

EDS
Energy
Dispersive
Spectrometry

WDS
Wavelength
Dispersive
Spectrometry

Energy Dispersive Spectrometry (EDS)

Spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego

Polichromatyczne promieniowanie rentgenowskie pada bezpośrednio na detektor → generowane w detektorze impulsy elektryczne są segregowane w wielokanałowym analizatorze impulsów (MCA)

Zasada działania EDS

Proporcjonalność między wielkością impulsu elektrycznego a energią zaabsorbowanego fotonu

Półprzewodnikowy detektor krzemowy

- całkowicie zapełnione pasmo walencyjne
- puste pasmo przewodnictwa (o energii wyższej niż pasmo walencyjne), oddzielone od pasma walencyjnego przerwą energetyczną E_{Gap} (np. dla Si = 1.14 eV)

Foton o określonej energii wywołuje przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Jednocześnie w paśmie walencyjnym pozostaje „dziura”, która zachowuje się jak swobodny ładunek dodatni.

Energia ϵ potrzebna do utworzenia jednej pary: elektron – „dziura”:

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

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

Średnia liczba par elektron - „dziura”:

$$n = E/\epsilon$$

E – energia kwantu prom.rtg.

ϵ – energia utworzenia pary elektron – „dziura”

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

liczba nośników = około 1550 elektronów/„dziur” = ładunek $3 \times 10^{-16} \text{ C}$

jest to bardzo mały ładunek!!!

Może dojść do zjawiska **rekombinacji** nośników, ale zapobiega temu:

przyłożenie pola elektrycznego – 100-200 V/mm do detektora,

co wymusza przepływ ładunków (elektronów do +V, „dziur” do –V),

Wprowadzenie Li do Si/Ge

detektory: Si(Li), Ge(Li)

Li – mały promień jonowy (0.16 nm),

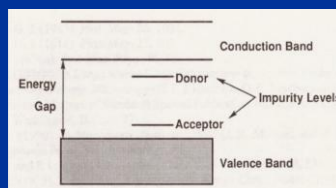
łatwo dyfunduje w Si

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

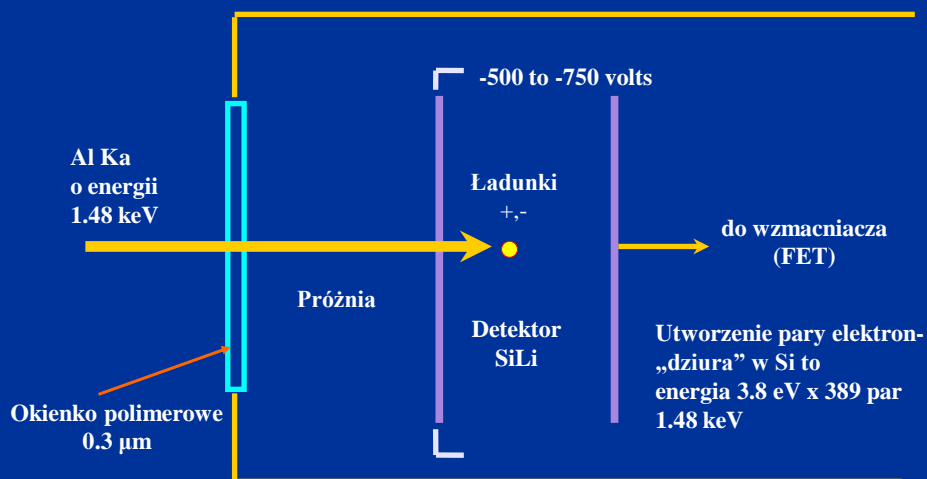
→ **bardzo wydajny donor!!!**

Elektrony Li zapełniają „dziury”

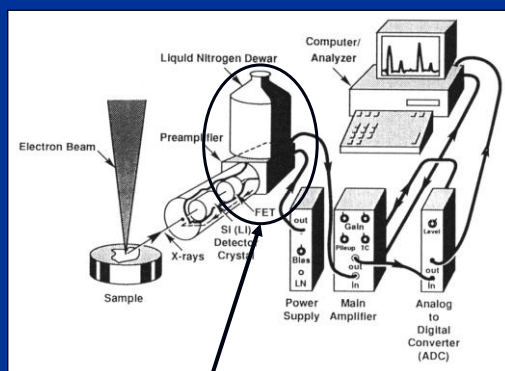
w paśmie walencyjnym Si lub Ge blokując proces rekombinacji.



Detekcja promieniowania rentgenowskiego – detektor EDS



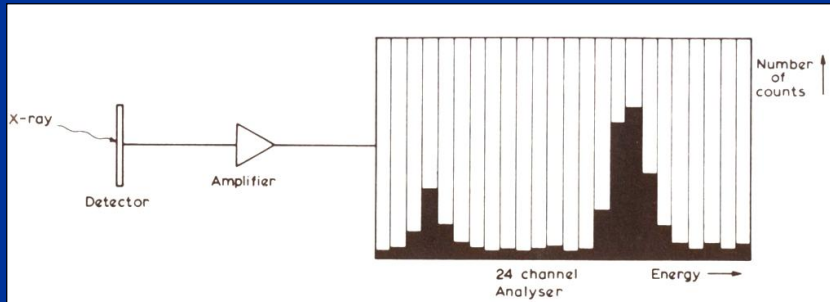
Bardzo mały ładunek → niezbędne są układy elektroniczne o wysokich wzmocnieniach i niskich szumach: pierwszy etap przetwarzania impulsów elektrycznych to FET – tranzystor polowy (przedwzmacniacz bezpośrednio przylegający do detektora → maksymalny stosunek sygnału do szumów)



Detektor Si(Li) + FET są chłodzone ciekłym azotem 77.2 K (-195,8 °C):

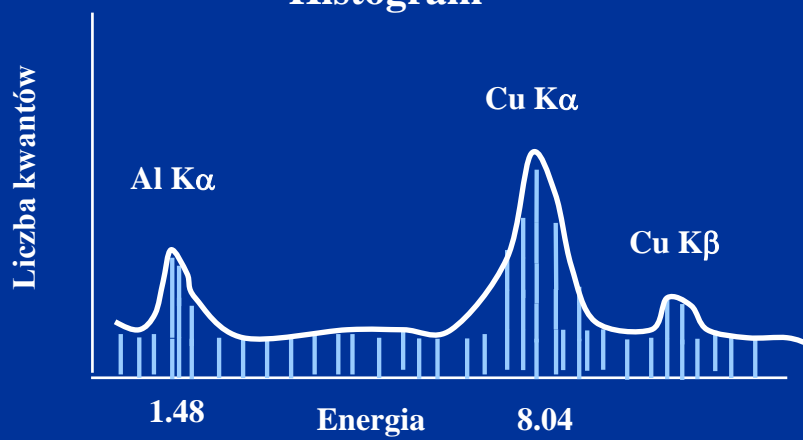
- zmniejszenie szumów
- zapobiega dyfuzji litu w detektorze (ucieczka ze strefy aktywnej)

Analizator wielokanałowy MCA (MultiChannel Analyzer)



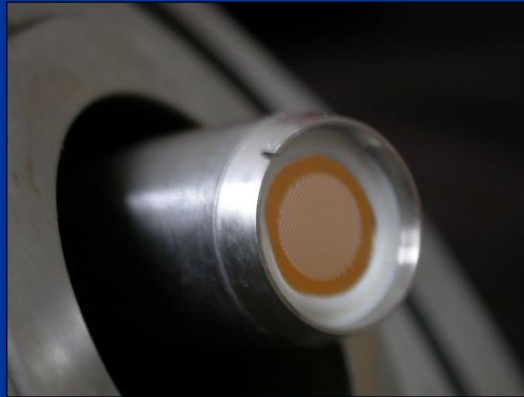
Przykład – 24 kanały, w rzeczywistości: 1024, 2048, 4096 kanałów.

Jak powstaje widmo? Histogram



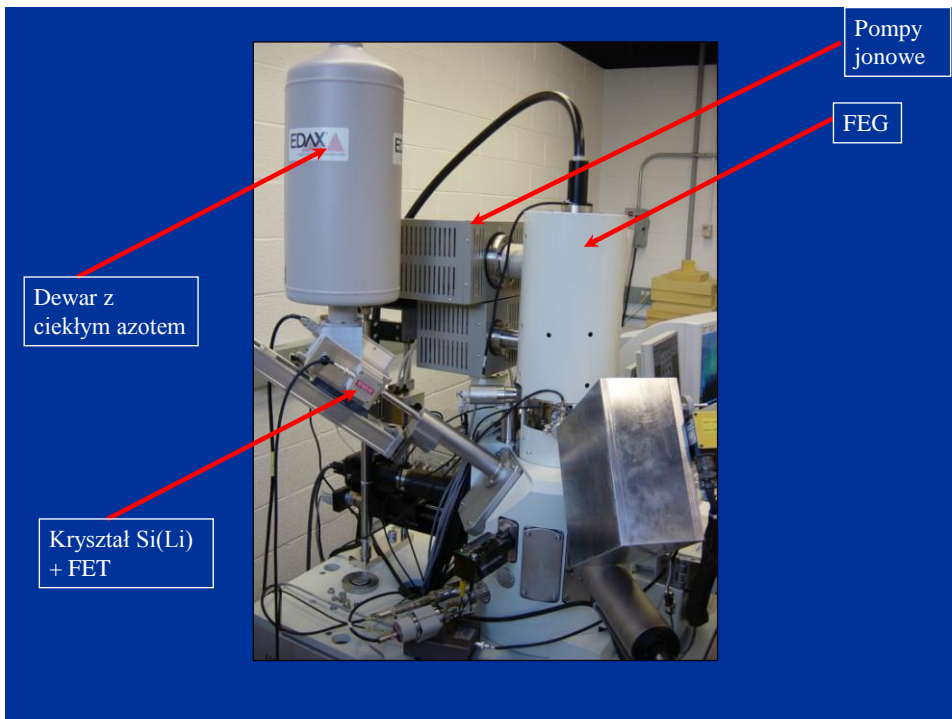
Siatka z
Si lub Ni,
okienko z
polimeru

kolimator



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

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



Pompy
jonowe

FEG

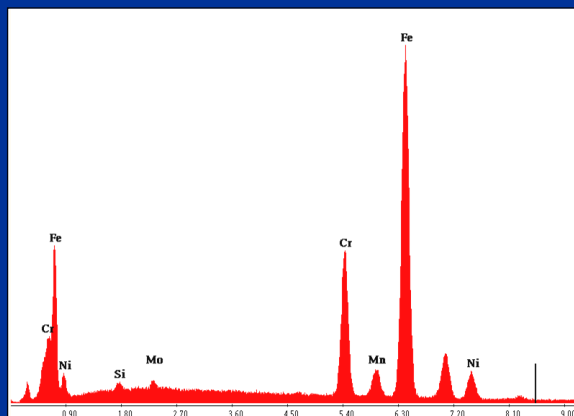
Dewar z
ciekłym azotem

Kryształ Si(Li)
+ FET

Rodzaje mikroanaliz:

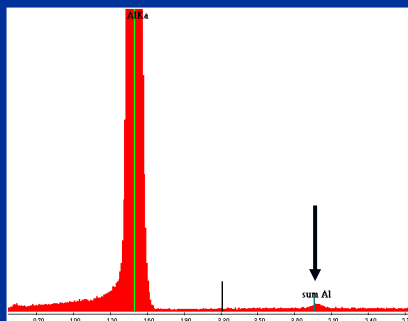
- punktowa
- liniowa („line-scan”)
- powierzchniowa („mapping”)

Analiza punktowa jakościowa



Artefakty – „piki sumaryczne”

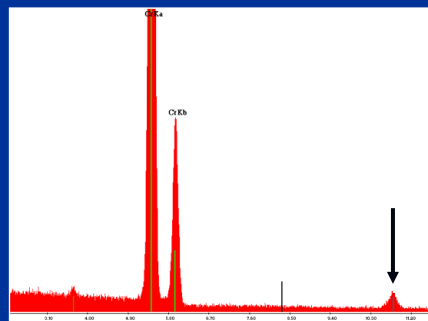
Efekt „pulse pile-up” - dwa kwanty prom. X rejestrowane są w detektorze jednocześnie jako jeden kwant o podwójnej energii. Efekt ten pojawia się przy wysokiej liczbie zliczeń, nie tylko dla czystych pierwiastków ale również dla układów złożonych



Spektrum Al (duża liczba zliczeń)

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

Pik sumaryczny Al $K\alpha = 2 \times 1.487 \text{ keV} = 2.974 \text{ keV}$



Spektrum Cr (duża liczba zliczeń)

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

Pik sumaryczny Cr $K\alpha = 2 \times 5.411 \text{ keV} = 10.822 \text{ keV}$

Artefakty – „piki ucieczki”

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

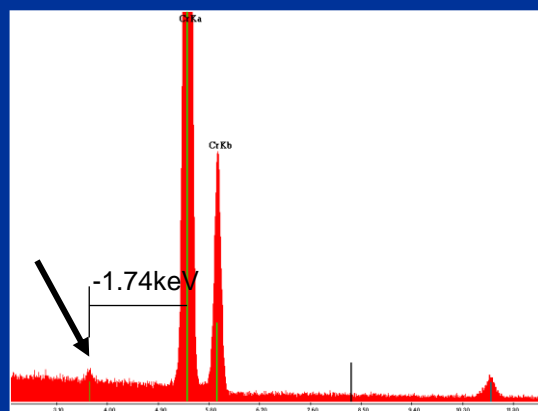
Si $K\alpha = 1.74 \text{ keV}$

Końcowa energia kwantu Si = energia początkowa E_0 - energia Si $K\alpha$

piki ucieczki powodują problemy z analizą jakościową np.:

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

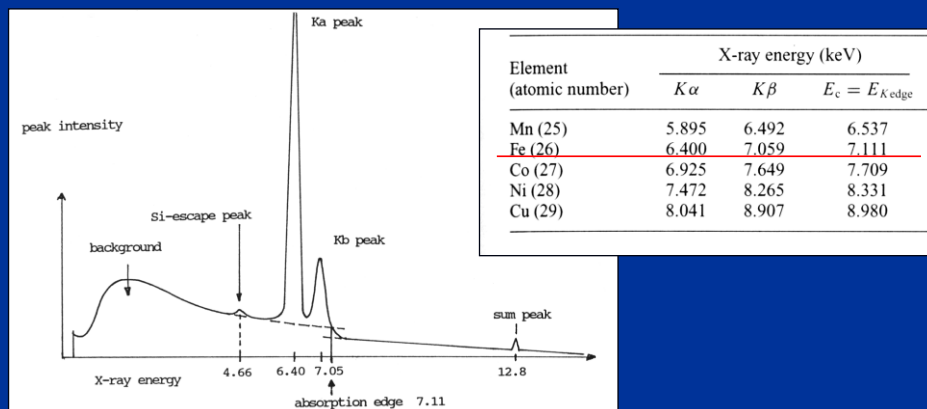
pik ucieczki Cr = taka sama energia jak dla piku Ca $K\alpha$



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

Artefakty – podsumowanie

widmo ciągłe, piki ucieczki, piki sumaryczne, krawędź absorpcji

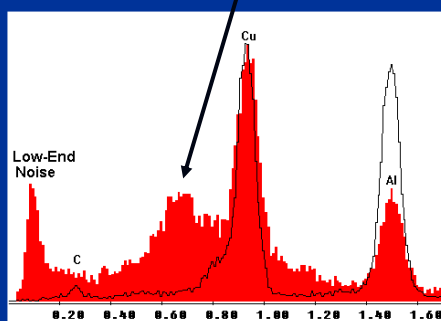


Podwyższenie temperatury pracy detektora

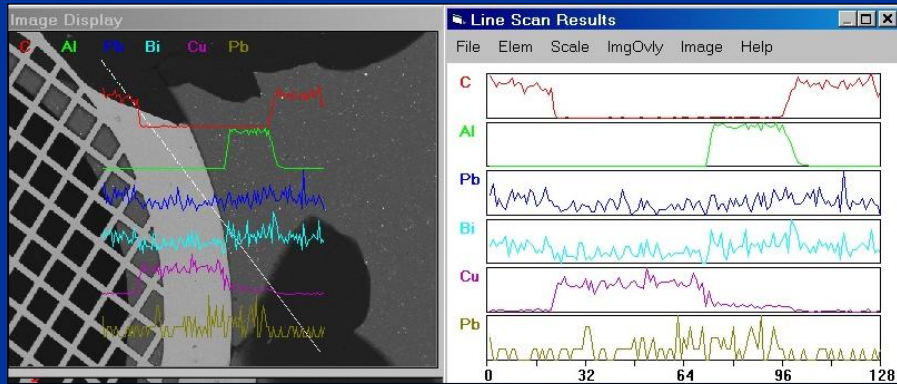


Przy podwyższeniu temperatury detektora

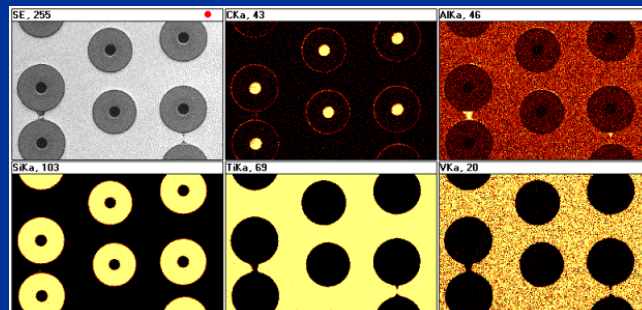
- poszerzenie piku szumów na początku widma
- poszerzenie wszystkich pików i ich przesunięcie względem skali energetycznej
- pojawianie się niezidentyfikowanych pików (jak ten na lewo od linii Cu $L\alpha$)



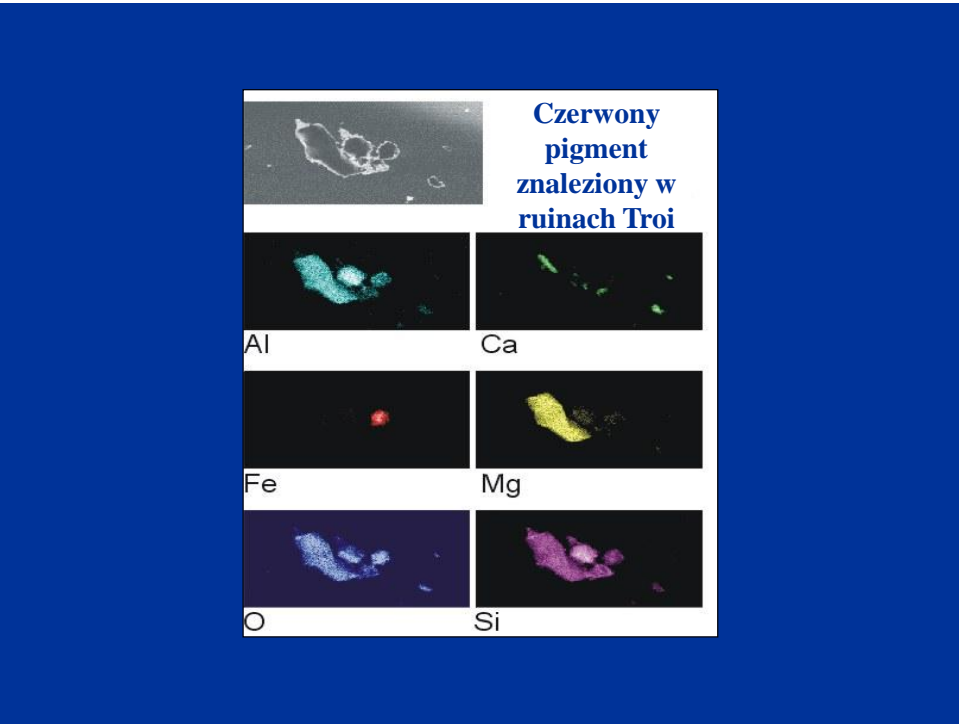
Analiza jakościowa wzdłuż linii przesuwu wiązki elektronowej („linescan”)



Analiza jakościowa powierzchniowa („mapping”)

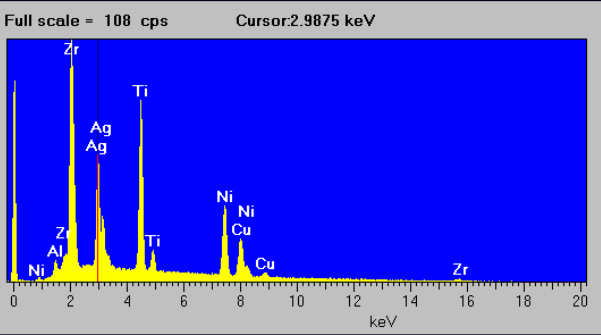


Rozkład powierzchniowy pierwiastków C, Al, Si, Ti i V
w kompozycje TiAlV/SiC



Analiza jakościowa i ilościowa w mikroobszarach

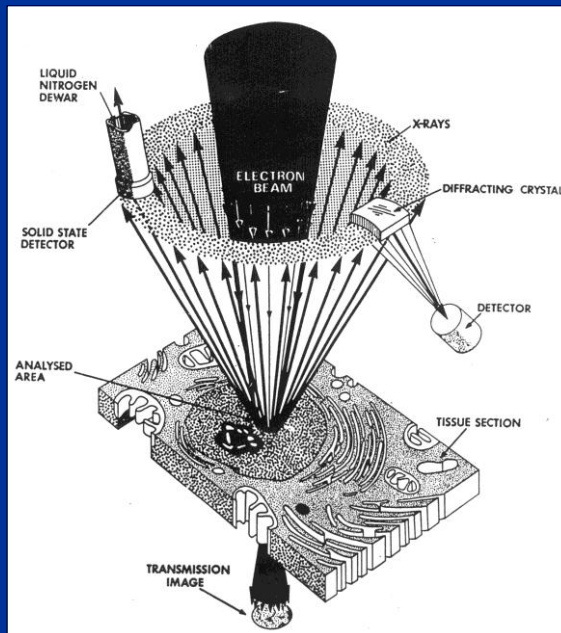
Eutektyka w stopie TiZrAgCuNi



Element	%wt.	%at.
Al Kα	1.05	2.75
Ti Kα	17.74	25.92
Ni Kα	17.79	21.21
Cu Kα	11.72	12.91
Zr La	31.17	23.92
Ag La	20.53	13.32
Total:	100.00	100.00

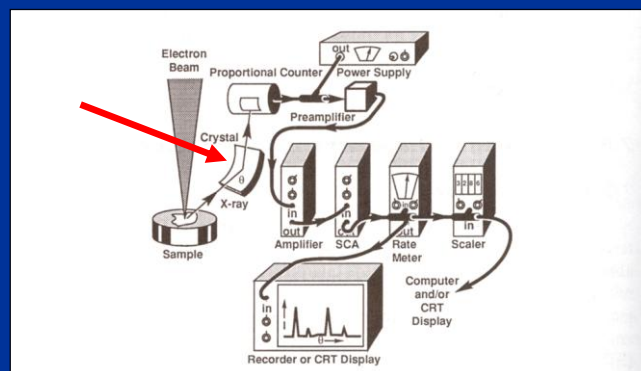
Wagowo Ti tyle samo co Ni – ale z analizy jakościowej wynika że Ti jest więcej – a więc co jest prawdą???

EDS
Energy
Dispersive
Spectrometry



WDS
Wavelength
Dispersive
Spectrometry

WDS Wavelength Dispersive Spectrometry



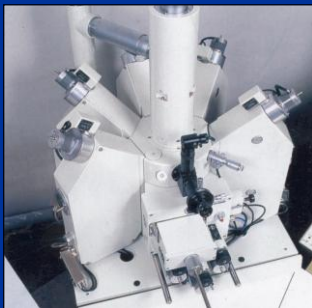
Zadaniem spektrometru WDS jest wydzielenie z polichromatycznej wiązki promieniowania rentgenowskiego pojedynczej linii spektralnej oraz jej detekcja



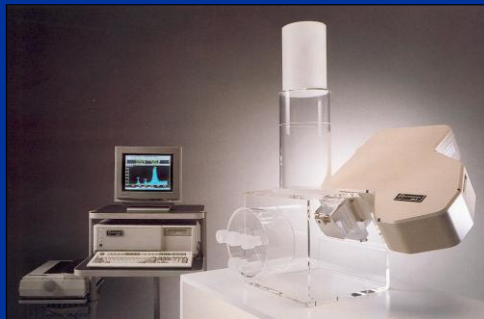
WDS - wavelength dispersive spectrometer

a) 5 spektrometrów „Take-Off” Angle 62°

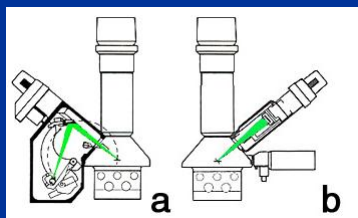
b) Pojedynczy spektrometr „Take-Off” Angle 45°



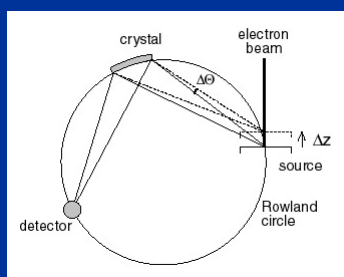
Vertical spectrometer



Inclined spectrometer

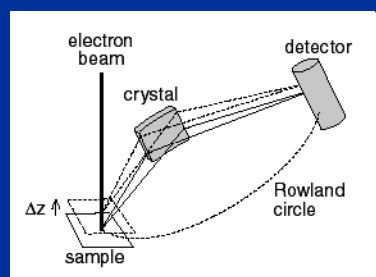


Vertical spectrometer



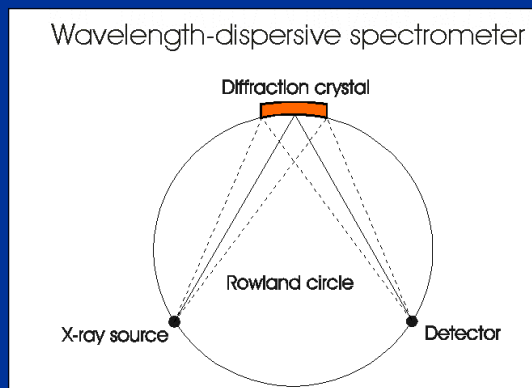
Konfiguracja bardzo czuła na zmiany ostrości (ze zmianą wysokości Z zmienia się kąt θ); można dołączyć do kolumny kilka spektrometrów

Inclined spectrometer



Zmiana wysokości Z nie wpływa na zmianę kąta θ (a tylko na zmianę natężenia prom. X)
Większa tolerancja na zmiany topografii, ale do kolumny można dołączyć tylko 1-2 spektrometry

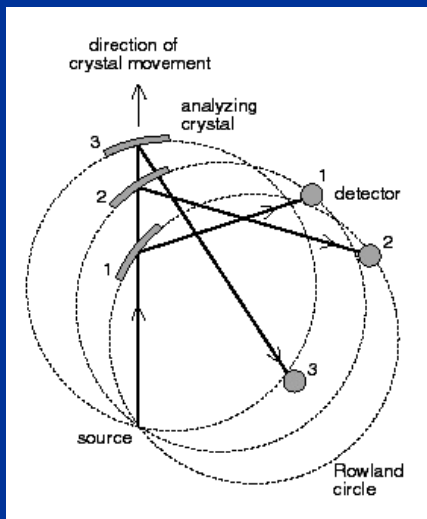
Wavelength-dispersive spectrometer



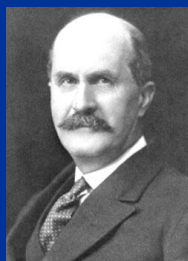
Spektrometr rentgenowski WDS :

- Źródło promieniowania X
- Kryształ monochromatora
- Detektor

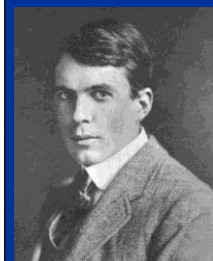
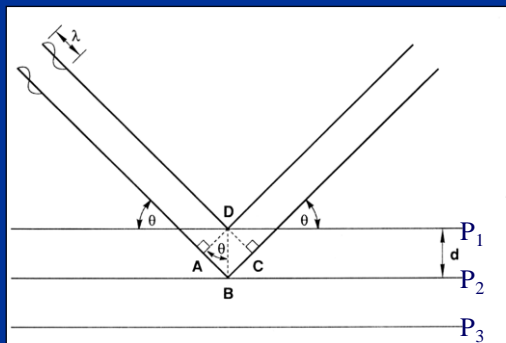
Te 3 elementy leżą na tzw. okręgu Rowlanda



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



William Henry Bragg



William Laurence Bragg

Na monokryształ pada pod kątem θ wiązka promieniowania rentgenowskiego o długości fali λ

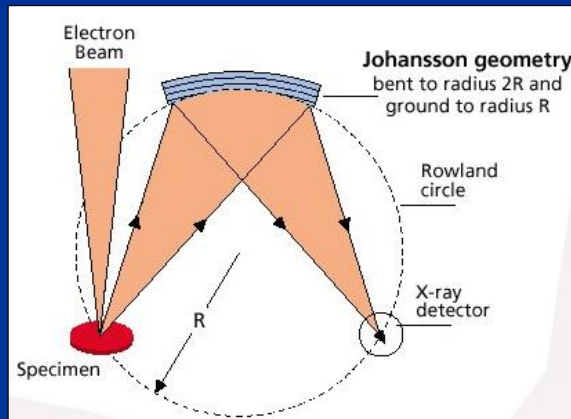
Różnica dróg promieni rozproszonych na płaszczyznach P_1 i P_2 wynosi: $2d\sin\theta$

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

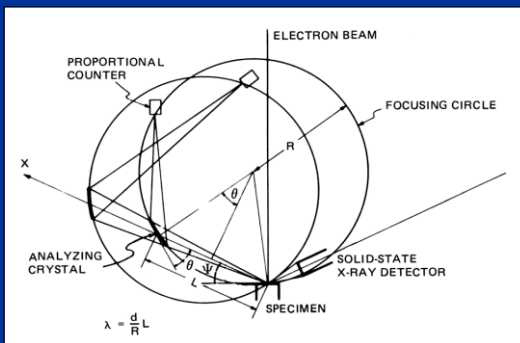
Zjawisko wzmocnienia ugiętego promieniowania rentgenowskiego może zajść tylko wtedy, gdy kąt θ spełnia prawo Bragga (nagroda Nobla z fizyki – rok 1915):

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

λ – długość fali, d – odległość między płaszczyznami, θ – kąt padania, n – rząd refleksu (ile razy długość fali mieści się w różnicy dróg ABC)



Na monokryształ pada promieniowanie rentgenowskie o różnych długościach fali
 Zgodnie z prawem Bragga ulega ono ugięciu pod różnymi kątami θ
 Dzięki takiej selekcji monokryształ spełnia rolę monochromatora polichromatycznego
 promieniowania na promieniowanie o ściśle określonej długości fali



$$\text{dla } n = 1 \quad \lambda = 2d \sin \theta$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

Z zależności geometrycznej wynika:

$$\frac{L}{2R} = \sin \theta$$

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

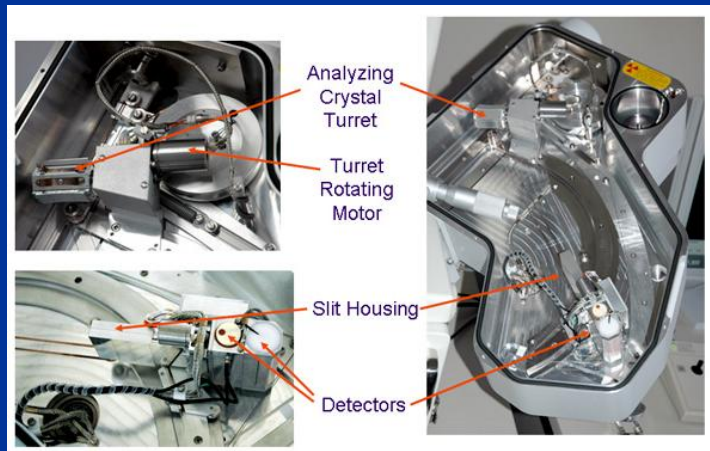
Różne monokryształy stosowane są dla różnych długości fal prom. rtg.

LiF crystal
 $L_{min} = 60.5\text{mm}$, $L_{max} = 254\text{mm}$, Radius $R = 140\text{mm}$
 $(\lambda = 12.3981/E \text{ [keV]})$

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

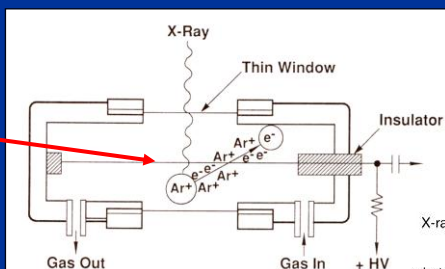
$$\lambda_{max} = \frac{d}{R} L_{max} = 0.014 \times 254 = 3.65 \text{ \AA} \sim 3.4 \text{ keV}$$

Crystal	2d Spacing Å	Element Coverage (K Lines) (L Lines)	eV Range
MoB ₄ C	197	Be, B, C	100 - 360
MoB ₄ C	120	C	220 - 320
CrSc	80	C, N	200 - 420
	80	Ti L (optimized)	400 - 500
WSi	60	O - N Ti - Ga	420 - 1100
TAP	25.75	Na - Si Ga - Rb	1100 - 1700
PET	8.74	Si - S Rb - Mo	1700 - 2400
LiF(200)	4.027	K - Ge	3300 - 10.8KeV
LiF(220)	2.847	V - Y	4700 - 15.3KeV



Gazowy licznik proporcjonalny

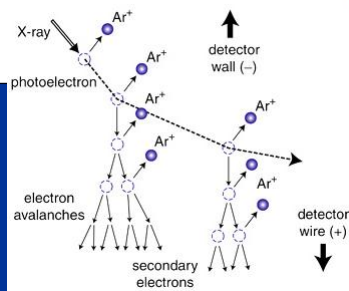
Drut wolframowy na potencjale dodatnim (od 1 do 3 kV)



Elektrony są przyciągane przez anodę (W)

A: Zjawisko fotoelektryczne:

- foton o energii E_0 jonizuje atom Ar_1 : $Ar_1 + e^-$ (fotoelektron)
- powrót do stanu równowagi poprzez emisję kolejnego fotoelektronu
- fotoelektrony wytracają swoją energię w czasie kolejnych jonizacji do momentu gdy cała energia fotonu E_0 zostanie zaabsorbowana przez gaz



B: Wzmocnienie kaskadowe

Gazowy licznik proporcjonalny

$$n = \frac{E}{e_i}$$

$$q = ne_i = 304 \times 1.6 \times 10^{-19} C = 4.8 \times 10^{-17} C$$

n - liczba nośników, E -energia kwantu prom X, e_i - efektywny potencjał jonizacyjny

$$V = \frac{q}{C} = \frac{4.8 \times 10^{-17}}{1 \times 10^{-12}} = 48 \mu V$$

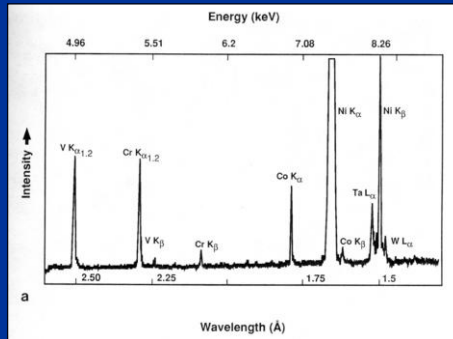
Typowe C to 1pF

Gaz wypełniający licznik - 90% argonu +10% metanu: tworzenie pary jon dodatni-elektron – absorpcja energii 26.4 eV

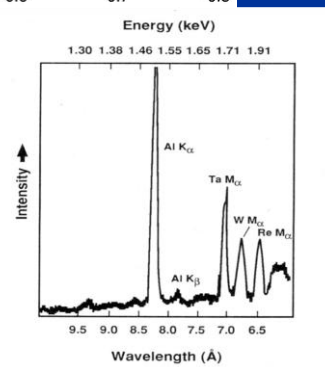
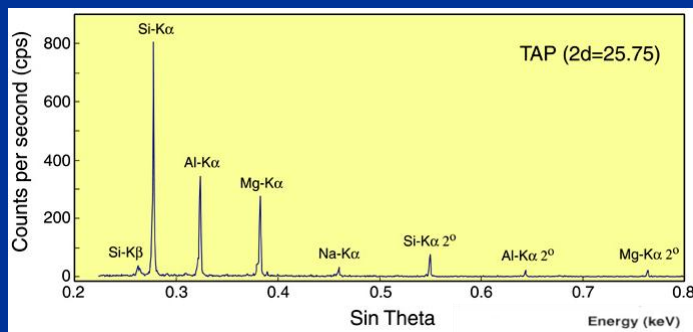
Np. promieniowanie Mn K α 5.895 keV generuje ca 223 nośników (bardzo mały ładunek), Cu K α 8.038 keV generuje ca 304 nośniki (bardzo mały ładunek)

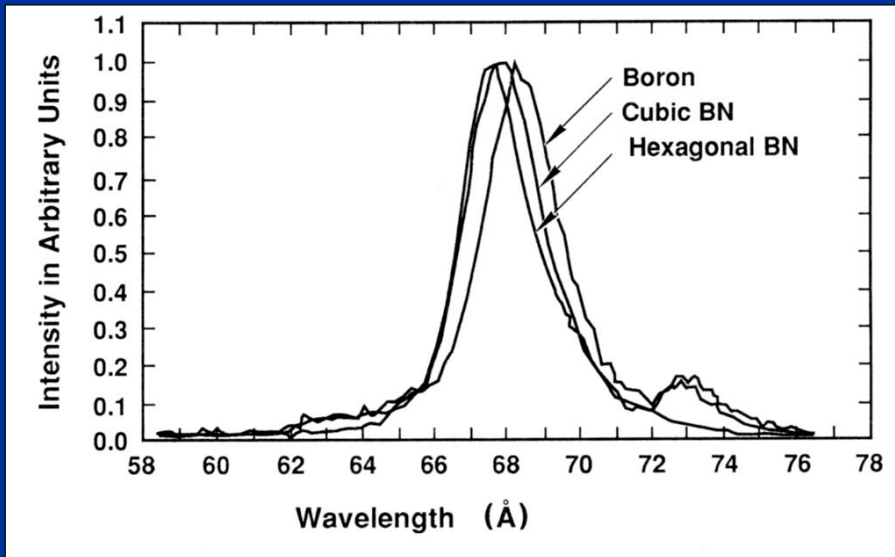
Ale dzięki wzmocnieniu kaskadowemu ładunek rejestrowany przez licznik jest wielokrotnie większy od ładunku wygenerowanego bezpośrednio przez promieniowanie X (tzw. Gas amplification factor $A = 10^4 = 0.48V$!)

Przykładowe widma promieniowania rentgenowskiego zarejestrowane przez spektrometr WDS

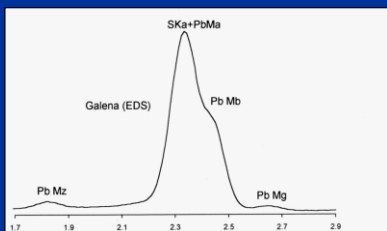


Monokryształ LiF $2d = 4.027 \text{ \AA}$

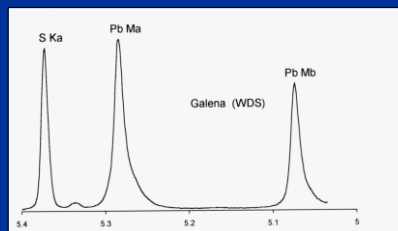




EDS versus WDS



EDS

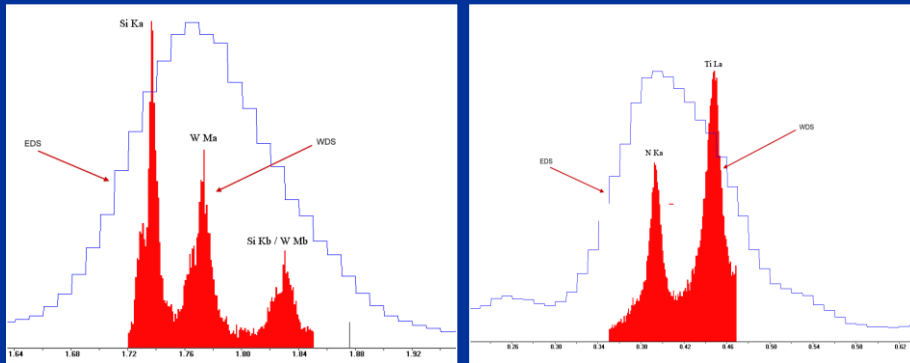


WDS

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

**Zdolność rozdzielcza spektrometru WDS od 5 do 20 eV
(znacznie lepsza od spektrometru EDS !!!)
Piki nakładające się w EDS są łatwo rozróżnialne w WDS**

EDS versus WDS



Piki Si $K\alpha$ i W $M\alpha$

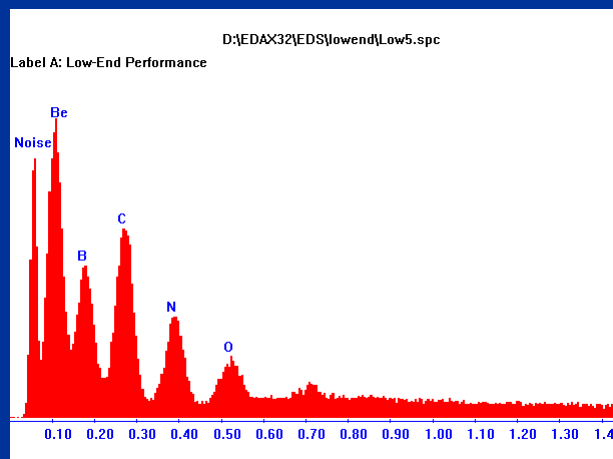
Piki N $K\alpha$ i Ti $L\alpha$

Lepsza zdolność rozdzielcza w WDS → lepszy stosunek „peak-to-background”

Granica wykrywalności w WDS jest znacznie wyższa:

EDS – 500 do 2000 ppm

WDS – od 10 do 100 ppm



Peak-to-background ratio

Natężenie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego:

$$I_{\text{ch}} = i_p a \left(\frac{E_o - E_c}{E_c} \right)^n = i_p a (U - 1)^n \quad (1)$$

i_p – prąd wiązki
 a, n – stałe
 U – overvoltage

Natężenie ciągłego promieniowania rentgenowskiego:

$$I_{\text{cm}} \approx i_p \bar{Z} \frac{E_o - E_v}{E_v} \quad (2)$$

i_p – prąd wiązki elektronowej
 Z – średnia liczba atomowa
 E_o – energia elektronów wiązki
 E_v – energia fotonu = E_c

Dzieląc równanie (1) przez (2) otrzymujemy:

Peak-to-background ratio

$$\frac{P}{B} = \frac{I_{\text{ch}}}{I_{\text{cm}}} = \frac{1}{Z} \left(\frac{E_o - E_c}{E_c} \right)^{n-1}$$

i_p – prąd wiązki
 a, n – stałe
 U – overvoltage

P/B rośnie jak różnica $E_o - E_c$ rośnie

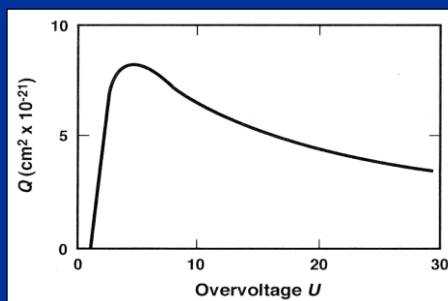
Im lepszy stosunek P/B – tym lepsza wykrywalność.

Ale uwaga! – nie można za bardzo zwiększać różnicy $E_o - E_c$.

Poprzez wzrost energii wiązki penetrujemy głębiej w materiał i rośnie absorpcja!!!

Reguła: stosujemy $U = 2 \sim 3$

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

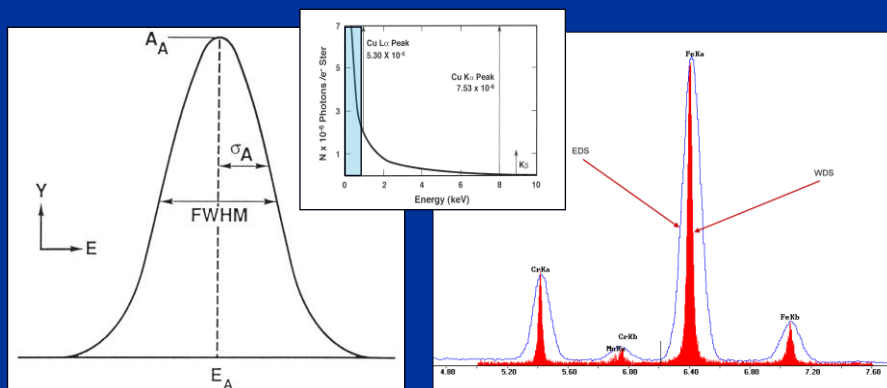


	EDS	WDS
Zdolność rozdzielcza	126 eV dla 5.9 keV Mn K α 115 eV dla HPGe	5 eV
zależy od	energii	kryształu
Wydajność	100%	<30%
Detektor z okienkiem Be: Detektor z okienkiem SUTW:	Z \geq 11 Z \geq 5	Z \geq 4
Ogniskowanie	-	konieczne
Bryłowy kąt odbioru	duży	mały
Prąd wiązki elektronów	mały (10 ⁻¹⁰ A)	duży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

Szerokość połówkowa piku FWHM (Full Width at Half Maximum)

Szerokość piku w połowie wysokości

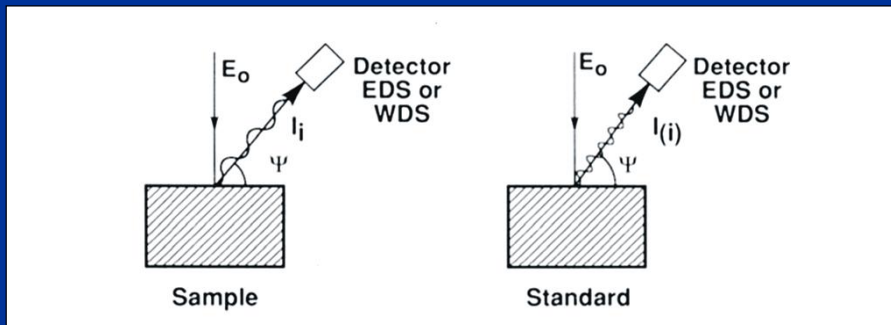
Teoretycznie 2 eV (dla Mn K α 2.3 eV)



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

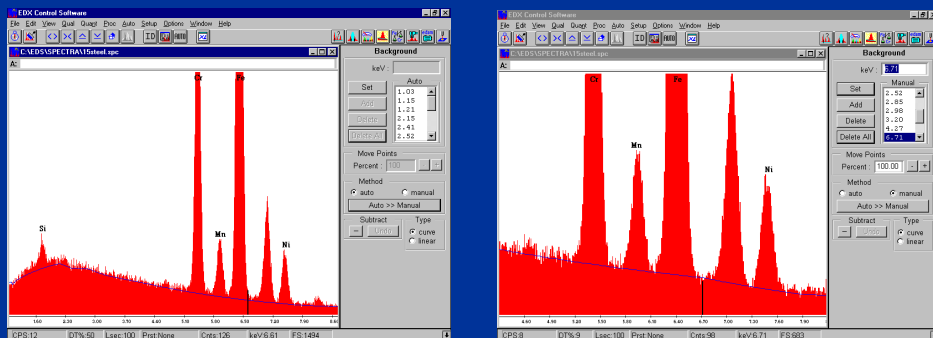
Dla EDS poszerzenie piku: $E_A - \Delta E$; $E_A + \Delta E$ spowodowane szumami elektrycznymi i błędami statystycznymi
Aktualnie dla EDS dla linii Mn K α : **126 - 132 eV**

Mikroanaliza ilościowa – zaprojektowanie eksperymentu

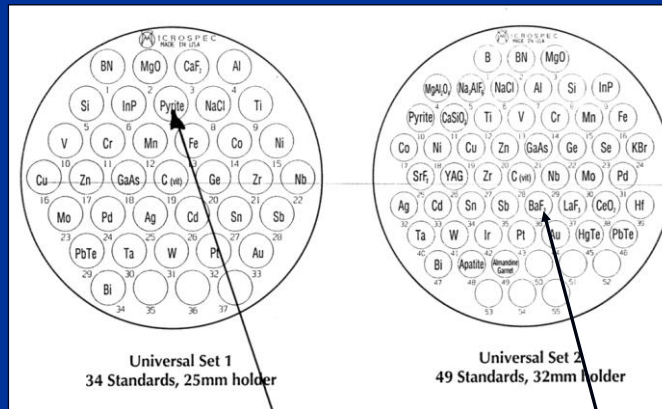


1. Wykonać analizę jakościową w nieznannej próbce
2. Odjąć tło (widmo ciągłe), zanalizować artefakty
3. Zebrać prom. rtg. z wzorców pierwiastków występujących w próbce
4. Porównać natężenia prom. rtg. pierwiastków w próbce i wzorcu
5. Wprowadzić odpowiednie poprawki do wyników analizy ilościowej

Odejmovanie tła (*brehmsstrahlung*) automatycznie i ręcznie



Wzorce



	% wag. FeS_2
Fe	46.40
S	53.41
Cu	0.05
Co	0.10
As	0.04

	% at. BaF_2	% wag. BaF_2
Ba	33.3	78.33
F	66.7	21.67

Analiza ilościowa

Analiza ilościowa bazuje na proporcjonalności między liczbą atomów „i” (stężenie danego pierwiastka „ C_i ”) a liczbą zarejestrowanych kwantów promieniowania rentgenowskiego „ I_i ” (o określonej długości fali/energii)

$$I_i = \text{stała} \times C_i$$

Stała zależy od składu badanej próbki - tzw. „efekt matrycy”

Musimy zachować identyczne warunki eksperymentu:

- Identyczna energia elektronów
- Identyczna jasność „brightness” β – Cold FEG złe rozwiązanie!
- Identyczny typ detektora (WDS albo EDS)
- Identyczny kąt odbioru (TOA – Take Off Angle)

Rzeczywisty skład chemiczny można obliczyć za pomocą czterech metod:

1. Przybliżenie przez „k-ratio”
2. Krzywe kalibracyjne
3. Stosowanie procedur korekcyjnych (metoda ZAF lub Phi-Rho-Zet)
4. Analiza parametrów fundamentalnych (analiza bezwzorcowa)

1. K- ratio

$$k_i = \frac{I_i}{I_{(i)}} = \frac{\text{Promieniowanie } X \text{ pierwiastka w próbce}}{\text{Promieniowanie } X \text{ pierwiastka we wzorcu}}$$

Dla pierwiastka w nieznannej próbce: $I_i = \text{stała} \times C_i$

Dla pierwiastka we wzorcu: $I_{(i)} = \text{stała} \times 1$

(stężenie w procentach wagowych)

Stąd:

$$C_i \approx \frac{I_i}{I_{(i)}} = k_i$$

To jest tylko przybliżenie!!!

Analiza stali narzędziowej

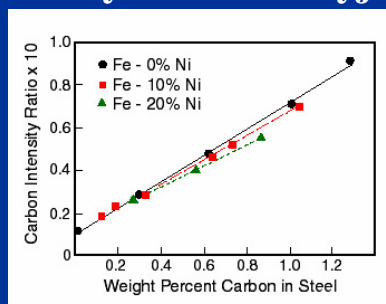
	rzeczywisty skład % wag.	obliczony skład $k_i \times 100$	różnica %
C	0.82	0.17	-80
Cr	4.18	5.18	24
V	1.88	2.08	11
Mn	0.26	0.253	-3
Fe	81.8	80.8	-1

Wartość k_i dla Fe jest bardzo podobna do składu rzeczywistego, ponieważ skład chemiczny stali narzędziowej jest zbliżony do czystego żelaza.

Wartość k_i dla C jest obciążona bardzo dużym błędem, ponieważ matryca z czystego węgla różni się znacząco od stali z niewielką zawartością węgla

**Potrzebne są korekcje
uwzględniające te różnice**

2. Krzywe kalibracyjne



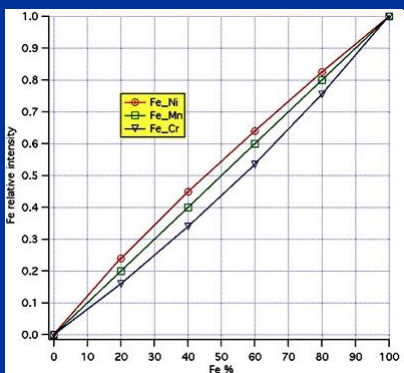
Krzywa kalibracyjna dla C w stali z Ni

Krzywe kalibracyjne – zależność pomiędzy liczbą kwantów a zawartością danego pierwiastka.

Wymagają dużej liczby wzorców o precyzyjnie określonym składzie (co jest trudne!!).

Do skonstruowania takiej krzywej muszą być zachowane identyczne warunki pomiarowe (take-off angle, accelerating voltage, beam current).

Ta metoda nie pozwala na analizę składu chemicznego w próbce o całkowicie nieznanym składzie chemicznym



Fe-Ni: podwyższenie intensywności Fe K α - wtórna fluorescencja przez Ni K α
 Fe-Cr: obniżenie całkowitej intensywności sygnału - absorpcja prom. Cr K α
 Fe-Mn: obecność Mn nie wpływa na zmianę natężenia Fe K α

3. Korekcja ZAF

Natężenie prom. rtg. i stężenie pierwiastka są proporcjonalne.
 Występuje również zależność między natężeniem prom. rtg. i stężeniem pierwiastka „i” w nieznannej próbce (oznaczonej „u”) a natężeniem prom. rtg. i stężeniem pierwiastka „i” we wzorcu (oznaczonym „s”).

$$\frac{I_i^{(u)}}{I_i^{(s)}} \approx \frac{C_i^{(u)}}{C_i^{(s)}}$$

Stężenie pierwiastka $C_i^{(u)}$ w nieznannej próbce:

$$C_i^{(u)} \approx C_i^{(s)} \frac{I_i^{(u)}}{I_i^{(s)}}$$

Metoda ZAF służy do korekcji rejestrowanego natężenia prom. rtg. w związku z różnicami w składzie chemicznym wzorca i analizowanej próbki:

$$C_i^{(u)} \approx C_i^{(s)} \frac{I_i^{(u)} F^{(u)}}{I_i^{(s)} F^{(s)}}$$

Korekcja ZAF

Współczynnik F uwzględnia korekcję na liczbę atomową (Z), korekcję na absorpcję (A) oraz korekcję na fluorescencję (F):

$$F = F_Z F_A F_F$$

co stanowi podstawę nazwy: korekcja ZAF.

$$C_i^{(u)} = C_i^{(s)} \frac{I_i^{(u)}(F_Z)_i^{(u)}(F_A)_i^{(u)}(F_F)_i^{(u)}}{I_i^{(s)}(F_Z)_i^{(s)}(F_A)_i^{(s)}(F_F)_i^{(s)}}$$

$$C_i^{(u)} = C_i^{(s)} \frac{I_i^{(u)}}{I_i^{(s)}} Z_i A_i F_i$$

Korekcja ZAF

Z_i – korekcja na różnice liczb atomowych; uwzględnia różnice w wstecznym rozpraszaniu elektronów oraz zmiany w stratach energii elektronów („stopping power”);
generowane natężenia prom. rtg. w nieznannej próbce i wzorcu nie są takie same ze względu na:

- różnice w objętościach wzbudzenia
- zmienną liczbę elektronów biorących udział w wzbudzeniu

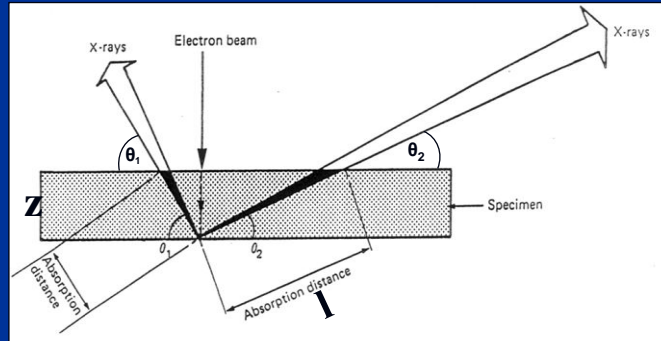
A_i – korekcja na absorpcję promieniowania rentgenowskiego; uwzględnia różnice w absorpcji, jakiej ulega promieniowanie w próbce

F_i – korekcja na fluorescencję; uwzględnia wtórną fluorescencję prom. rtg. o niższej energii przez prom. rtg. o wyższej energii

Uwaga: korekcje Z, A i F są STOSUNKAMI (!) efektów w nieznannej próbce i wzorcu.
Im bardziej zbliżone są do siebie wzorec i analizowana próbka tym korekcja jest bliższa 1 i bardziej dokładne jest oszacowanie zawartości danego pierwiastka.

$$C_i^{(u)} = k_i Z_i A_i F_i$$

Absorpcja promieniowania rentgenowskiego



Promieniowanie rentgenowskie opuszcza próbkę pod kątem zwanym TOA (Take-off angle)

Prawo Beera

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

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

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

μ – współczynnik osłabienia masowego [cm²/g] (tablicowany)

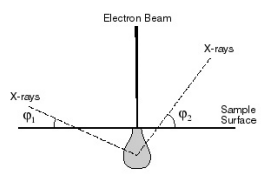
ρ – gęstość [g/cm³]

l – droga prom. rtg.

z – grubość warstwy

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

I_0 – natężenie prom. rtg. wygenerowane



μ_M – współczynnik osłabienia masowego dla próbki o złożonym składzie

w_i – udział wagowy składnika i

Oslabienie promieniowania Ni K α (7.472 keV) przez 2 μm grubości próbki składającej się z 30 % wag. Ni i 70% wag. Fe o gęstości 7.8 g/cm 3

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

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

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

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

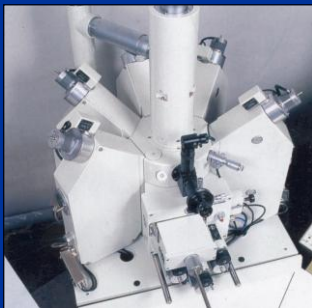
Take-off angle: 51.5° $\frac{I}{I_0} = e^{-0.443/\sin(51.5)} = 0.586$

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

WDS - wave dispersive spectrometer

a) 5 spektrometrów „Take-Off” Angle 62°

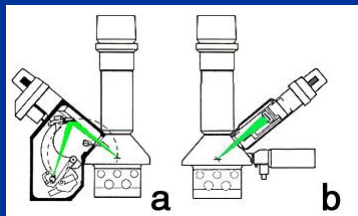
b) Pojedynczy spektrometr „Take-Off” Angle 45°



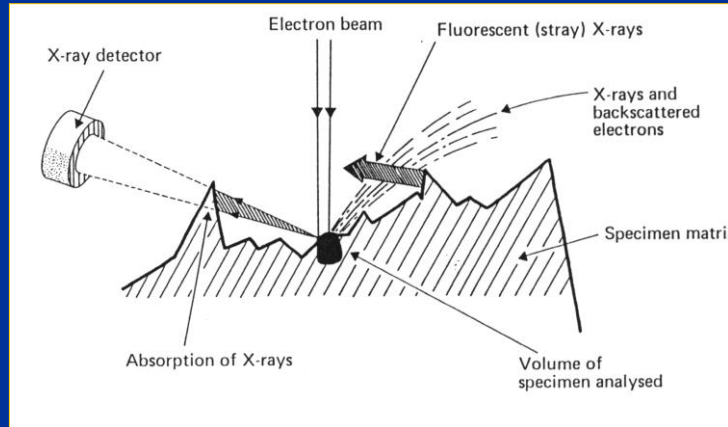
Vertical spectrometer



Inclined spectrometer



Wpływ topografii powierzchni na wyniki mikroanalizy rentgenowskiej



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

Korekcja ZAF

Element	K-ratio	Z	A	F	WT%
Cr K	0.1927	1.005	1.014	0.831	16.32
Mn K	0.0099	1.021	1.004	0.991	1.01
Fe K	0.7167	1.001	1.045	0.988	74.07
Ni K	0.0735	0.982	1.192	1.000	8.60

zawartość Cr jest za wysoka: całkowita korekcja ZAF

$$1.005 \times 1.014 \times 0.831 = 0.8468$$

skorygowana zawartość Cr: $0.1927 \times 0.8468 \times 100\% = 16.32\%$

Korekcja ZAF

kV: 25.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.00 Tc: 40 Detector Type: SUTW Resolution: 144.00 Lsec: 100						kV: 15.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.00 Tc: 40 Detector Type: SUTW Resolution: 144.00 Lsec: 100					
EDAX ZAF Quantification (Standardless) Element Normalized						EDAX ZAF Quantification (Standardless) Element Normalized					
Element	Wt %	K-Ratio	Z	A	F	Element	Wt %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	0.54	0.0020	1.1074	0.3348	1.0018	SiK	0.59	0.0039	1.1440	0.5716	1.0009
CrK	18.67	0.2157	0.9949	0.9842	1.1798	CrK	18.57	0.2099	0.9979	0.9940	1.1394
MnK	0.89	0.0087	0.9784	0.9940	1.0089	MnK	1.12	0.0111	0.9796	0.9978	1.0065
FeK	71.60	0.6878	0.9985	0.9512	1.0114	FeK	71.09	0.7031	0.9978	0.9826	1.0087
NiK	8.31	0.0710	1.0175	0.8398	1.0000	NiK	8.62	0.0823	1.0126	0.9432	1.0000
Total	100.00					Total	100.00				

Korekcja ZAF dla stali zawierającej Si, 25 kV

Korekcja ZAF dla stali zawierającej Si, 15 kV

Wyniki są prawie identyczne, procedura korekcyjna jest niezależna od energii wiązki

Uwaga na niskie wartości korekcji A dla Si (najlżejszy pierwiastek)

Prawie połowa natężenia promieniowania Si K α jest absorbowana przez inne (cięższe) pierwiastki

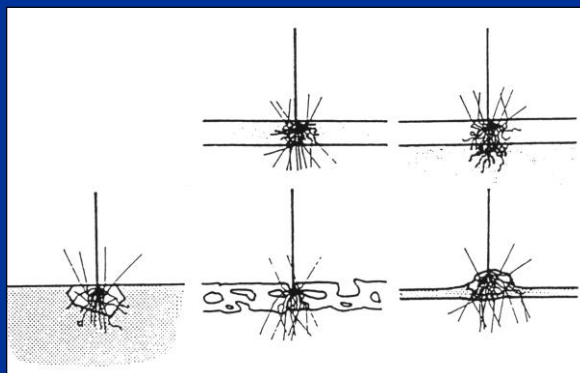
Uwaga na wysokie wartości korekcji F dla Cr

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

Korekcja ZAF

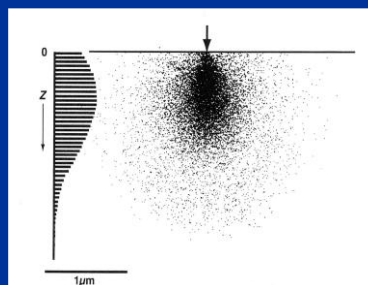
Przykłady, kiedy korekcja ZAF nie jest stosowana:

- cienkie warstwy
- cienkie warstwy na podłożu
- cząstki w matrycy
- próbki biologiczne
- cząstki w cienkiej folii



Korekcja Phi-Rho-Z

Krzywa Phi-Rho-Z – rozkład jonizacji (Phi) z głębokością masową (Rho-Z).



Metody Phi-Rho-Z i ZAF dostarczają bardzo zbliżonych wyników (z kilku procentowym błędem względnym), dla następujących przypadków:

- analiza linii $K\alpha$ dla $Z > 12$ (od Mg wzwyż)
- dla energii E_0 do 15 do 30 keV

Korekcja Phi-Rho-Z jest bardziej dokładna dla analizy:

- lekkich pierwiastków (O, N, C, B)
- niskich energii widma ($< 1\text{keV}$) (linie $L\alpha$)
- dla energii E_0 10 keV i poniżej

Korekcja ZAF dla B_4C

kV : 10.00	Tilt : 0.00	Take-off	
Detector Type : SUTW, Sapphire	Resolu		
EDAX ZAF Quantification (Standardless)			
Element Normalized			
Element	Wt %	At %	K-Ratio
B K	83.25	84.66	0.7635
C K	16.75	15.34	0.0208
Total	100.00	100.00	

Korekcja Phi-Rho-Z dla B_4C

kV : 10.00	Tilt : 0.00	Take-off	
Detector Type : SUTW, Sapphire	Resolu		
EDAX PhiRhoZ Quantification (Standardless)			
Element Normalized			
Element	Wt %	At %	K-Ratio
B K	76.06	77.92	0.6683
C K	23.94	22.08	0.0230
Total	100.00	100.00	

80 at % B i 20 at %

4. Analiza parametrów fundamentalnych (analiza bezwzorcowa)

$$I_{\text{Calculated}}^{(s)} = n \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_d \omega p f(\chi) \frac{N_o}{A} R \int_{E_o}^{E_c} \frac{Q(E)}{dE/d(\rho s)} dE$$

n – the number of electrons entering the sample !!!

$\Omega/4\pi$ – the solid angle

ϵ_d – the detector efficiency

ω – the X-ray fluorescence yield

p – relative probability of transition involved

$f(\chi)$ – absorption correction

R – backscatter correction (1- η)

N_o – Avogadro number

A – atomic number

Q – cross-section

E_c – critical ionization energy

E_o – energy of electron beam

The integral represents the cross-section of the ionisation involved

- Mokra analiza chemiczna Mg = 2.28 wt%
- Analiza bezwzorcowa: Mg = 2.00 wt%
- Pełna analiza z wzorcami: Mg = 2.28 wt%
- Najlepszą dokładność pomiarową uzyskuje dla analizy z wzorcami

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

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

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

