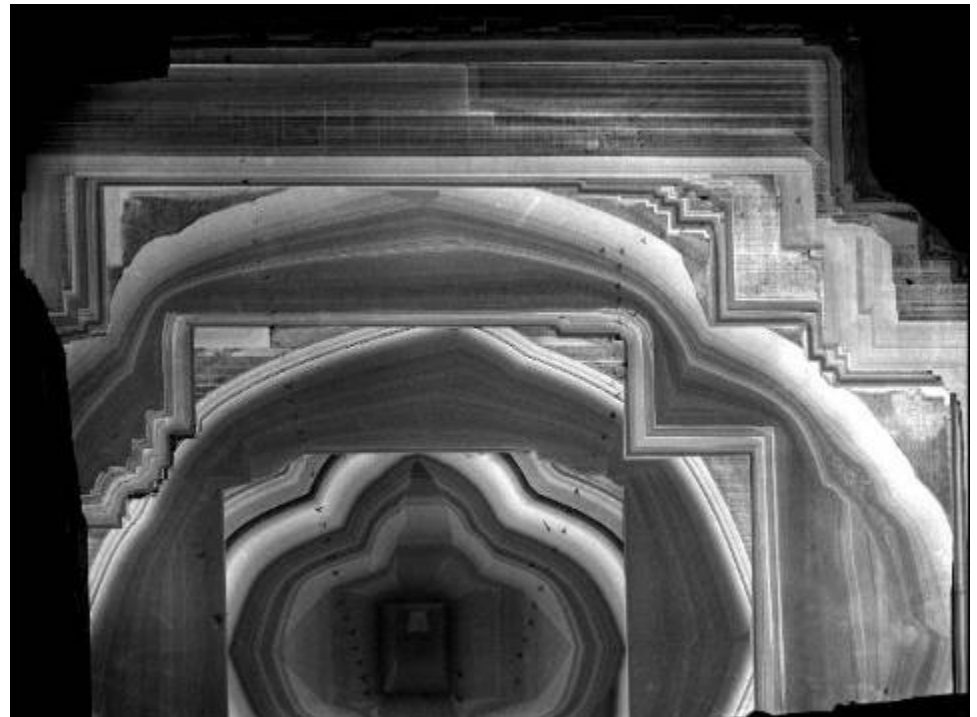
3 Specimen: Toner



katodová luminescence

- produkce fotonů ve viditelné části spektra
 - odráží změny chemismu aktivátorů CL (Mn, REE,...) v ppm
 - informace o vnitřní textuře vzorku
- scintilační detektor – pouze černobílé zobrazení
- CL spektrometr – měření spektrální charakteristiky

variance dusíku v diamantu

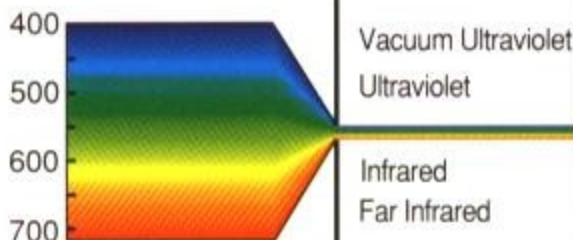


RTG záření

THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM

Frequency ν (Hz)	Wavelength $\lambda = c/\nu$ (m)	Type of Radiation	Typical Process	Energy (eV)	Wavenumber $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (cm^{-1})
10^{21}	10^{-13} (1 X-unit)	γ -Rays	<i>Nuclear Reaction</i>	(1 MeV) 10^6	10^{11}
10^{18} (1 EHz)	10^{-10} (1 Å) 10^{-9} (1 nm)	X-Rays	<i>Intra-Nuclear Transition</i>	(1 keV) 10^3	10^8
10^{15} (1 PHz)	10^{-6} (1 μm)	Vacuum Ultraviolet Ultraviolet	<i>Inner Electron Transition</i> <i>Valence Electron Ionization</i>	1	10^5 10^4
10^{12} (1 THz)	10^{-3} (1 mm) 10^{-2} (1 cm)	Infrared Far Infrared	<i>Valence Electron Transition</i> <i>Molecular Vibrations</i>	(1 meV) 10^{-3}	10^2
10^9 (1 GHz)	1	Microwaves	<i>Molecular Rotations</i> <i>Electron Spin Transition (ESR)</i>	(1 μeV) 10^{-6}	1 10^{-3}
10^6 (1 MHz)	10^3 (1 km)	Radiowaves	<i>Nuclear Spin Transition (NMR)</i>	(1 neV) 10^{-9}	10^{-6}
10^3 (1 kHz)	10^6 (1 Mm)			(1 peV) 10^{-12}	10^{-9}

λ (nm)



1 eV = 1.602177×10^{-19} J; $h = 6.626075 \times 10^{-34}$ J·s (Planck Constant); $c = 2.997925 \times 10^8$ m·s⁻¹ (light velocity)

1 Å = 10^{-10} m = 10^{-8} cm - 2.997925×10^{18} s⁻¹ (light frequency) - 1.239852×10^4 eV (energy of light quantum)

excitační objem

- velikost a tvar „excitačního objemu“ závisí na energii elektronového svazku a na Z vzorku.
 - malá E a nízké Z – „malá hruška“
 - velká E a nízké Z – „velká hruška“
 - malá E a vysoké Z – „malé jablko“
 - velká E a vysoké Z – „velké jablko“
- hloubku penetrace lze vypočítat na základě empiricky zjištěného vztahu

$$x(\mu m) = \frac{0.1E_0^{1.5}}{\rho}$$

E_0 =energie primárního elektronu [eV]

ρ =hustota vzorku [g/cm³]

- nebo podle teoretické rovnice

$$r(\mu m) = \frac{2.76 \times 10^{-2} A E_0^{1.67}}{\rho Z^{0.89}}$$

A=průměrná atomová hmotnost [g/mol]

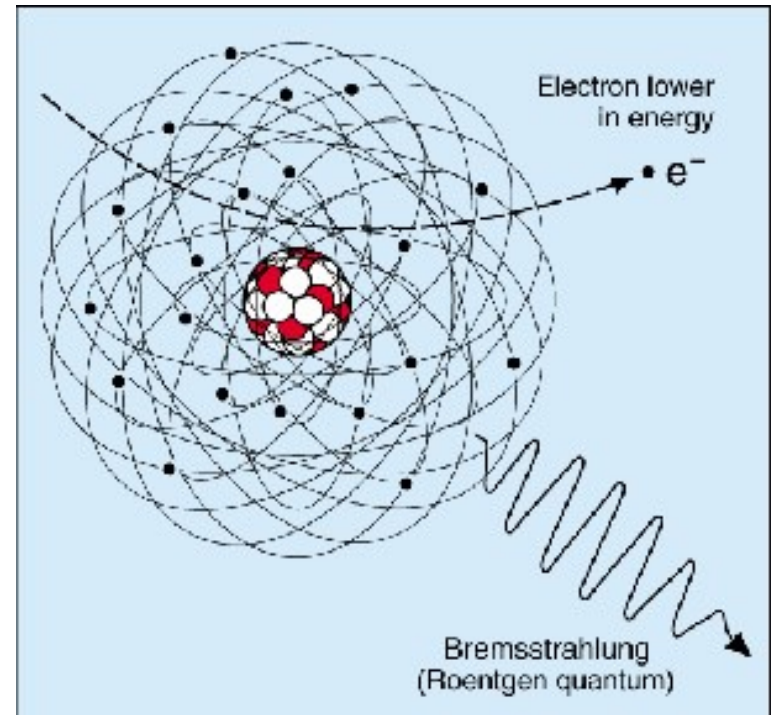
E_0 =energie primárního elektronu [eV]

ρ =hustota vzorku [g/cm³]

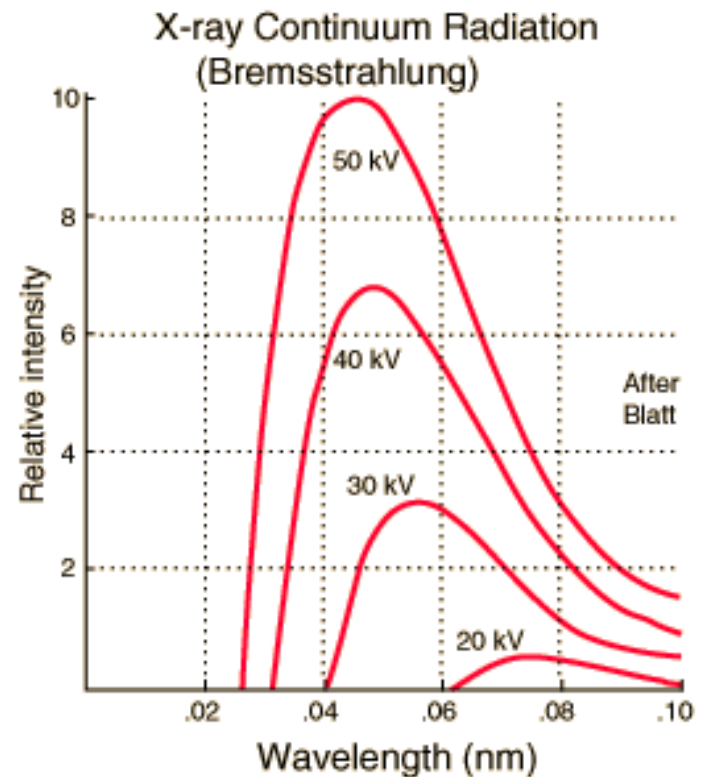
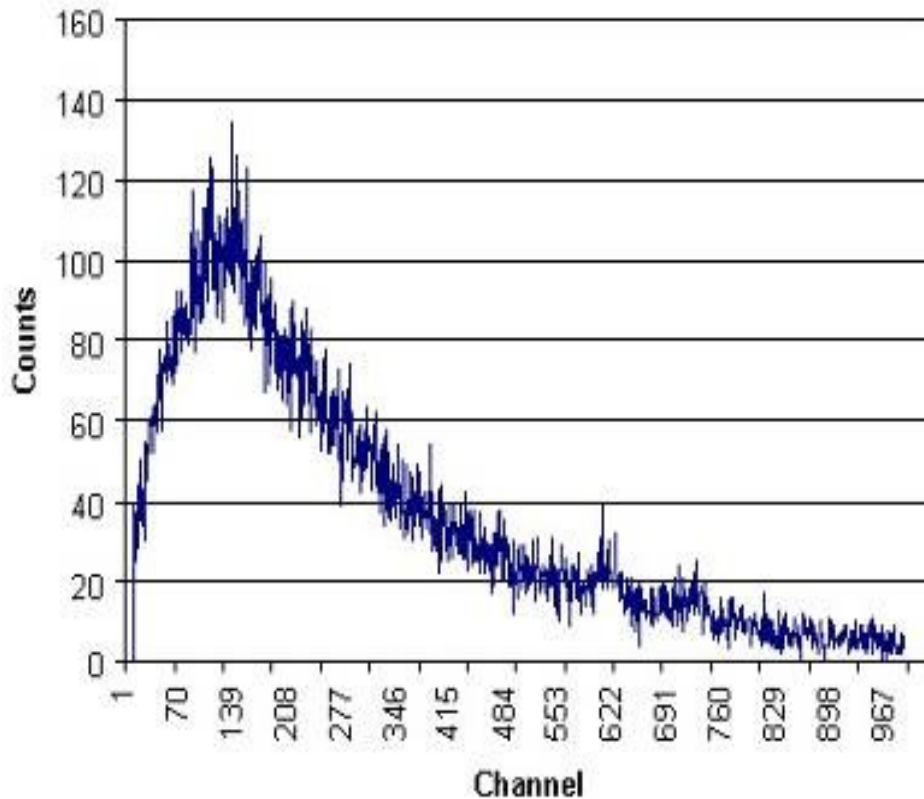
Z=průměrné atomové číslo

spojité RTG záření

- pokud dojde ke zpomalení primárního elektronu vlivem elmg. sil jádra atomu vzorku dojde k uvolnění brzdě energie ve formě fotonu. Protože míra zpomalení může být různá, je energie fotonu také různá – spojité záření
 - brzdě záření bremsstrahlung
 - dosahuje energie $0 - eV \sim U_{acc}$



spojité záření



<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/xrayc.html#c2>

spojité záření

- průběh spojitého záření nemá lineární charakter
- spojité záření tvoří tzv. pozadí, které je v případě měření charakteristického záření potřeba odečíst
- množství spojitého záření lze odhadnout na základě rovnice

$$p = 1,1 \cdot 10^{-6} \times Z \times E_0$$

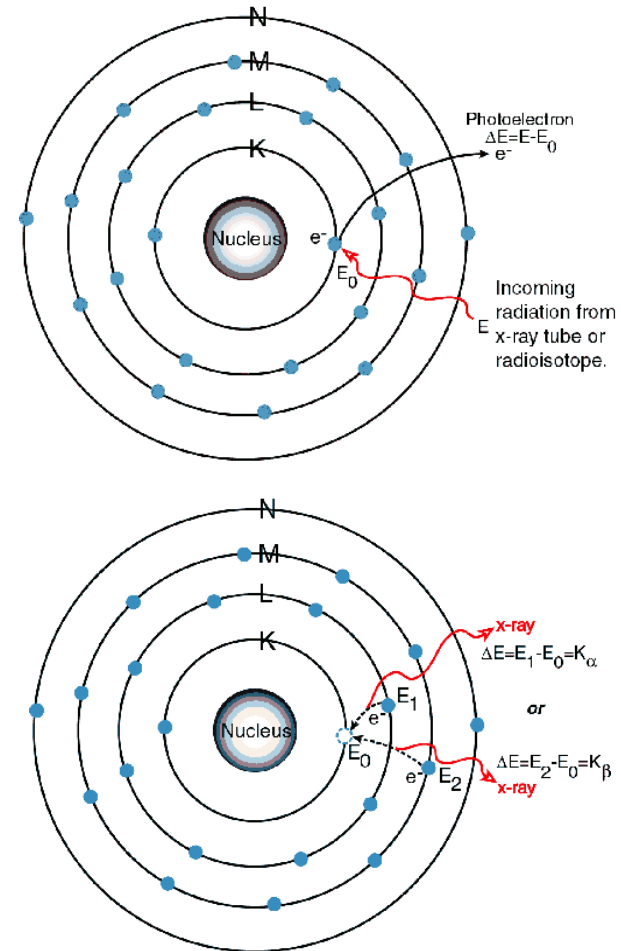
Z = průměrné atomové číslo

E_0 = energie primárního elektronu

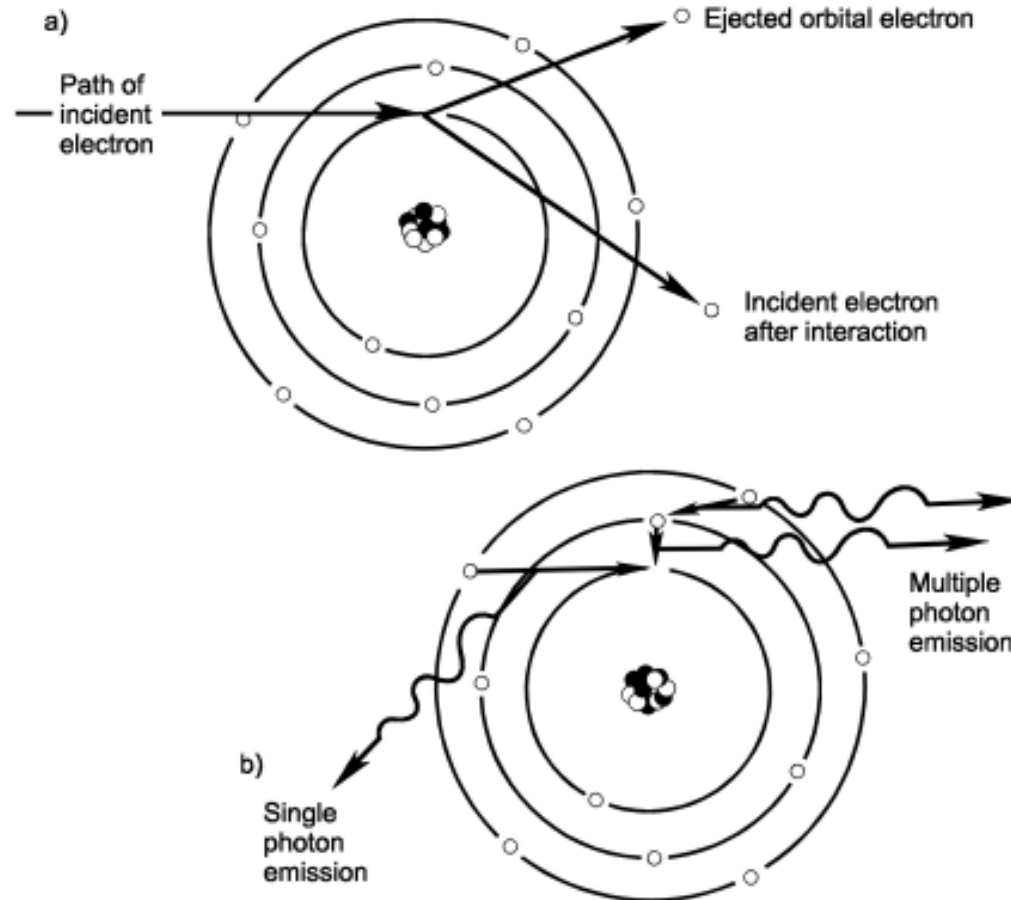
- 0.X procent celkové energie

charakteristické RTG záření

- cca 0.X procento urychlených elektronů narazí na elektron v elektronovém obalu atomu vzorku a vyrazí jej – SE
- vakance je zaplněna elektronem z vnějšího obalu, při přechodu je vyzářeno RTG záření určité vlnové délky (energie), charakteristické pro daný prvek.
- více typů přechodů



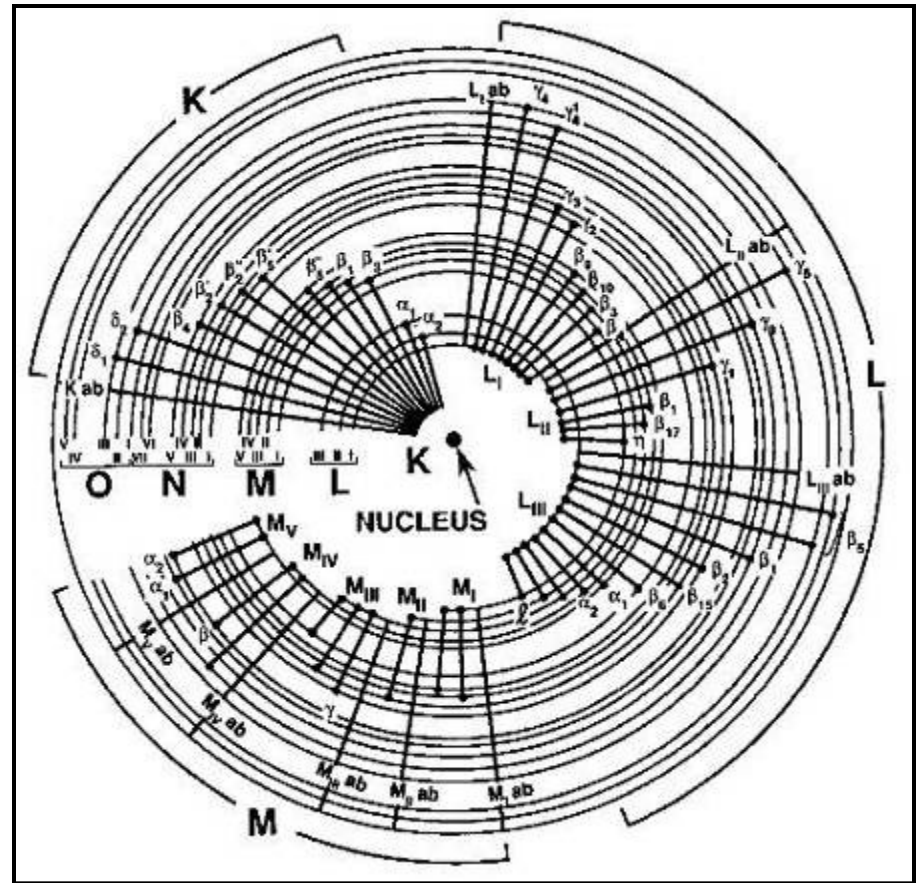
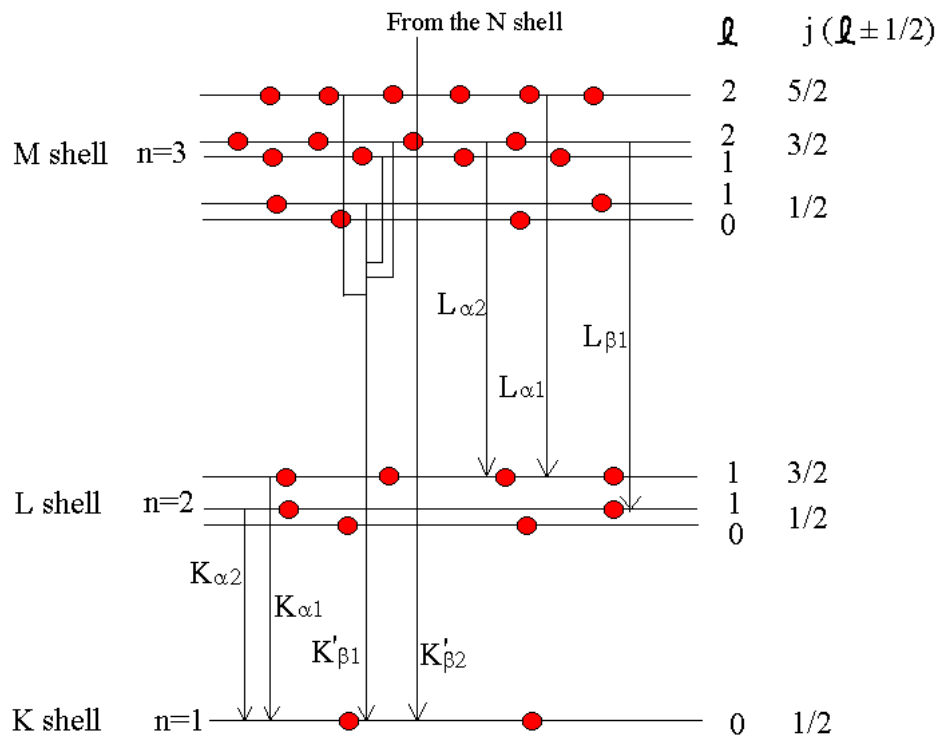
emise charakteristického RTG záření



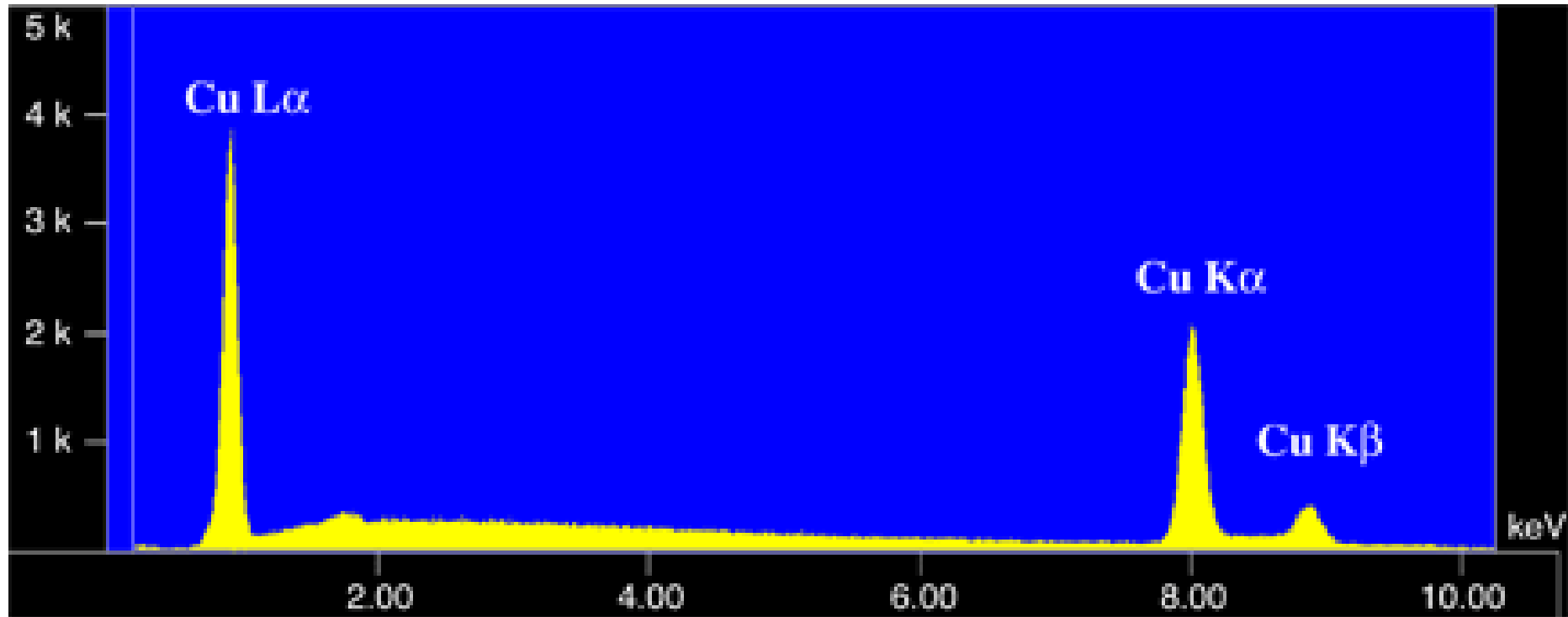
Generation of characteristic radiation
a) Ejection of orbital electrons
b) Emission of characteristic photons

charakteristické RTG záření

Generic Energy Level Diagram

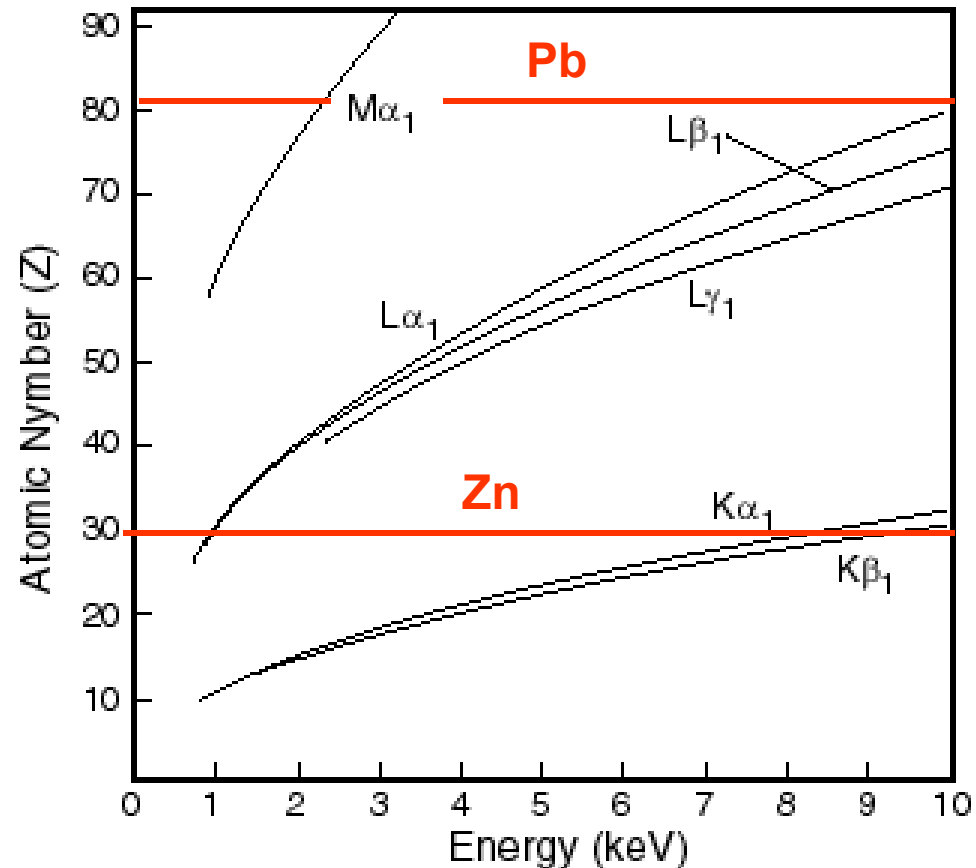


spektrum charakteristického záření Cu

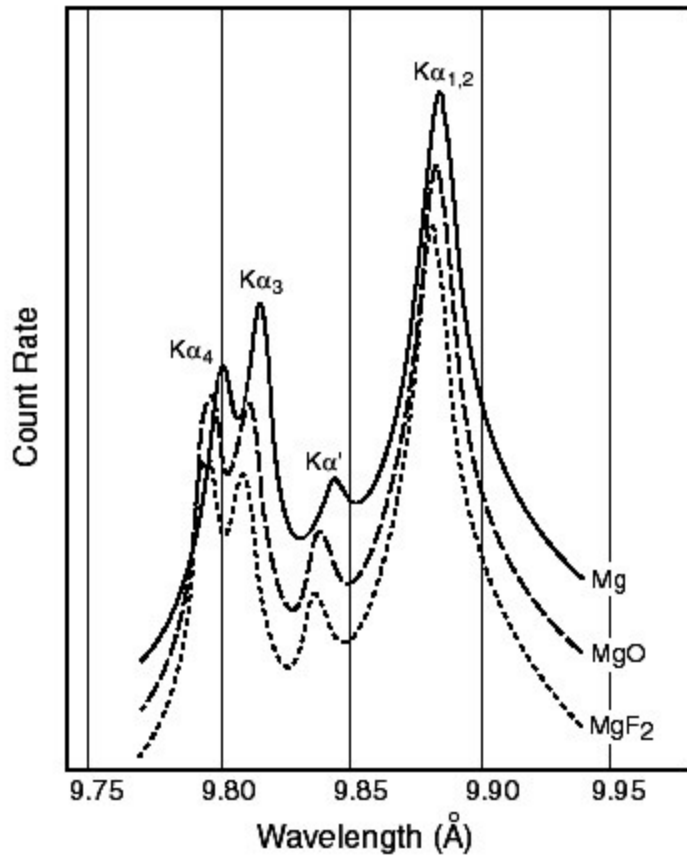


charakteristické RTG záření

- Henry G.J. Moseley objevil v roce 1914 vztah mezi atomovým číslem a vlnovou délkou (energií) RTG-záření



posun píkú/energie v závislosti na složení matrice



Sousedící prvky ovlivňují elektronovou konfiguraci vnějších slupek Mg.

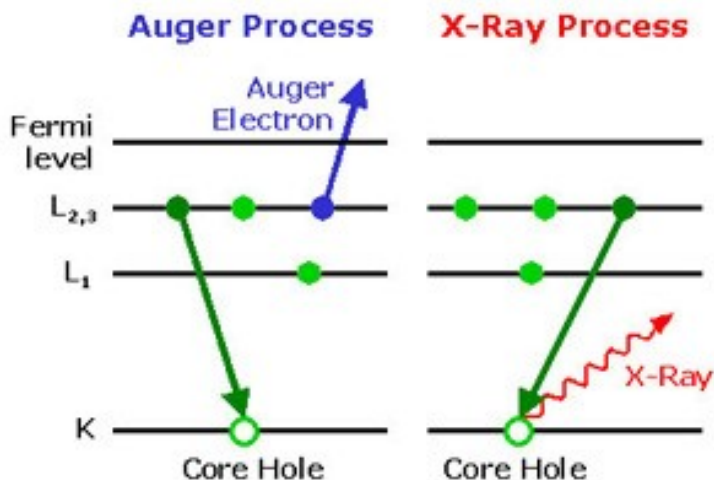
Tím je také mírně ovlivněna energie charakteristického záření a pozice píku ne spektru

Projevuje se zejména u prvků s nízkým Z a u kontrastních matric.

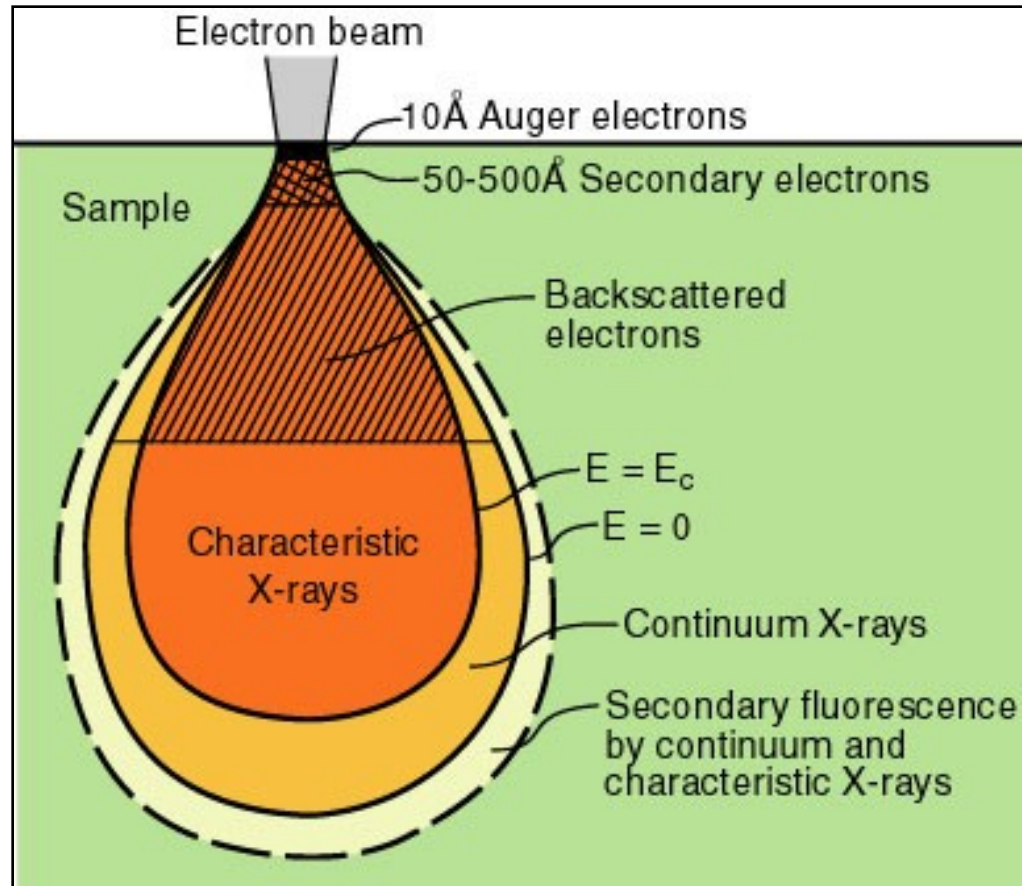
Z tohoto důvodu je třeba jako standardy pro mikroanalýzu vybírat fáze co nejpodobnější analyzovanému minerálu.

Augerovy elektrony

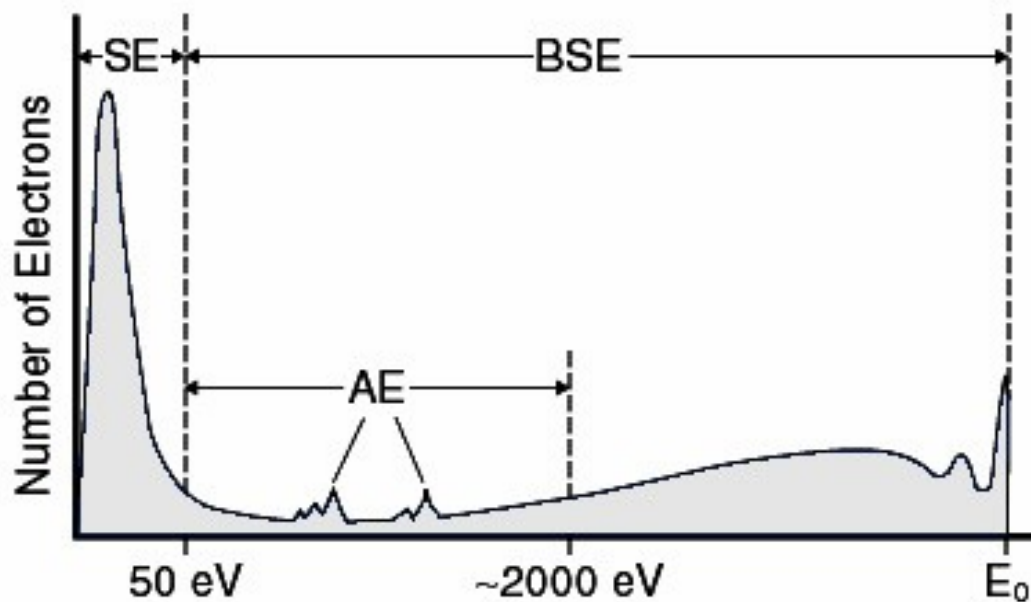
- probíhá vedle standardní produkce charakteristického RTG
 - dojde k vyražení elektronu z vnitřní slupky
 - zaplnění této „díry“ přeskokem elektronu z vnějších slupek
 - rozdíl E je není vyzářen ve formě fotonu RTG-záření, ale je předán ve formě kinetické energie jinému elektronu (ve slupce)
 - pokud je kinetická E vyšší než excitační, dojde k vyražení tzv. Augerova elektronu
- energie Augerova el. je nízká a rovná se rozdílu kinetické energie a excitační energie elektronu a je X00-X000 eV
- s rostoucím atomovým číslem produkce A_e klesá.
- slouží k detailní charakteristice povrchu – Augerova spektroskopie



http://www.lpdlabservices.co.uk/analytical_techniques/surface_analysis/aes.php



energetické rozložení spektra elektronů



elektronová mikroanalýza

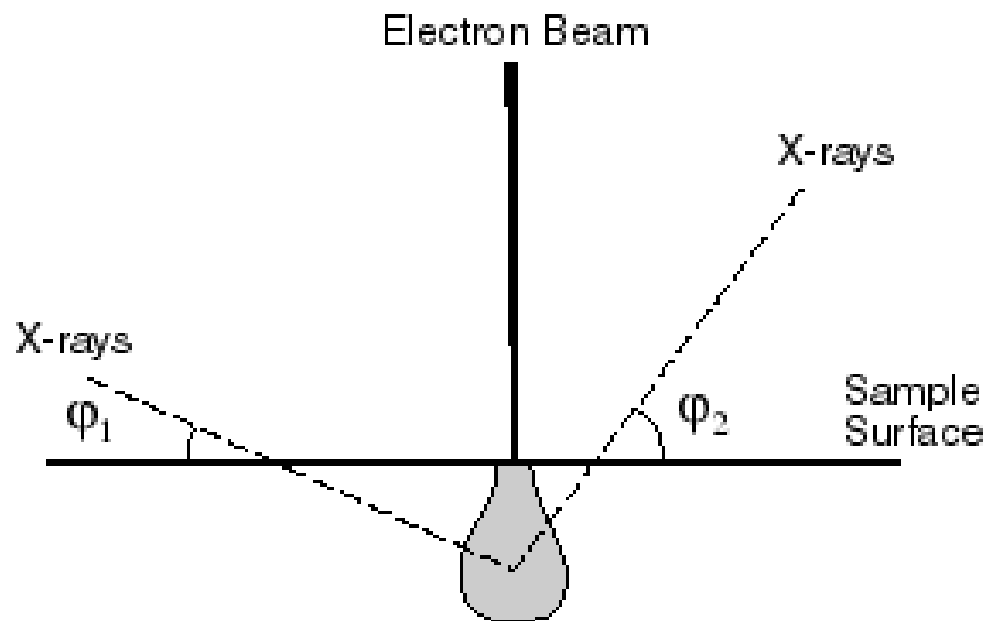
- elektronová mikroanalýza (EMPA) je relativně nedestruktivní metoda pro určení chemického složení pevných látek z malého objemu.
- metoda využívá elektronů emitovaných z katody urychlených na 10-30 keV, které při dopadu na vzorek vyvolají produkci RTG záření z excitačního objemu cca 1-5 μm^3
- detekcí charakteristického RTG záření můžeme určit prvkové, tj. chemické složení studovaného materiálu

elektronová mikroanalýza

- podle způsobu detekce můžeme rozlišit dva typy mikroanalýzy
 - energiově disperzní systém (EDS, EDX)
 - využívá částicovou povahu záření
 - polovodičový detektor
 - vlnově disperzní systém (WDS, WDX)
 - využívá vlnovou povahu záření
 - založen na RTG difrakci
- urychlovací napětí 15 kV pro silikáty a 25 kV pro sulfidy a kovy

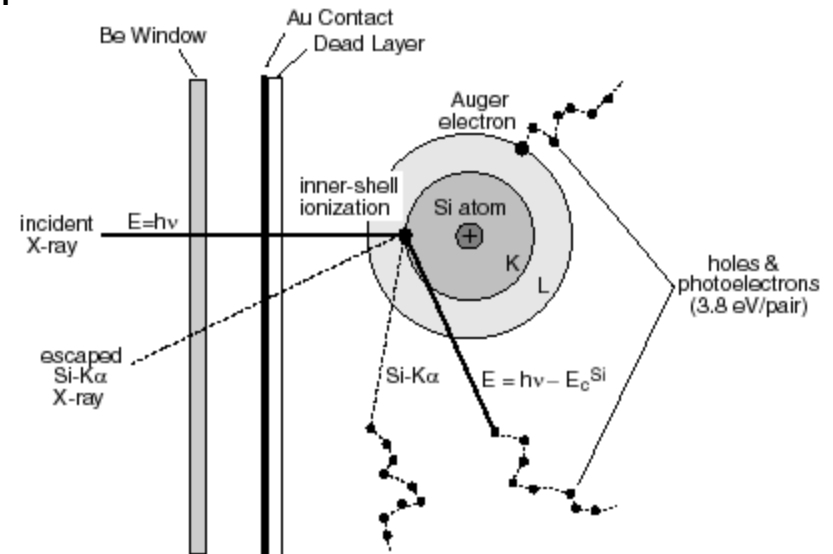
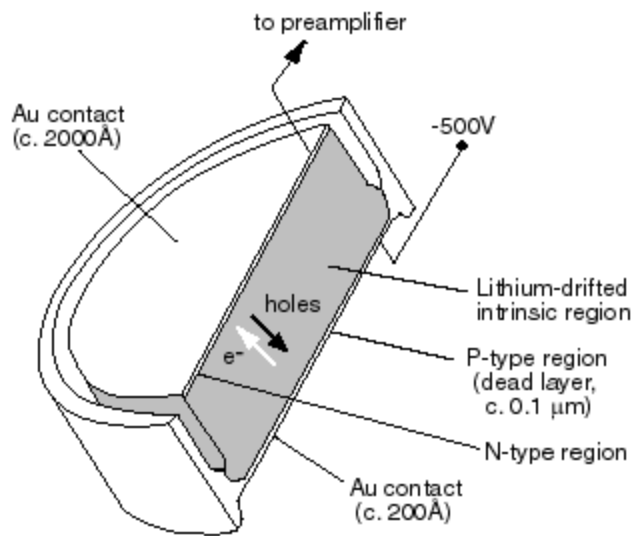
take-off úhel

- výstupní úhel
38° - 52,8°
- Cameca 40°



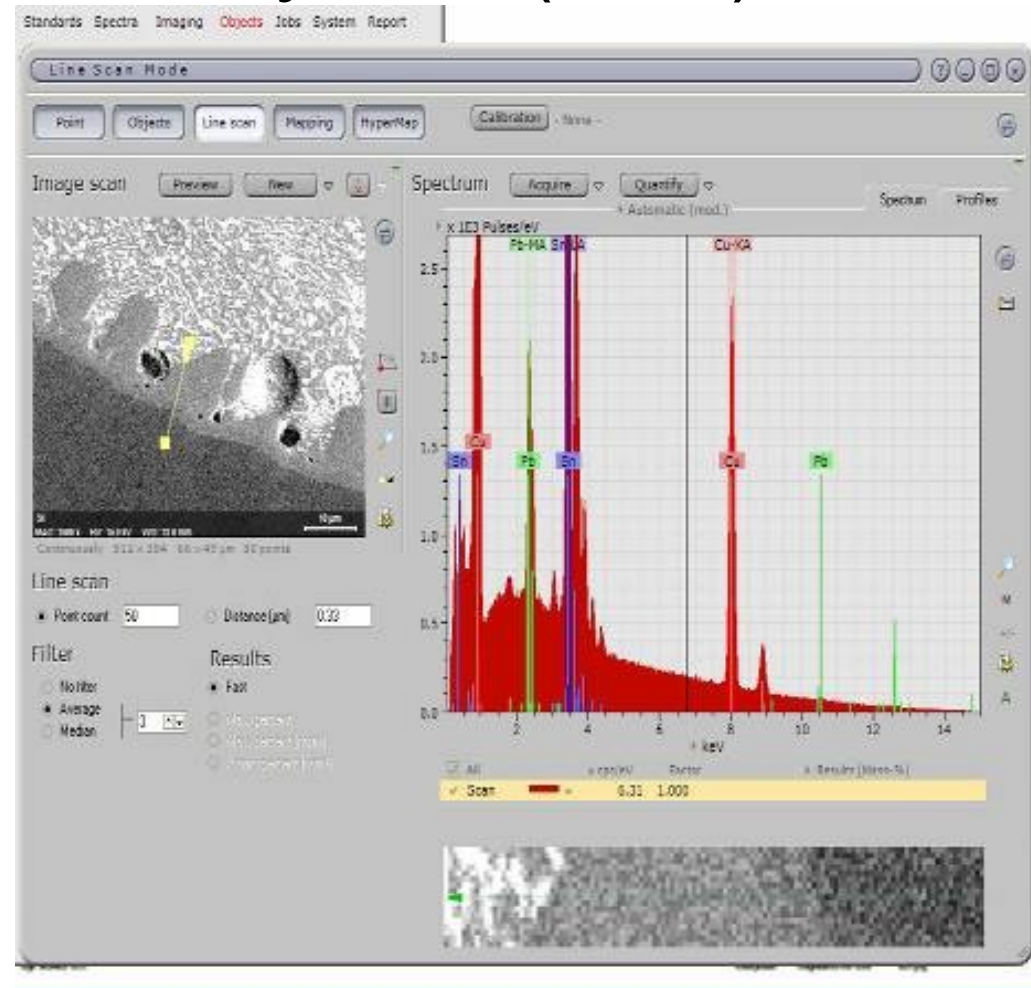
energiově disperzní systém (EDS)

- polovodičový detektor Si:Li
 - plocha 10mm²-40mm²
 - napětí 500-600V
- RTG záření generuje páry elektron-díra, které zvyšují vodivost detektoru
- RTG o větší E generuje více def. páru => větší proudový impulz
- klasické typy: detekce od Na po U
- moderní typy: od (Be) B po U
- nutné chladit LN₂ nebo peltierovými články



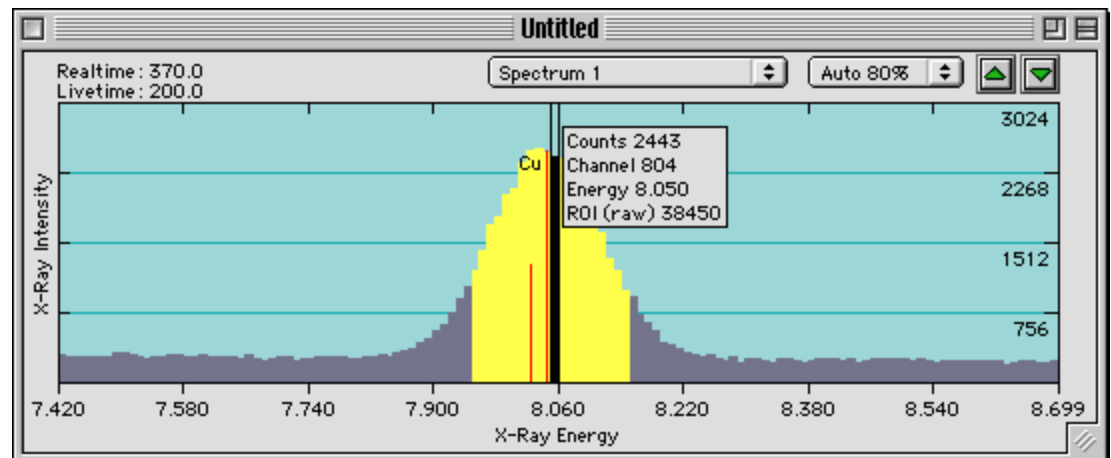
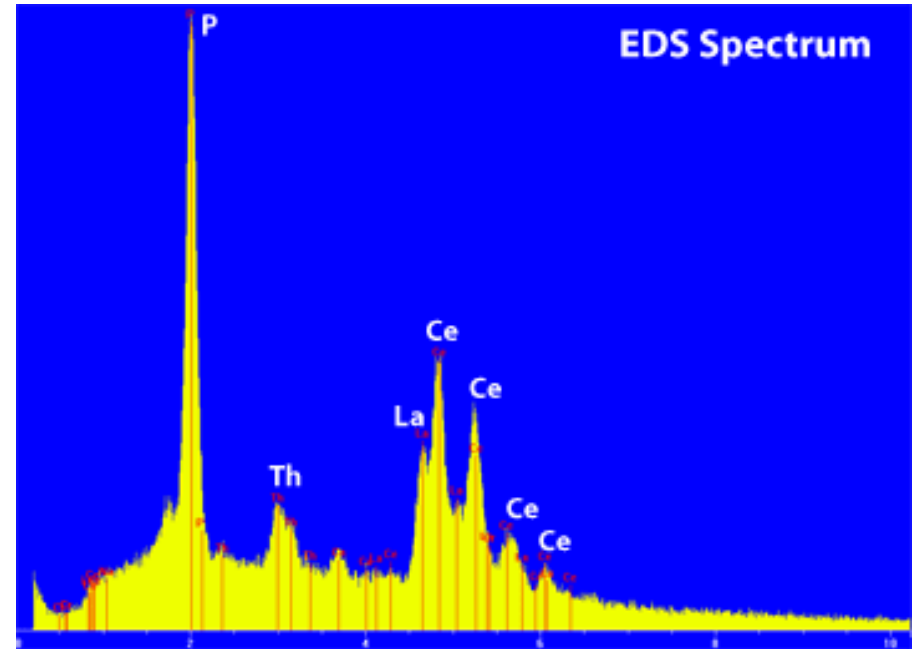
energiově disperzní systém (EDS)

- výhody
 - načítá se celé spektrum současně
 - rychlá analýza 30, 60 s
 - levnější než WDS
- nevýhody
 - špatné rozlišení 130 -150 eV na kanál
 - množství koincidencí Pb-Bi-S, Mo-S, As-Mg, Na-Zn, Ba-Ti
 - vysoká mez detekce 0,1-1,0 hm. %



energiově disperzní systém (EDS)

- pozice píku závisí na jeho energii
- velikost (plocha) píku určuje množství prvku
- koncentrace prvku se vypočítá na základě poměru plochy píku neznámé fáze a plochy píku standardu.

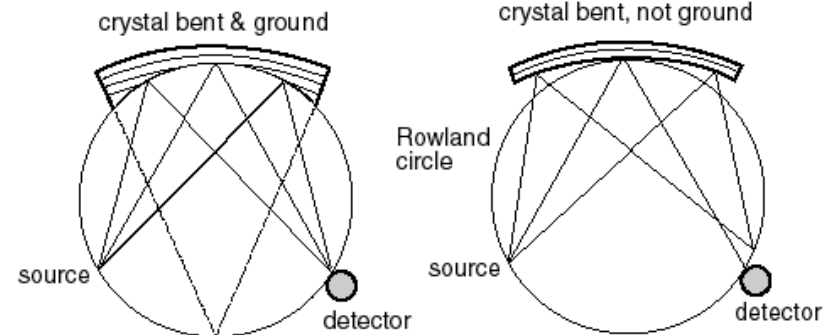
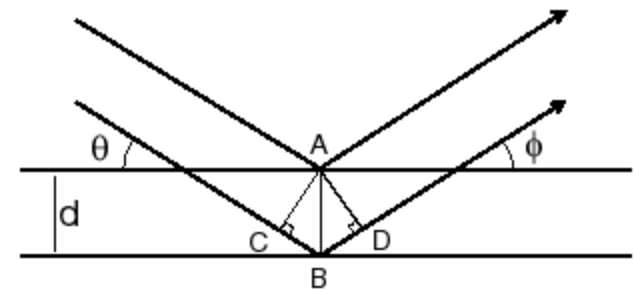


vlnově disperzní systém (WDS)

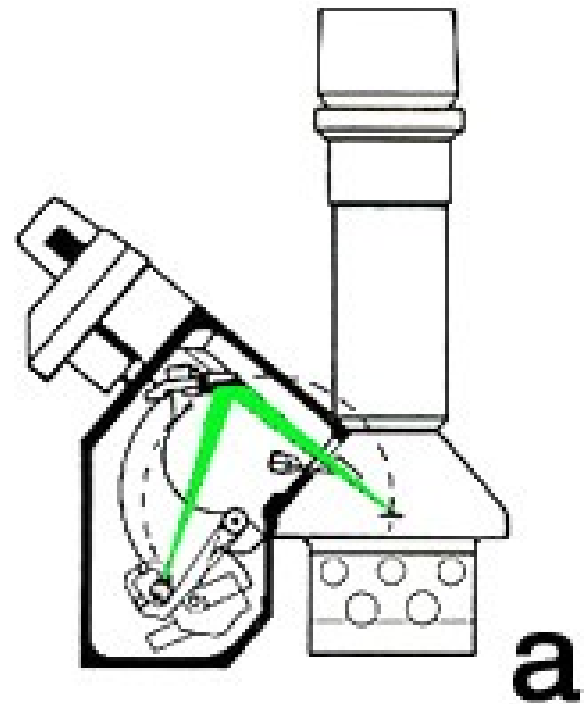
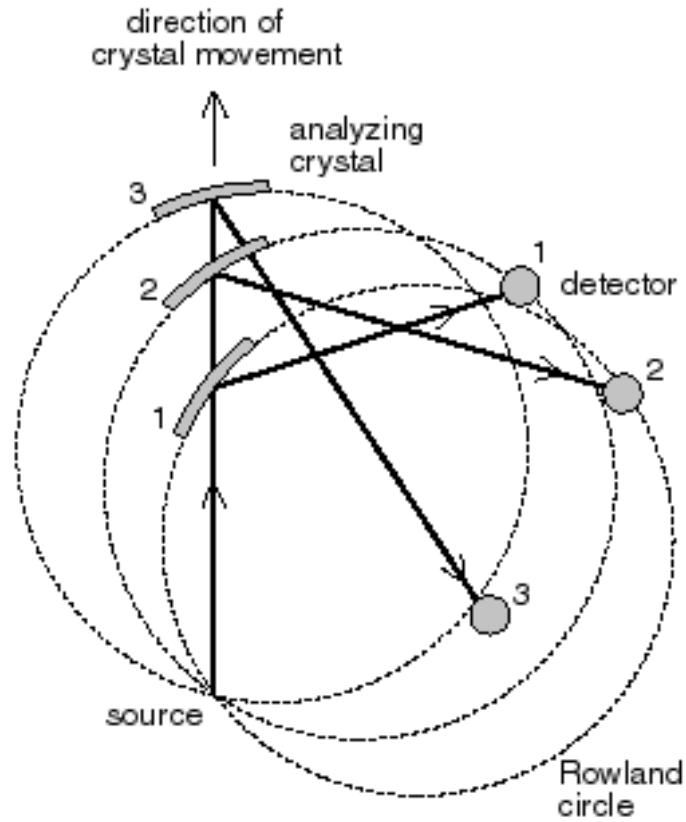
- pracuje s vlnovou charakteristikou záření
- využívá difrakce RTG záření na krystalu – monochromátoru
- zdroj záření, monochromátor a detektor musí ležet na Rowlandově kružnici
- pokud je splněna Braggova podmínka, záření je difraktováno směrem k detektoru, pokud ne, záření je pohlceno
- krystaly jsou zahnuté (sbroušené) a orientované tak, aby difrakční roviny ležely co největší plochou na RK

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

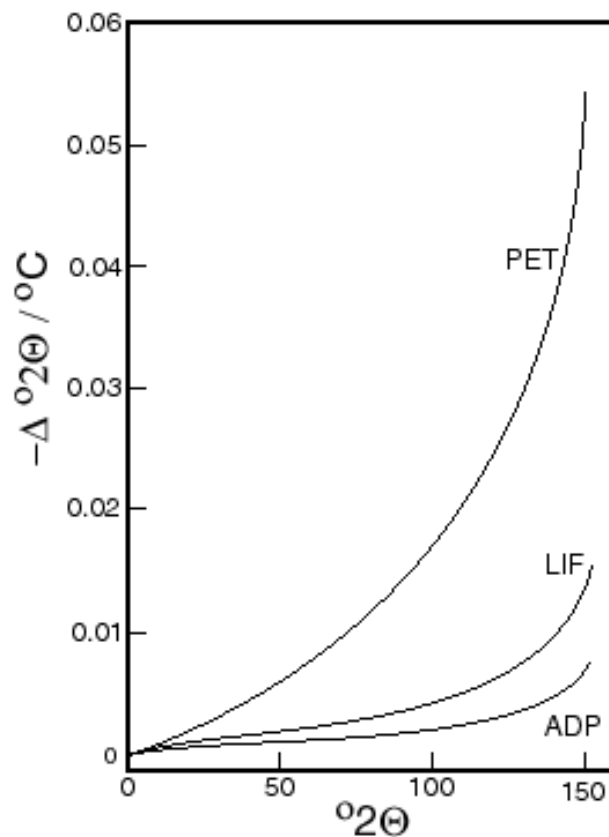
where, n = an integer (1, 2, 3...),
 λ = wavelength,
 d = d-spacing of the crystal,
and θ = incident angle (measured from crystal surface)



principy měření



vliv teploty na WDS analýzu

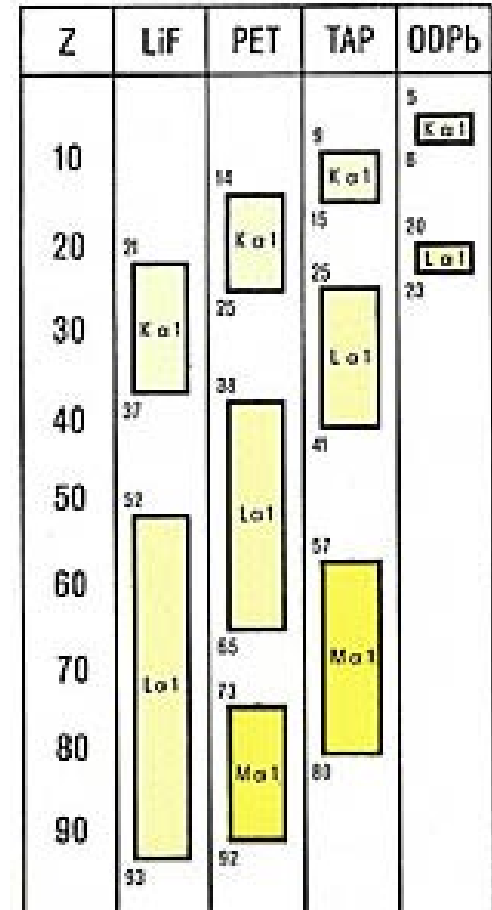


- se změnou teploty se mění i d hodnoty monochromátorů
 - mění se úhel při kterém dochází k difrakci

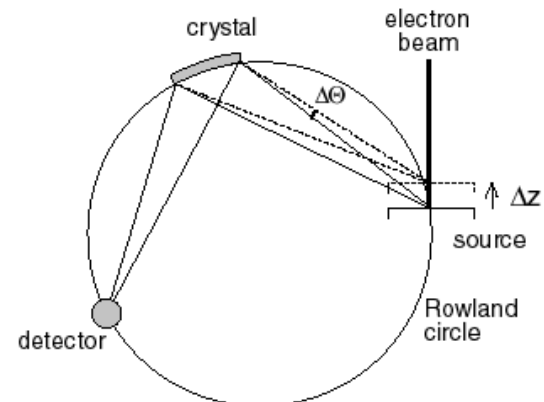
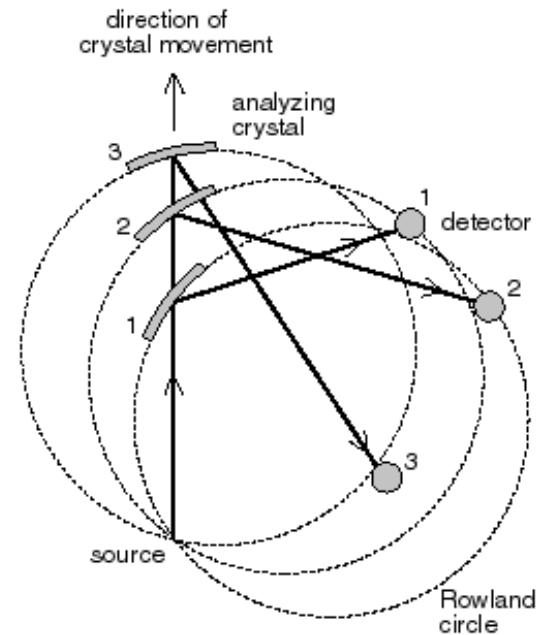
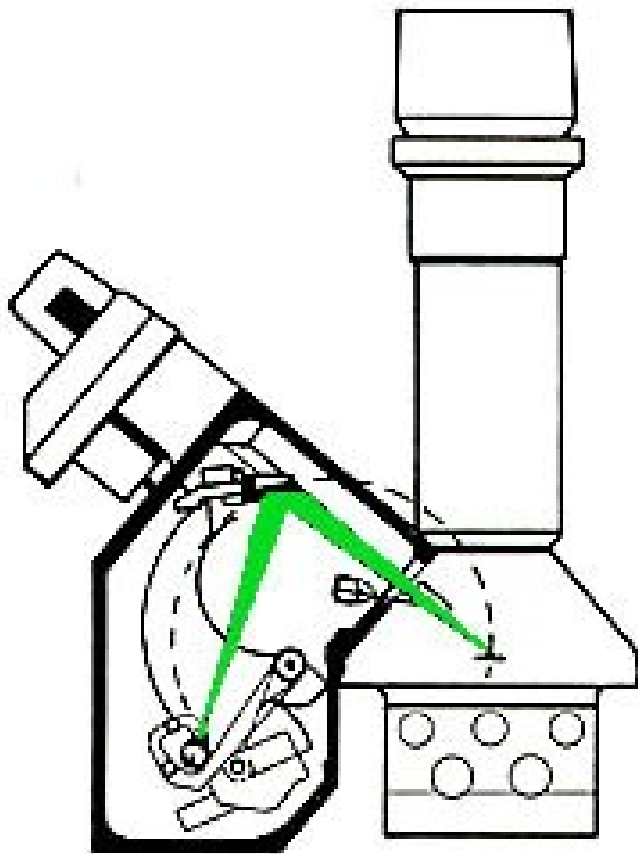
WDS - krystaly

- Lithium fluoride 200 (LIF), $2d = 4.028 \text{ \AA}$
- Potassium acid phthalate 1011 (KAP), $2d = 26.6 \text{ \AA}$
- Ammonium dihydrogen phosphate 011 (ADP), $2d = 10.648 \text{ \AA}$
- Rubidium acid phthalate (RAP), $2d = 26.1 \text{ \AA}$
- Pentaerythritol 002 (PET), $2d = 8.742 \text{ \AA}$
- Thallium acid phthalate 1011 (TAP), $2d = 25.75 \text{ \AA}$, and
- Lead stearate or Lead octodecamoate (ODPB), $2d = 100 \text{ \AA}$

Crystal	Range		
	$K\alpha$	$L\alpha$	$M\alpha$
TAP	F to P	Mn to Nb	La to Hg
PET	Si to Mn	Sr to Tb	Ta to U
LIF	Sc to Rb	Te to Np	

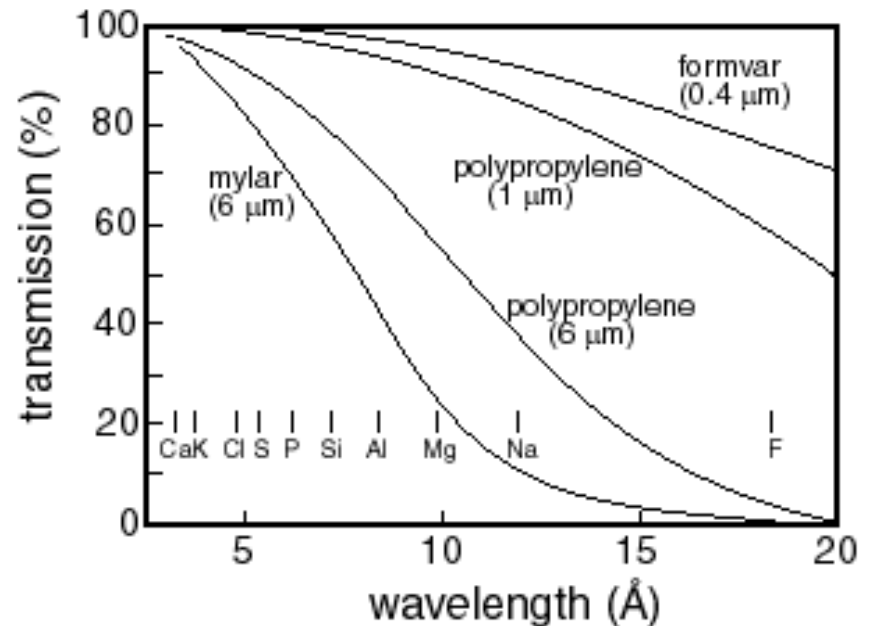
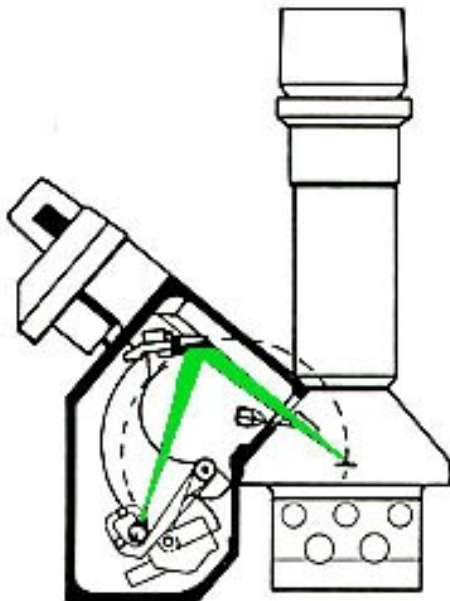
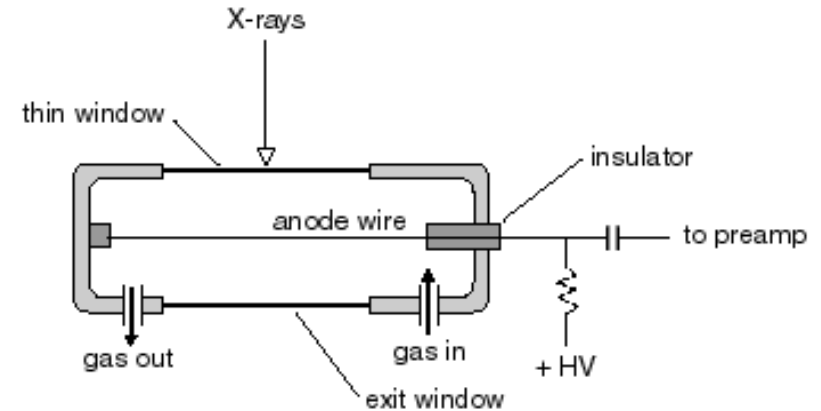


WDS – uspořádání spektron



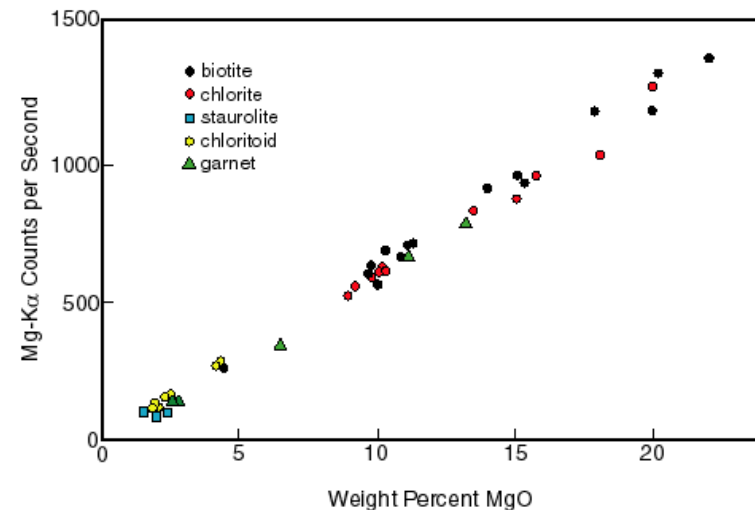
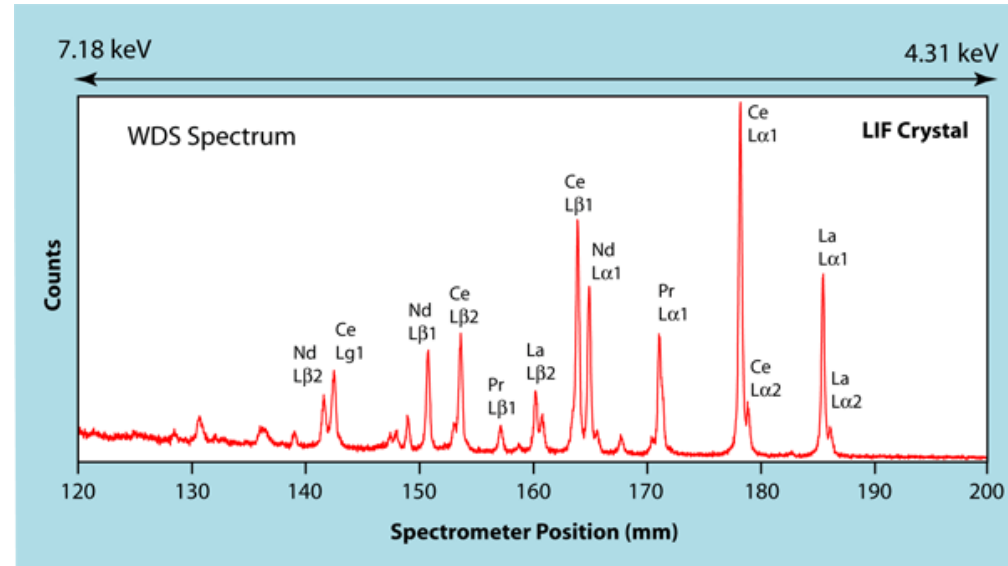
WDS - detektor

- proporcionální plynový detektor
- „gass flow“
- plyn argon methan 9:1
- difraktované RTG záření ionizuje plyn v detektoru a dojde k výboji
 - methan je zhášec výboje



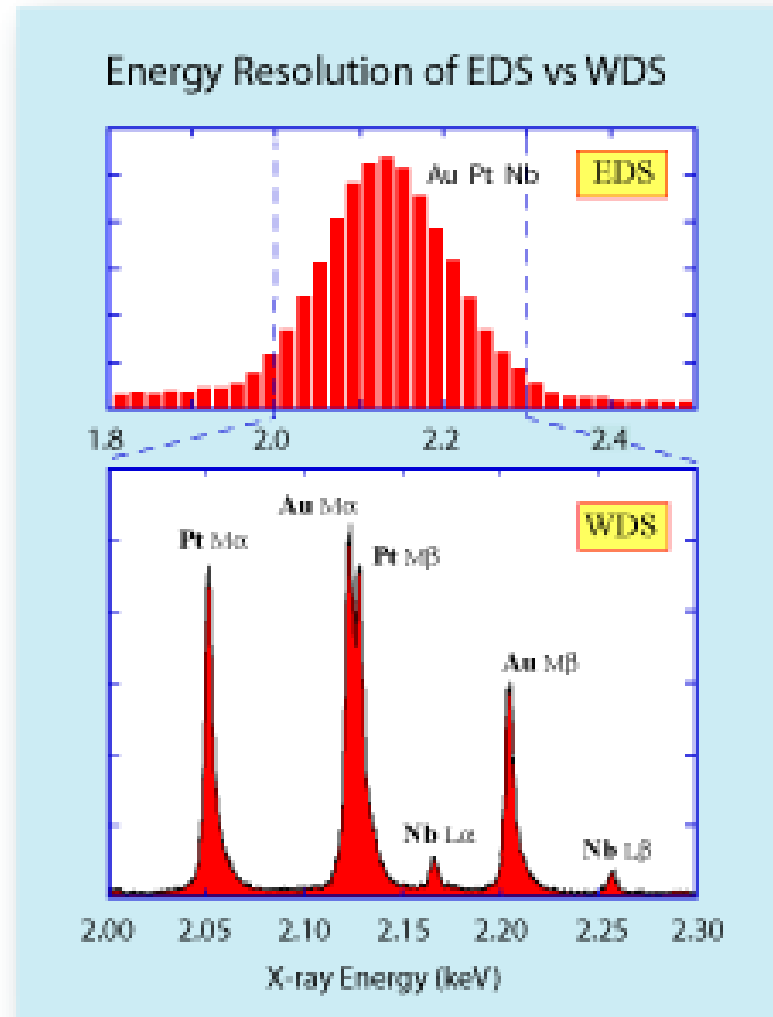
WDS – principy měření

- měří se počet pulzů v maximu píku a na pozadí před a za píkem
 - reálný počet pulzů v maximu píku v závislosti na proudu el. svazku
 - $\text{cts.s}^{-1}.\text{nA}^{-1}$
- srovná se s počtem $\text{cts.s}^{-1}.\text{nA}^{-1}$ standardu daného prvku
 - spočte se koncentrace



vlnově disperzní systém (WDS)

- výhody
 - dobré spektrální rozlišení 6 eV na kanál
 - nízké detekční limity 0.0X
 - menší množství koincidence
 - až 5 spektrometrů
- nevýhody
 - časově náročnější analýzy minimálně 3-4 min
 - větší nároky na kvalitu vzorku
 - finančně náročnější zařízení
 - měříme pouze zvolené prvky



EDS, WDS - ZAF korekce

- teoreticky

$$C_{\text{unk}}^A = C_{\text{std}}^A \left(\frac{I_{\text{unk}}^A}{I_{\text{std}}^A} \right)$$

where C_{unk}^A = concentration of A in the unknown,
 C_{std}^A = concentration of A in the standard, I_{unk}^A = the background-corrected intensity of A X-rays in the unknown, and I_{std}^A = background-corrected intensity of A X-rays in the standard.

- Z - korekce na BSE
 - BSE opouštějí vzorek aniž by došlo k produkci RTG záření
 - množství BSE závisí na atomovém čísle Z
 - korekce na ztrátu E (produkce RTG) kvůli BSE
- A - charakteristické záření je částečně pohlcováno hmotou vzorku v závislosti na chemickém složení zkoumané oblasti a energii daného RTG záření
- F - charakteristické a spojitě RTG záření vyvolává emisi sekundárního RTG záření o nižší energii