



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# SEM a EMPA 2. část

Martin Kontár

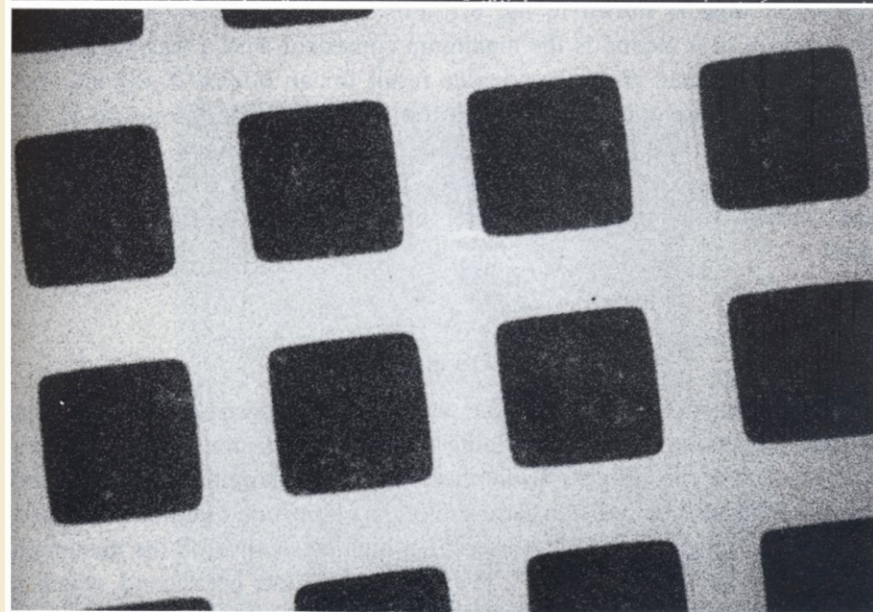
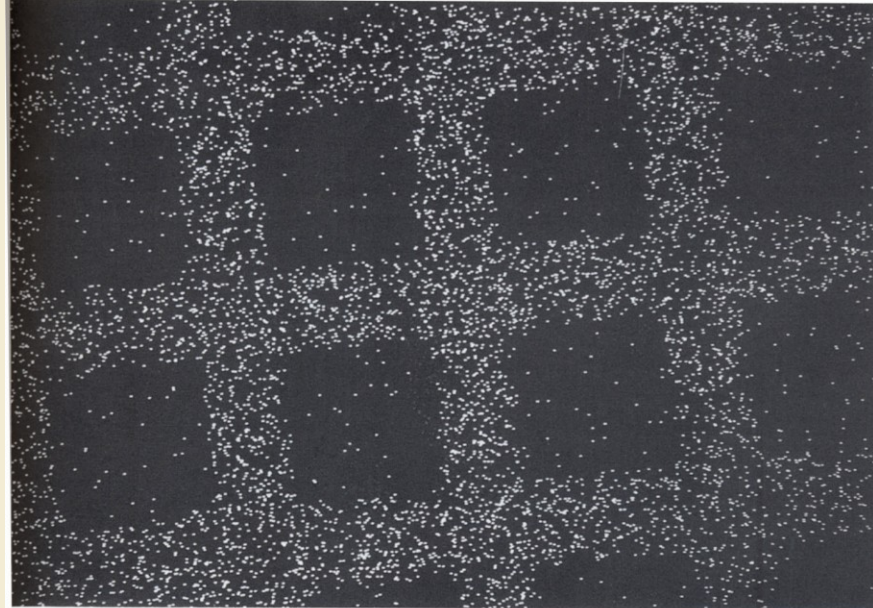
# 6 Elektronové mapování

## 6.1 Představení

- Paprsek skenovaný v pravoúhlém rastru - produkovány dvourozměrné prvkové „mapy“.
- Kompoziční informace je rovněž obsažena v BSE snímcích (avšak spjata s atomovým číslem a ne s individuálním prvkem).
- Pro RTG snímky - nutné delší záznamové časy než pro snímky BSE (RTG signál je o několik řádů slabší).
- RTG mapování lze provádět ED i WD spektrometry.



1 – RTG bodové mapy  
měděné mřížky (400 ok  
na palec): a) nízká RTG  
intenzita a krátký  
expoziční čas dává  
vzniknout zašuměnému  
snímku, b) relativně šumu  
prostý obraz získaný  
s vyšší intenzitou a delším  
snímacím časem.

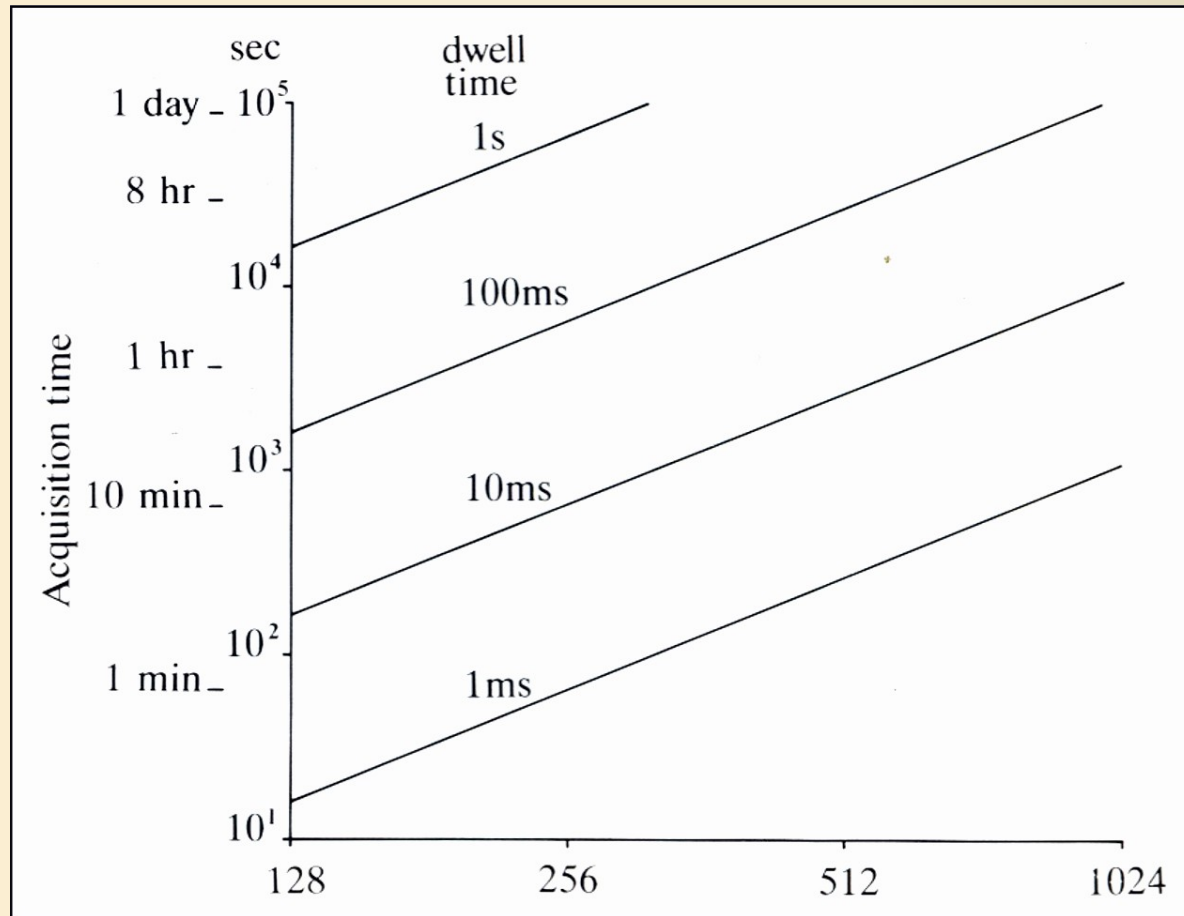


# 6.2 RTG bodové mapy

- Nejjednodušší formou RTG snímků jsou „bodové mapy“.
- Každý zaznamenaný foton produkuje světelný bod na displeji.
- Paprsek je skenován s CRT bodem - hustota bodů na obrazovce vykazuje variace v koncentraci vybraného prvku.
- V „živém“ obraze je prodleva na pixel jen několik mikrosekund - obrázek je proto „zašuměný“
- Lze odhalit jedině velký kompoziční rozdíl
- Následné vylepšení vyžaduje delší dobu snímání, mnohdy až v hodinách, pro které jsou vhodnější digitální záznamy.



## 2 – Načítací čas pro digitální snímek oproti množství pixelů a prodleva na pixel.

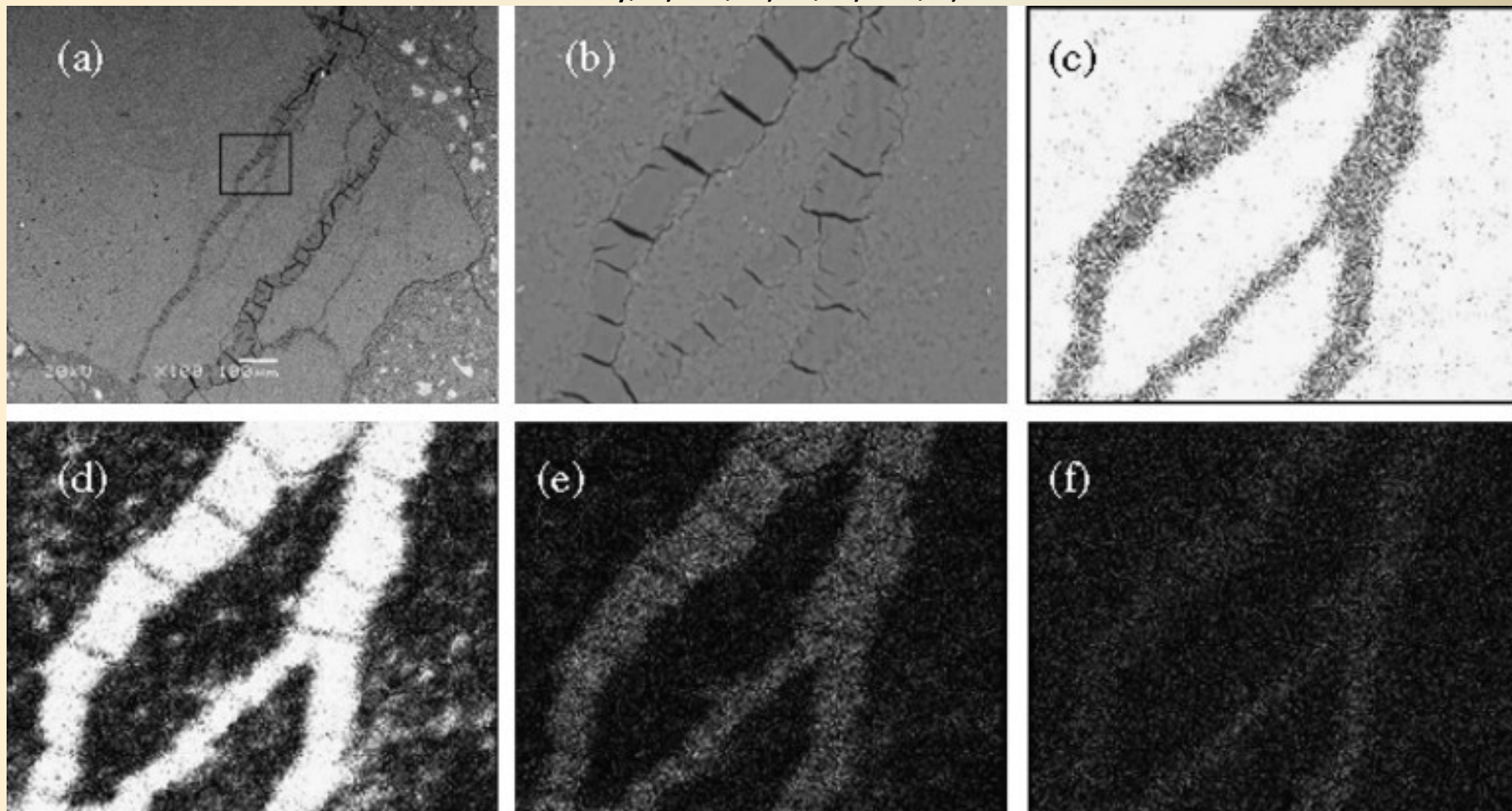


# 6.3 Digitální mapování

- Výhoda - např. možnost uložení množství RTG fotonů zaznamenané v každém bodě v paměti počítače (Číslo).
- Snímek anebo mapa - převod čísla do jasů CRT bodu.
- Snímek může být zobrazován kontinuálně při opakovaném skenování paprsku a snímání lze zastavit, jakmile je dosaženo požadovaných výsledků.
- Jestliže je zřejmé, že výsledek již nebude z nějakého důvodu dostatečný, lze okamžitě operaci zrušit.
- Hlavní výhoda - schopnost aplikovat zpracování digitálního obrazu a analytické techniky.
- Digitální obraz sestává z obrazových elementů (pixelů) rovnoměrně uspořádaných v osách x a y.
- Je žádoucí použití velkého množství pixelů v zájmu kvality obrazu, avšak prodleva pro každý pixel musí být krátká, jinak nabývací čas bude neproveditelně dlouhý.



3 – RTG bodové mapy ASR (alkalicko- silikátová reakce) gelu v prasklině: a) a b) BSE snímky, c) Ca, d) Si, e) Na, f) K.



# 6.4 EDS mapování

- EDS spektrometr sbírá celé RTG spektrum najednou.
- Vzhledem k efektu mrtvého času je ED systém náchylný k limitům frekvence impulsů.
- Pro jednotlivý prvek přítomný ve vysoké koncentraci je maximální dosažitelná frekvence typicky pouze několik tisíc pulsů za sekundu, což je hodnota v porovnání s WD spektrometry nízká.
- Rozdíl může být redukován použitím kratšího zpracování pulsů než obvykle, za účelem minimalizování mrtvého času. Jestliže dochází k výskytu překrytí, je nutné zpracování spektra.
- Vzhledem k šířce píků v ED spektru je pozadí důležitější než pro WD spektrometr.
- Značná RTG intenzita je zaznamenána i v oblastech, jež neobsahují příslušný prvek.
- Intenzita pozadí variuje s atomovým číslem, což dává za vznik dojmu rozdílů v koncentraci mezi oblastmi obsahujícími ve skutečnosti zanedbatelné množství relevantního prvku.

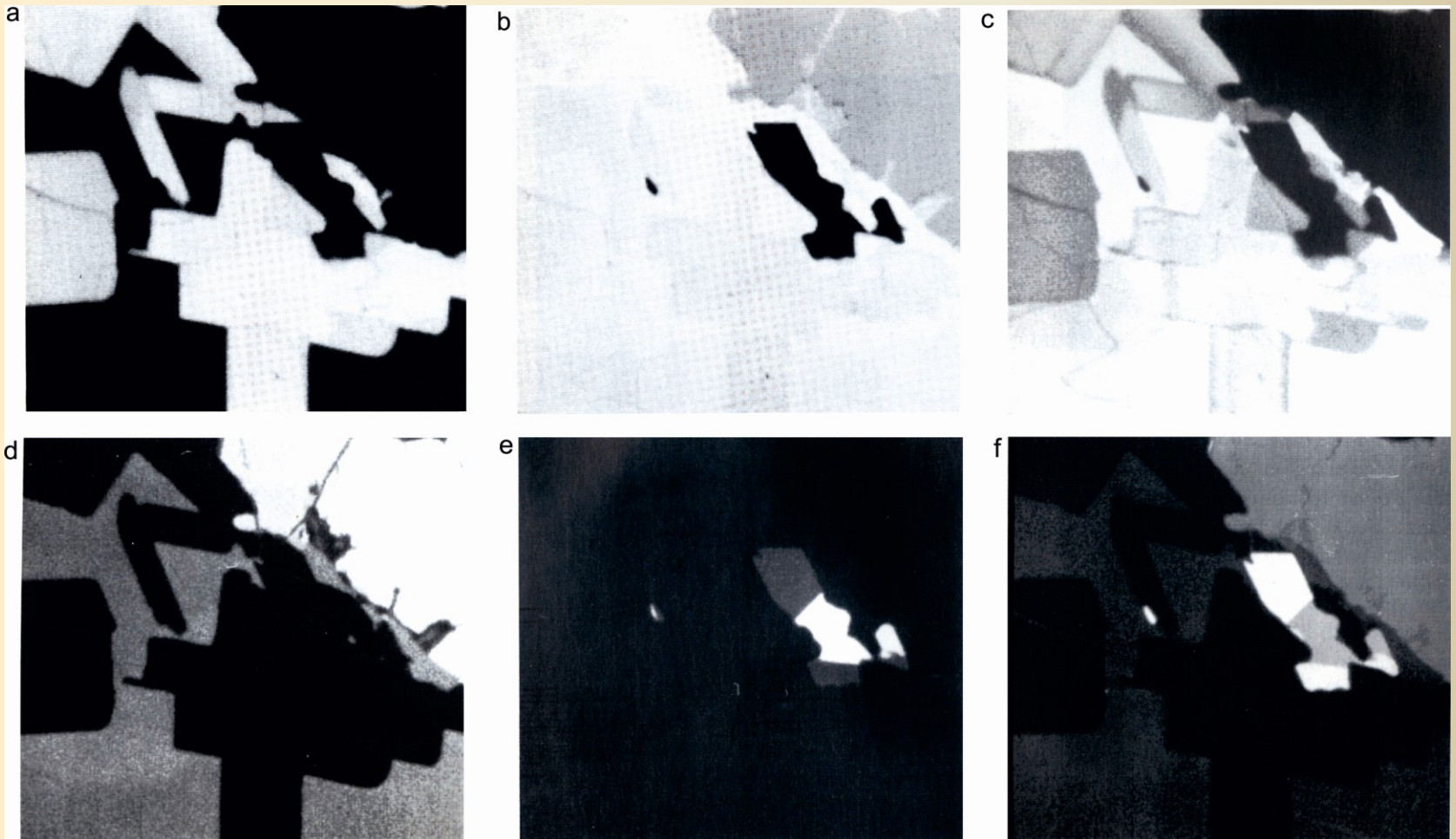




# 6.6 WDS mapování

- WD spektrometry mají mnoho výhod – lepší schopnost rozlišovat blíže rozmístěné linie, vzhledem k pozadí získané vyšší píky, následkem jejich schopnosti vyšší frekvence impulsů snímky s menším množstvím šumu...
- Nevýhodou WD spektrometru vzhledem k ED typu je „defokusační“ efekt (jestliže je paprsek odkloněný od jeho normální pozice), což ústí v úpadek v intenzitě na okrajích vzorku.
- Možným řešením je změna úhlu spektrometru. Jestliže je linie skenu orientována kolmo k Rowlandově kruhu, Braggův úhel vyžaduje pouze změnu mezi liniemi a pohyb spektrometru může být synchronizován s obrazem skenu.
- V případě několika spektrometrů nemůže být orientace simultánně upravena pro všechny, avšak je možné, i když obtížně, u každého zvlášť aplikovat Braggův úhel vyrovnání z x a y přemístění.
- Další alternativní přístup zahrnuje pohyb komorou se vzorkem. Jelikož je pohyb komory relativně pomalý, doba snímání je typicky značně dlouhá.

4 – RTG mapy bazaltu poukazující na distribuci různých prvků: a) Al, b) Si, c) Ca, d) Mg, e) Ti, f) Fe, přítomné fáze jsou olivín, klino-pyroxen, plagioklas, magnetit a ilmenit.



# 6.6 Odečet pozadí

- V mapách získaných nahranými „surovými“ RTG pulsy může být pozadí potlačeno posunem nuly na škále intenzity (žádný význam ve variacích intenzity kontinua s atomovým číslem - matoucí výsledky). Jsou žádoucí pečlivější postupy.
- Jestliže je použit ED spektrometr, může být ve stejném čase jako prvkové mapy odvozena z oblasti prosté píků i „mapa pozadí“. Může být odečtena z prvkové mapy „pixel po pixelu“.
- U WD spektrometru je pozadí méně znatelné (vzhledem k většímu poměru píků k pozadí).



# 6.7 Kvantitativní mapování

- Pro plně kvantitativní informace nestačí pouze použití RTG pulsů.
- Jsou prováděna jednorázová měření pozadí s každým spektrometrem na standardu bez zájmových prvků. Po zisku charakteristických map RTG intenzit je pozadí pro každý pixel kalkulováno pomocí středního atomového čísla v poměru k intenzitě pozadí nahrané na standardu.
- V ED mapování se poměrně často mezi sousedícími liniemi prvků vyskytuje překryv (např. Mezi K liniemi prvků jako Mn a Fe). Zaznamenané spektrum je možné „rozvinout“ v oblasti překrytí.
- Proud paprsku, měnící se během snímání mapy, bude samozřejmě ovlivňovat i RTG intenzitu, jeho regulace je proto značnou výhodou pro kvantitativní mapování.
- Pro plně kvantitativní výsledky je nezbytné aplikovat korekci matrixu (ZAF). Finální výstup je „kvantitativní mapa“ reprezentující variace ve skutečné prvkové koncentraci.

# 6.8 Statistiky a šum v mapování

- RTG fotony jsou emitovány náhodně a čísla zaznamenávaná v daném časovém intervalu jsou subjektem statistického výkyvu.
- Rozptyl v počtu RTG paprsků (nebo elektronů v elektronovém obraze) v oblasti uniformního jasu je proporční k  $n^{0,5}$ , kde  $n$  je celkové naakumulované množství.
- Otázkou je, jak velký musí být kontrast mezi objektem a jeho okolím, aby byl viditelný? Minimální kontrast slučitelný s viditelností je proporční k velikosti statistického výkyvu a je dán rovnicí  $c_{\min} = kn^{-0,5}$ .
- Z experimentálních, na počítačích generovaných obrazů je zřejmé, že hodnota minimálního kontrastu pro detekci objektů je 70 pro  $k$ .
- Jelikož  $n$  udává celkový počet RTG paprsků anebo elektronů uvnitř hranice objektu, je zřejmé, že čím větší plocha, tím snáze může být objekt s nízkým kontrastem rozlišen, zvyšování přiblížení činí objekt viditelnějším.
- Jen pro ilustraci, celkový čas potřebný pro záznam 256 x 256 pixelového snímku je okolo 2 h – k produkci RTG map dostatečné kvality jsou potřebné dlouhé doby snímání.



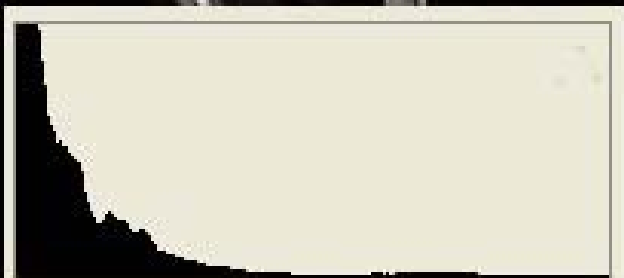
# 6.9 Zpracování obrazu a analýzy

- Uložený digitální obraz lze „zpracováním obrazu“ více modifikovat než „živý“ skenovaný obraz (viz kapitola 5.8). Digitální snímky rovněž poskytují variabilní formy automatické analýzy počítačem.
- Nejsnazší formou obrazu je ta, kdy je jas anebo „úroveň šedé“ přímo úměrné zaznamenané intenzitě, ale v mnoha případech je výhodné tento vztah modifikovat.
- Nápomocné k prohlížení náplně obrazu je „histogram úrovně šedé“, kde jsou vykreslena množství pixelů pro každou hodnotu úrovně šedé.
- Jestliže histogram poukazuje na fakt, že požadovaná informace leží uvnitř limitovaného rozpětí šedé úrovně, je výhodné „roztáhnout“ tento region k zaplnění celého rozmezí od černé po bílou.
- „Transformace intenzity“ může být použita k manipulaci s kontrastem snímku citlivější formou. „Normalizace histogramu“ je rovněž někdy použitelná: vede k vytvoření transformace, která srovná výšky vertikálních mřížek v histogramu úrovně šedé



5 – Histogram poukazující na oblasti s nedostatečnou, správnou a nadměrnou expozicí.

## Histogram Basic Tutorial



**Underexposed**

**Well Exposed**

**Overexposed**

# 6.10 Modální analýzy

- Jde o determinování objemové frakce základních minerálů v hornině z relativních oblastí měřených na povrchu.
- V petrologii byla tato metoda tradičně prováděna bodovým počítáním za použití transmisní světelné mikroskopie, minerály byly identifikovány vizuálně.
- Tento přístup je těžkopádný a trpí nedostatky, např. nesnadnou optickou identifikací některých minerálů.
- Automatizované EMPA modální analýzy překonávají většinu těchto limitací, bohužel nelze rozlišit mezi odlišnými minerály stejného složení (např. kalcit a aragonit)
- Standardní obrazový analytický software může extrahovat informace na určené oblasti různých fází z BSE obrazů nebo RTG map, tento přístup je aplikovatelný pouze na malé oblasti zachycené ve skenovaném obraze i při nejnižším přiblížení.
- V mnoha aplikacích je vhodnější použít vzorkovací techniku, použití relativně široce rozmístěných bodů k pokrytí mnohem větší oblasti v přijatelném čase.



# 6.11 Barevné mapy

- Lidské oko může v monochromatickém obraze rozlišit pouze 16 rozdílných úrovní šedé. Více detailů lze sledovat, jestliže jsou úrovně šedé nahrazeny falešnými barvami, jelikož oko je schopné rozlišit mnoho rozdílných barev. Nicméně pokud je jich použito příliš mnoho, snímek se stává matoucím, proto je žádoucí použití rozumně jednoduché barevné škály. Jednou z běžně používaných je „termální“ škála, další alternativou je škála „duhová“.
- Barvy mohou být rovněž použity ke kombinaci několika informačních prvků v jednom snímku, každý s přidělenou vlastní barvou. Rovněž mohou být obrazy vytvářeny na základě chemicky odlišných fází reprezentovaných odlišnými barvami, určené ať již intenzitou vybrané RTG linie nad anebo pod jistou úrovní prahové hodnoty.



6 – škála šedé.



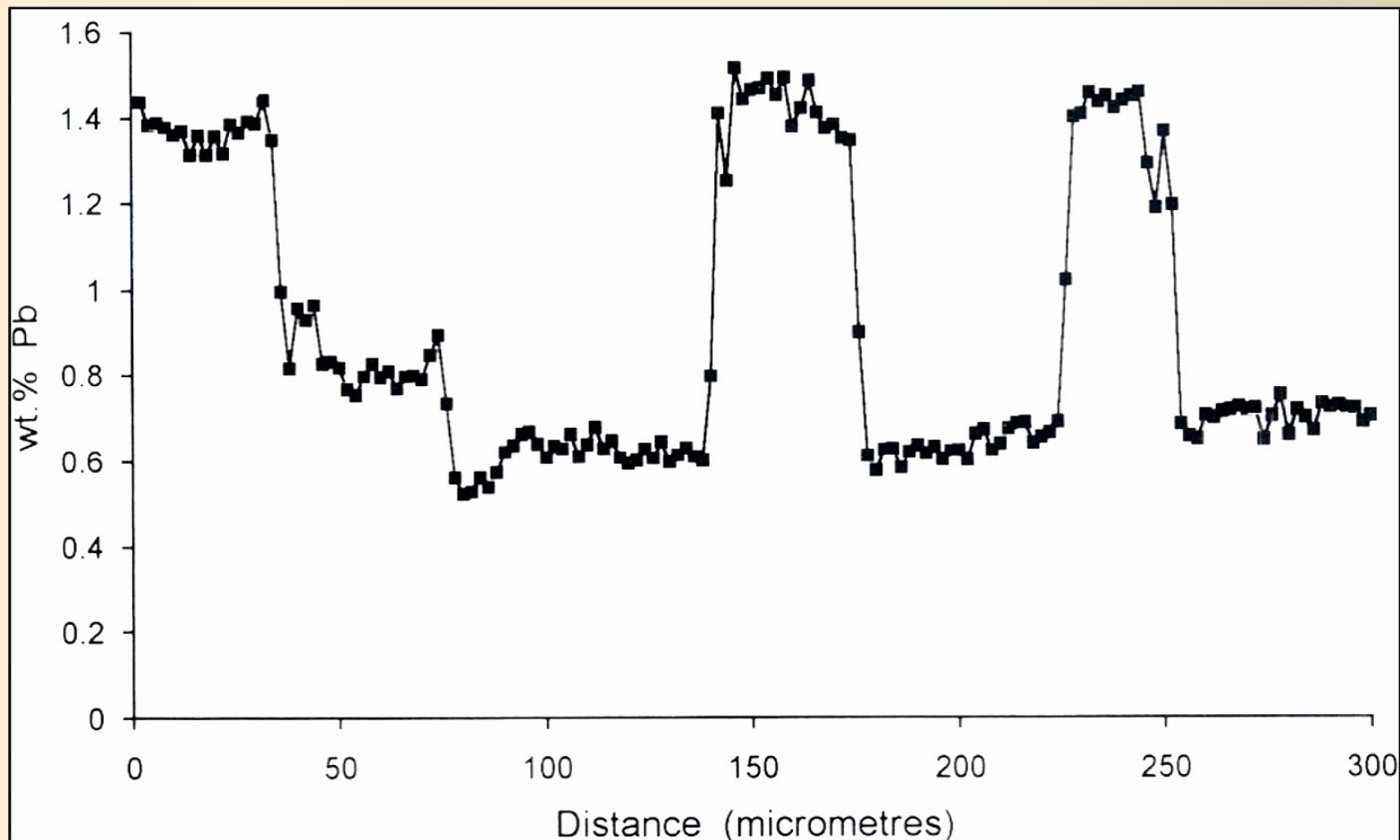
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# 6.12 Skeny linií

- RTG mapy jsou náchylné ke statistickému šumu, vzhledem k limitované frekvenci impulsů a krátké prodlevě pro každý pixel, jež je použitelná, jestliže je celková doba snímání držena v rozumných hodnotách.
- Nicméně jestliže je RTG intenzita vykreslena, zatímco je paprsek skenován podél jedné linie, mohou být získány méně šumivé výsledky v relativně krátkém čase.

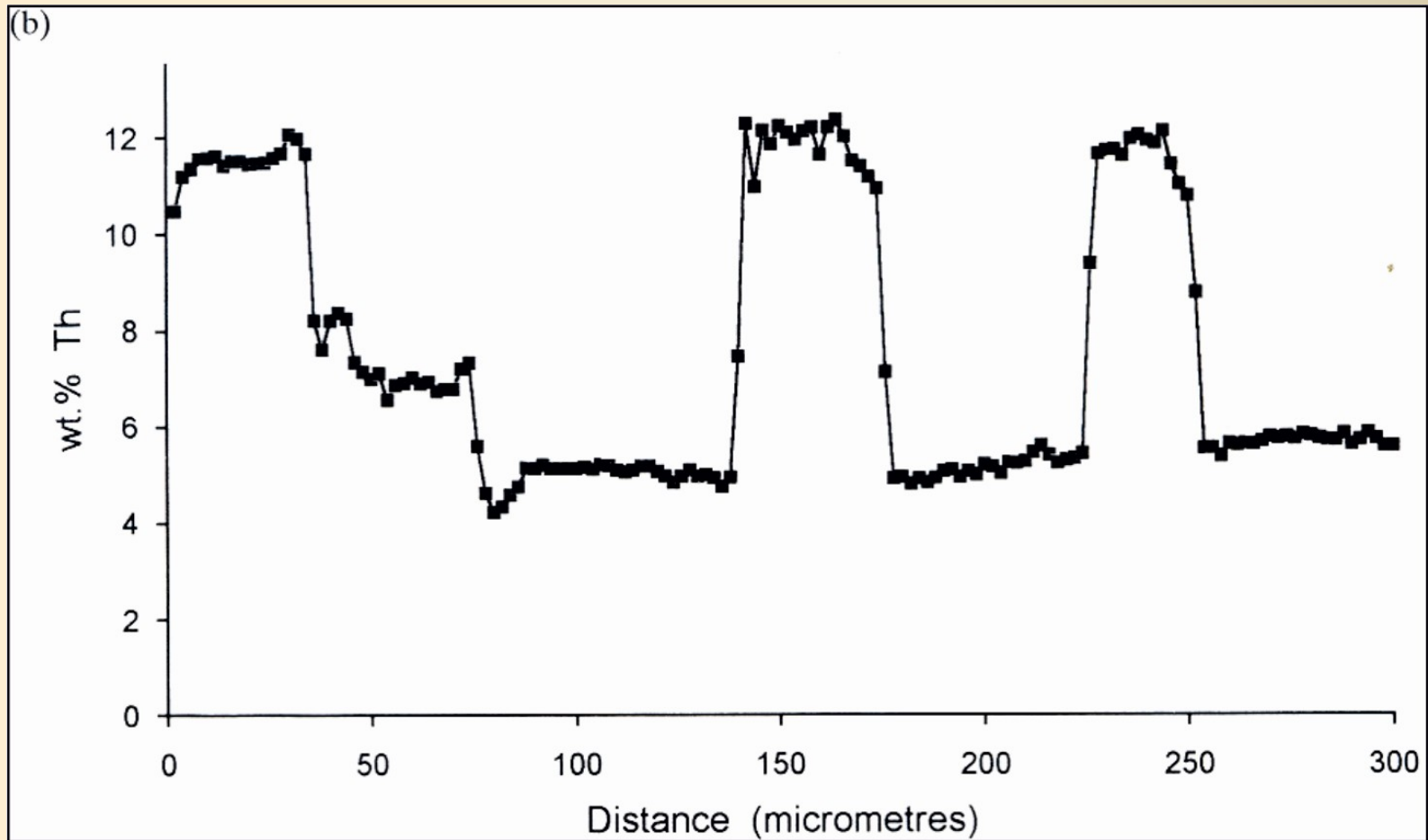


## 7 – Pozice Pb podél linie skrze zrno monazitu, získané pohybem vzorkové komory v 2 mikronových krocích





8 - Pozice Th podél linie skrze zrno monazitu, získané pohybem vzorkové komory v 2 mikronových krocích, Pb je produkováno radioaktivním rozpadem Th a distribuce spolu blízce korelují.



# 7 Kvalitativní RTG analýzy

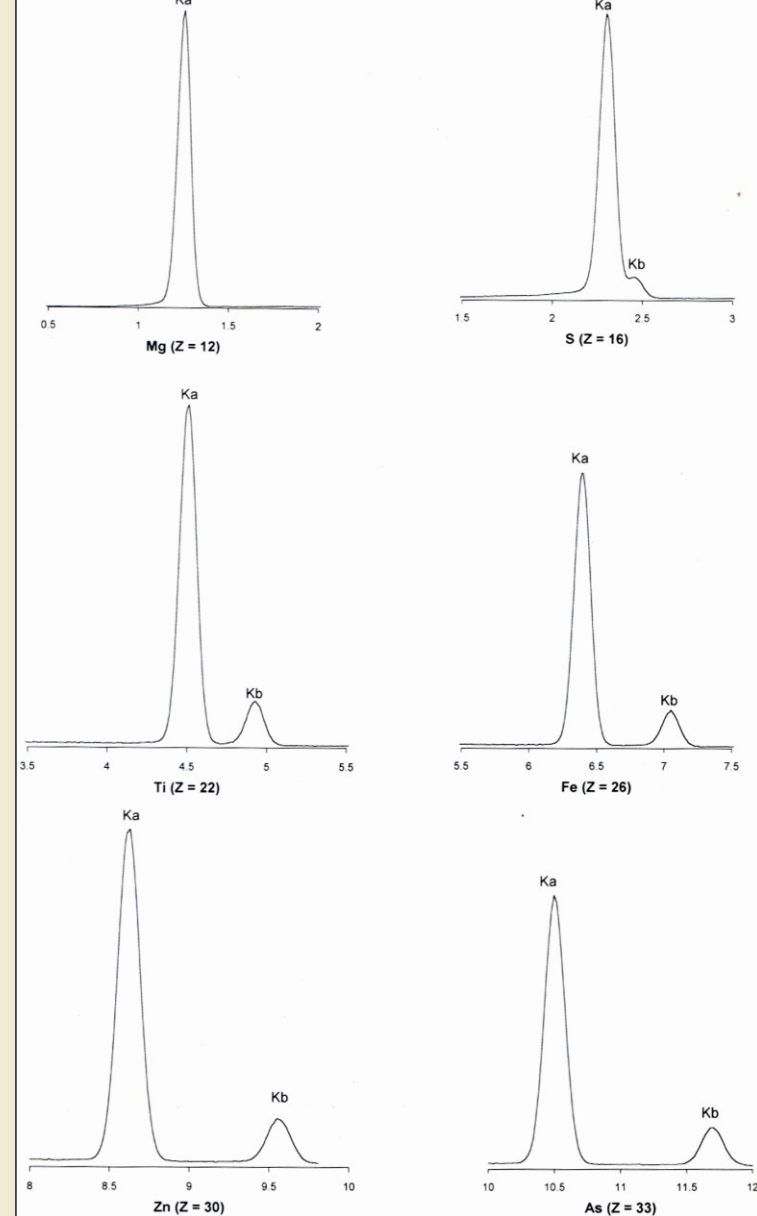
## 7.1 představení

- Kvalitativními analýzami jsou myšleny identifikace prvků přítomných v daném vzorku anebo identifikace minerálů z prvků, které obsahují.
- Ze dvou možných typů RTG spektrometrů je pro kvalitativní analýzy ve většině případů lepší ED typ, vzhledem k schopnosti zaznamenávat kompletní spektrum vyšší rychlostí.
- Nahrávací čas pouze o několika sekundách je obvykle dostačující k odhalení hlavních prvků a jejich přibližnému relativnímu množství.
- V případě mnohoznačnosti v identifikaci píků blízkých energií je nutné použití WD spektrometru.
- Rovněž i analýzy stopových prvků s píky velmi malými k tomu, aby byly pozorovatelné v ED spektru, vyžadují WD analýzu.

# 7.2 RTG spektra ryzích prvků

- K spektrum prvku o atomovém čísle 11 až 30 leží uvnitř energetického rozmezí 1–10 keV typicky pokrytého ED spektrometrem.
- S tenkým oknem, nebe v módu bez okna, může být rozmezí atomového čísla rozšířeno dolů k 3 (Be).
- Vyšší limit může být nastaven k 20 keV, ačkoliv prvky s K liniemi mezi 10 a 20 keV mají rovněž L linie v rozmezí 1–2,5 keV, které mohou být použity k identifikaci.
- Rozsah prvků s L liniemi pod 10 keV rozšiřuje až k  $Z = 80$ .
- Současná přítomnost K a L linií pro prvky o středním atomovém čísle a L a M linií pro těžké elementy může být někdy výhodná při potvrzení identifikace.

10 – K spektrum různých prvků, nahané s ED spektrometrem, poukazuující na závislost jak energie  $K\alpha$  píku a relativní intenzity a pozice  $K\beta$  píku na atomovém čísle (Z).



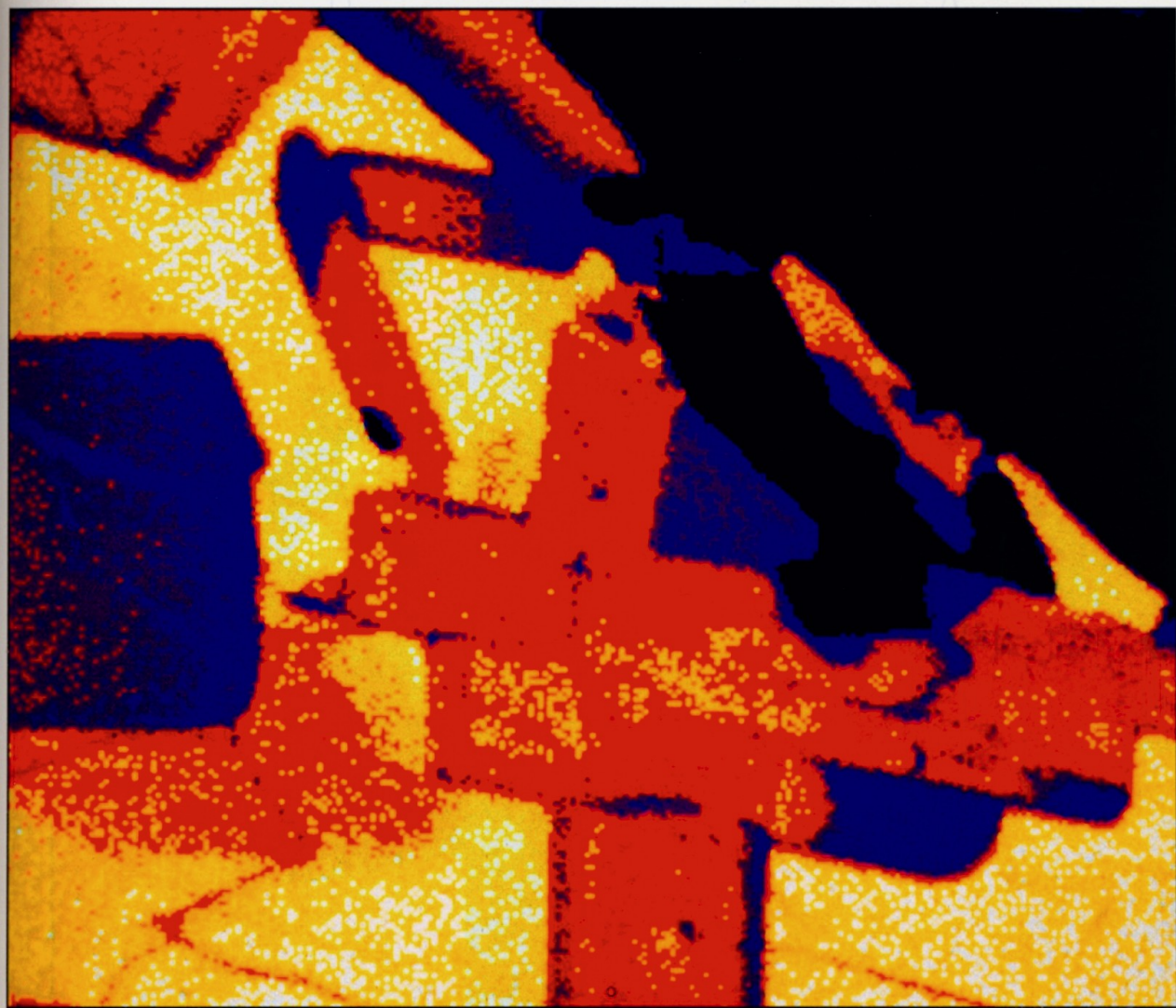
# 7.3 Identifikace píku v ED spektru

- Energie neznámého píku může být snadno zjištěna z ED spektra na displeji, obvykle s přesností jedné kanálové šířky (10 nebo 20 eV).
- Aparaturu je nezbytné správně kalibrovat – lze provést pomocí známého píku.
- Obvykle obsahuje počítač opatřený ED systémem RTG databázi, která může být využita při pomoci v identifikaci. Proto pro danou energii může být získán list možných linií.
- Jestliže má uživatel povědomí o prvku, který by měl být obsažen, mohou být získané linie zkontrolovány oproti liniím známých prvků.
- Pro komplexní spektra může být správné identifikace linie dosaženo následující procedurou: Lze předpokládat, že nejintenzivnější linií ve spektru bude linie  $\alpha$ . Jakmile je identifikován prvek, ke kterému tato linie patří, přítomnost dalších linií tohoto prvku potvrdí správné přisouzení linie  $\alpha$ .
- Nejednoznačné přisouzení  $\alpha$  linií je neobvyklé. Aplikování tohoto přístupu na všechny linie ve spektru by mělo vést ke správné determinaci přítomných prvků.

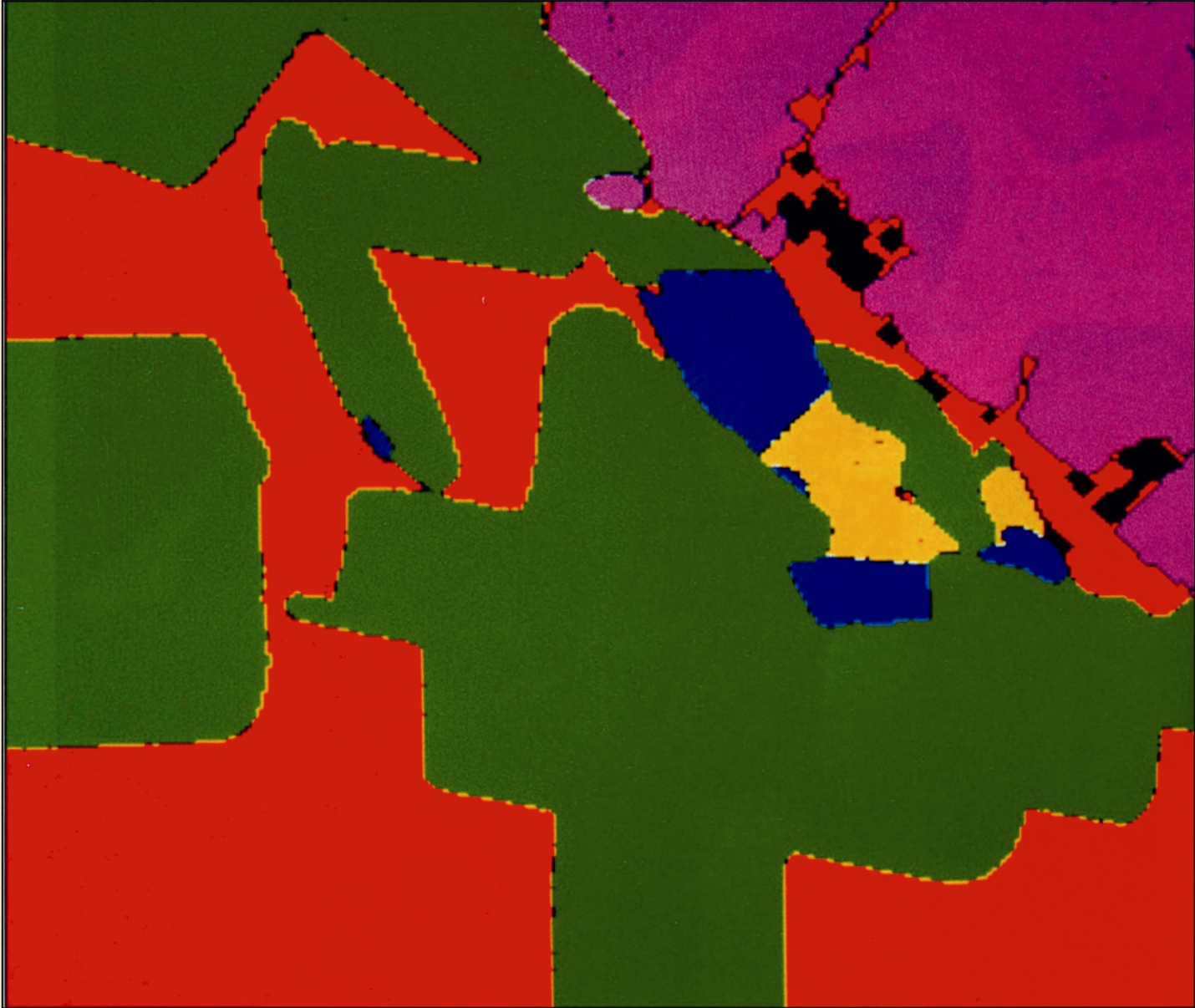
- Jestliže i takto není možné získat výsledek, je nutné použít WD spektrum – překrývající se linie lze řešit a vlnové délky determinovat precizněji.
- Ve vzorku obsahujícím dva prvky s blízkými  $\alpha$  liniemi se ve spektru objevuje nevyřešený kompoziční pík. Užitečným klíčem pro rozpoznání takového kompozičního píku je jejich ne-Gausovský tvar.
- Je nutné brát na zřetel, že ED spektrum obsahuje artefaktové píky. Někdy mají energie, jež nesouhlasí s podstatnými prvkovými píky, a proto jsou na první pohled záhadné. I když může být získán falešný dojem přítomného prvku, tyto píky jsou vždy malé.



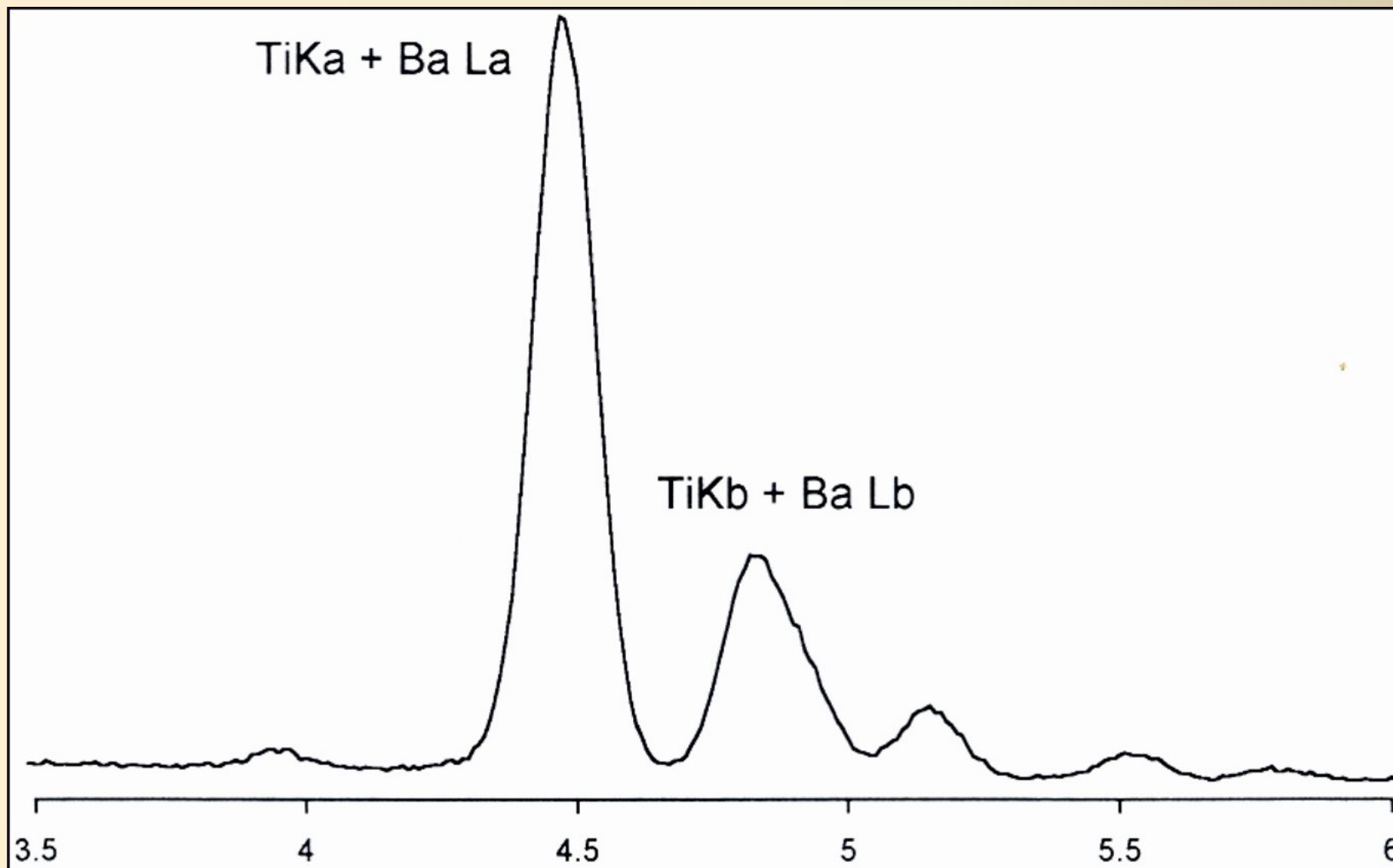
11 – Mapa  
falešných barev  
znázorňující  
distribuci Ca  
v bazaltu, barevná  
škála vykazuje vztah  
mezi Ca RTG  
intenzitou (zvyšující  
se rovnoměrně  
zleva doprava) a  
barvou.



12 – Barevná mapa  
bazaltu  
ilustrovaného na  
obr. 28  
s následujícím  
barevným  
označením: fialová  
– olivín, červená –  
klinopyroxen,  
zelená – plagioklas,  
žlutá – ilmenit,  
obrázek vytvořený  
z RTG intenzit  
vybraných prvků za  
použití prahových  
hodnot.



13 – ED spektrum benitoitu ( $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ), zobrazující nevyřešené Ba L a Ti K píky.

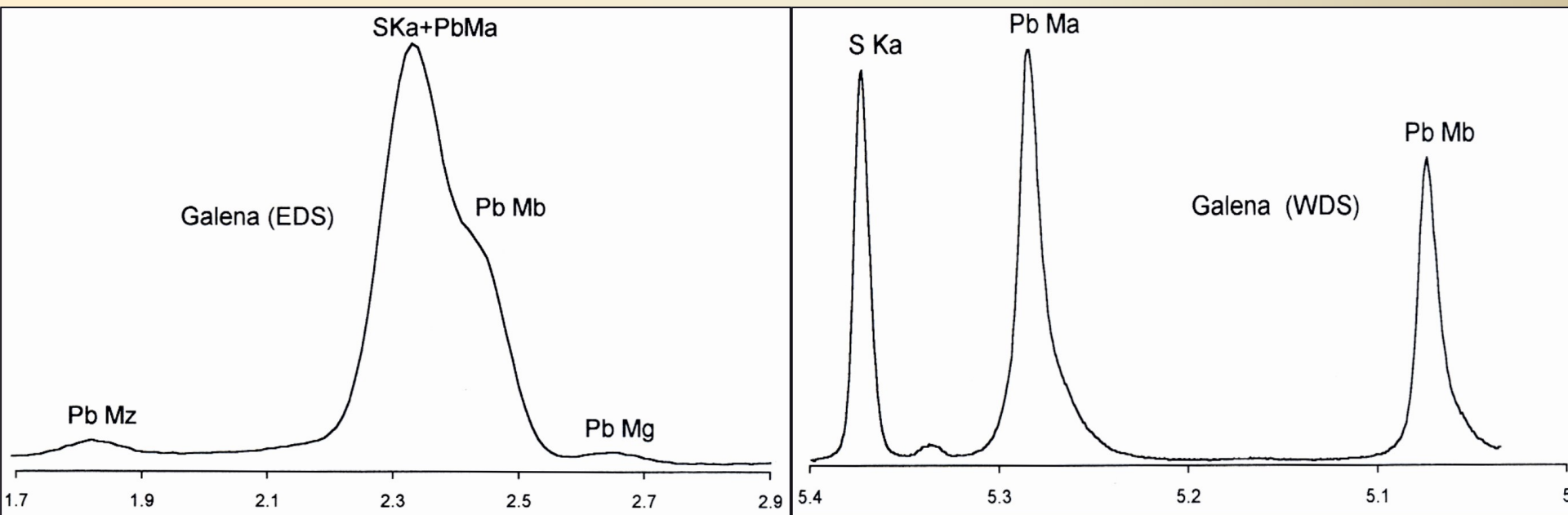




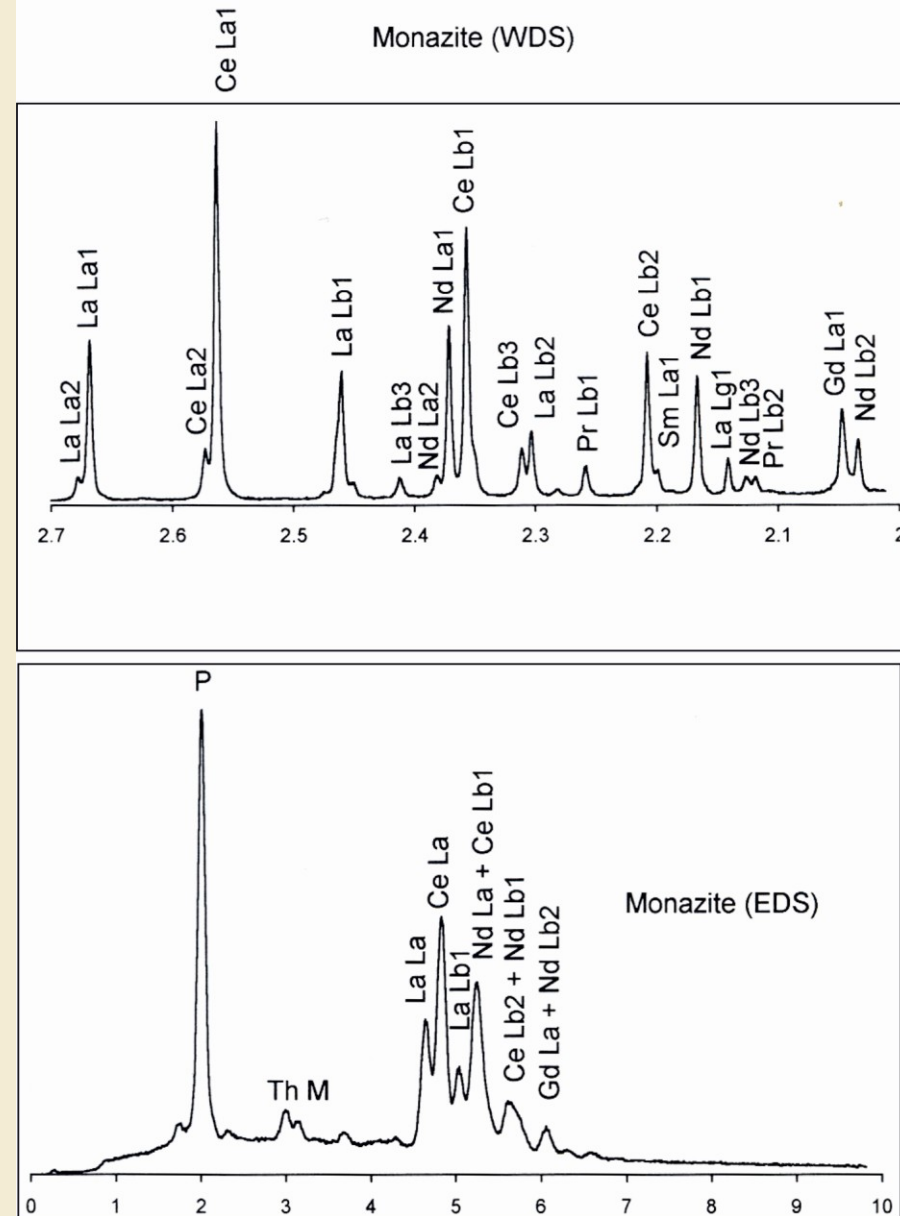
# 7.4 Identifikace píku ve WD analýzách

- Ve WD spektru jsou píky mnohem užší než v ED spektru a jejich vlnové délky mohou být determinovány se soustavně vyšší přesností.
- WD spektrum je zaznamenáno mechanickým rozkládáním Braggova úhlu.
- V digitálních zařízeních je tento proces prováděn po krocích a výstup uložen do počítače.
- Výsledek je obdobný jako ED spektrum s tím rozdílem, že linie jsou podstatně ostřejší. Nutno poznamenat, že WD spektra jsou obvykle umístěna oproti vlnové délce a linie se vyskytují v obráceném pořadí vzhledem k ED spektru.
- Pokrytí velkého rozpětí vlnových délek vyžaduje značné množství času (ED je rychlejší), nicméně, v hledání specifického píku je jeho rozpětí relativně malé.
- Ve WDS je více minoritních píků než v EDS
- Ke kontrole všech přítomných linií jsou potřebné komplexní tabulky.
- Pochybnosti o identitě píky jsou vzhledem k relativně vysokému rozlišení neobvyklé, v krajním případě mohou být porovnány s jinými liniemi stejného prvku.

14 – Vlevo ED spektrum olova, obsahující nevyřešené Pb a S píky, vpravo WD spektrum olova, s velmi dobře rozlišitelnými Pb a S liniemi ve srovnání s ED spektrem, ve kterém jsou tyto nerozlišeny (Vlnová délka v Angstrémech, škála je reverzní pro kompatibilitu s energetickou škálou).



15 – Nahoře WD spektrum monazitu zobrazující vysoké množství REE píku, z nichž je mnoho v obrázku dolním nevyřešeno, dole – ED spektrum monazitu, s částečně řešenými REE píky.



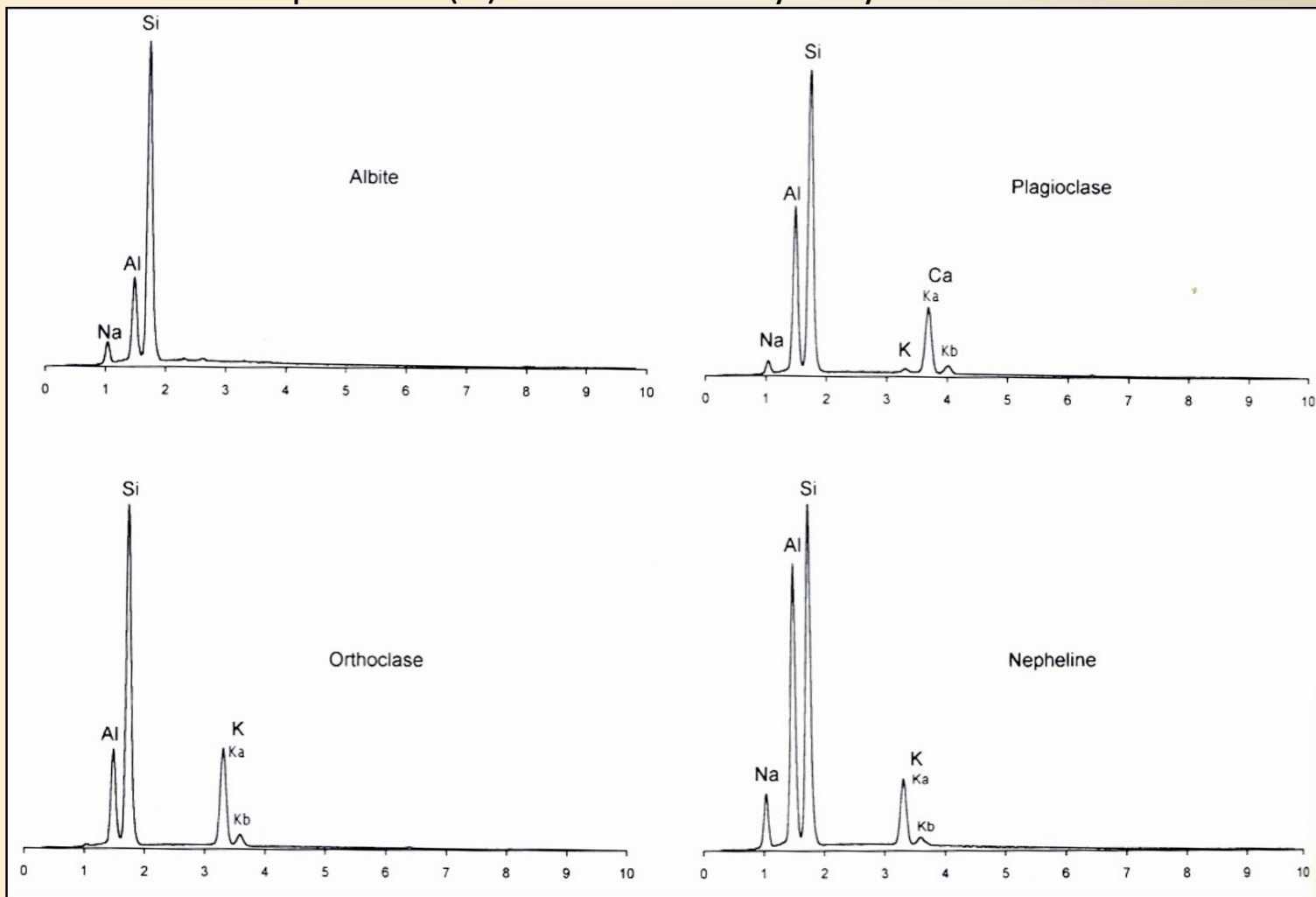


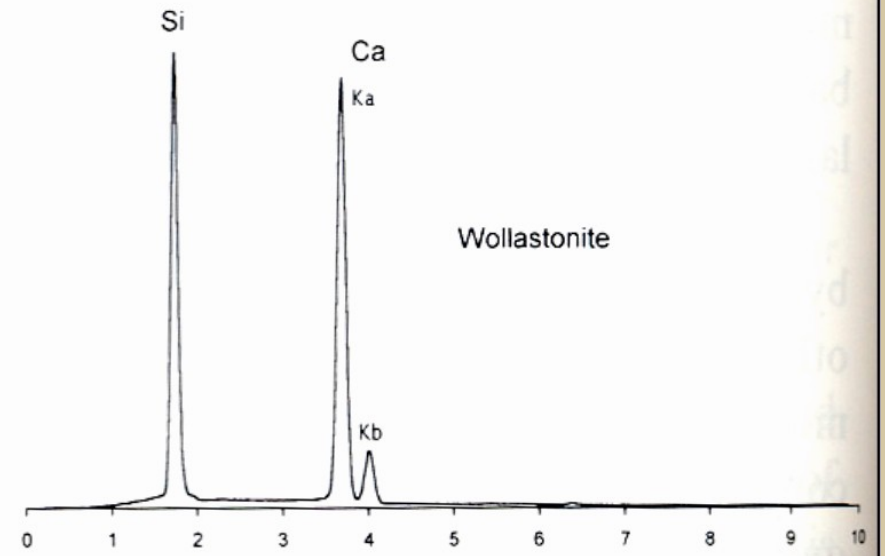
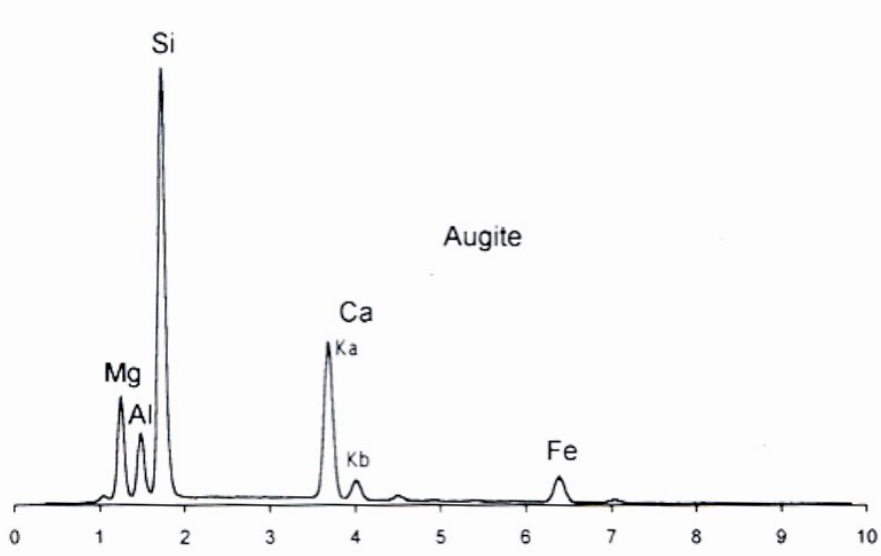
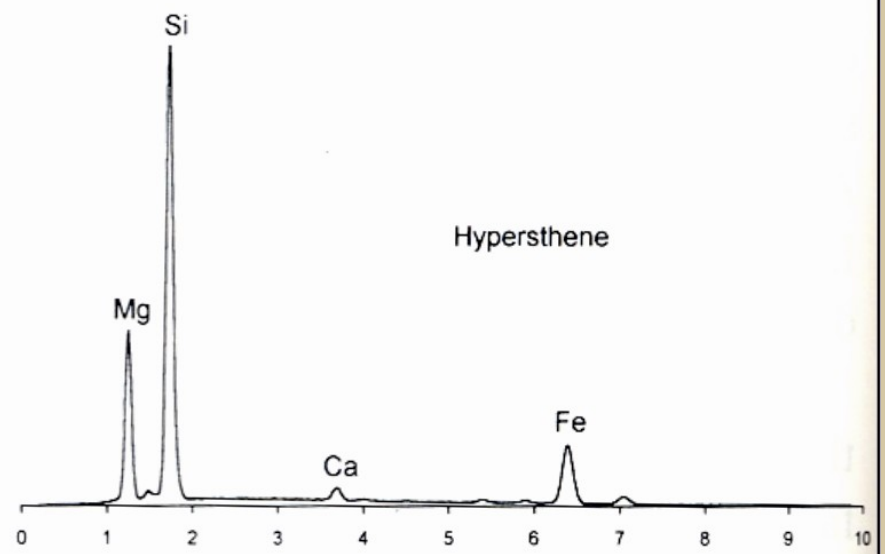
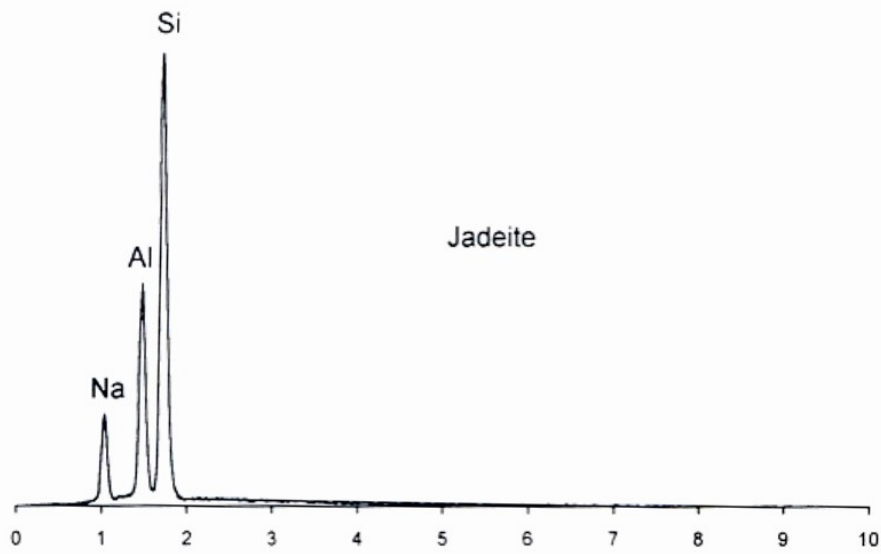
# 7.5 Identifikace minerálu

- Hlavním objektem zkoumání přítomných prvků bývá obvykle identifikace fází.
- Obvyklé horninotvorné minerály obsahují převážně následující hlavní prvky: Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti...
- Rozdílné minerály obsahují stejné hlavní prvky v různých proporcích, jež jsou často rozlišitelné na základě relativní výšky píku.
- Minerální identifikace na bázi elektronové mikrosondy je usnadněna díky databázi vytvořené Smithem a Leibowitzem (1986), která obsahuje i další data, např. optické vlastnosti.

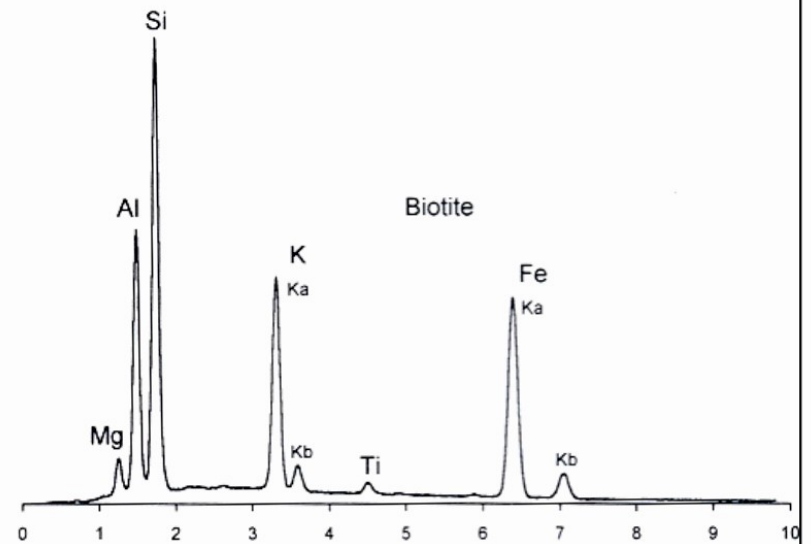
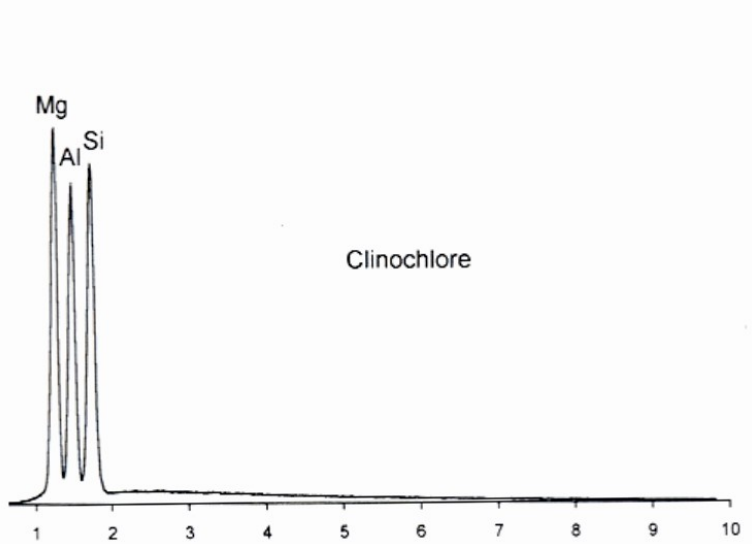
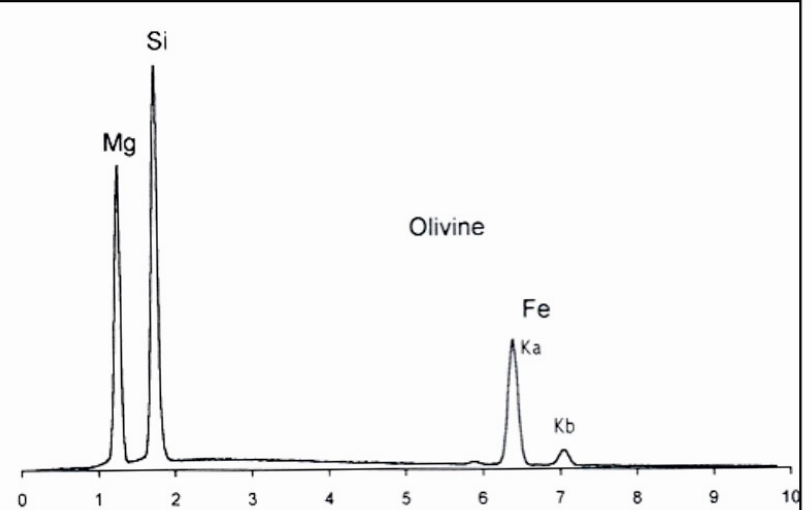
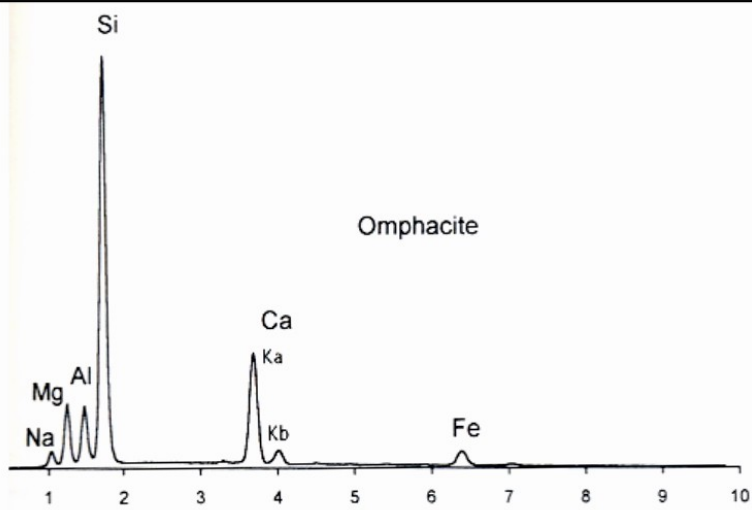


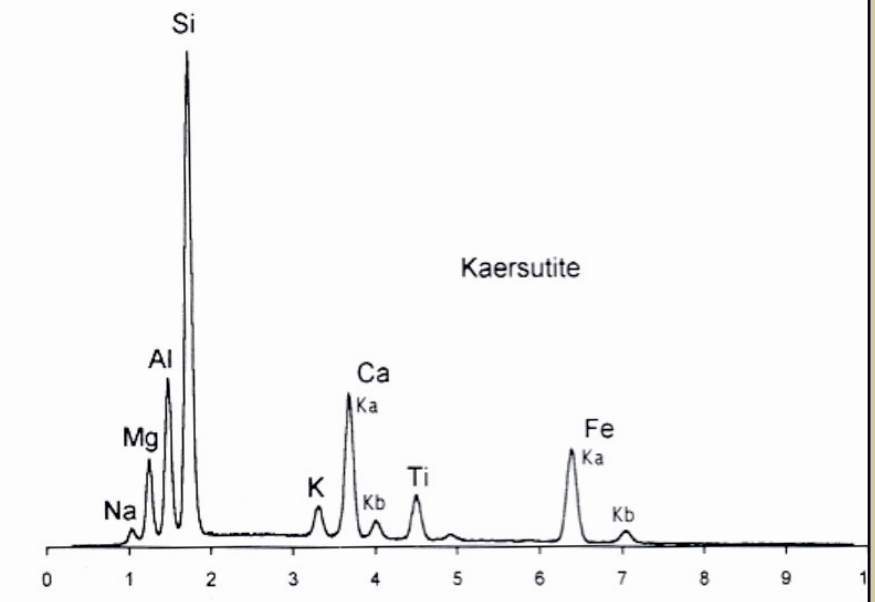
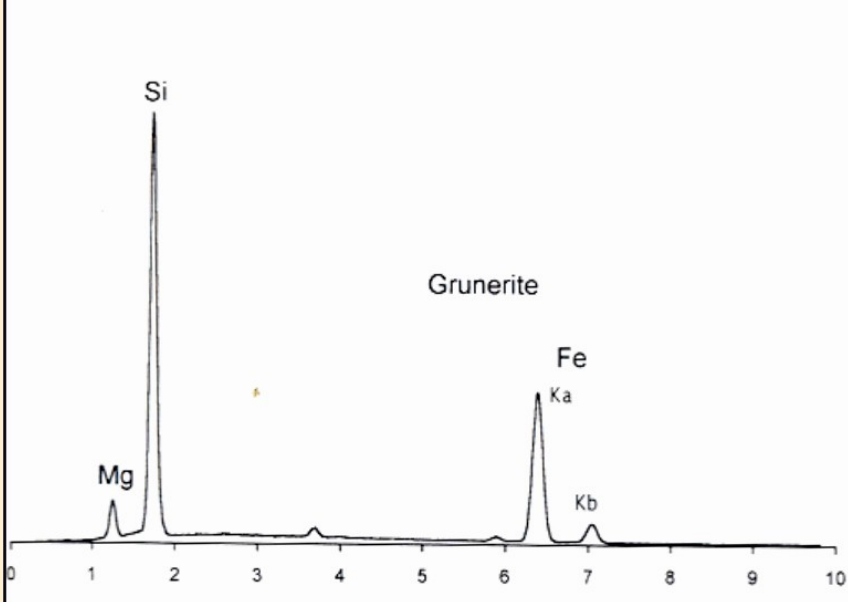
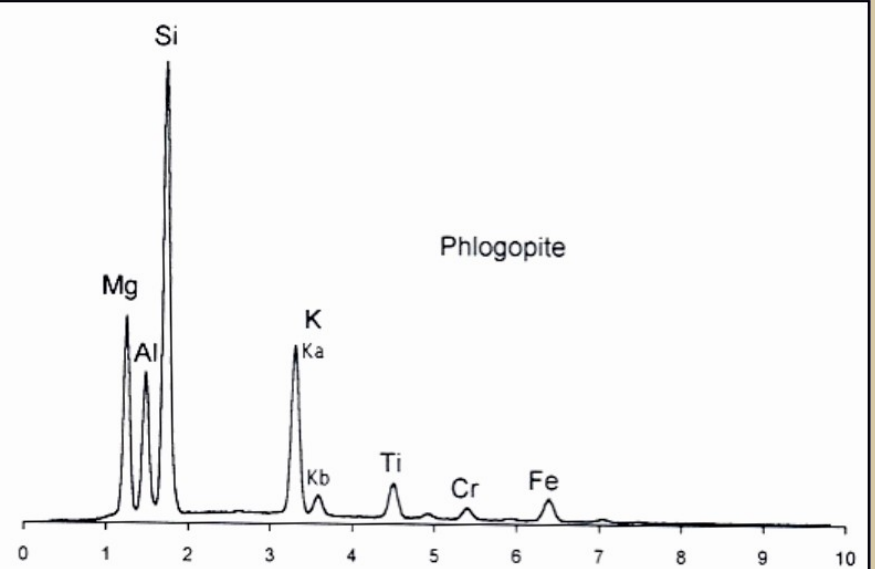
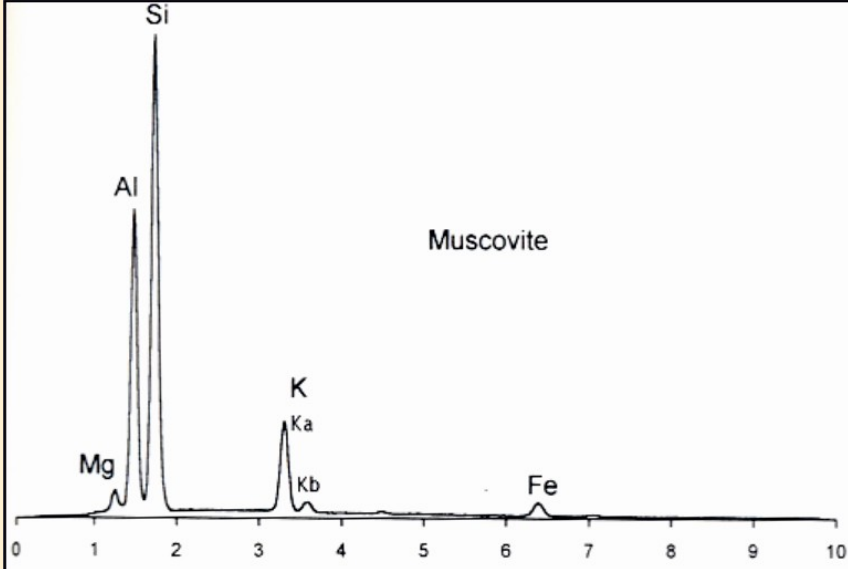
16 – ED spektra minerálů (energie v kV, akcelerační napětí 20 kV), zaznamenané za použití Si(Li) detektoru s berylliovým oknem.





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ





# 8 Kvantitativní RTG analýza

## 8.1 Představení

- Kvantitativní analýza = měření intenzity relevantních RTG linií generovaných ve vzorku a ve vhodných standardech, používající identické instrumentální podmínky (akcelerační napětí, proud paprsku, geometrii vzorku, atd.).
- Koncentrace prvku jsou kalkulovány z poměrů intenzity vzorku a standardu a známé koncentrace ve standardu.
- Metody měření intenzit a korekce pro pozadí se liší ve WD a ED analýze.
- Korekce „matrixu“ vyžadují brát do úvahy efekt rozdílů v kompozici mezi standardem a vzorkem v emitované intenzitě – obvyklé pro oba typy analýz.

# 8.2 Kvantitativní WD analýza

- Při použití WD spektrometru musí obsluhovatel vybrat vhodný krystal pro každou linii a zvolit odpovídající podmínky analýzy výšky pulsu.
- Naměřené intenzity by měly být opraveny pro mrtvý čas.
- Proud paprsku by měl být zvolen tak, aby bylo možné se vyhnout nepřiměřeně vysoké frekvenci impulsů (více než  $10^5$  impulsů/s) – může způsobit depresi pulsově výšky anebo chybu v korekci mrtvého času.
- Pro analýzy stopových prvků je žádoucí použití nejvyššího možného proudu – náležitě vysoké frekvence impulsů na standardech
- Pro měření intenzity píku by měl být spektrometr nastaven přesně k pozici píku.
- Povrch vzorku by měl být vždy ve správné rovině k zajištění konstantního Braggova úhlu (sekce 4.3.2.1), čehož lze dosáhnout fokusací optiky mikroskopu.

- Je důležité, aby se proud paprsku během intenzity měření na různých pících, nebo mezi vzorky a standardy, neměnil.
- U zařízení s regulací proudu paprsku by neměl být posun problémem, avšak jako extra zabezpečení před každým RTG měřením lze proud monitorovat proud.
- Při absenci Faradayova poháru může být variace proudu monitorována nepřímo pomocí opakování měření RTG intenzity ze standardu.
- Obecně lze předpokládat, že pozice píku jsou stejné ve vzorku i standardu.
- Nicméně lehké posuny vztažné k chemickým vazbám mohou vyžadovat rozdílné nastavení spektrometru, ačkoliv i tohoto se lze vyvarovat vhodným výběrem standardu.

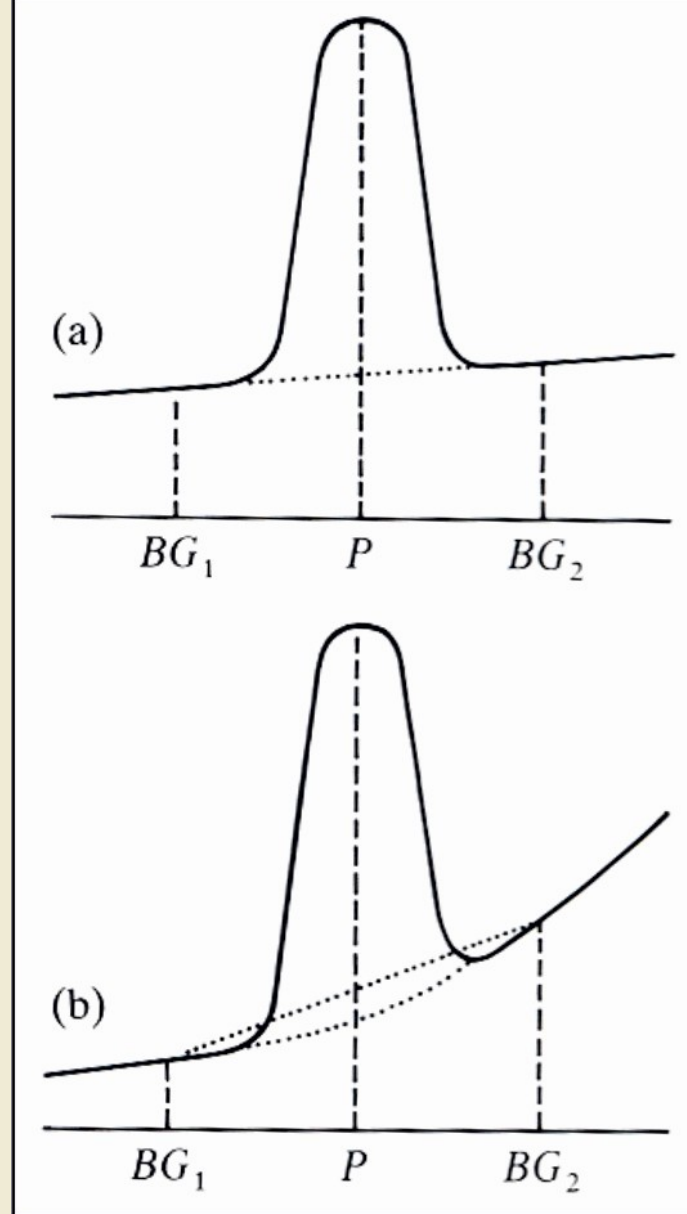




# 8.2.1 Korekce pozadí

- Měření intenzity píku zahrnuje příspěvní z pozadí, jež vzniká především z RTG kontinua.
- Pozadí pomalu variuje jako funkce vlnové délky.
- Jestliže pozadí sleduje křivku (která je nejvíce patrná při nízkých Braggových úhlech), hodnota získaná touto cestou bude nesprávná.
- Tato chyba může být minimalizována použitím nejmenšího možného vyrovnání: není problémem, pokud konec píku přispívá k intenzitě při pozici pozadí, jelikož to nemá efekt na poměr intenzity vzorku/standardu.
- Jestliže je to nezbytné, zakřivení může být zjištěno měřením pozadí při vlnové délce píku ve vzorku, jež neobsahuje příslušné prvky, ale jinak je svou kompozicí obdobné.
- Při výběru pozice pozadí je vhodné se vyvarovat tomu, aby intenzita kontinua klesala vzhledem k absorpci okrajů hlavních prvků způsobujících zvýšenou absorpci ve vzorku.

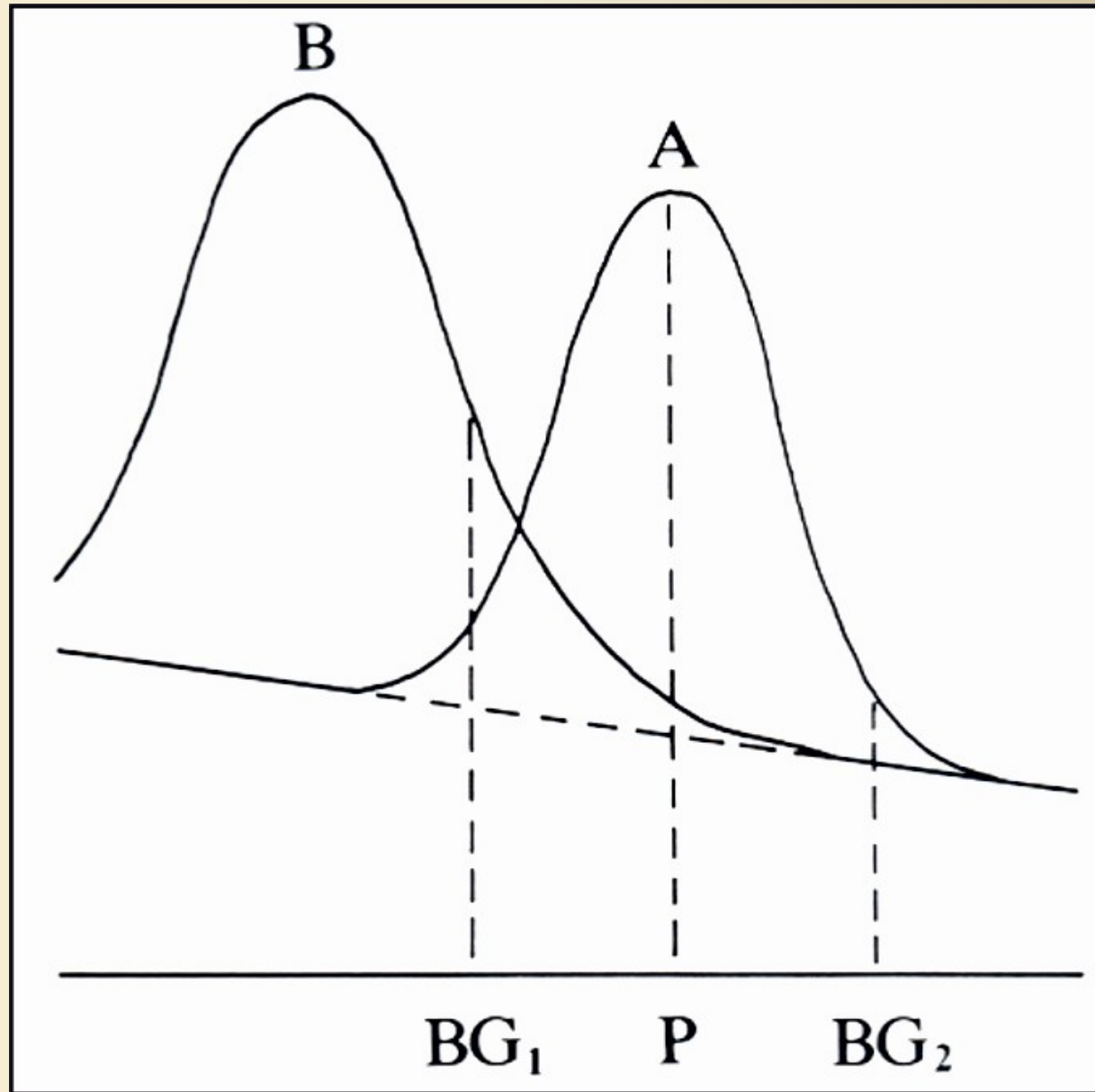
17 – Pozadí získané průměrnými intenzitami: a) lineární pozadí – opravené výsledky získané pro pozadí pod píkem, b) zakřivené pozadí – získané nesprávné výsledky.



## 8.2.2 Korekce překrytí

- Někdy jsou píky anebo intenzity pozadí zvýšeny překryvem ze sousedního píku, což vyžaduje „korekci překrytí“, přidanou ke korekci pozadí.
- Jestliže je pozadí na jedné straně ovlivněno více než pík, intenzita píku minus pozadí je příliš nízká a může být dokonce negativní.
- Tohoto efektu se lze vyvarovat měřením pozadí pouze na jedné straně píku (avšak sklon musí být vzít do úvah).
- V některých případech je nicméně žádoucí provést zjevnou korekci překrytí.
- Ne všechen dostupný software umožňuje korekci překrytí pro surové intenzity, pak je nutné korekce aplikovat k datům koncentrací.
- Vyžadovaný faktor překrytí může být předurčen empiricky pomocí analýzy čistých standardů.
- Korekce překrytí mohou být buď pozitivní anebo negativní, odvisle od toho, zdali jsou píky anebo měření pozadí ovlivněny.

18 – Překryv píku:  
měření píku  
prováděná na píku A  
jsou ovlivněna  
koncem píku B,  $BG_1$  je  
ovlivněno nejvíce, což  
činí odečet pozadí od  
píku negativní.



# 8.3 Kvantitativní ED analýzy

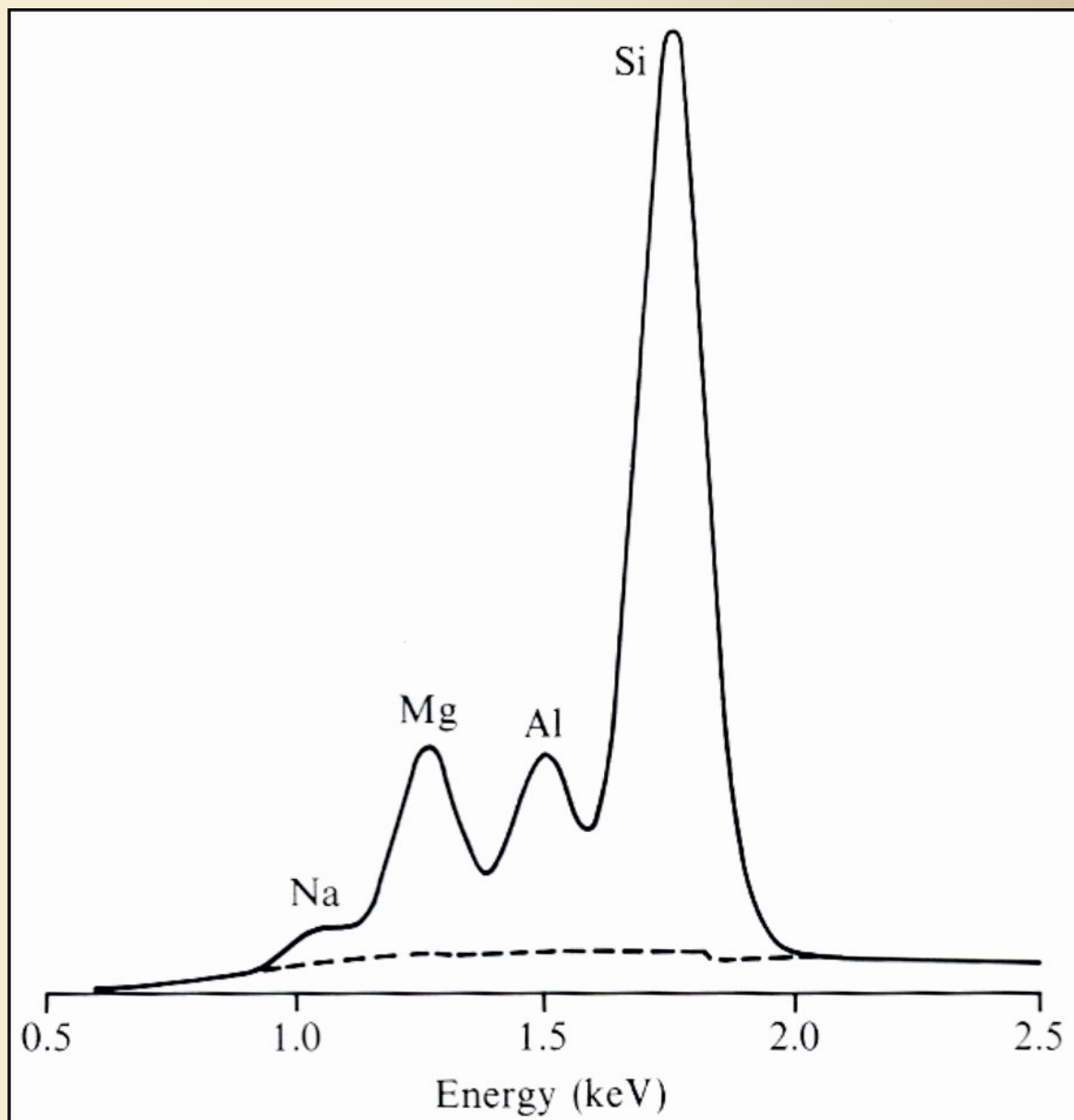
- Ačkoliv jsou pro kvantitativní analýzy běžně používány WD spektrometry, ED spektrometry mají jisté výhody.
- Rovněž v případě SEM vybaveného pouze tímto spektrometrem jde o jedinou možnou variantu.
- Přístup k zisku vyžadované intenzity píku je v ED spektrometru poněkud jiný.
- Vzhledem k simultánní kolekci celého ED spektra, relativní intenzita píku pro rozdílné prvky není afektována změnami v proudu paprsku –podstatná výhoda, při nedostatečném SEM proudovém monitoringu a regulaci.
- Variace v proudu způsobí, že celkový součet v analýze se bude lišit od ideálních 100%.
- Ačkoliv lze někdy akceptovat extrapolaci k 100, je nepatřičná, jestliže se vyskytují nedeterminované komponenty, jako např. voda.
- Pozadí je důležitější v ED spektru, jelikož poměr píku k pozadí je nižší než v případě WD spektra.



- Spíše než použití jednotlivého kanálu pro určení pozadí je vhodné začlenění vyššího počtu kanálů za účelem zlepšení statistické preciznosti.
- Lineární interpolace pozadí je méně hodnověrná v případě ED než WD spektra, vzhledem k zahrnutému vyššímu energetickému rozsahu a vyšší pravděpodobnosti překrytí mezi píky.
- Vhodnější přístup je reprezentovat pozadí pomocí Kramerova vyjádření pro kontinuum.
- Toto se může hodit ke zjištění pozadí v regionu bez píků.
- Další možností je záznam kontinua z uhlíkového vzorku a škálování tohoto vzhledem k atomovému číslu vzorku.
- Alternativní procedurou je odstranění pozadí pomocí matematického filtrování.
- Pro tyto účely je použita funkce „cylindrického“ filtru: v nejjednodušší formě má hodnotu +1 v centrální zóně a -1 v oblasti „křídel“.
- Výstup je nulový v místech bez píků, jelikož je pozadí eliminováno. Píky jsou transformovány do funkce s pozitivním centrálním „lalokem“ a dvěma negativními postranními „laloky“.
- Tato procedura je obzvláště vhodná pro případy, kde je obtížné modelování kontinua.

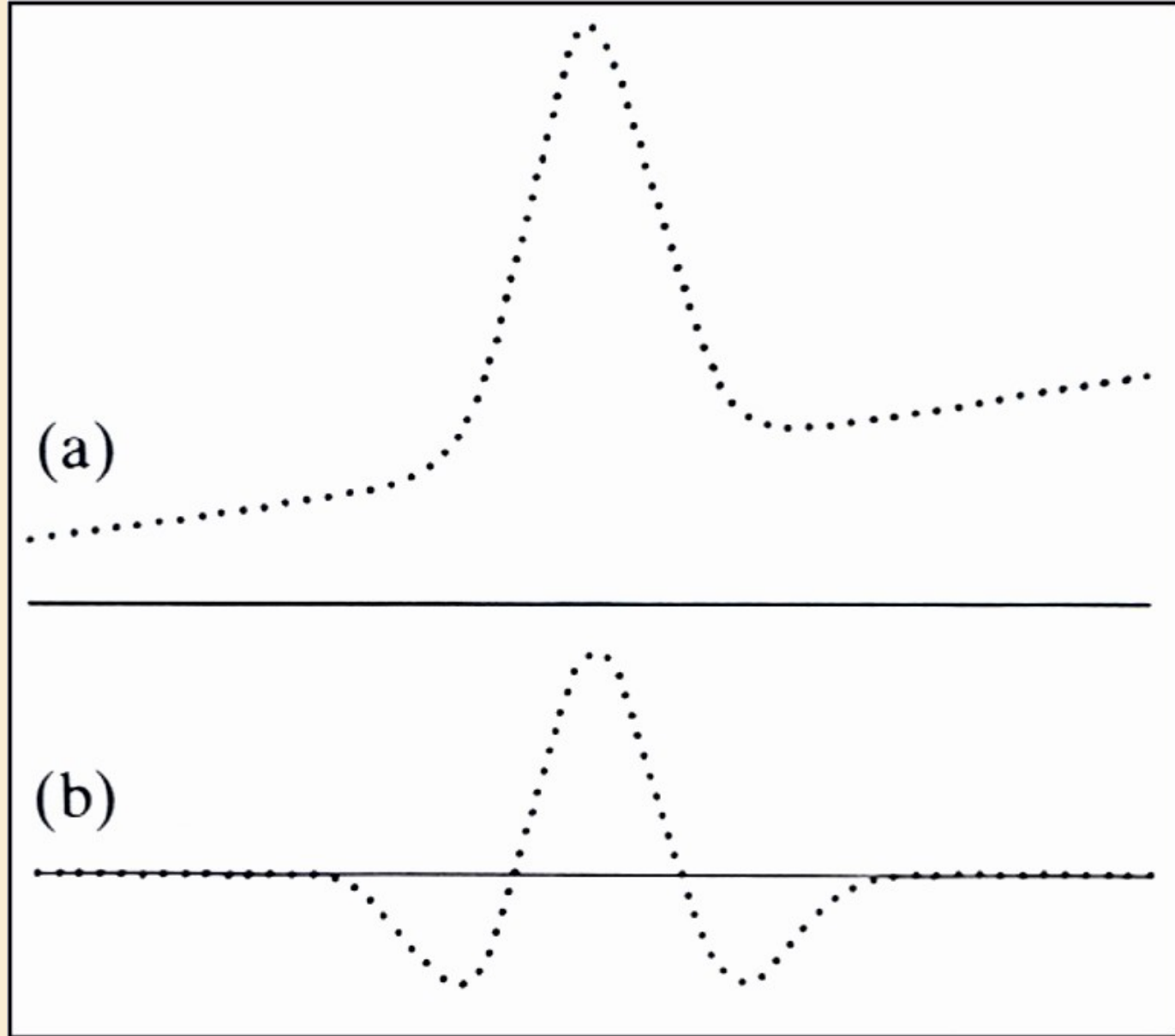
- Pro měření píkovej intenzity je žádoucí použití tak velkého množství kanálů, jaké je možné, za účelem k získání maximální statistické preciznosti.
- Nejjednodušší cestou jak to provést, je definovat energii „okna“ a vyčíslit obsah všech kanálů uvnitř.
- Optimální šířka okna je přibližně rovna FWHM (plná šířka při polovině maxima) píku, jestliže je větší, poměr píku k pozadí se snižuje a pravděpodobnost efektu překrývajícího píku se zvyšuje.
- Alternativně lze upravit vhodnou matematickou funkci ke každému píku a určit její oblast pomocí integrace.
- Překryv je vzat do úvahy simultánní úpravou všech píků ve spektru.

19 – Pozadí derivované modelováním kontinua: intenzity pod píkem jsou získány interpolací z oblasti bez píků použitím matematického vyjádření pro kontinuum.





20 – Digitální filtrování: a) nefiltrované spektrum, jeden pík superponovaný na pozadí, b) aplikace „top hat“ filtru odstraňuje pozadí a transformuje pík do bipolární formy.



# 8.3.1 Porovnání mezi ED a WD analýzou

- Charakteristiky ED a WD spektrometrů se zásadně liší, každé má jisté výhody a nevýhody.
- ED spektra jsou široce používaná, za což do jisté míry mohou početné SEM vybavené pouze tímto typem spektrometru.
- Tyto přístroje jsou oproti „pravé“ elektronové mikrosondě nevhodné pro kvantitativní analýzu.
- Limitace ED spektrometrů samotných pochází téměř zcela z jejich relativně špatného spektrálního rozlišení, pro mnoho aplikací (např. hlavních prvků v horninotvorných silikátech) však nejde o důležitý fakt a přesnost je porovnatelná s WD analýzou, minimálně pro koncentrace nad 1%.
- Široké píky v ED spektru způsobují, že poměr mezi píkem a pozadím je zhruba 10 krát menší, než u WD spektra a detekční limity rovněž.
- Taktéž omezení v oblasti celkové frekvence impulsů v ED spektru limituje množství impulsů dosažitelných v malých pících.

- WD spektrometr může být přidán k SEM, což umožňuje vyřešit překrytí a detekovat prvkové koncentrace pod 0,1 %.
- Nicméně pokud je k SEM připojen pouze jeden takový detektor (obvyklé), problém nastává při multi prvkových analýzách.
- Problematické je také přesné umístění vzorku vzhledem ke spektrometru při absenci optického mikroskopu.
- V případě EMP zařízení vybaveného jak ED, tak několika WD spektrometry, jsou tyto dvě metody analýz komplementární.
- ED analýza používající uložená kalibrační data je rychlejší k nastavení důkladné aplikace a může zabrat méně času pro analýzu (závisí na množství prvků).
- Obzvláště významnou výhodou ED analýzy v geologii je nižší vyžadovaný proud paprsku, který minimalizuje poškození vzorku.
- Na druhou stranu, WD analýzy poskytují detekční limity 10 x lepší. Výhodné je kombinovat obě metody – ED pro hlavní prvky a WD pro stopové – nutné redukovat senzitivitu ED spektrometru pro zajištění dostatečně vysokého proudu paprsku pro WD analýzu.

# 8.4 Korekce matrixu

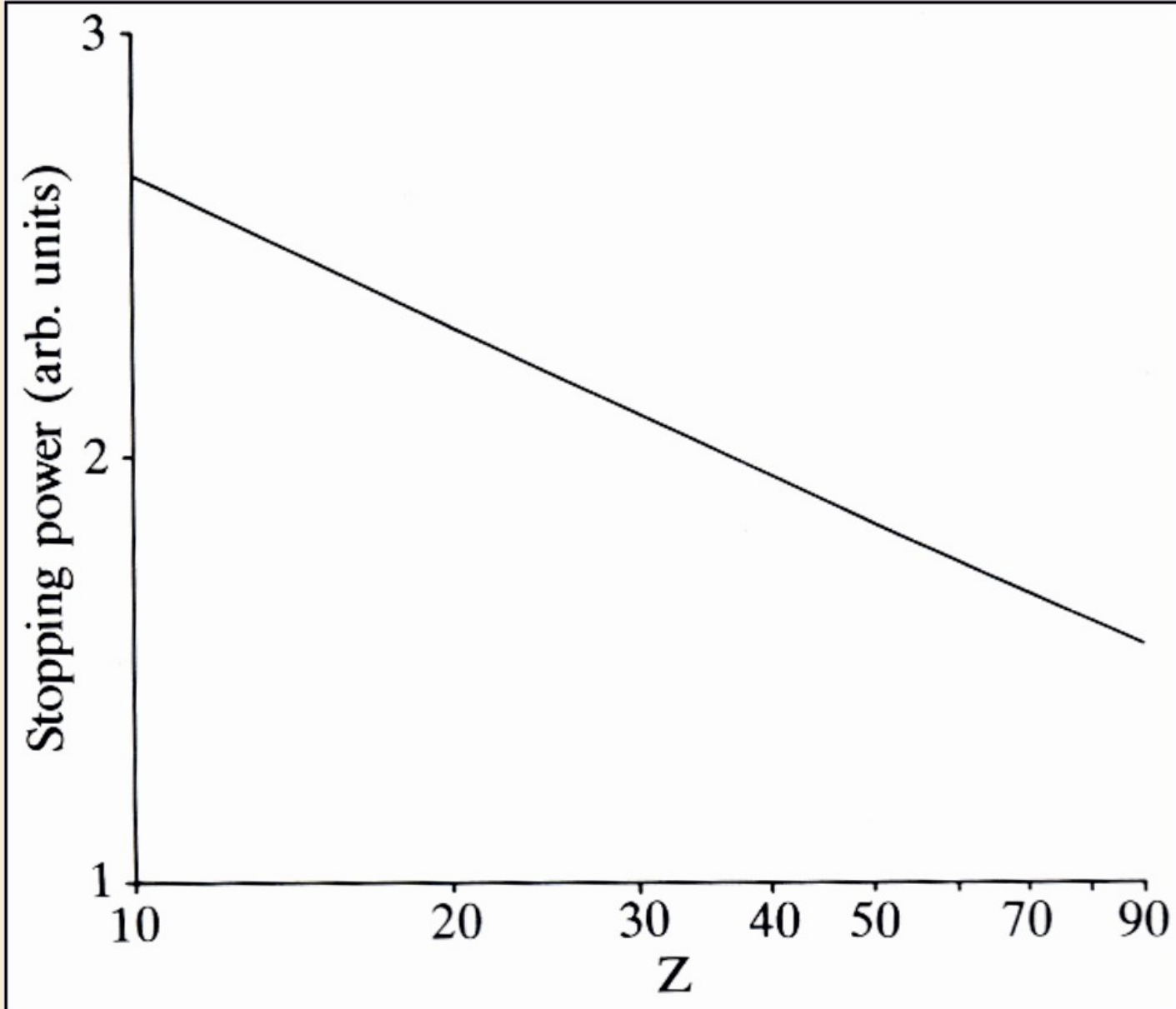
- Korekce matrixu jsou aplikovány na neopravené koncentrace za účelem zisku „skutečné“ koncentrace opravené pro kompozičně-dependentní matrixové efekty.
- Úmluvou jsou korekce vyjádřeny jako tři nezávislé faktory reprezentované zkratkou „ZAF“: Z vyjadřuje atomové číslo, A absorpci a F fluorescenci.
- Tyto faktory jsou závislé na kompozici vzorku, jež není známa, dokud nejsou korekce kalkulovány.
- Tato obtíž je vyřešena použitím opakované procedury.

# 8.4.1 Korekce atomového čísla

- „Korekce atomového čísla“ je vztažena k dopadu efektivity, s níž je excitováno charakteristické RTG záření na středním atomovém čísle vzorku.
- Výskyt dvou pozoruhodných fenoménů – elektronová penetrace a zpětný rozptyl.
- Dopadající elektrony ztrácejí energii interakcí s vázanými elektrony.
- Atomová hmotnost na elektron je proporční k  $A/Z$  (kde  $A$  je atomová hmotnost), jež se zvyšuje se zvyšujícím se  $Z$ .
- „Zastavující účinek“ (Stopping power – energie ztracená dopadajícími elektrony na jednotku penetrované hmoty) sleduje tento trend, který je zvýšen redukovanou efektivitou těsně vázaného vnitřního elektronu atomu o vysokém atomovém čísle.
- Namísto konstantní hmoty penetrované elektrony dané energie se zvyšuje se zvyšujícím se  $Z$ .
- RTG intenzity se proto rovněž zvyšují se  $Z$  a když má vzorek vyšší střední atomové číslo než standard, musí být neupravená koncentrace snížena (a naopak).

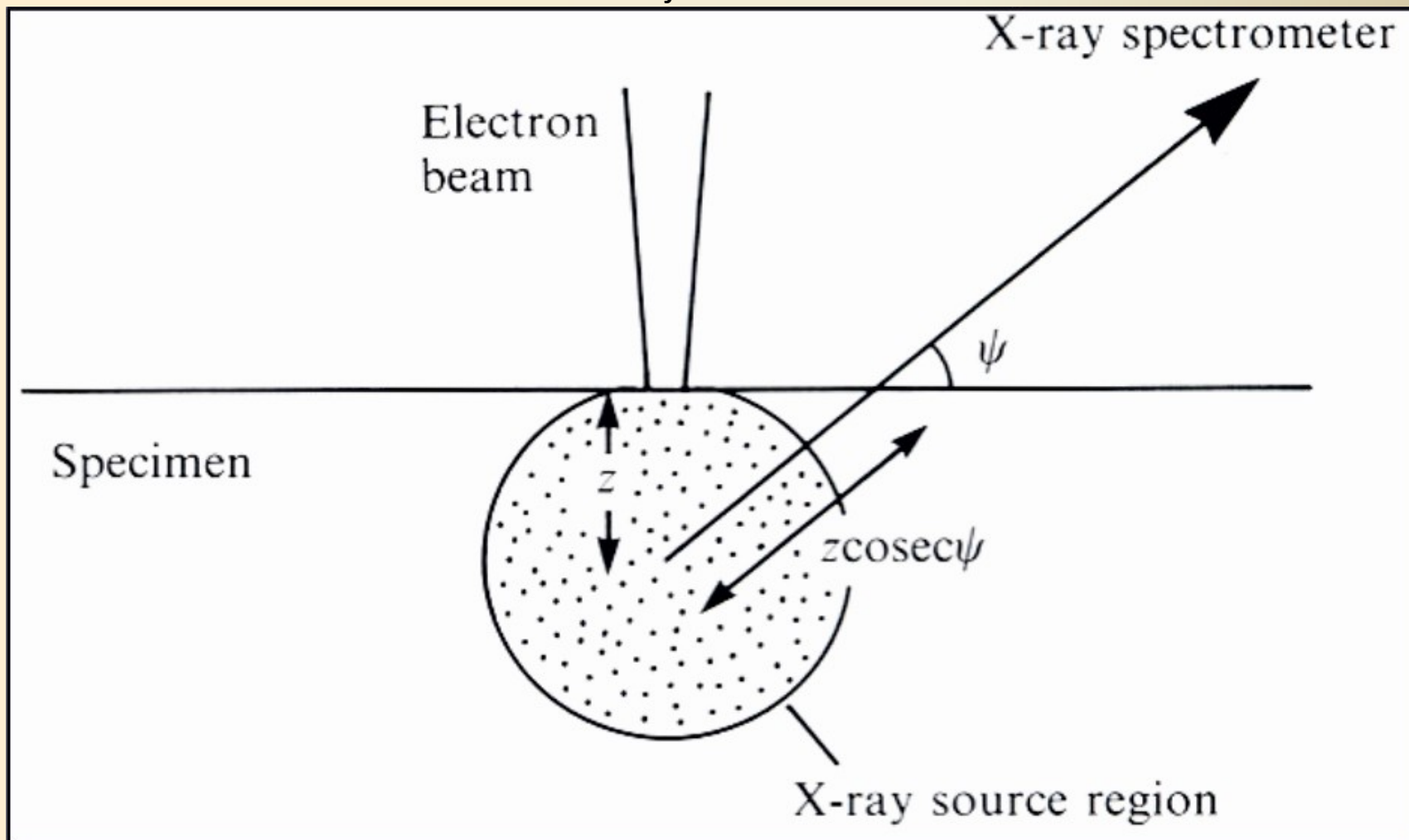
- Zpětně rozptýlené elektrony opouštějí vzorek vzhledem k velkému ohybovému úhlu nebo kumulativnímu efektu početných ohybů malého úhlu.
- Zpětný rozptyl je silně závislý na atomovém čísle.
- Opravný faktor pro RTG intenzity je blízce vztažený k  $\eta$  (zpětně rozptylový faktor, frakce dopadajících elektronů, jež opouští vzorek), zpětný rozptyl proto způsobuje redukci v RTG intenzitě s rostoucím atomovým číslem.
- Toto je částečně napraveno efektem penetrace.
- Celkové „korekční atomové číslo“ působí ve směru zpětně rozptylového efektu, jelikož toto převažuje nad penetračním efektem.

21 – Zastavující účinek čistých prvků jako funkce atomového čísla (elektronová energie 20 keV).





22 – RTG produkované v hloubce  $z$  cestuje vzdálenost  $z \cos \psi$  uvnitř vzorku před objevením.

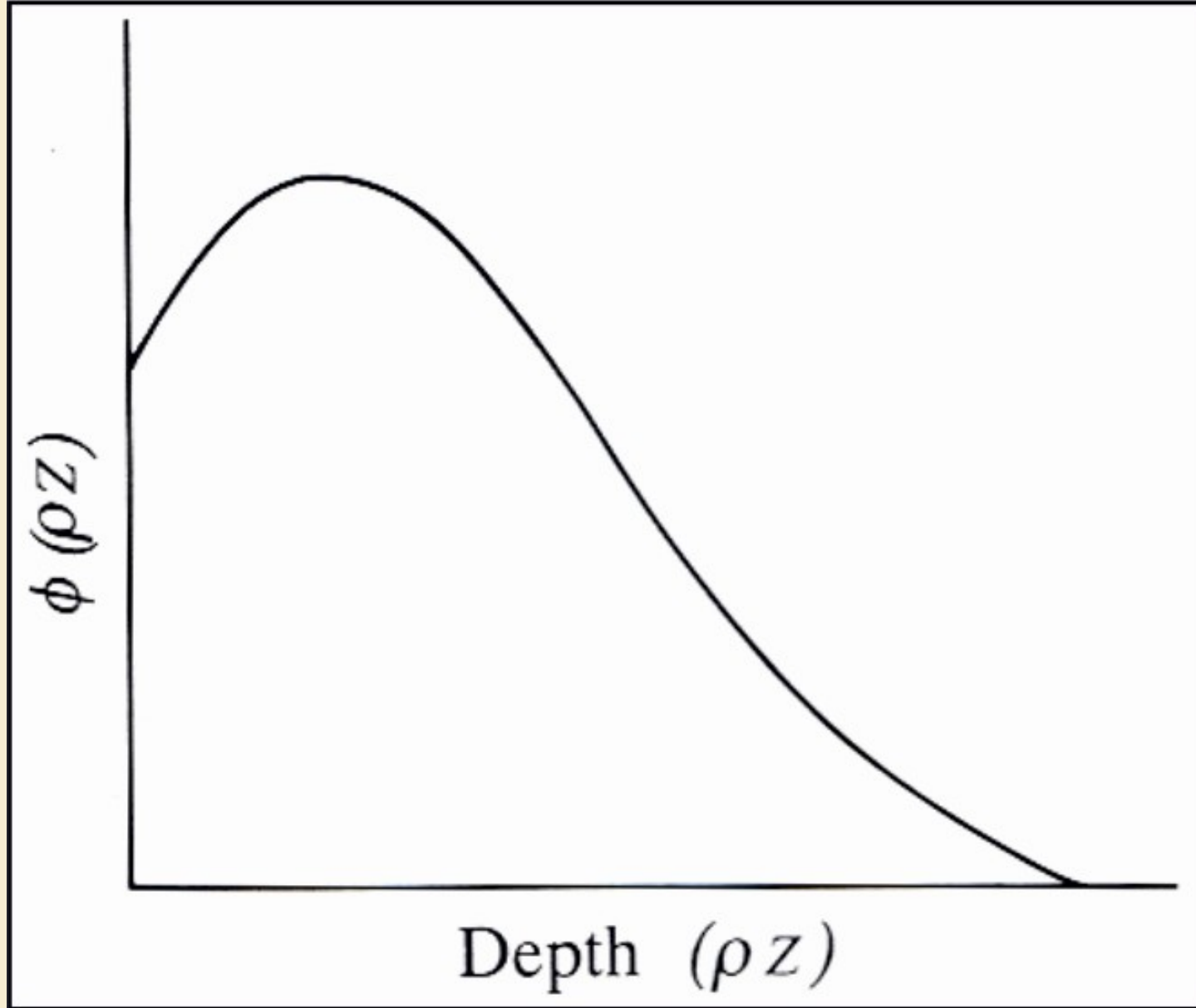


# 8.4.2 Korekce absorpce

- RTG paprsky cestují před opuštěním na cestě do spektrometru jistou vzdálenost uvnitř vzorku samotného – důsledkem je absorpce.
- Poměrně sofistikovaná metoda kalkulace absorpčního faktoru je derivována z vyjádření, které reprezentuje hloubku distribuce RTG paprsků.
- Funkce hloubkové distribuce je definována jako intenzita generovaná v tenké vrstvě při jisté hloubce, relativní k té generované v izolované vrstvě o stejné mocnosti.
- Tato funkce je nevhodná pouze v při-povrchovém regionu, kde vede k nepřesnostem.



23 – „Phirhozova“  
funkce reprezentující  
hloubkovou distribuci  
RTG produkce.

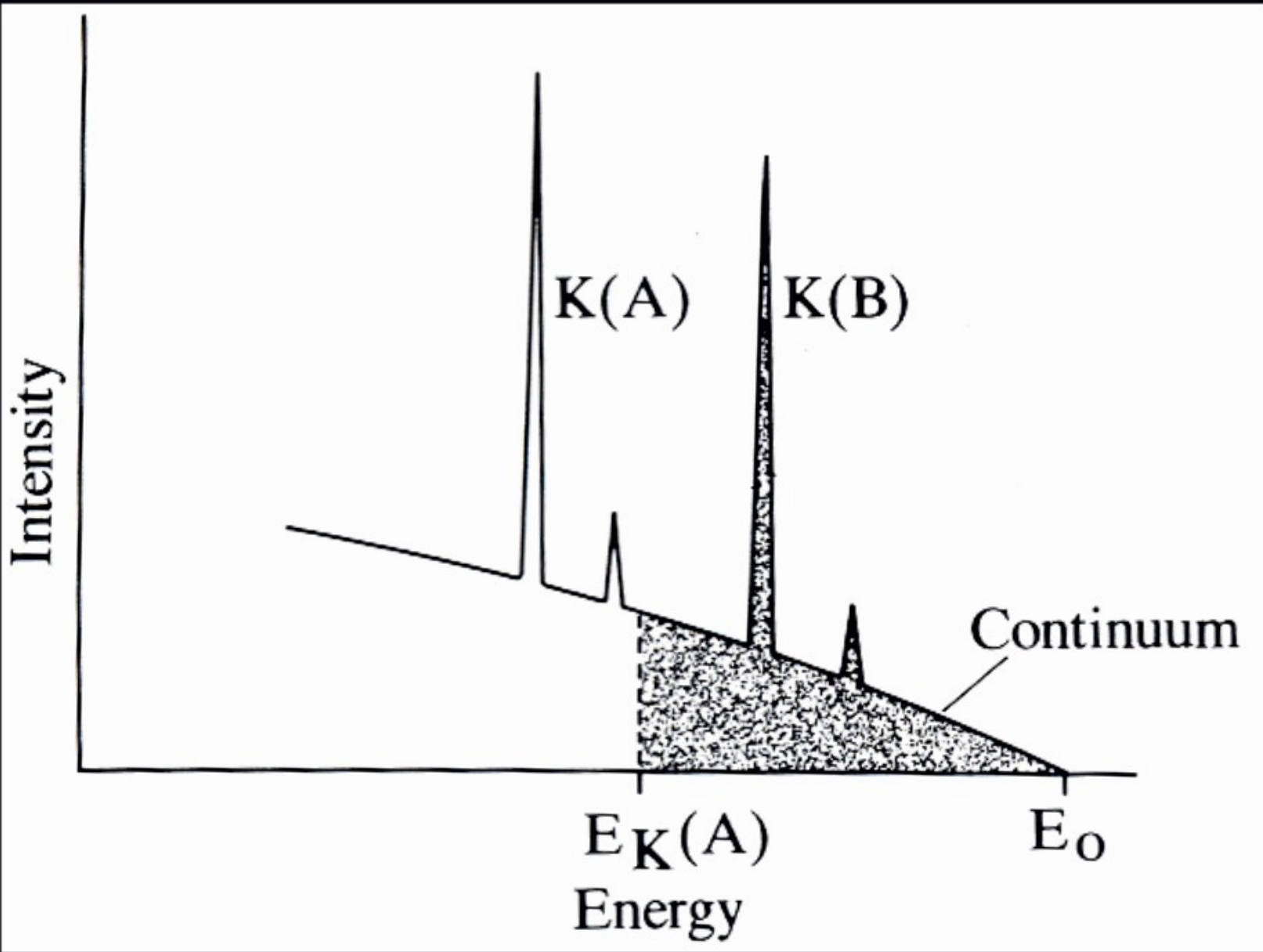


# 8.4.3 Korekce fluorescence

- Charakteristické RTG paprsky daného prvku mohou být excitovány dalšími RTG paprsky, jestliže energie druhých překračuje kritickou excitační energii prvních.
- Fluorescence je vždy excitována částí kontinua a občas charakteristickými liniemi dalších prvků.
- Jestliže se přínosem fluorescence obvykle liší vzorek od standardu, je nutná korekce.
- Korekční faktor může být odvozen z rovnice adaptované z originální Castaingovy derivace.



24 – Excitace fluorescence : RTG ve vystínované oblasti spektra má energii větší než excitační energie,  $E_K$  (A), proto jak relevantní část kontinua, tak charakteristická radiace prvku B může excitovat fluorescenci.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# 8.5 Neanalyzované prvky

- Často se stává, že všechny prvky přítomné ve vzorku nejsou zahrnuty v analýzách.
- Nejmarkantnějším příkladem je kyslík v oxidech anebo silikátech.
- Koncentrace kyslíku může být zjištěna z rozdílu odečtu sumy koncentrací všech dalších prvků od 100%.
- Alternativně může být derivována ze stechiometrie, zatímco odpovídající množství kyslíku je přiděleno ke každému kationtu vzhledem k jeho valenci.
- Nicméně, obtíže rostou s prvky dvojitě valence, nebo když je přítomno značné množství vody.
- Přístupný software obvykle neposkytuje rezervu pro více než jeden neanalyzovaný prvek.



# 8.6 Standardy

- Jako standardy pro kvantitativní analýzy mohou být použity čisté prvky, avšak běžně jsou nevhodné z několika důvodů.
- Některé prvky (např. Cl) se za normálních podmínek nevyskytují v pevné formě, zatímco ostatní jsou náchylné k oxidaci na vzduchu (např. La) nebo obtížné k leštění (např. Pb).
- Rovněž, použití čistého prvku může někdy ústít v nadměrnou matrixovou opravu.
- Navíc v případě WD analýz nemusí být zřejmý rozdíl mezi vlnovou délkou píku mezi čistým prvkem a vzorkem (vzhledem k chemickým vazebným efektům – pro dlouhé vlnové délky způsobuje značné chyby).
- Alternativy ke standardům čistých prvků jsou syntetické sloučeniny a přírodní minerály, u prvně jmenovaných je jistota čistoty.
- Je vyžadována homogenita na mikroskopické škále, imunita k oxidaci nebo hydrataci, stabilita pod vakuem.
- Standardy lze sehnat ve formě surového materiálu od chemických dodavatelů nebo v případě minerálů z minerálních kolekcí anebo od specializovaných dealerů.



- Rovněž lze získat i montované a leštěné sady standardů.
- Výběr standardu závisí na rozsahu aplikace. Efekt posunu vlnové délky vztažený k chemickému stavu může být minimalizován použitím kysličíkových standardů, když jsou analyzovány oxidové fáze (zahrnující silikáty).
- Některé přírodní minerály mají složení, jež může být spolehlivě odvozeno z jejich teoretické formule (např. koncentrace Ca ve wollastonitu může být odvozena z formule  $\text{CaSiO}_3$ ).
- Komplexní minerály by měly být zváženy přesněji jako „referenční vzorky“ spíše než standardy použité pro primární kalibrační účely.
- Takové prvky mohou být analyzovány k ujištění se o uspokojivých výsledcích, jež byly zjištěny pro minerály požadovaného typu.
- Chemické analýzy vyžadují dostupnost adekvátního množství materiálu, který by měl být homogenní a bez inkluzí.
- Vyšší plášť je zdrojem homogenních monominerálních megakrystů.

- Syntetická skla jsou použitelná pro zaplnění mezer, kde nejsou přírodní vzorky snadno dostupné, avšak mohou být produkovány jen uvnitř jistého kompozičního rozpětí.
- Skla jsou náchylná k nestabilitě pod elektronovým bombardováním, obzvláště ty, jež obsahují alkálie – pro provádění kalibračních měření je žádoucí defokusace paprsku a nízký proud.
- Poněkud jiný přístup je aplikovaný v ED analýzách: profil zahrnující všechny RTG linie daného prvku je vyžadován pro úpravu spektra.
- K zisku profilu čistého prvkového píku může být nevyhnutelné použití čistého prvku.
- V tomto případě může být efektivní pík přizpůsoben na bázi analýzy některého dalšího referenčního vzorku, např. minerálu s více liniemi ve vzorku a proto nevhodnému pro přímé použití.



# 8.6.1 Analýzy bez standardů

- Klasické kvantitativní analýzy zahrnují porovnání RTG intenzit pro vzorek a standard, měřené pod identickými podmínkami.
- Ve WD analýzách je obvyklé použití měření standardů alespoň jednou pro relaci, avšak efektivita detekce ED spektrometru je konstantnější a data standardů uložená několik dnů anebo týdnů předem mohou být použita.
- V „bez-standartových“ analýzách jsou spíše než naměřené hodnoty používány kalkulované intenzity čistých prvků derivované z teoretických či empirických dat.
- Tento přístup je nejvhodnější pro ED analýzy, a lze jej použít, když odpovídající standardy nejsou přístupné.
- Přesnost není tak dobrá jako u „skutečných“ standardů.

## 8.7 Výběr podmínek pro kvantitativní analýzy

- Při nastavení procedury pro kvantitativní analýzy musí obsluha kontrolovat početné parametry, předemším elektronové akcelerační napětí a proud paprsku.
- Akcelerační napětí musí být vyšší než nejvyšší excitační potenciál přítomného prvku, spíše dvojnásobné oproti této hodnotě – přijatelná intenzita.
- Pro silikáty obsahujíc železo musí být akcelerační napětí alespoň 15 kV.
- Intenzita píku a poměr pozadí k píku se zvyšuje se zvyšujícím se akceleračním napětím.
- Při práci s vyšším akceleračním napětím může být získáno lepší statistické preciznosti a detekční limity jsou sníženy – kontrastní ke zvýšenému elektronovému rozsahu ve vzorku (ústí ve zhoršené prostorové rozlišení a zvýšení korekce absorpce).
- Rozpětí 10–25 kV je vhodné ve většině případů.
- pro lehké prvky podléhající velké korekci absorpce může být nižší, pro stopové prvky, kde je detekovatelnost důležitější než velikost korekce absorpce vyšší.

- RTG intenzity jsou přímo proporční k proudu paprsku.
- Vysoký proud je generelně výhodou, ale jsou zde i některá omezení, na která musí být brán zřetel. (Např. jisté typy vzorků jsou náchylné k poškození pod elektronovým bombardováním).
- Jedna cesta k vyvarování tohoto je použití nižšího proudu paprsku (rovněž pomáhá zvýšení průměru paprsku).
- Dalším faktorem je mrtvý čas RTG čítacího systému.
- V případě WD spektrometru může intenzivní pík dávat impulsovou frekvenci, pro kterou je mrtvý čas nadměrný, jestliže je použit příliš vysoký proud: typicky je horní limit okolo 100 nA.
- ED spektrometry mají delší mrtvé časy a odpovídající proud je jen několik nanoampér, senzitivita je redukována umístěním clony do popředí detektoru.

## 8.8 Kvantitativní analýzy: speciální případy

- Kvantitativní elektronové mikroskopové analýzy jsou obvykle prováděny na plochých kvalitně vyleštěných vzorcích za použití fokusovaného elektronového paprsku při normálním dopadu.
- Jestliže však nejsou tyto podmínky uspokojivé, výsledky přesnosti mohou utrpět. Nicméně případy popisované v následujících řádcích jsou zvláštního zájmu a kroky v nich obsazené mohou být použity k minimalizování ztráty přesnosti.

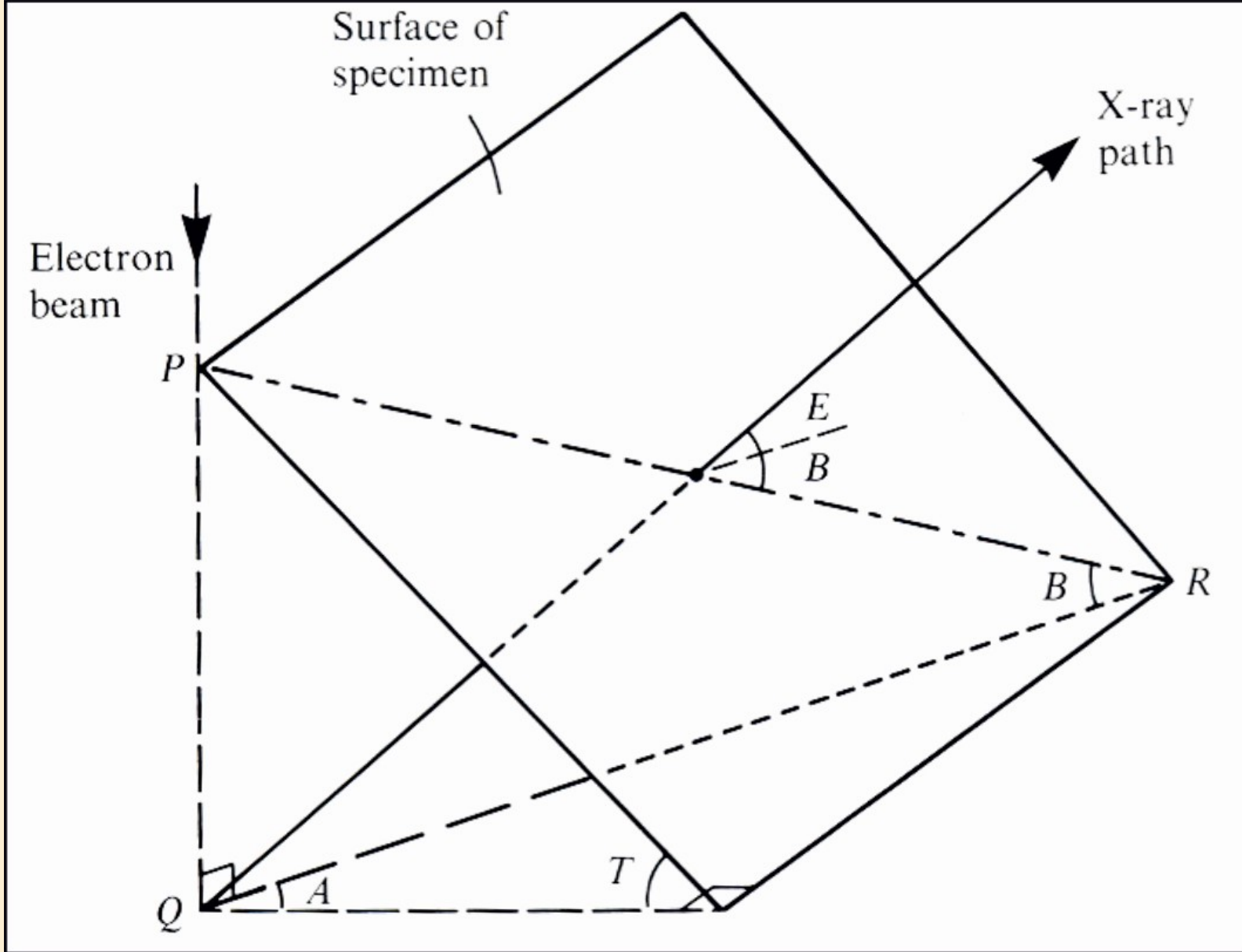
### 8.8.1 Nakloněné vzorky

- V elektronových mikroskopových instrumentech leží povrch vzorku v dobře definované rovině, s elektronovým paprskem obvykle dopadajícím pod  $90^\circ$ .
- Pro vzorky v SEM je obvyklé naklonění vzorků, které mění jak RTG výstupní úhel a úhel dopadajících elektronů.





25 –  
Geometrie  
korekce  
absorpce pro  
nakloněný  
vzorek.



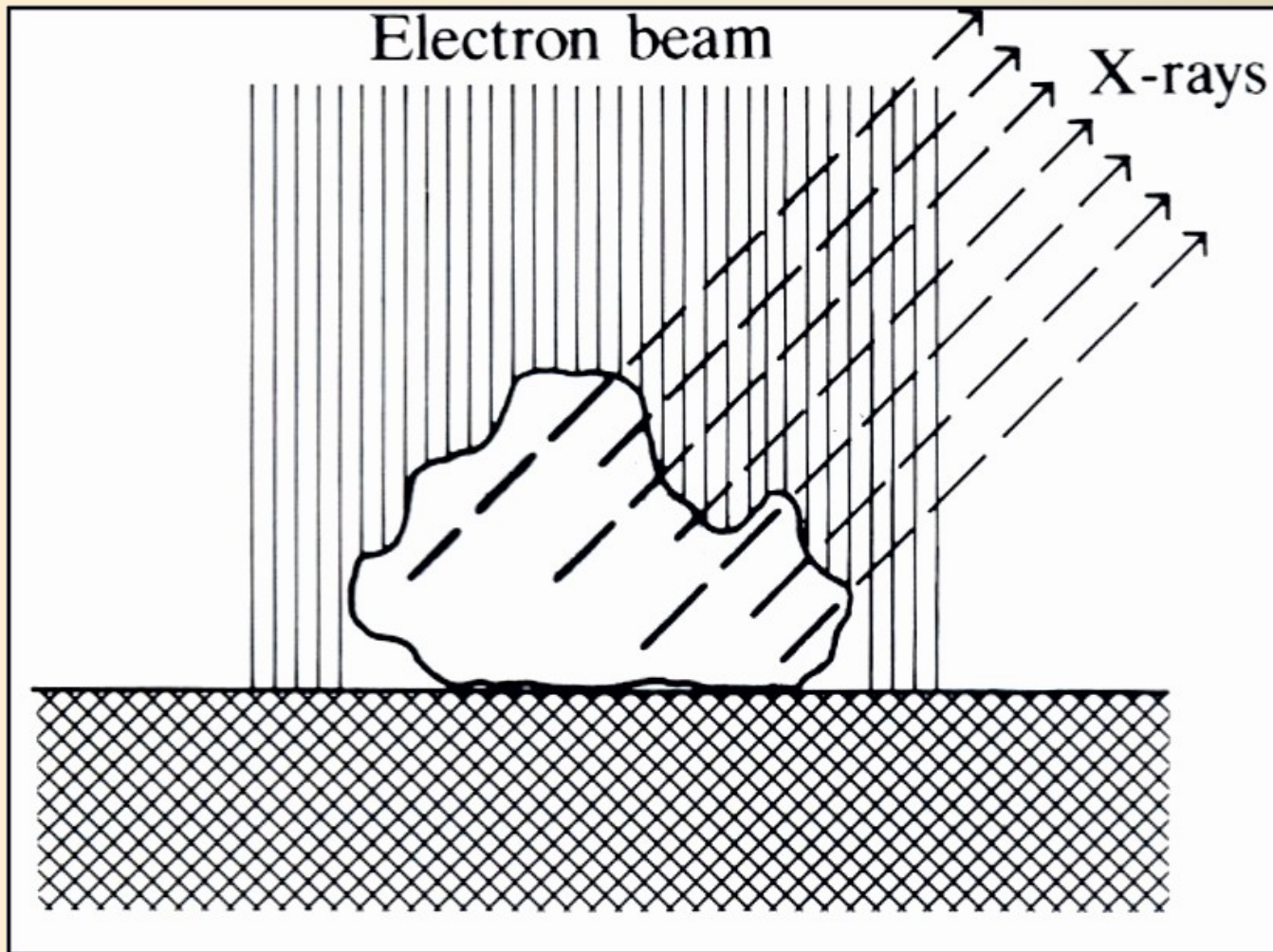
# 8.8.2 Široko paprskové analýzy

- Esenciální charakteristikou EMPA je její prostorové rozlišení, ale někdy je vhodné použití vědomě rozšířeného paprsku k zisku analýz relativně velké oblasti.
- Paprsek může být zvětšen pro tyto účely defokusací finálního objektivu nebo alternativně může být paprsek skenován v rastru.
- Jestliže je použit WD spektrometr, velikost analyzované oblasti by měla být limitována na méně než 100  $\mu\text{m}$  k minimalizování defokusace spektrometru. Větší oblasti mohou být analyzovány pomocí EDS.
- Nakloněná suma matrixových efektů v individuální fázi uvnitř analyzované oblasti není stejná jako ta z ekvivalentního homogenního vzorku, vzhledem k nelineárnímu dopadu ZAF faktorů na koncentraci.
- Výsledek získaný aplikací ZAF korekcí k široko paprskovým analýzám proto není tak nepřesný jako pro normální bodové analýzy jednotlivých fází.

# 8.8.3 Analýzy celé horniny

- Široko paprskové analýzy nejsou příliš vhodné k determinaci celkového složení celé horniny, vzhledem k velké oblasti, která musí být pokryta k zisku dobrého průměru (s výjimkou obzvláště uniformních a jemnozrnných typů hornin).
- Přesnost je nepříznivě ovlivněna heterogenitou vzorku. Proto je vhodné fúzovat rozmělněný horninový vzorek k produkci homogenního skla pro analýzy.
- Skla produkovaná fúzováním horninových prachových směsí s lithným tetraborátovým proudem mohou být analyzována pomocí EMPA.
- Matrixové efekty jsou mírněny roztokem vzorku.
- Skla mohou být připravována přímou fúzí neředěného rozemletého vzorku: matrixové efekty jsou sice větší, nicméně mohou být upraveny aplikací obvyklých ZAF faktorů.
- Je vhodné analyzovat množství bodů za použití rozšířeného paprsku k redukci efektu nehomogenity.
- Přesnost a detekční limity jsou přirovnatelné ke konvenčním bodovým analýzám.

26 – Částicová analýza: výsledky jsou ovlivněny ztrátou RTG intenzity, jelikož některé elektrony v paprsku míjejí cíl a cesta RTG absorpce variuje s iregulárním tvarem.



# 8.8.4 Částicové analýzy

- Malé částice (menší než 25  $\mu\text{m}$ ) je těžké montovat a leštit obvyklým způsobem.
- Mohou být analyzovány v neleštěném stavu, namontované na SEM „špalíčku“, např. částice o velikosti řádově 1  $\mu\text{m}$  by měly být podpořeny tenkým uhlíkovým filmem, který dává minimální RTG pozadí.
- Ještě menší částice by měly být analyzovány v analytickém elektronovém mikroskopu.
- Obvyklá procedura pro kvantitativní analýzy je náchylná k poskytování nepřesných částicových výsledků.
- Korekční formule je založena ideálně na plochých, dobře leštěných vzorcích.
- Neleštěné částice mohou mít nepravidelný tvar, který může mít markantní dopad na RTG absorpci.

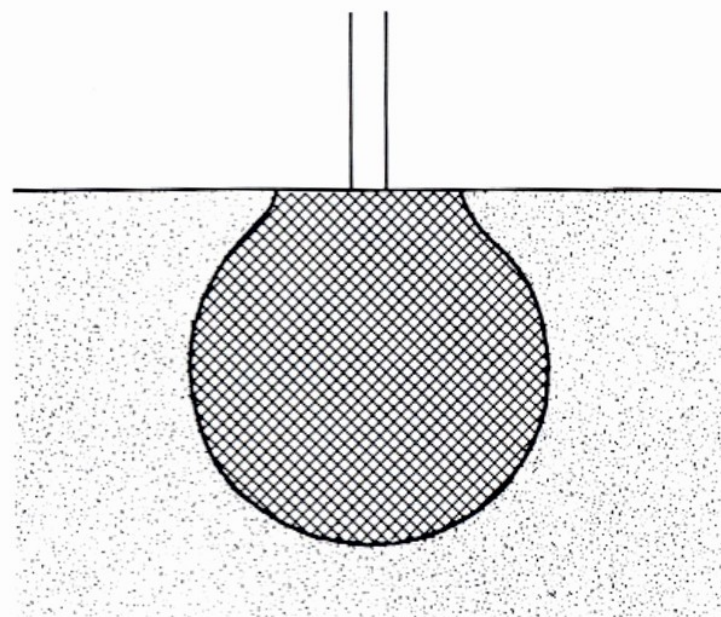
# 8.8.5 Analýzy tenkých vzorků

- Limity v prostorovém rozlišení řízené penetrací a rozšířením paprsku v širokém vzorku mohou být překonány použitím tenkého vzorku, skrze něj paprsek prochází s relativně malým rozptylem.
- Tenký v tomto kontextu znamená méně než elektronový dostřel či rozsah, a typicky jde o hodnotu v řádu 100 nm.
- Vzorky hornin a minerálů jsou připravovány jako pro transmisní elektronovou mikroskopii, obvykle iontovým paprskovým ztenčováním.
- EMP nebo SEM s ED spektrometrem mohou být použity pro analýzy takovýchto vzorku, avšak je vhodnější použití modifikovaného TEM anebo AEM (kapitola 1.4.1) S těmito nástroji je možné dosáhnout prostorového rozlišení okolo 10 nm.
- ED analýza je konstantně používána vzhledem k potřebné vysoké efektivity RTG detekce ke kompenzaci pro nízké intenzity generované v tenkém vzorku.
- Vzhledem k tomu, že intenzita závisí na tloušťce vzorku, není vhodné výsledky porovnávat standardy použité pro silné vzorky.

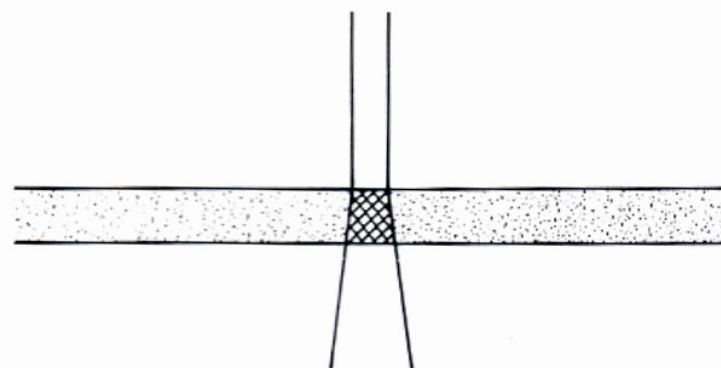


27 – Vyšší prostorové rozlišení  
získatelné v analýzách tenkého  
vzorku (b) v porovnání ke  
konvenčnímu mocnému vzorku  
(a), vzhledem k malému množství  
rozšíření paprsku.

(a)



(b)





# 8.9 Analýzy lehkých prvků

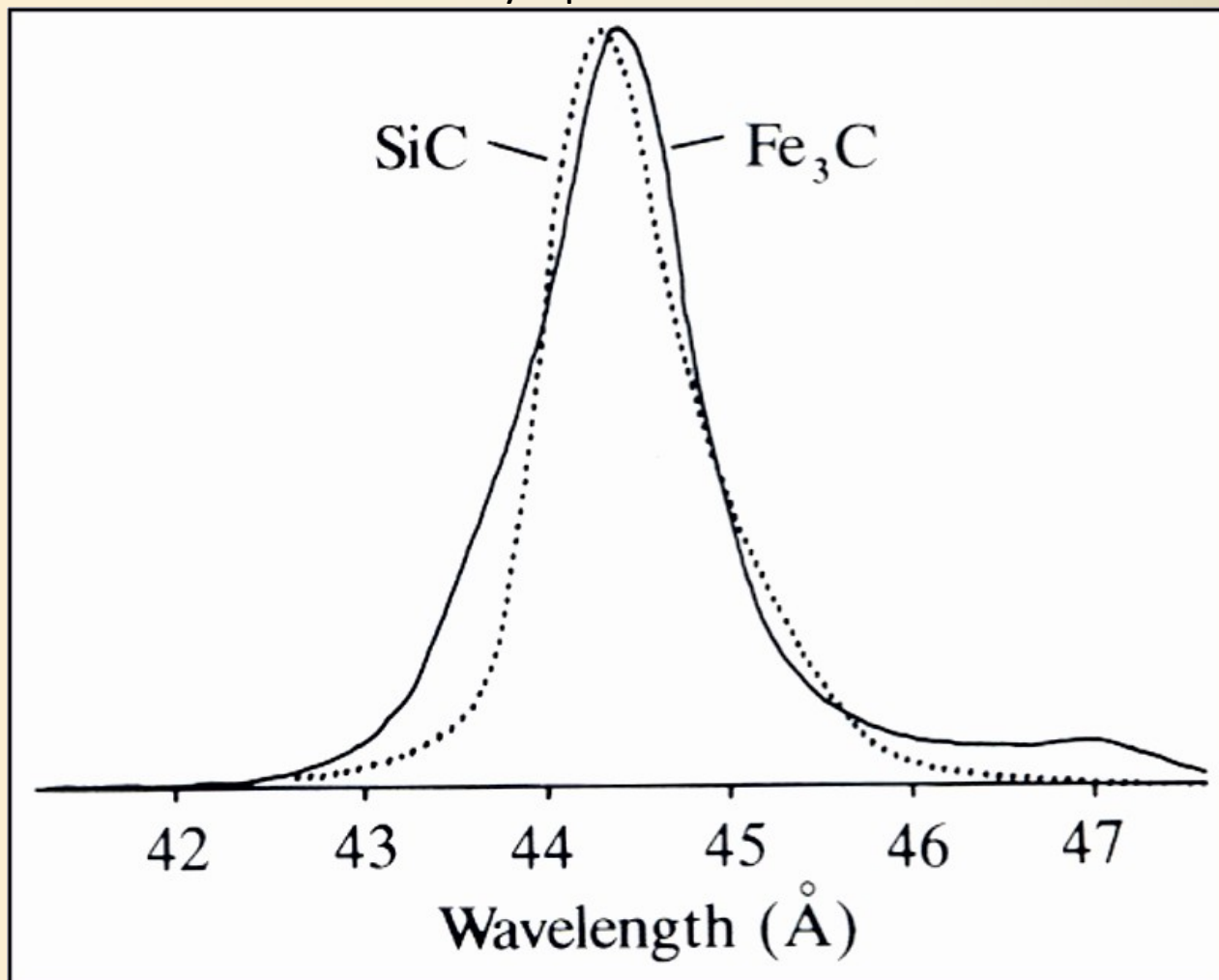
- Pro příslušné účely jsou jako „lehké“ prvky definovány ty, jejichž atomové číslo je menší než 10. Jelikož H, He a Li neprodukují charakteristická RTG, zmíněná kritéria se týkají Be (4), B (5), C (6), N (7), O (8) a F (9).
- Analýzy lehkých prvků vyžadují přístup v jistých aspektech odlišný od postupu aplikovatelného pro „obyčejné“ prvky.
- K-linie lehkého prvku mohou být detekovány ED detektorem, avšak beryliové okno musí být nahrazeno organickým filmem anebo je nutné pracovat v módu bez okna.
- K-linie jsou jedna od druhé v ED spektru odlišitelné (obzvlášť při minimalizovaném šumu, viz 4.2.4), avšak problémem může být míchání L a M linií těžších prvků.
- V tomto ohledu je lepší rozlišení dosažitelné WD spektrometry podstatnou výhodou, stejně tak jako vyšší poměry píků k pozadí.
- Karbonový povlak při bodu impaktu elektronového paprsku je v analýzách lehkých prvků nevhodný, vzhledem k přídavné absorpci objevujících se RTG paprsků o nízké energii.

# 8.9.1 Efekty chemických vazeb

- K-linie lehkých prvků jsou produkovány elektronovým přechodem mezi L a K slupkami.
- Prvně jmenovaná je nekompletní pro atomová čísla menší než 10, jelikož dotyčné elektrony jsou zahrnuty ve vazbách nebo blízce asociovány s těmi, co jsou.
- Spektra těchto prvků jsou proto méně nezávislá na chemickém stavu než ta u těžších prvků, což vyžaduje modifikovaný přístup kvantitativní analýzy.
- Jedním z rozdílů v chemických vazbách je změna pozice maxima píku.
- Ve WD analýzách toto může vyžadovat odlišné nastavení spektrometru pro vzorek a standard.
- Nicméně toto nemusí být dostatečné, vzhledem k variacím v distribuci intenzity uvnitř profilu píku.
- Je poněkud obtížné zaznamenávat a začlenit každý profil pro každou analýzu.
- Většinu problémů se lze vyvarovat největší měrou výběrem standardu obdobného k analyzované fázi.



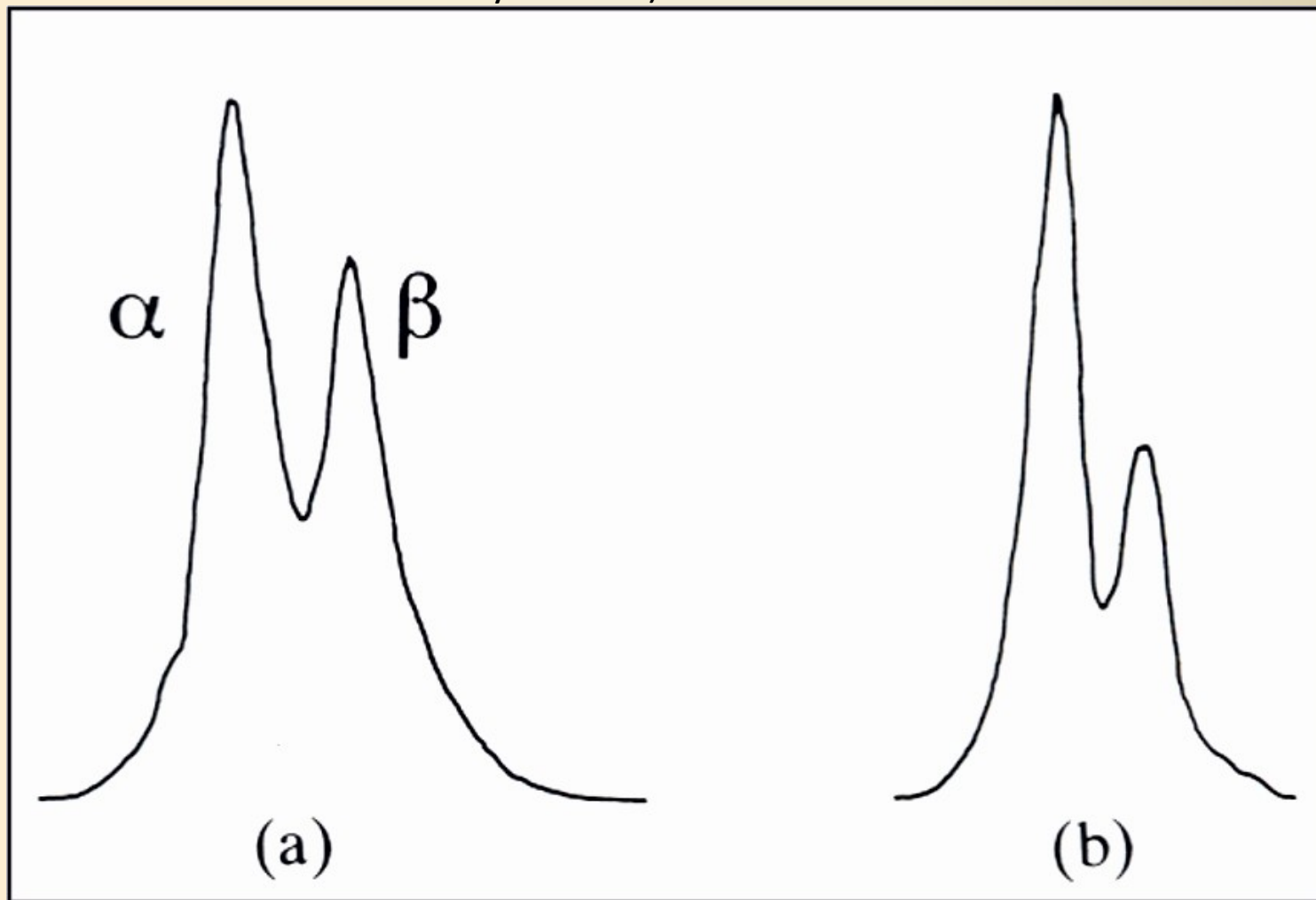
28 – Chemický efekt na tvar linií, C K píky, zaznamenané ze SiC a Fe<sub>3</sub>C, poukazující na rozdíly v poloze a tvaru.



# 8.10 Determinace valence

- Hlavní nevýhodou kvantitativní EMPA je neschopnost rozlišit valence polyvalentních prvků jako např. Fe.
- Valence je důležitá při determinaci krystalochemické formule a nejasnosti v  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ovlivňují platnost geotermobarometrie.
- Tento poměr může být počítán z EMPA dat na základě přidělení atomů O nejprve k ostatním (monovalentním) kationtům a rozdělení zbytku mezi  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , avšak výsledky nemusí být zcela spolehlivé.
- Vlastností charakteristickou RTG spektru je, že paprsky jsou značně imunní vůči chemickým efektům, jež nicméně existují, nejsilnější jsou pro linie produkované přechodem zahrnujícím vázané elektrony a jsou nejnáze detekovatelné pro linie o nízké energii.
- Přesnější determinace valenčního stavu může být získána dalšími metodami, jmenovitě Mössbauerovou spektroskopií (pro Fe), ačkoliv tato vyžaduje oddělený objemný vzorek minerálu.

29 – Efekt Fe valence na L spektrum: poměr  $L\alpha$  a  $L\beta$  intenzity píku variuje mezi a)  $Fe^{2+}$  ve fayalitu a b)  $Fe^{3+}$  v akmitu.

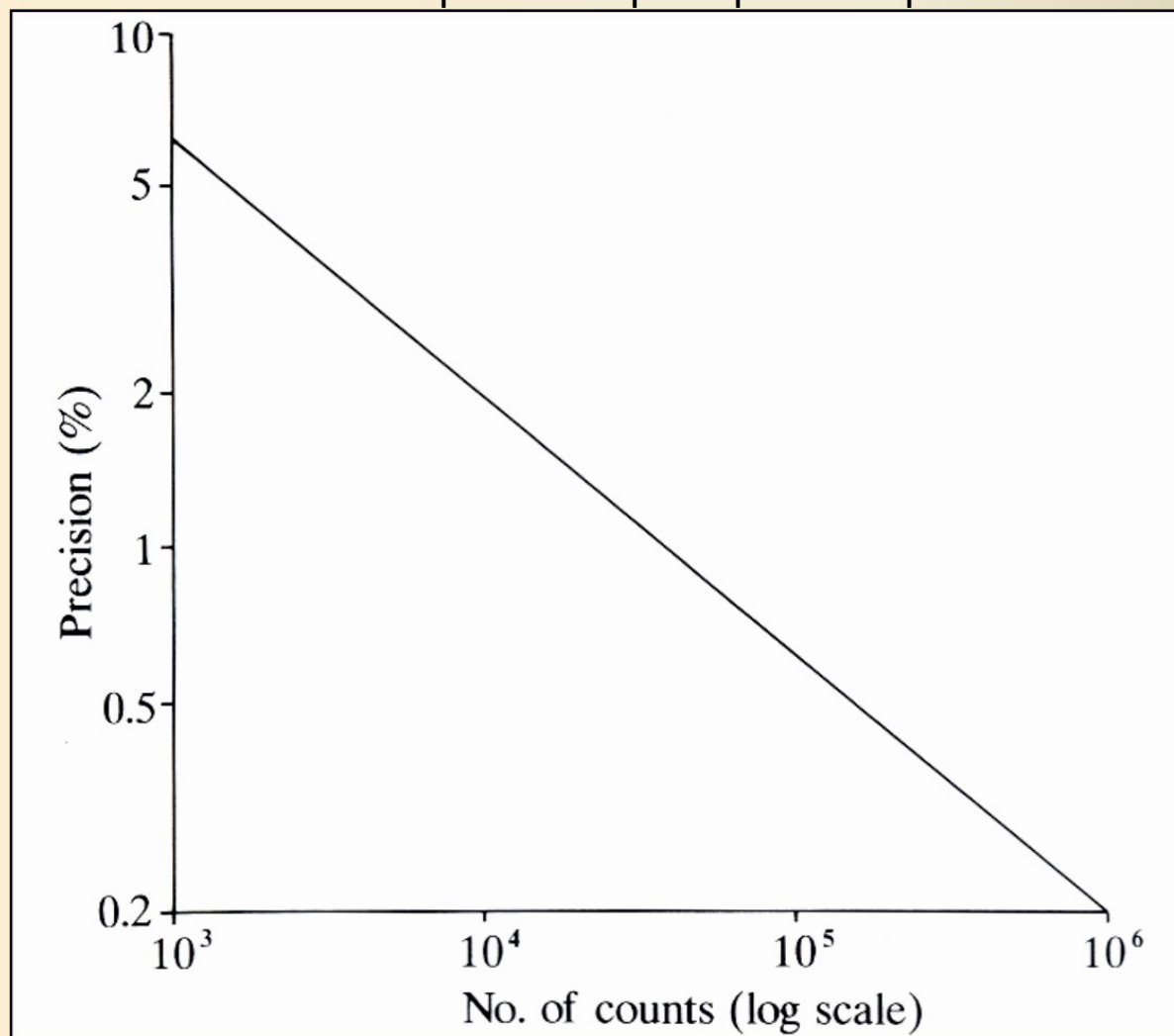


# 9 Přesnost RTG analýz a zpracování výsledků

## 9.1 Přesnost počítání

- RTG fotony jsou emitovány náhodně a intenzity měřené počítáním pulsů z detektoru jsou proto předmětem statistických fluktuací.
- Opakovaná měření množství impulsů,  $n$ , zaznamenaná v čase  $t$  se řídí zákonem Poissonovy distribuce.

### 30 – Přesnost počítání oproti počtu impulsů.



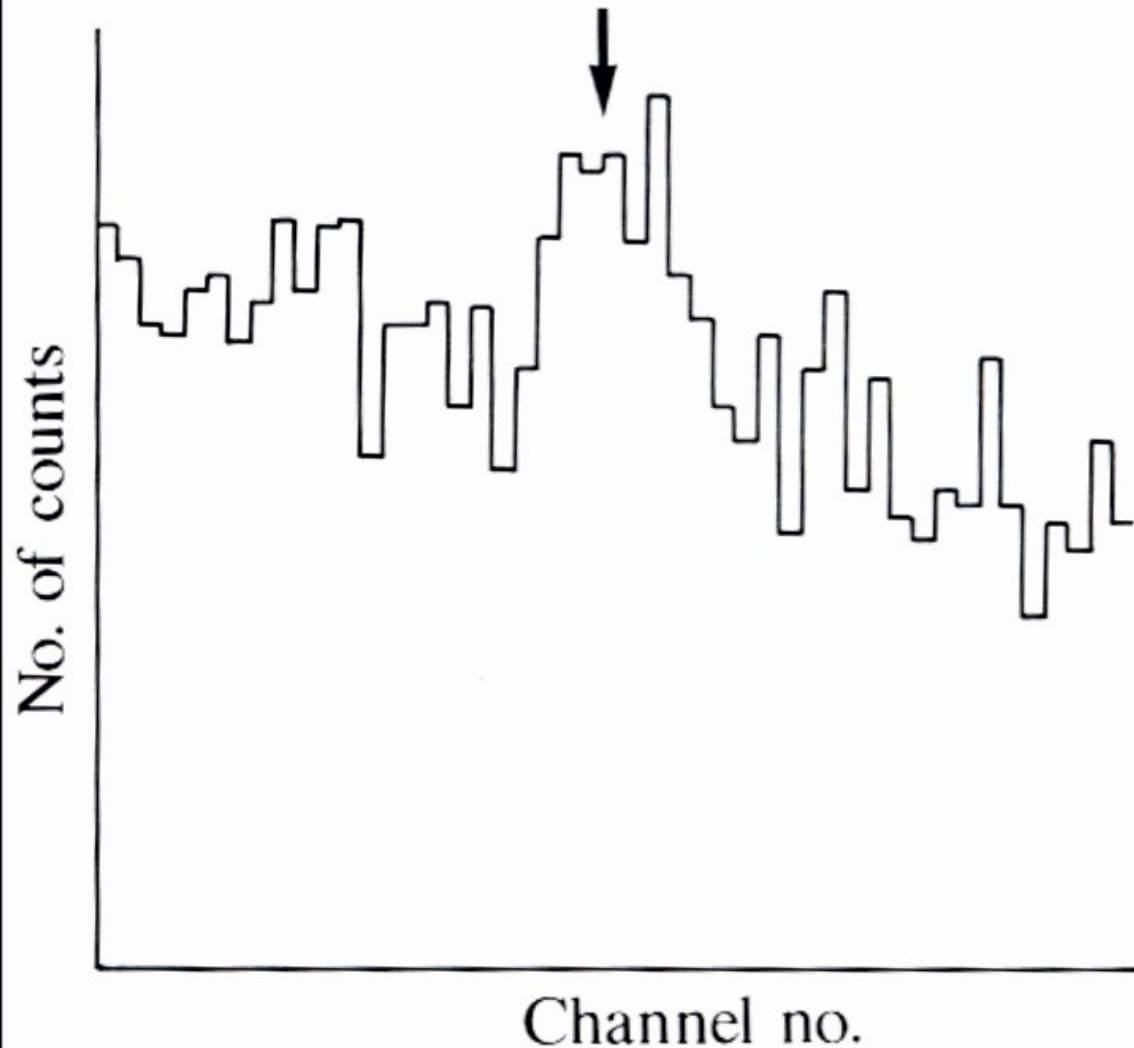


# 9.2 Detekční limity

- „Detekční limit“ pro daný prvek je minimální koncentrací, kterou lze pozitivně detekovat
- Koresponduje k píku, jež může být rozlišen z výkyvů statistického pozadí.
- Vhodná pracovní definice pro takto detekovatelné píky je, že jejich výška je větší než tři standardní odchylky z pulsů pozadí (pravděpodobnost tohoto vzniku je menší než 0,3%).
- Detekční limity pro WD analýzy silikátů jsou typicky v oblasti 50 ppm, za použití proudu paprsků a načítacího času než pro hlavní prvky, např. 100 nA a 300 s.
- S ještě vyšším proudem nebo delším časem je možné dosáhnout v příznivých případech až 10 ppm (např. u přechodných prvků u silikátů).
- Velká obezřetnost musí být kladena na vyvarování se chyb vzhledem k nelinearitám v pozadí.
- Detekční limity pro obvyklé ED analýzy silikátů jsou okolo 0,1%.

# Accuracy of X-ray analysis

31 – Rozlišitelný pík v ED spektru (indikovaný šipkou): typicky koresponduje k hmotě prvku o koncentraci okolo 0,1 %.



# 9.3 Přesnost matrixových korekcí

- Jestliže jsou standardy blízce podobné analyzovaným vzorkům, korekce matrixu jsou malé a nejasnosti v něm mohou být opomenuty.
- V praxi nejsou tyto podmínky často dostatečné vzhledem k obtížím s výběrem vhodného standardu, v jehož případě mohou být korekce matrixu poněkud velké.
- Jestliže je absorpční faktor menší než 0,5, nejasnosti v modelu, oproti kterému jsou kalkulace prováděny a hmota absorpčního koeficientu se stávají znatelnými.
- Obsluha může ovlivnit absorpční koeficient skrze výběr akceleračního napětí, nízká hodnota je vhodnější (energie dopadajícího elektronu musí být větší než nejvyšší kritická excitační energie daného prvku).
- Naklonění vzorku směrem ke spektrometru rovněž snižuje absorpci, ale přináší komplikace s kalkulováním korekcí.
- V případě SEM musí být vzorek nakloněn k RTG analýze, i když se s vhodně modifikovanou korekcí matrixu objevuje více nejasností ve výsledcích než s normálním dopadem.

# 9.4 Efekty vodivého potažení

- Geologické vzorky jsou obvykle nevodivé.
- Dráha pro proud v elektronovém paprsku musí být poskytnuta pomocí potažení vodivou vrstvou, pro které je obvykle používán uhlík.
- Uhlík o tloušťce 20 nm je dostatečně vodivou vrstvou.
- Ačkoliv je efekt na RTG intenzitách malý, není nezbytně zanedbatelný, obzvláště pro lehké prvky.
- Způsobuje dva efekty: nejdříve dopadající elektrony ztrácejí energii při průchodu skrze potažení, což vede k redukci intenzity RTG generovaného ve vzorku a za druhé, vznikající RTG je zpomaleno v průchodu skrze karbonovou vrstvu.
- Efekt karbonového potažení na intenzitě píku je okolo 1 %.
- Někdy je žádoucí použití relativně silného potažení kovem jako stříbro nebo zlato namísto uhlíku.
- Simultánní potažení vzorku a standardu pomáhá minimalizovat efekt na analytických výsledcích.

# 9.5 Efekty hrubosti a porosity

- Metody použité pro výpočet matrixových korekcí popsané v sekci 8.4 jsou založeny na předpokladu, že je prvek perfektně hladký a plochý.
- Především absorpce, a i další korekce, i když v menší míře, jsou ovlivněny hrubostí: již nepravidelnosti o velikosti menší než  $1 \mu\text{m}$  mohou mít značný efekt, což jen dokládá nutnost kvalitního vyleštění.
- Rovněž je důležitý úhel povrchu a neměl by variovat více než o  $1^\circ$ .
- Porosita rovněž ovlivňuje výsledky kvantitativní analýzy.
- Jestliže jsou póry zaplněny upevňovacím médiem, část dopadající elektronové energie bude absorbována v médiu, což způsobí ztrátu RTG produkce ve vzorku samotném a následně nižší analytické výsledky.
- Jestliže jsou póry volné, efekt je méně markantní. Rovněž cizí materiál přinesený během leštění může vést k zavádějícím výsledkům.

# 9.6 Poškození paprsku

## 9.6.1 Zahřívání

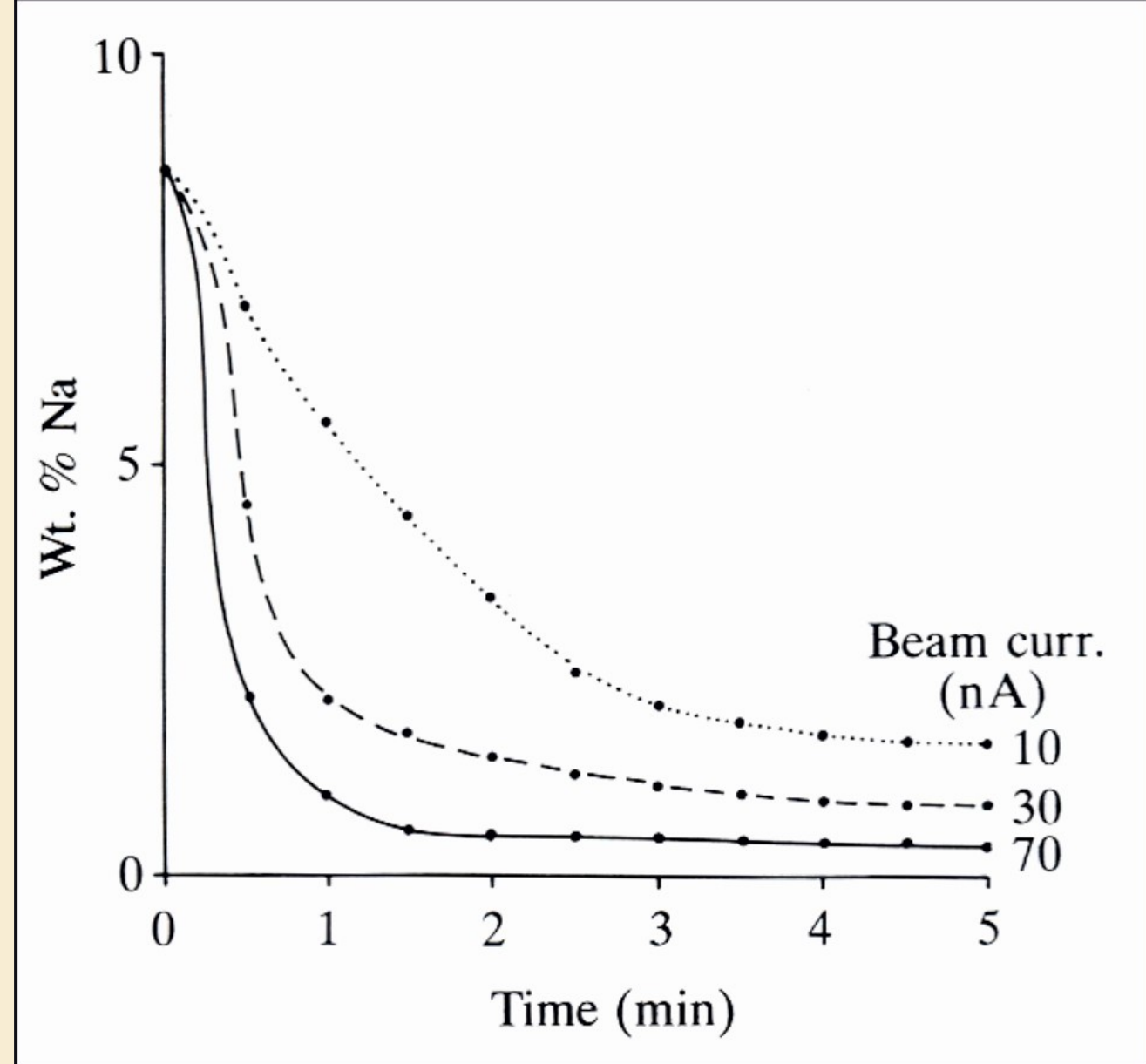
- Největší část energie v elektronovém paprsku je konvertována na teplo u bodu impaktu.
- Tepelný efekt je v případě např. kovů a dalších látek s vysokou termální konduktivitou vedlejší, ale materiály s nízkou termální konduktivitou mohou prodělavat významné lokální teplotní zvýšení, mnohdy dostatečné k jistému poškození.
- Takto mohou např. karbonáty ztrácet oxid uhličitý anebo vodnaté minerály vodu.
- Ztráta takových komponent způsobuje zvýšení u zůstávajících prvků.
- Ve WD analýzách, kde jsou rozdílné RTG linie měřeny po částech, bude způsobovat progresivní degradace vzorku během analýz větší ovlivnění u později měřených linií než u těch měřených dříve – mohou být získány nesprávné prvkové poměry.
- K tomuto efektu nedochází u ED analýz, kde je celé spektrum nahráváno simultánně.
- Zahřívání může být redukováno aplikací kvalitního vodiče (např. hliníku, mědi nebo nejlépe stříbra) jehož tloušťka je větší než je nezbytně nutné pro elektrické potažení.

# 9.6.2 Migrace alkálií

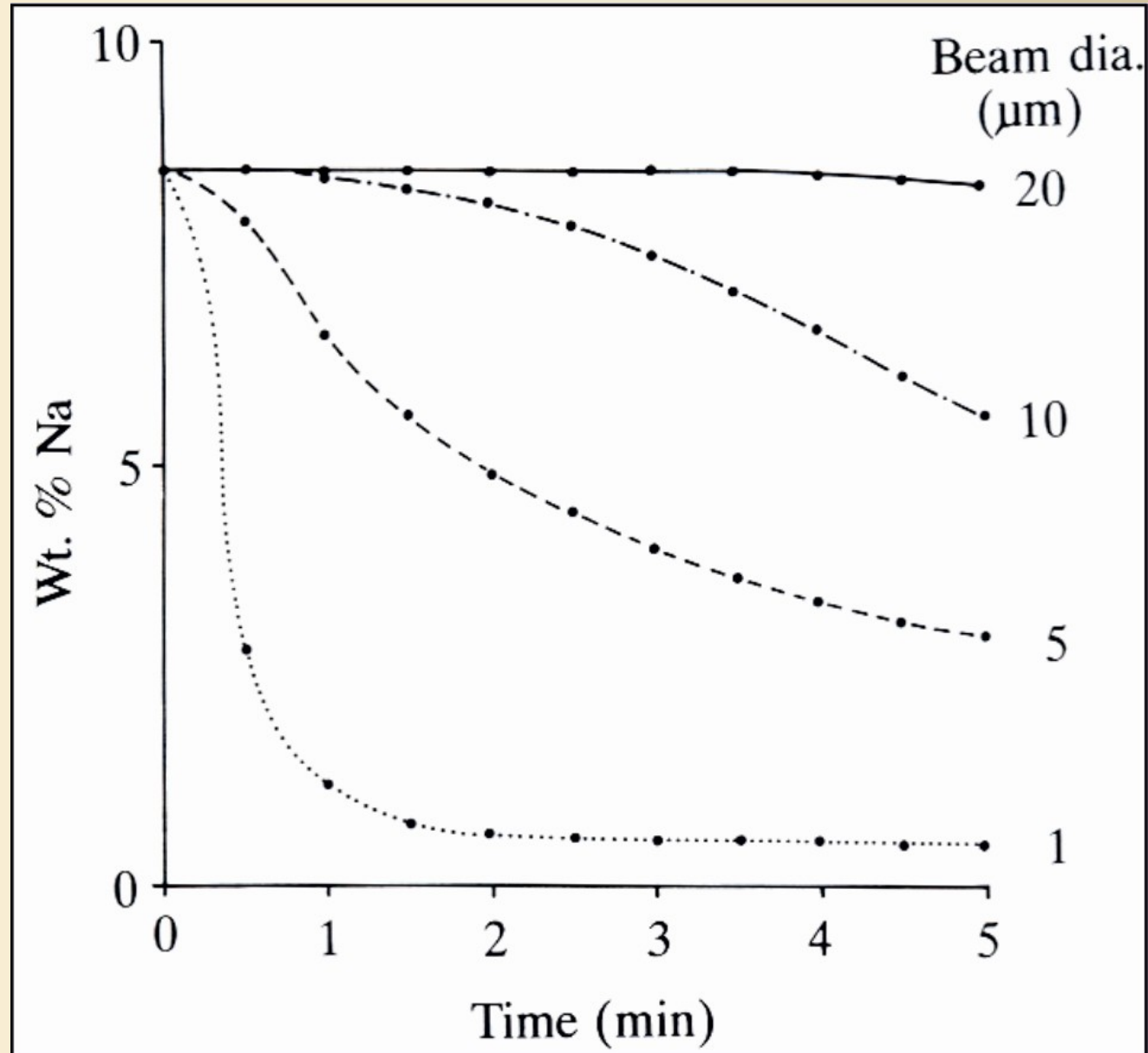
- Někdy může pod vlivem elektrostatického pole produkovaného elektronovým paprskem dojít k migraci iontů.
- Nejhorším příkladem je snížení v Na K $\alpha$  intenzitě s časem, jak je Na<sup>+</sup> ionty pohybuji od bombardované oblasti, což je nejvíce evidentní ve sklech.
- Podobné vlastnosti, i když v menší míře, má draslík.
- Pod některými podmínkami může naopak koncentrace alkálií vzrůst na hodnotu vyšší než skutečnou po iniciálním snížení.
- Preventivní měření zahrnují redukci proudu paprsku anebo defokusaci paprsku k redukci intenzity proudu. Procedura jmenovaná jako druhá je obecně účinnější.
- Skenování paprsku v rastru a pohyb vzorku současně během analýz je další možností.
- ED analýzy mají oproti WD analýzám výraznou výhodu v tom, že dostatečné RTG intenzity mohou být dosaženy s nižším proudem paprsku.
- Zvýšení akceleračního napětí redukuje poměr migrace alkálií, avšak má nevýhodu v zvyšování absorpční korekce.



32 – Ztráta Na  
z albitu jako  
funkce času  
(akcelerační  
napětí 15 kV):  
průměr paprsku  
1  $\mu\text{m}$ , různý  
proud.



33 – Ztráta Na  
z albitu jako  
funkce času  
(akcelerační  
napětí 15 kV): 50  
nA průměr  
paprsku, různé  
průměry.



# 9.7 Homogenita

- Homogenita je důležitým prvkem pro kompozitní standardy a může být testována determinací rozptylu v analýzách náhodných bodů.
- Někdy je rovněž vhodné aplikovat stejné kritérium na vzorky přírodní a zjistit, zdali jsou dostatečně homogenní či nikoliv.
- Zjištěný rozptyl nemůže být nikdy menší než statistické výkyvy v počtu nahraných impulzů a pomocným pracovním kritériem pro homogenitu je, že rozptyl je menší než trojnásobek odchylky standardu, což dává druhou odmocninu čísla impulsu.
- Toto předpokládá, že ostatní náhodné chyby jsou zanedbatelné.
- Obecně vzato, přirozené variace v koncentraci různých prvků v daném minerálu nejsou nezávislé, např., ve feromagnetických minerálech je zvýšení Fe obvykle spojeno se snížením Mg.
- Tento fakt byl zohledněn mnohými autory k vytvoření počítačově generovaného modelu populací za účelem k rozlišení skutečné nehomogenity od náhodné analytické fluktuaace.

# 9.8 Okrajové efekty

- Výsledky kvantitativních analýz v blízkosti k rozhraním mezi fázemi jsou ovlivněny omezenou velikostí RTG zdroje.
- Za předpokladu, že je průměr paprsku malý ( $< 1 \mu\text{m}$ ), zdrojová velikost (a tedy i prostorové rozlišení) je řízeno penetrací elektronů a rozšířením jejich trajektorií ve vzorku.
- Efektivní prostorové rozlišení v kvantitativních analýzách může být definováno jako velikost oblasti, uvnitř které je 99% měřeného charakteristického RTG produkováno a je vztaženo k elektronovému rozsahu.
- Efektivní rozsah je vzdálenost, kterou elektrony urazí před tím, než energie upadne ke kritické excitační energii, za níž již není produkováno žádné charakteristické RTG záření.
- Konečné prostorové rozlišení upravuje prvkový profil, kde je poměr změn na mikrometrové škále značný, např. v zonálních minerálech a syntetických difúzních profilech používaných k determinaci difúzního koeficientu.

# 9.8.1 Fluorescence na rozhraní zrn

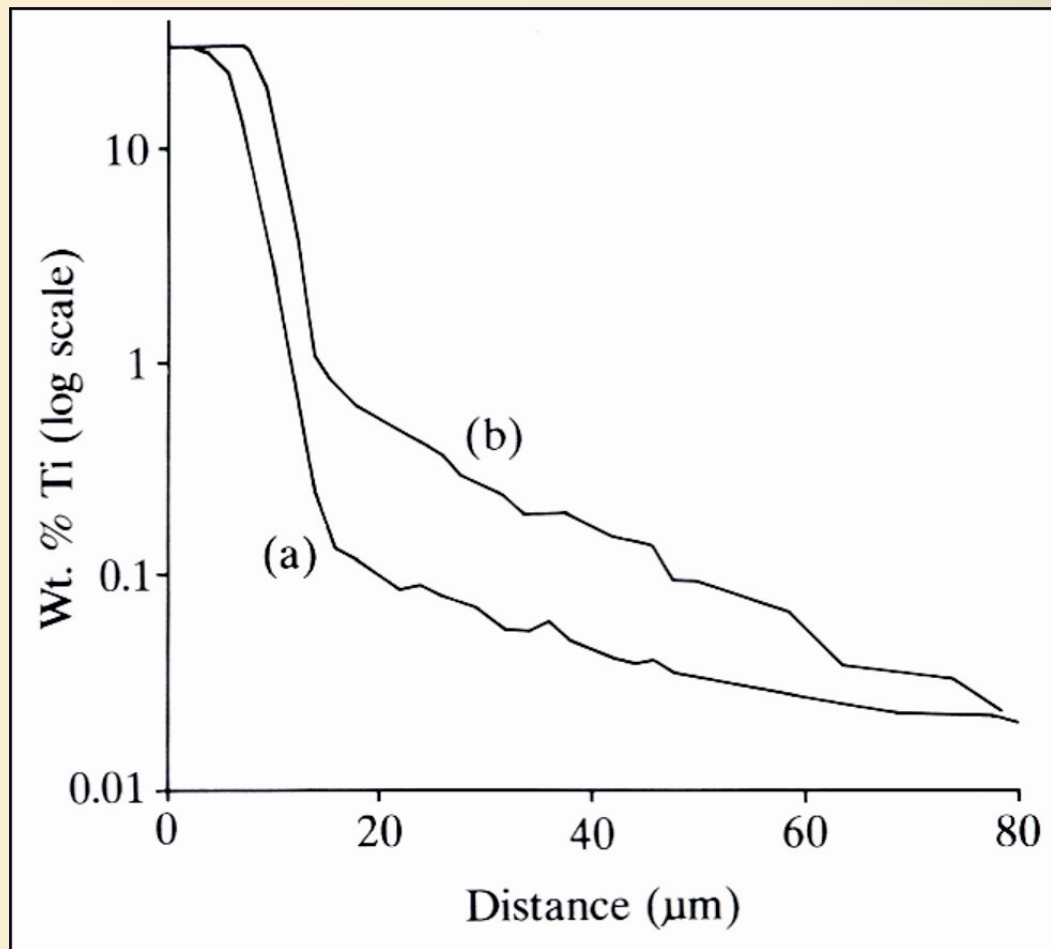
- Objem, uvnitř nějž je excitována fluorescence, je významně větší, než uvnitř kterého je elektronovým paprskem přímo generováno RTG, jelikož jsou excitované RTG paprsky schopny penetrovat dále než elektrony.
- V odvozené korekci fluorescence je předpokladem, že je vzorek homogenní na škále odpovídající vzdálenosti.
- Jestliže tomu tak není, výsledek kvantitativní analýzy může být chybný vzhledem k fluorescenční intenzitě větší nebo menší, než je odhadováno na základě korekčních kalkulací.
- Nejhorší situace může nastat, jestliže fluorescenční objem zahrnuje oblast obsahující velkou koncentraci prvku, který absentuje v oblasti penetrované bombardovanými elektrony, avšak je silně excitován pomocí RTG emitovaného v tomto objemu.
- Jedná se však o extrémní případ, v praxi jsou tyto efekty obvykle menší, obzvláště jestliže je zahrnuta pouze excitace kontinuem.



- Velikost zrna vyžadovaná pro efektivní excitaci elektrony je typicky několik mikrometrů, zatímco fluorescence se může vyskytovat přes mnohem větší vzdálenosti.



34 – Fluorescence na hranici: Zjevná Ti koncentrace jako funkce vzdálenosti paprsku od vertikální hranice mezi ilmenitem a a) sklem, dává vzniknout pouze fluorescenci kontinua, b) hematit, dává vzniknout excitaci jak kontinua, tak Fe K radiace (akcelerační napětí 20 kV).





# 9.9 Zpracování výsledků

- Výsledky kvantitativní elektronové mikrosondové analýzy jsou vyjádřeny nejprve jako prvková hmotnostní koncentrace (hmotnostní procenta).
- Koncentrace neanalyzovaných prvků jako O, je získána kalkulací anebo z předpokládaných valencí kationtů nebo rozdílu.
- Pro silikáty atd. je obvyklé vyjádřit koncentraci jako oxidová hmotnostní procenta, oxidy odpovídající pro obvyklé valence vyšetřovaných prvků.
- Železo je obvykle vyjádřeno jako FeO, ačkoliv se v některých minerálech vyskytuje jako Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a v dalších je přítomné v obou formách.
- Ne vždy odpovídá vyjádření oxidů skutečnosti.
- Pro mnoho minerálů by oxidová suma měla být blízká 100%.
- Pochopitelně, nevyhnutelně se vzhledem k čítecím statistikám vyskytují fluktuace, a celkové počty mezi 99% a 101% jsou stále přijatelné.
- Nízké anebo vysoké celkové sumy mohou být způsobeny pohybem paprsku proudu, špatnou kalibrací spektrometru, nebo instrumentálními faktory.

- Nicméně nízké celkové sumy mohou být získány i dalšími důvody, zahrnující přítomnost vody anebo prvků jako B, C nebo Li nezahrnutých v analýzách.
- Např., v analýzách karbonátů je obvykle opomíjen uhlík, a pro kalcit jsou konečné sumy (sestavující pouze z CaO) pouhých 56%.
- Další podobný případ se týká Fe, např. při analýzách magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 93,1% FeO, když je zanedbána přítomnost  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Naopak, vysoké součty přesahující 100% mohou vznikat, jestliže je  $\text{Fe}^{2+}$  předpokládáno za  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Vysoké součty se mohou vyskytovat i v případě, kdy prvky jako F nebo Cl substituují O.
- V tabulkovém zobrazení (tabulka 9.2) sumy naměřených prvků jsou prvky vyjádřeny mineralogicky: někdy je použito atomové číslo, jelikož je relevantnější vzhledem k RTG spektru.
- Koncentrace jsou obvykle vyjádřeny na dvě desetinná čísla, což by však nemělo indikovat přesnost, která je zřídka kdy lepší než 1 %.
- Více desetinných míst je potřeba pro stopové prvky.

Table 9.2. *Analysis of ferroan pigeonite*

Element	Wt % element	Wt % oxide	Atom %	No. of atoms	(per 6 O)
Si	24.64	52.70	19.57	1.962	} 4.027
Ti	0.20	0.34	0.09	0.009	
Al	0.97	1.84	0.81	0.081	
Fe	5.82	7.33*	2.32	0.233	
Mn	0.12	0.16	0.05	0.005	
Mg	9.14	15.15	8.39	0.841	
Ca	15.43	21.58	8.59	0.861	
Na	0.36	0.49	0.35	0.035	
O	43.32†	—	59.83	6.000	
	<u>100.00</u>	<u>99.59</u>	<u>100.00</u>		

\* Calculated as FeO

† Calculated by difference

# 9.9.1 Problém valence Fe

- Neschopnost rozlišit mezi  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  představuje problém při analýzách minerálů obsahujících železo.
- Nicméně v mnoha případech lze jejich proporce odvodit z minerální formule.
- Např. u chromitu, kde je teoretická formule  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , kde je Fe bivalentní a Cr trivalentní.
- Na celkové množství mezi dvou a troj mocným Fe lze usoudit i celkového počtu dvou a troj valenčních kationtů v souhlasu s formulí.

Table 9.3. Chromite analysis: estimation of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  (see text for explanation)

(1) Wt % element	(2) Wt % oxide	(3) No. cations	(4) Cation sums
Mg 5.71	MgO 9.47	0.471	} 1.000 $Fe^{2+}$ 0.529
Fe 27.05	FeO 34.79	0.969	
Al 5.66	$Al_2O_3$ 10.70	0.420	} 2.000 $Fe^{3+}$ 0.440
Cr 29.61	$Cr_2O_3$ 43.26	1.140	
	<u>98.22</u>	<u>3.000</u>	

# 9.9.2 Minerální formule

- Množství atomů odvozených z hmotnostních % koncentrací získaných EMPA může být vztaženo k relevantní minerální formuli.
- Pro silikáty je obvyklé normalizovat odpovídající číslo atomů O pro zahrnutý minerál.
- Rovněž jsou tabulkou dána teoretická čísla kationtů.
- Souhlas se sumou kationtů kalkulovaných z analýz je dobrým testem kvality dat.
- Detailnější strukturní formule kalkulací může být provedena, za předpokladu, že je odhadovaná distribuce kationtů mezi místy na mřížce.

# 10 Příprava vzorků

## 10.1 Příprava vzorkového materiálu

- Drtivé množství vzorků vyžaduje před montováním na výzkum za pomoci SEM anebo EMPA určité zpracování.
- Často je nutné eliminovat nechtěné kontaminace pomocí čištění.
- Sedimenty a půdy obvykle vyžadují vysušení.
- Drobné a porózní vzorky je obvykle nutné naimpregnovat, obzvláště pokud mají být produkovány leštěné vzorky.
- Vzorek musí být nařezán na destičky o odpovídající velikosti tak, aby mohl být posléze montován a leštěn.





# 10.1.1 Čištění

- Nasbírané vzorky obsahují nechtěné komponenty, které brání výzkumu specifických vlastností a potřebují být odstraněny.
- Např. sedimenty a půdy často vyžadují promytí (destilovanou vodou) k odstranění rozpustných solí (chloridů).
- Je pravidlem, že by mělo být používáno pouze jemné čištění, ultrazvukové čištění je schopné poškodit minerální zrna.
- Nežádoucí karbonáty mohou být odstraněny HCl, železo chloridem cínatým, a organické hmoty pomocí peroxidu vodíku anebo manganistanem draselným.
- Uhlovodíky mohou být odstraněny namáčením v rozpouštědle jako trichloretanem.

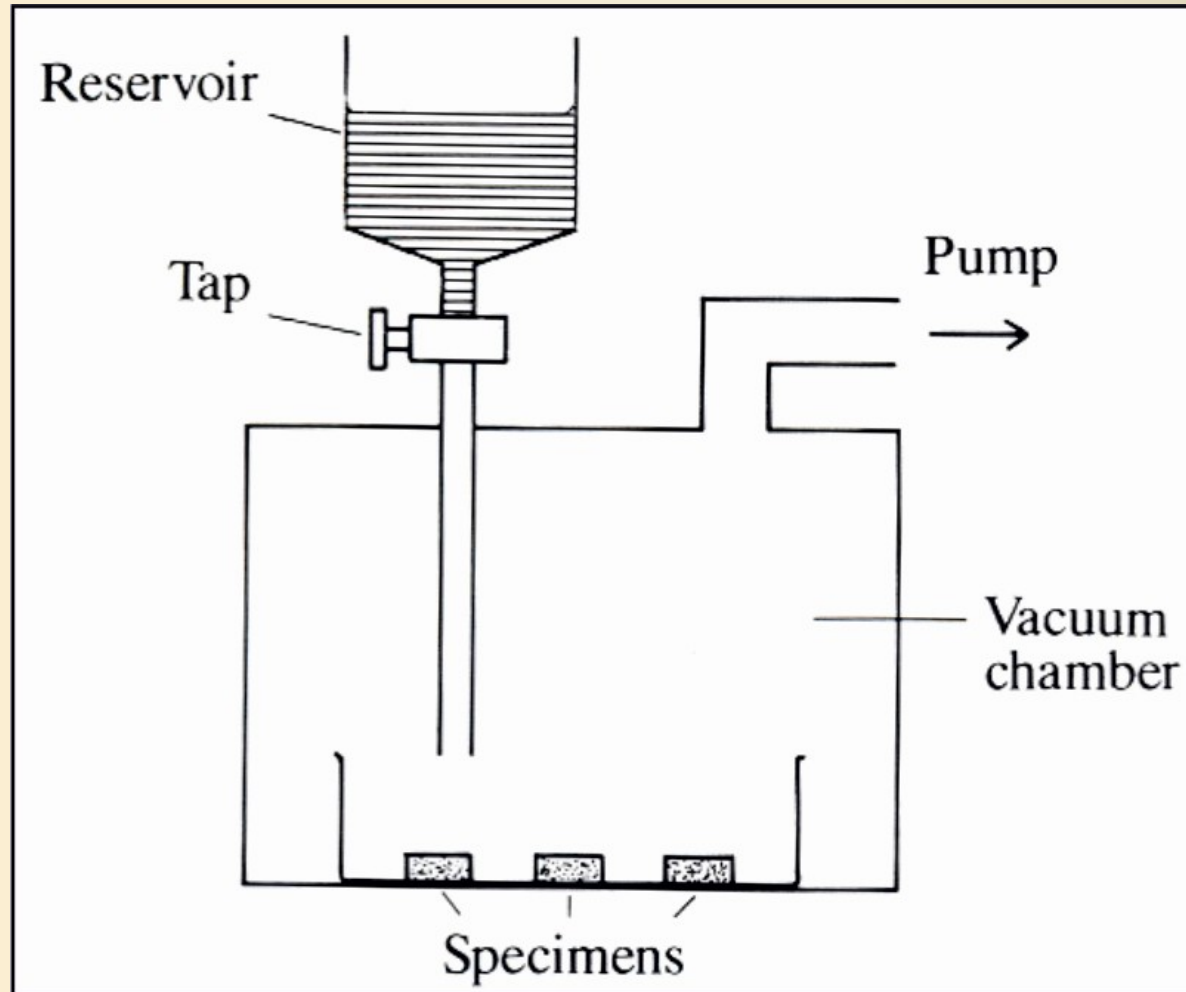
# 10.1.2 Sušení

- Některé vzorky jsou při obvyklém stavu vlhké a musí být proto před umístěním do SEM anebo EMP vakua vysušeny.
- Toto je prováděno jemným zahříváním na vzduchu (teploty nad 50 °C mohou již způsobovat ztrátu strukturně vázané vody z jílových minerálů).
- Techniky vyvinuté pro sušení jemných biologických materiálů mohou být adaptovány pro jíly a půdy.
- Nejjemnější, ale nejpomalejší technikou je „sušení nad-kritického bodu“, které je založeno na přechodu kapaliny na plyn nad teplotou kritického bodu, takže se zde nevyskytuje změna fází.
- Pro vodu je tato teplota nevhodně vysoká, takže voda ve vzorku by měla být přemístěna vhodnější metodou sušení. Typická procedura zahrnuje nahrazení vody metanolem a poté oxidem uhličitým.
- Teplota vzorku je zvýšena pouze nad kritický bod druhého (32 °C) a CO<sub>2</sub> je tak pomalu vyvětráváno z komory.

# 10.1.3 Impregnace

- Hořlavé materiály vyžadují pro obvyklou proceduru impregnaci vhodným médiem.
- Rovněž je žádoucí zaplnění pórů a dutin k vyvarování se zachycení leštícího materiálu atd. a obtíže způsobené odplynováním ve vakuu zařízení.
- Nejvíce používaným impregnačním médiem jsou epoxidové pryskyřice.
- Měly by být vybírány typy s nejnižší viskozitou, kterou lze snížit zvýšením teploty, avšak ta by neměla být taková, aby došlo k přílišnému zvýšení akceleračního nastavení.
- Někdy je žádoucí rozředit médium rozpouštědlem jako toluen anebo aceton, které se před kompletním nastavením vypaří.
- Efektivita impregnace může být zlepšena odstraněním vzduchu před vakuem a využitím atmosférického tlaku k natlačení média do pórů.
- K dosažení maximální penetrace může být nutné několik pumpovních a větracích cyklů.

35 – Vakuová impregnace: komora je evakuována k odstranění vzduchu z pórů vzorku, kapalné usazovací médium (epoxidová pryskyřice) je přiváděna otvorem pomocí kohoutku, médium je tlačeno do pórů pomocí tlaku vzduchu.



# 10.1.4 Vytvoření replik a odlitků

- V aplikacích, kde jsou důležité pórové struktury je vhodné pro vyšetření v SEM produkovat repliky či odlitky.
- Je nutná impregnace následovaná rozpouštěním materiálu vzorku pomocí HCL pro karbonáty nebo kyseliny fluorovodíkové pro silikáty.
- Gumové odlitky fosilních rostlin mohou být rovněž použity pro SEM, umožňují prezentovat originální topografické detaily v negativní formě na povrchu horniny.
- Impregnace mohou být aplikovány v několika postupných vrstvách, každá musí uschnout před aplikací další.

# 10.1.5 Řezání horninového vzorku

- Vzorek horniny vyžaduje rozřezání k poskytnutí částí vhodné velikosti a tvaru pro namontování a leštění.
- Obvykle je řezání prováděno cirkulární diamantovou pilou s paralelním dvojitým ostřím.
- Vzorky jsou po nařezání zkráceny na velikost vhodnou pro montování.
- Hořlavé vzorky je nutné před řezáním impregnovat.
- Poškození vzorku během procesu se může rozšířit do značné hloubky, což může znatelně ovlivnit finální produkt, metoda by proto měla být prováděna s maximální obezřetností.

# 10.2 Fúzované horninové drti

- Analýzy celé horniny pomocí EMPA mohou být prováděny na vzorcích vytvořených spojením horninové drtě.
- Rovněž mohou být standardy vytvořeny z hornin neznámého složení a determinováno jejich celkové složení.

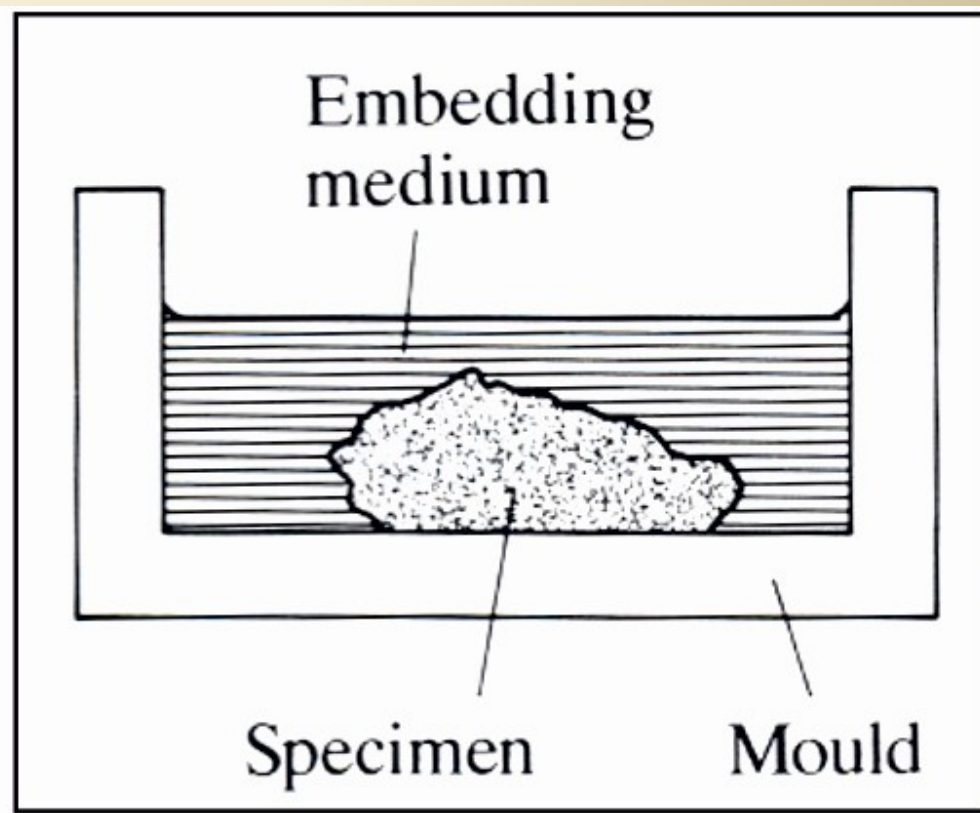
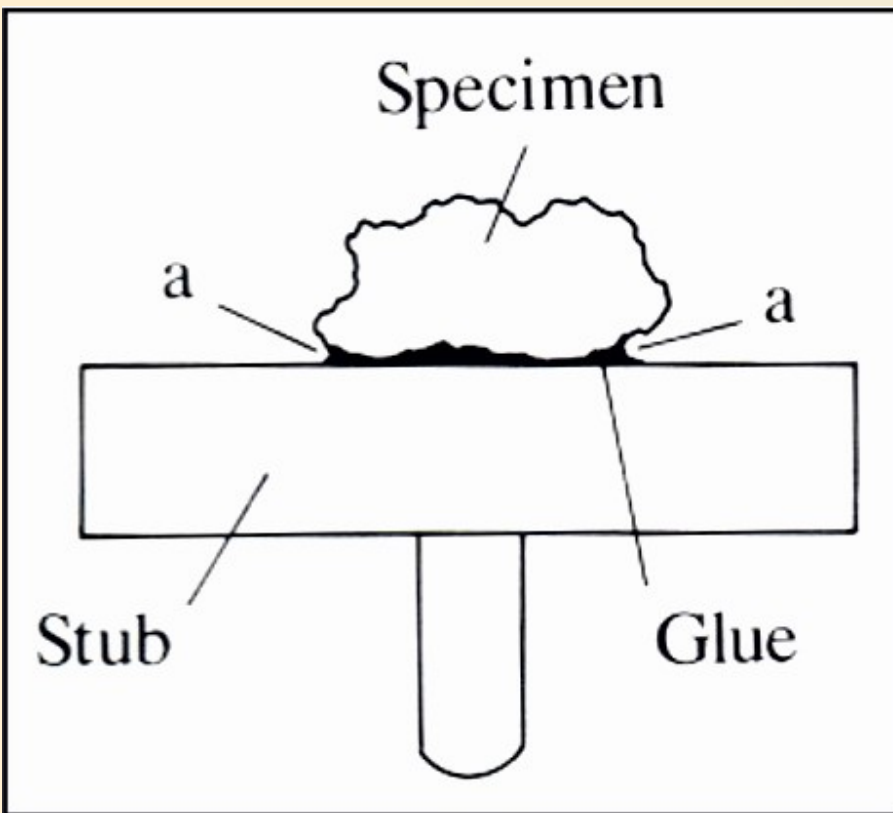




# 10.3 Montáž

- 10.3.1 „Špalek“ SEM
- SEM vzorky jsou obvykle montovány na „špalek“, který má podobu disku vytvořeného z hliníku, velikosti okolo 1 cm v průměru, s „nožkou“ spojujícího jej s mechanismem komory.
- Rychlou variantou spojení je použití oboustranné lepivé pásky.
- Alternativně lze použít lepidlo o rychlém schnutí.
- Důležité je, aby montážní materiál a lepidla měly nízký plynný tlak, aby nebylo nepříznivě ovlivněno vakuum přístroje.
- Ať je použito jakéhokoliv uspořádání, musí být vodivé elektricky, jestliže je to nutné, mělo by toho být dosaženo aplikací vodivé barvy, např. z uhlíku anebo stříbra.
- Pro malé vzorky jsou požívány s vakuem kompatibilní vosky., kde je výhodou, že mohou být zahřáté, takže se roztečou po povrchu špalku a vzorek je natlačen na vosk, zatímco je tekutý. Po zatuhnutí je vzorek pevně uchycen.

36 – Vlevo: SEM vzorek umístěný na „štoček“, vpravo: ponořený vzorek pro leštění – kapalné médium (např. epoxidová pryskyřice) je nalito do nepřilnavé formy.



# 10.3.2 Usazení

- Pro některé vzorky není nezbytné použití tenkých řezů a je dostačující usazení v pevném bloku.
- Vzorek je umístěn do formy (např. vytvořené z nelepivé silikonové hmoty), a zalit médiem v kapané formě.
- Alternativně může být pro stejné účely použito kovového nebo plastického kroužku. Jako usazovací („zalévací“) médium může být např. bakelit, jenž byl však nahrazen epoxidovou pryskyřicí, kterou lze použít i za nižších teplot, kdy je méně pravděpodobné, že by poškodila vzorek.
- Bubliny mohou být odstraněny aplikací středního vakua dosažitelného např. vodní pumpou.
- Vhodné je použití vodivého média, např. epoxidové pryskyřice naplněné jemným uhlíkem nebo kovovými částicemi.

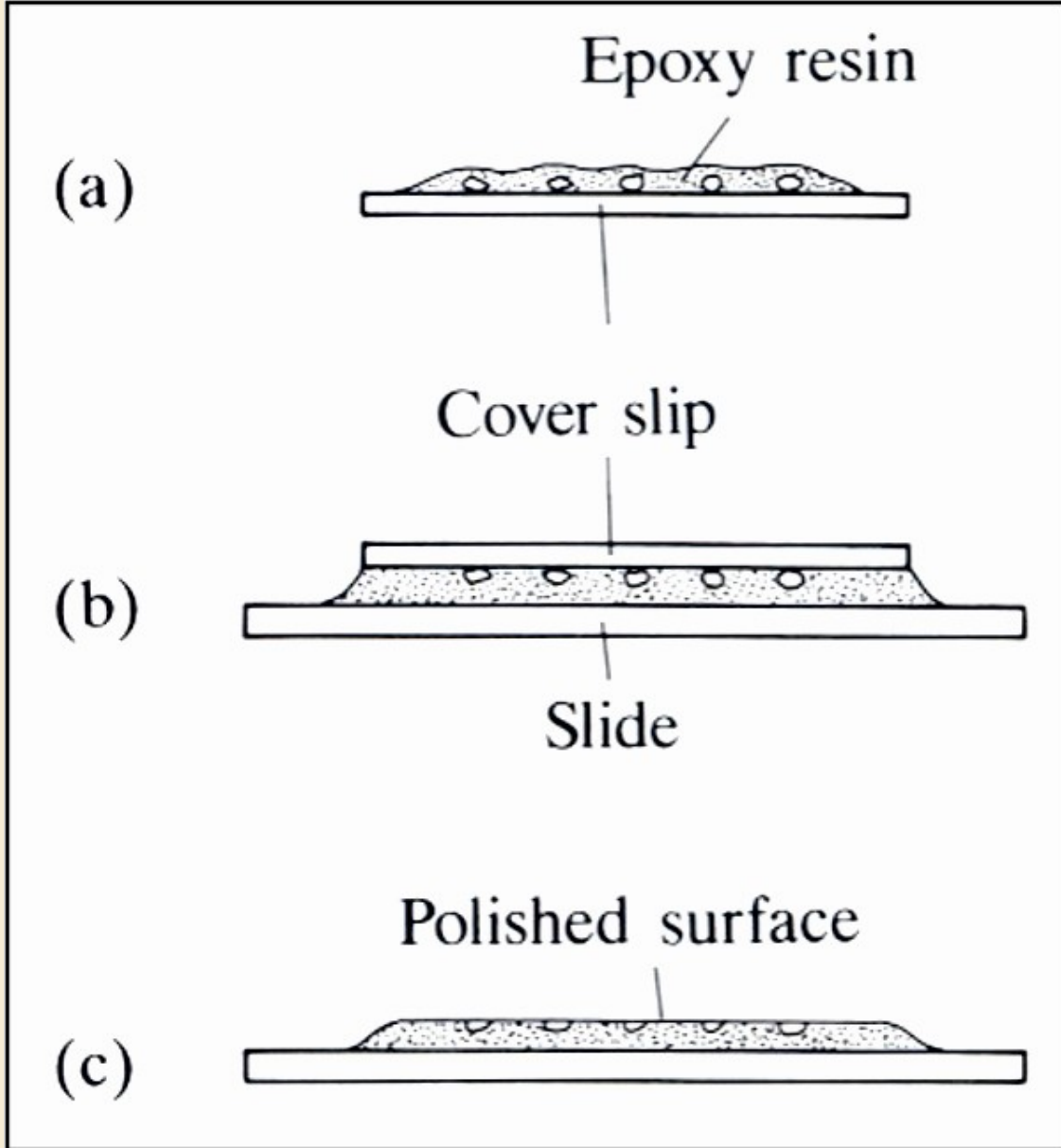
# 10.3.3 Tenké sekce

- V mnoha aplikacích je nutné použití tenkých sekcí, kdy je možné prohlížení v transmisním světle.
- Příprava je v první fázi obdobná obvyklé výrobě tenkých destiček, mělo by být použito tlakového leštění, silného lepidla k uchycení horninové destičky ke skleněné destičce.
- Lze použít speciálních epoxidových pryskyřic s vhodnými optickými vlastnostmi.
- Po leštění by měla být velikost destiček délky do 25–35 mm, i když někdy jsou používány jiné pravidelné velikosti, např. kruhová sekce o průměru 25,4 mm.

# 10.3.4 Montáž zrn

- Pro montáž malých zrn jsou vyžadovány speciální techniky.
- Jednou možností je namíchat zrna se zalévacím médiem (bakelitem nebo epoxidovou pryskyřicí) a usadit je ve formě.
- Alternativně lze zrna natlačit do tenké vrstvy epoxidové pryskyřice anebo skleněné destičky a zaříznout do jedné roviny po leštění. Takto je materiál lépe využit.
- Pro SEM práci není vždy nutné leštění vzorku.
- V tomto případě mohou být zrna rozptýlena na lepivém povrchu nebo na částečně vysušeném uhlíkovém nátěru anebo, alternativně rozloženy na kapalině, jejíž kapky jsou převedeny na substrát a pak evaporovány.
- Vhodné materiály pro substrát jsou beryllium, uhlík (stejně vhodný, jen je obtížnější získat velmi hladký povrch) a silikon (dostupný ve vysoce leštěné formě).

37 – Upevňování malých zrn: a) zrna ponořená do tenké vrstvy na tenkém sklíčku, b) ponořená zrna připevněná na mikroskopickém sklíčku, c) odstraněné pokryvné sklíčko a vystavené leštěné zrnno.



# 10.3.5 EMPA standardy

- Obvykle jsou používány dosti malé vzorky (např. 1 mm) standardu a proto lze pochopitelně v jednom čase namontovat na držák vzorku několik vzorků ve stejný čas.
- Standardy mohou být připravovány individuálně, díky čemuž lze získat sadu vyžadovanou pro každou aplikaci.
- Alternativně může být použit blok obsahující mnoho standardů. Posledně jmenovaný přístup šetří místo, avšak může být obtížné získat kvalitní vyleštění na široce variujícím materiálu s různými fyzikálními vlastnostmi.
- Připravené bloky se standardy je možné získat od specializovaných komerčních dodavatelů.
- Pro běžně používané standardy je vhodné montovat tyto na držák vzorků semi-permanentně, ty potřebné pouze příležitostně mohou být vloženy do držáku, když je jich potřeba pro kalibrační měření a poté mohou být odstraněny pro uvolnění místa pro vzorek.

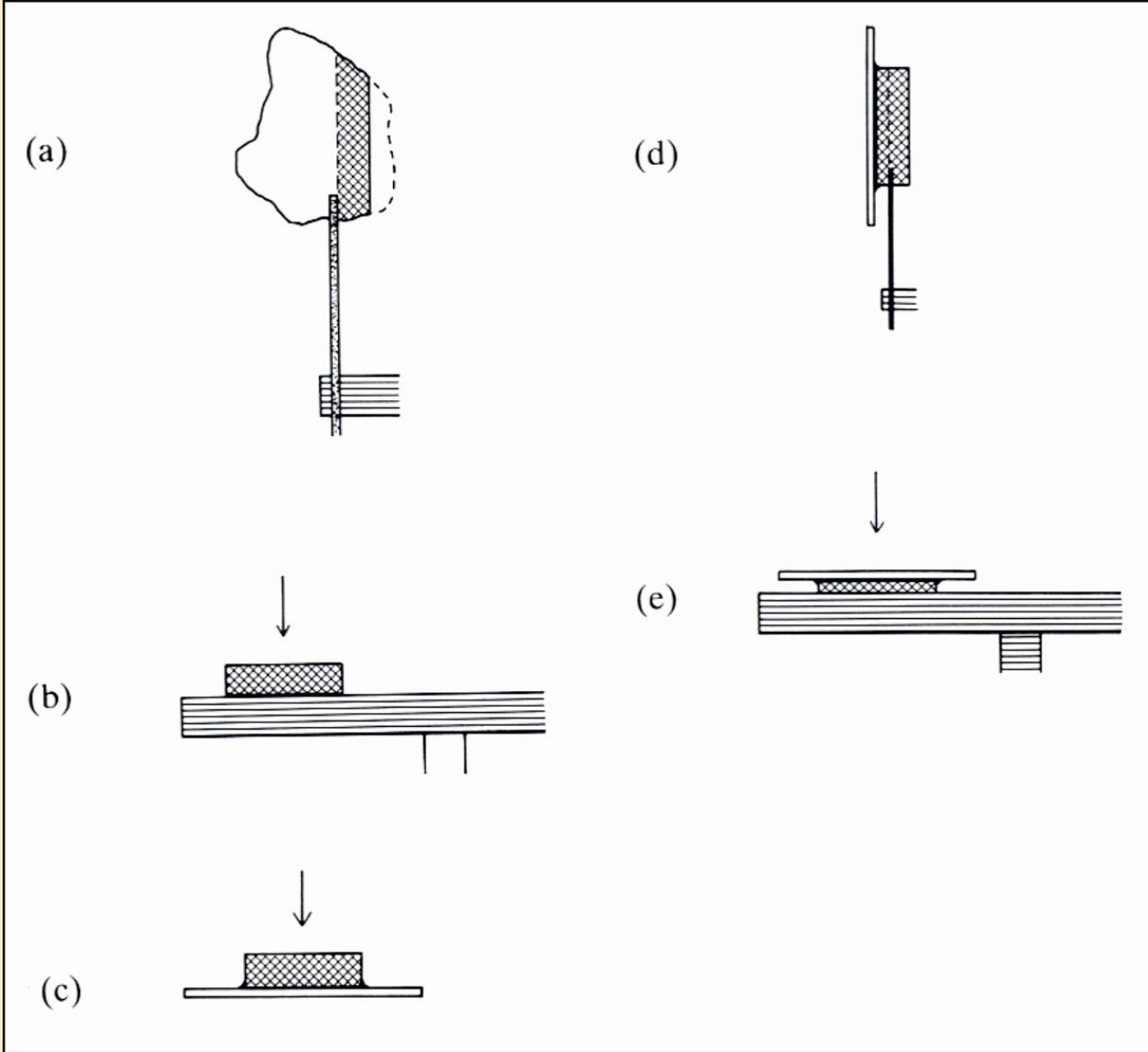


# 10.4 Leštění

- Pro RTG analýzy a BSE obrázky je extrémně vhodné se vyvarovat topografických efektů, vzorek by proto měl být plochý a kvalitně vyleštěný.
- Po zajištění plochého povrchu je leštění prováděno se stále jemnějším stupněm abraziva.
- Papírové anebo tkaninové nylonové materiály jsou nejvhodnější, jelikož mají menší tendenci k produkování povrchového reliéfu mezi minerály o různé tvrdosti.
- Používá se jak vibrování, tak především rotování. Vzorek by měl být důkladně čištěn po každém stádiu, k vyvarování se příměsi abrazivního materiálu v pórech a zlomech.
- Pro měkké fáze může být nezbytné k získání kvalitních výsledků použít finální leštění velmi jemným hliníkem.
- Leštěné tenké destičky jsou obvykle vyráběny leštěním sekcí již dříve přivedených na tloušťku o něco větší než 30  $\mu\text{m}$ .

- Nicméně finální tloušťka je poté omezena, z čehož pramení problémy pro polarizovanou světelnou mikroskopii.
- Lze tomu předejít leštěním nejprve pouze jedné strany horninové destičky, přechodně namontovaného leštěnou stranou dolů na skleněnou destičku, broušení přebytečného materiálu poskytuje tloušťku vzorku 30  $\mu\text{m}$ , namontovaného permanentně pomocí epoxidové pryskyřice k další skleněné destičce (tentokrát druhou stranou dolů) a konečně odstranění první destičky.

38 – Příprava leštěné tenké sekce: a) plátek horniny je rozřezán diamantovou pilou a zkrácen na požadovanou velikost, b) jedna strana plátku zbrušena a lapována (broušena), c) plátek přilepen ke skleněné destičce, lapovaná strana dolů, d) přebytek materiálu je odřezán jemnou diamantovou pilou, e) povrch je leštěn až do konečné 30 μm tloušťky.



# 10.5 Leptání

- Chemické leptání umožňuje převedení chemické a krystalografické rozdíly do topografie, která může být zkoumána v SE obrazech (u EMPA musí být vzorky vždy vyleštěny).
- Karbonáty mohou být leptány naředěnou HCl, acetonem či EDTA, pomocí ponoření do kyseliny.
- V některých případech je nutné použít silného leptání k odstranění karbonátového cementu, po čemž se odkryjí zrna např. křemene.
- Křemenné zrna mohou být leptány s koncentrovanou HCl pro studie povrchových textur.
- Sekce mohou být pověšeny nad kyselinovou lázeň, kdy jsou leptána plyny, nebo ponořením do kapaliny pro silnější efekt.

# 10.6 Potažení

- Většina geologických vzorků, jelikož není vodivá pro elektrický proud, vyžaduje vodivé potažení k zabránění nabíjení pod elektronovým bombardováním.
- Potažení se lze vyvarovat i snížením akceleračního napětí (sekce 5.6.7) nebo použitím enviromentálního SEM (sekce 3.9.2).
- Preferovaným prvkem pro RTG analýzy je uhlík, vzhledem k minimálním efektům v RTG spektru.
- Nicméně pro SEM snímky není ideální, z důvodu jeho nízkého poskytování sekundárních elektronů.
- Pro tyto účely je výhodné použití kovů s vyšší SE produkcí, jako např. zlata nebo zlato-palladiové slitiny.
- Tento typ potažení je nicméně méně vhodný pro RTG analýzy nebo BSE obrazy.

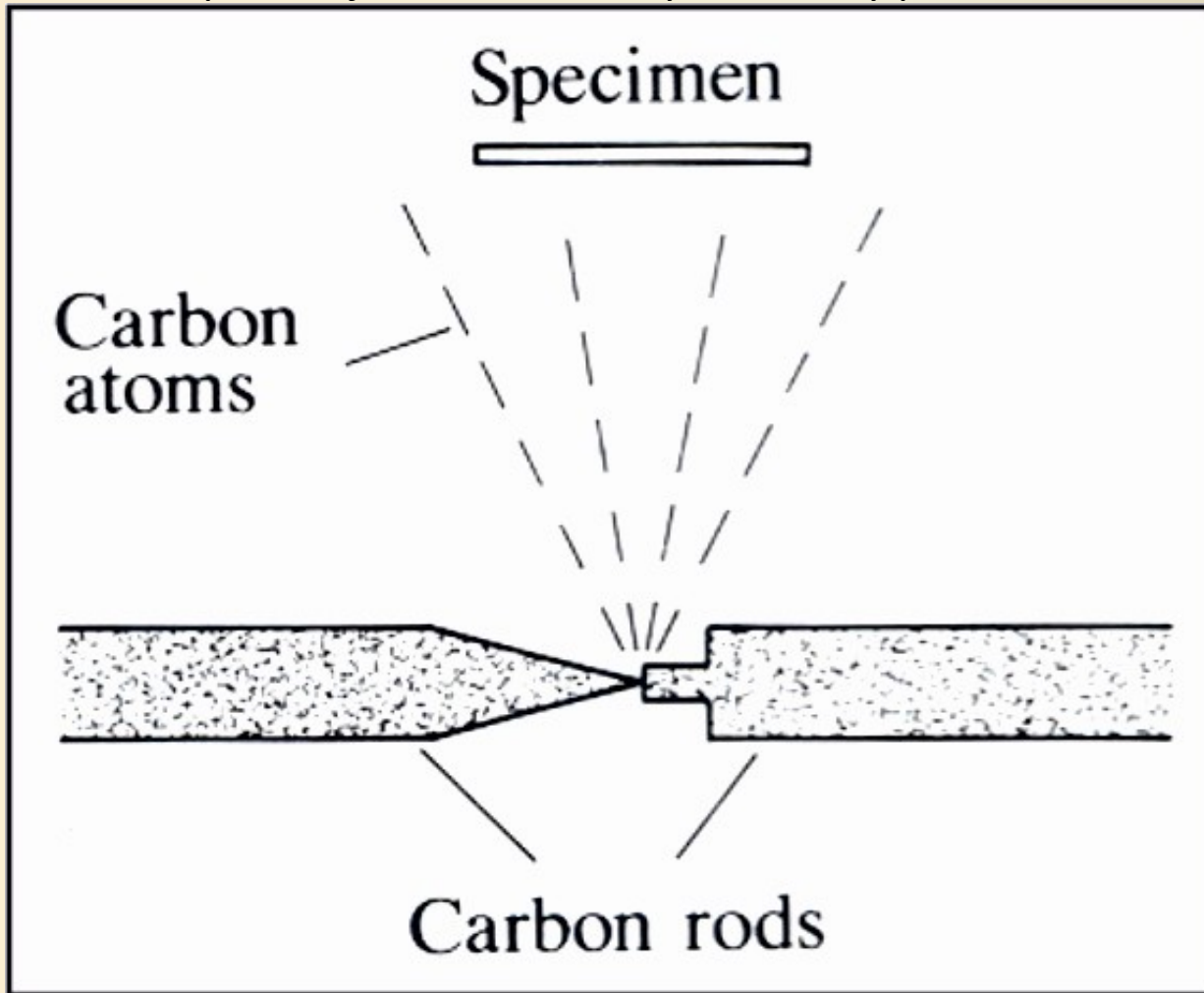
# 10.6.1 Karbonové potažení

- Obvyklou metodou potažení karbonem je umístění vzorku do vakuové komory s uhlíkovým evaporačním zdrojem sestávajícím ze špičatých uhlíkových elektrod (3–6 mm v průměru) v kontaktu pod lehkým tlakem.
- Proud o okolo 100 A prochází skrze elektrody několik vteřin, což způsobí evaporaci z nejžhavější oblasti.
- Tlak by měl být méně než cca  $10^{-4}$  torrů, čehož je dosaženo buďto difúzní anebo turbo pumpou.
- Jelikož evaporované uhlíkové atomy cestují v přímých liniích, je tato metoda potažení vhodná pouze pro ploché vzorky.
- Optimální tloušťka uhlíku je okolo 20 nm. Tloušťka může být kontrolována fixním proudem a evaporačním časem.
- Uhlíkový film může být rovněž produkován použitím uhlíkových vláken. Zábleskovým žhavením, kdy krátce prochází velké množství proudu, které na krátkou dobu generuje velice vysokou teplotu, může být zahřívání vzorku minimalizováno.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

39 – Evaporace karbonu dávající vzniknout konduktivnímu potažení na vzorku, používající karbonové „tyče“ a velký proud.

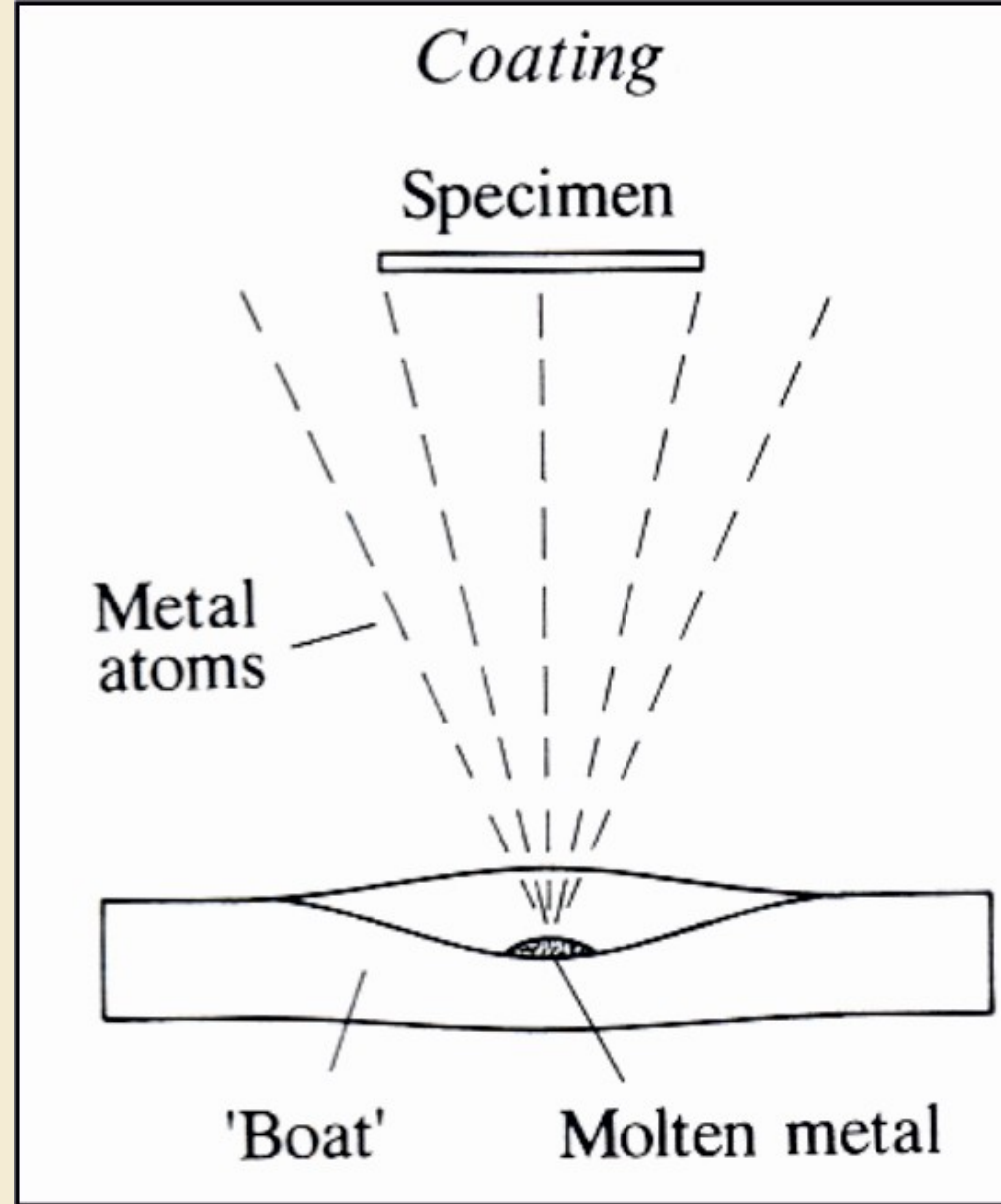




# 10.6.2 Evaporace kovu

- Ačkoliv je uhlík obvykle preferovaným potahovým materiál pro analyzované vzorky, zvýšení termální konduktivity získané s relativně mocným kovovým potažením je výhodné v redukci efektů elektronového bombardování pro jisté typy vzorků.
- Zlatu, používané pro SEM vzorky, je nejlépe se vyhnout vzhledem k jeho RTG liniím, Au M linie se vyskytují okolo 2,1–2,2 keV a interferuje s K liniemi P a S, stejně tak jako L linií prvků okolo Nb.
- Proto lze alternativně použít kovy jako hliník, měď anebo stříbro.
- Potažení s těmito kovy může být provedeno vakuovou evaporací, za použití síťového košíku vytvořeného z wolframu, zahříváného pomocí procházejícího velkého elektrického proudu.

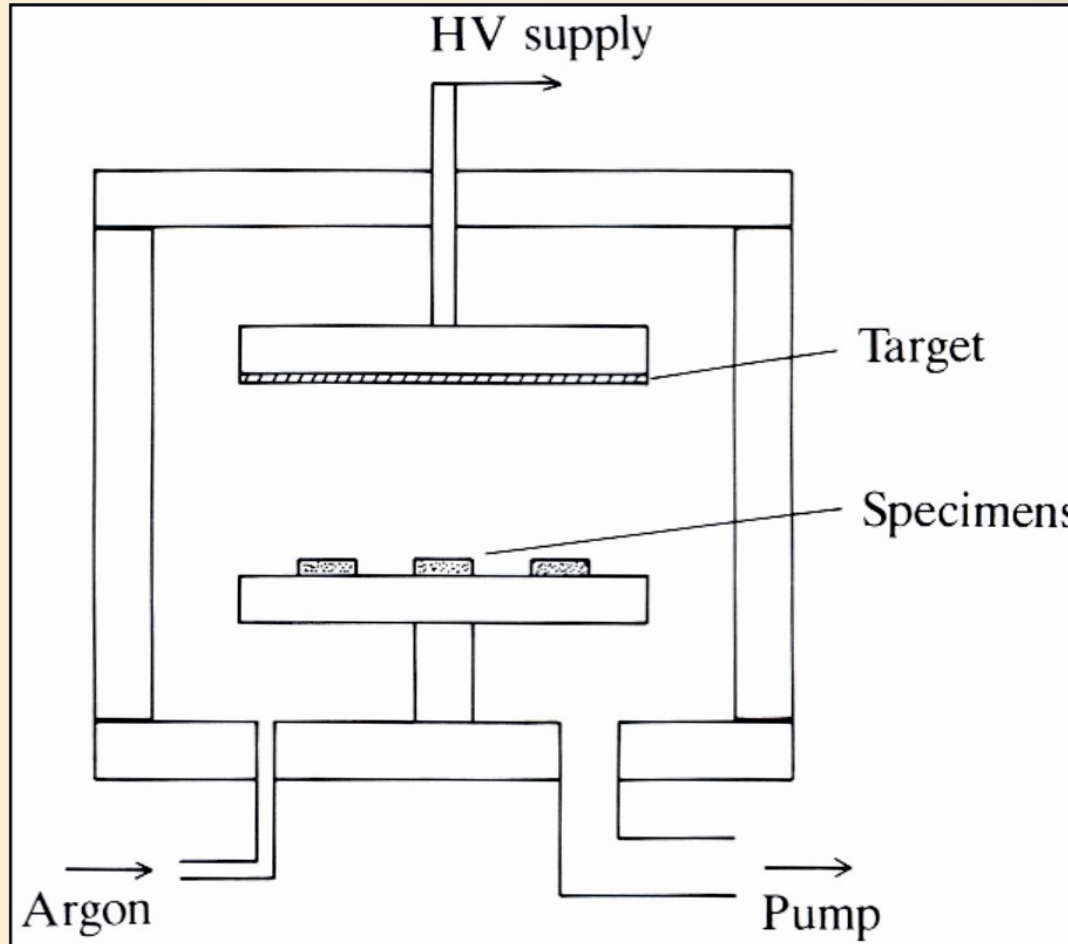
40 – Evaporace kovu (např. Ag, Al)  
pomocí zahřívání  
v molybdenovém „člunku“ pomocí  
velkého proudu.



# 10.6.3 Rozptylové potažení

- Tato alternativní metoda může být použita pro zlato a zlato-palladiovou slitinu, používanou pro SEM vzorky.
- Komora je nejdříve evakuována rotační pumpou, následně je připuštěn argon k poskytnutí tlaku okolo  $10^{-1}$  torrů.
- Jestliže je okolo elektrod aplikováno vysoké napětí, dochází k bombardování kovového pozadí ionty, které odstraní atomy rozprášením.
- Tyto jsou uloženy na vzorku, tloušťka potažení je určena proudem a časem.
- Proud je kontrolován variací tlaku argonu.
- Vzorek je značně zahříván elektronovým bombardováním, které může způsobit poškození křehkého materiálu.
- Lze použít „chladný“ povrch, kdy jsou elektrony ohýbány magnetem.
- Rozptylové potažení je rychlé a je obzvláště vhodné pro zlato a jeho slitiny a je použitelné pro práce se SEM.
- Jelikož jsou rozprašované atomy silně rozptylovány plynnými molekulami, cestují ve všech směrech, což je výhodné pro potažení vzorků iregulárního tvaru.

41 – Rozptylové potažení: vzduch je odstraněn z komory přemístěním za argon při nízkém tlaku: vysoké napětí je aplikováno na vrchol elektrody a způsobuje vybití plynu, vzorek je potažen kovovými atomy (např. Au) odstraněných z cíle pomocí rozptylu vzhledem k bombardování argonovými ionty.



# 10.6.4 Odstranění potažení

- Někdy může být žádoucí odstranění potažení aplikovaného pro SEM anebo EMP práce, například k provedení dalšího výzkumu optickou mikroskopií, anebo k výměně zlatého potažení aplikovaného pro SEM výzkum nahrazený za uhlík pro RTG analýzy (nebo naopak).
- Uhlík aplikovaný pod vysokým vakuem drží poměrně velmi silně, ale z leštěné destičky může být odstraněn s pomocí leštícího média (např. 0.25  $\mu\text{m}$  diamant na látce).
- Zlato a další kovy mohou být vymazány tkaninou atd.
- SEM vzorky se silnou troj-rozměrnou topografií vyžadují odlišný přístup.
- Zlato může být odstraněno z takových vzorků pomocí 10% vodního roztoku s kyanidem, s odpovídajícími opatřeními vzhledem k toxicitě směsi.
- Stříbro má výhodu, že může být odstraněno při menším znečištění za použití „Farmerova zeslabovače“.

# 10.7 Označení vzorku

- Vzorky musí být pochopitelně označeny pro identifikační účely.
- Hliníkové SEM špalky mohou být popsány pomocí jemného kovového rydla, nebo alternativně popsány perem.
- V případě epoxidového bloku, v němž jsou opakní vzorky montovány pro leštění, mohou být vytištěny se štítky, nebo mohou mít vyryta písmena v zadní straně.
- Papírové štítky používané pro obvyklé tenké sekce jsou méně vhodné pro leštěné tenké sekce, jež jsou obvykle menší a postrádají volné místo, kde by štítek neinterferoval s transmitovaným světelným prohlížením.
- Obvyklý postup je proto vepsat číslo na zadní část pomocí diamantu.



# 10.8 Vzorkové mapy

- Nalezení oblastí zájmu za použití optického mikroskopu v elektronovém mikroskopu může být vzhledem k vysokému přiblížení a malému zornému poli obtížné.
- Skicová mapa anebo fotografie o nízkém přiblížení celého vzorku jsou neocenitelnou pomocí.
- Makro fotografie mohou být získány různými cestami.
- Transmitované světelné obrázky mohou být produkovány umístěním tenkých sekcí v negativním držáku fotografického zvětšovače, ačkoliv je vytisknutý obraz již v negativní formě.
- Další možností je použití destičkových kopií poskytujících obraz o 1:1 na 35 mm filmu.
- Další možností je použití zvětšovacího „foto kopírovače“ designovaných pro 35 mm destičky nebo mikrofišové materiály.





# 10.9 Uskladnění vzorku

- Vzorky a standardy by měly být uchovávány v prostředí bez prachu, obvykle v exsikátoru, k vyvarování se degradace způsobené atmosférickou vodou, plynem atd.
- V jistých případech je žádoucí použití vakuového exsikátoru.
- SEM štočky by měly být uloženy v plastových boxech.
- Při manipulaci se vzorkem by měly být ideálně použity rukavice, avšak nejsou striktně nutné, pokud není vyžadováno minimalizování kontaminace.
- Vzorky mohou být myty rozpouštědlem bez reziduí a čištěny jemnou tkaninou.