

РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ

История

1949

Кастен Первый микропроб

1959

Первый коммерческий микроанализатор

Франция и Англия

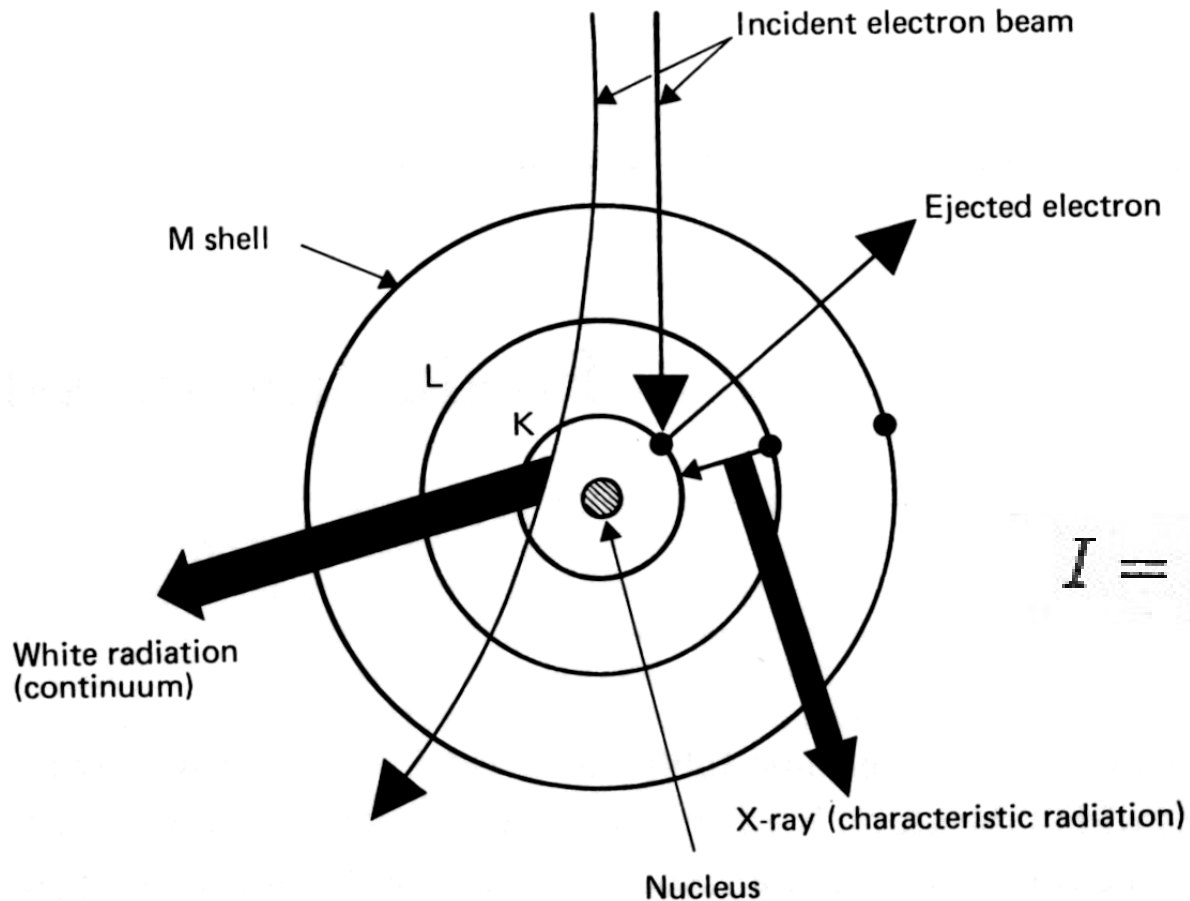
Конец 60-х

Твердотельный Si:Li детектор

Конец 60-х

Si:Li детектор для энергодисперсионного анализа в РЭМ

Взаимодействие быстрых электронов с веществом

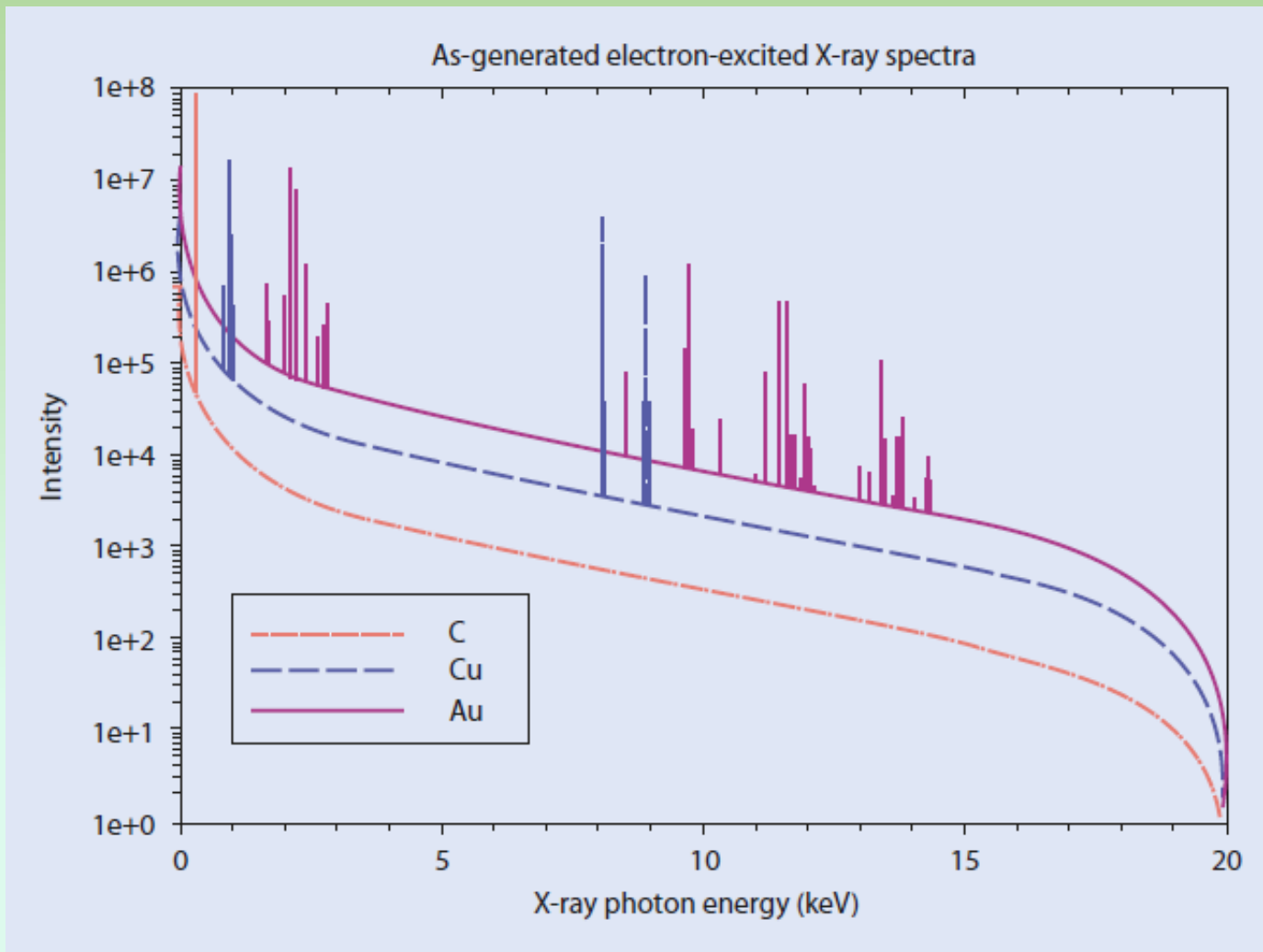


Закон Крамерса

$$I = \text{const} \cdot Z(E_0 - E)/E$$

интенсивность тормозного излучения пропорциональна квадрату ускорения заряженной частицы

Рассчитанные спектры



$E_b = 20 \text{ кэВ}$

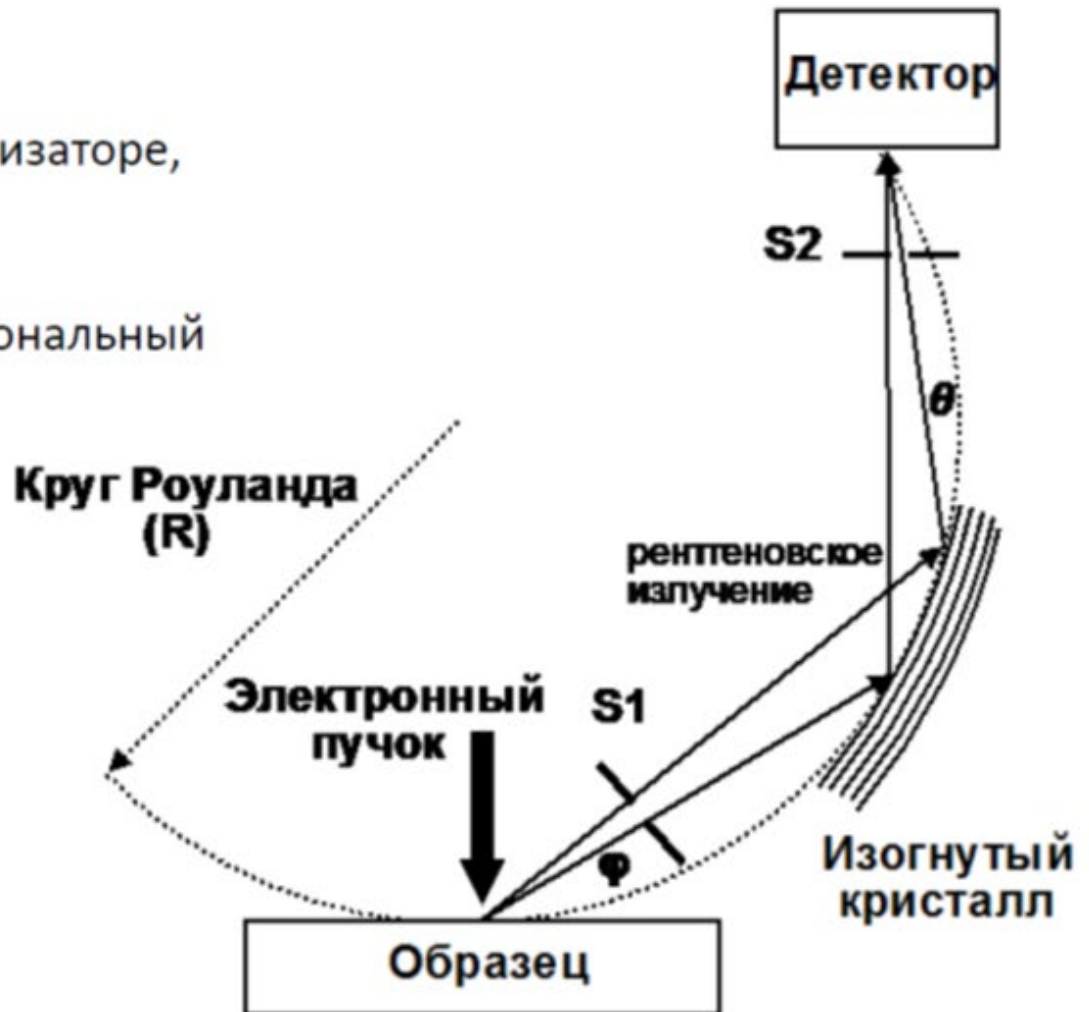
Спектрометр с волновой дисперсией

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

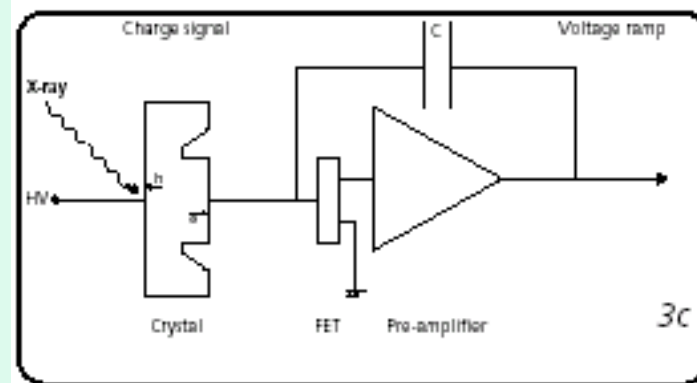
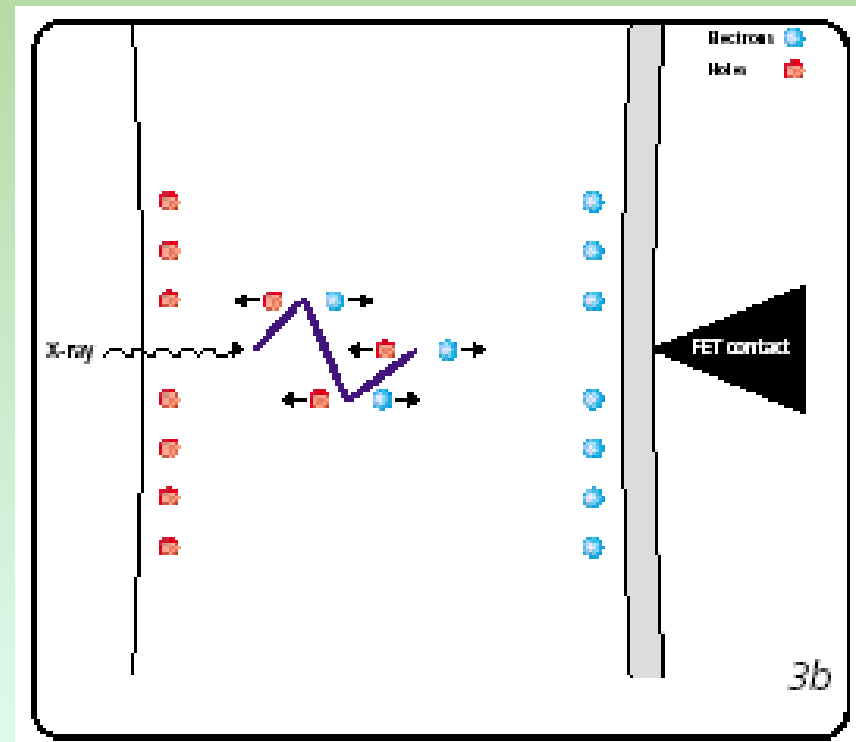
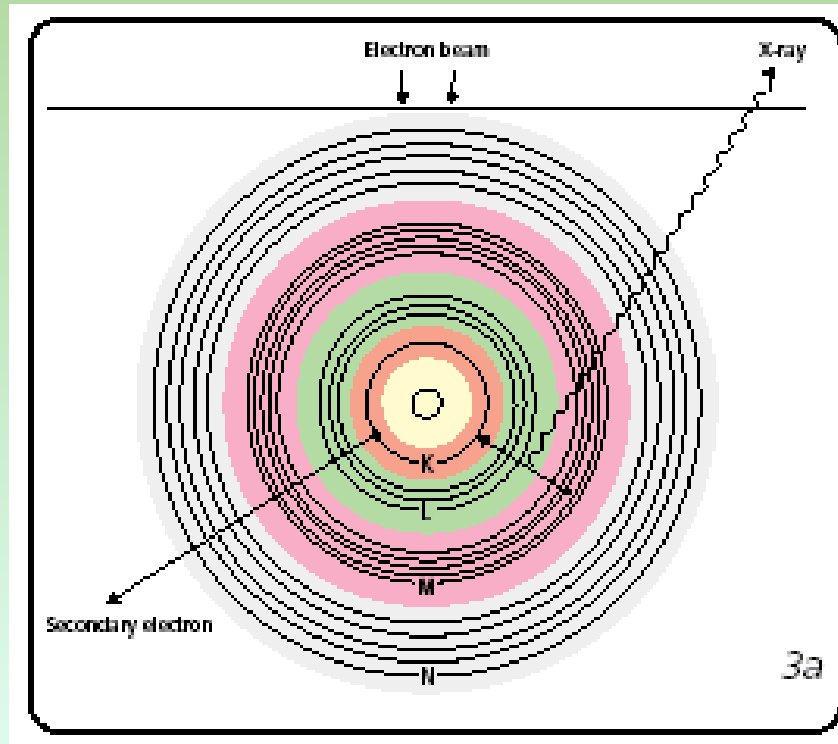
Дифракция на кристалле-анализаторе, используется $n=1$

Детектор – газовый пропорциональный счетчик

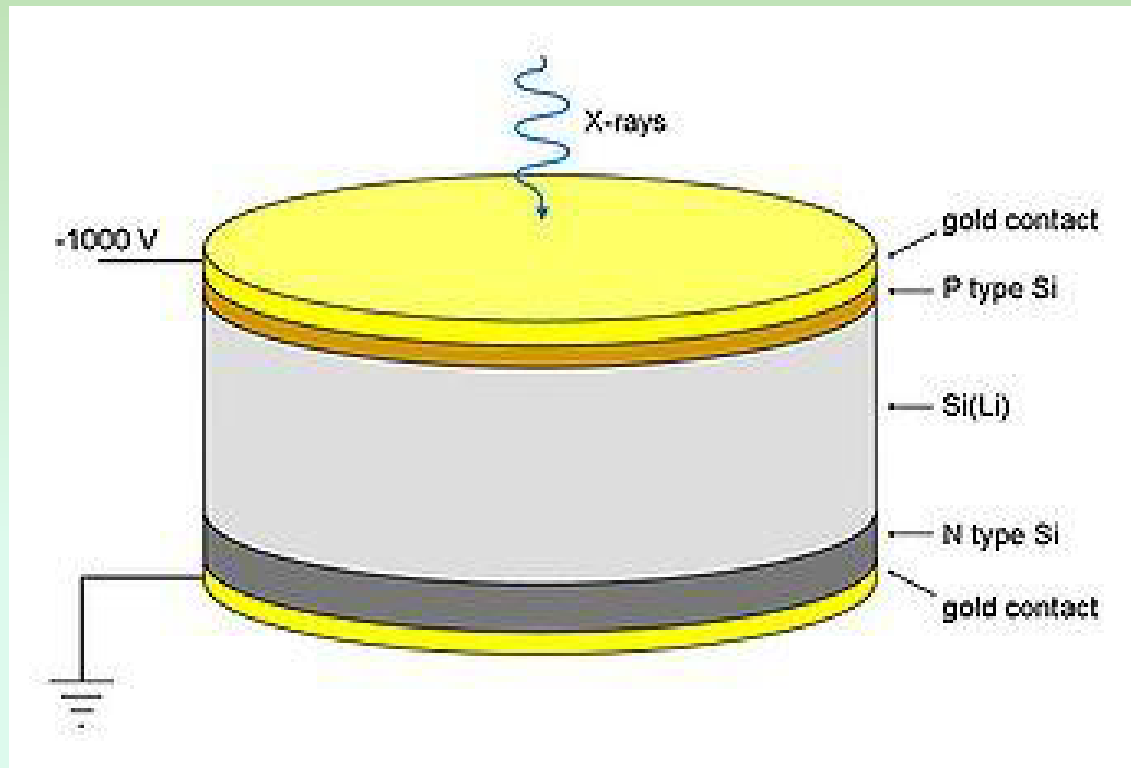
Разрешение ~ 10 эВ



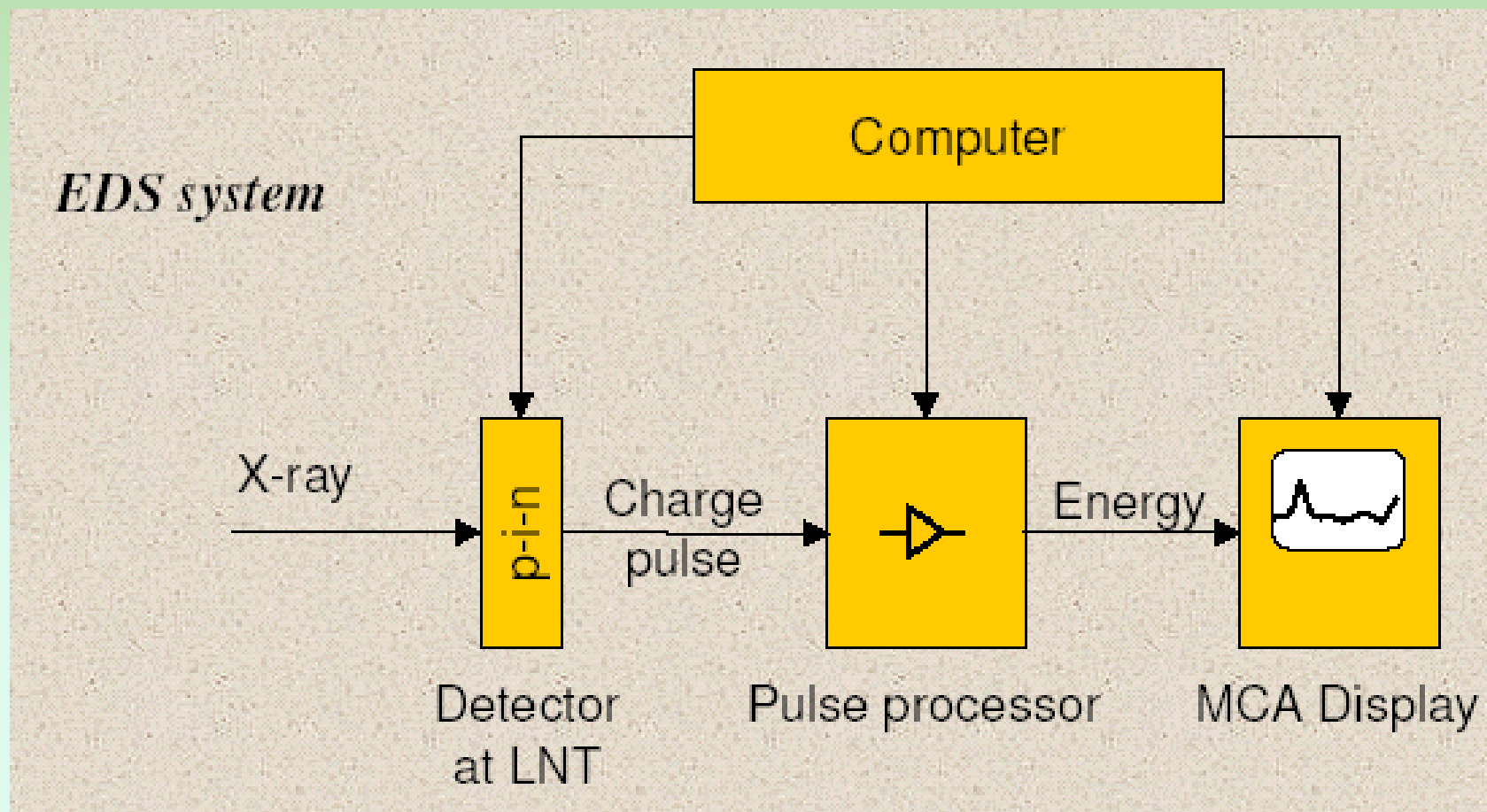
Энергодисперсионный микроанализ



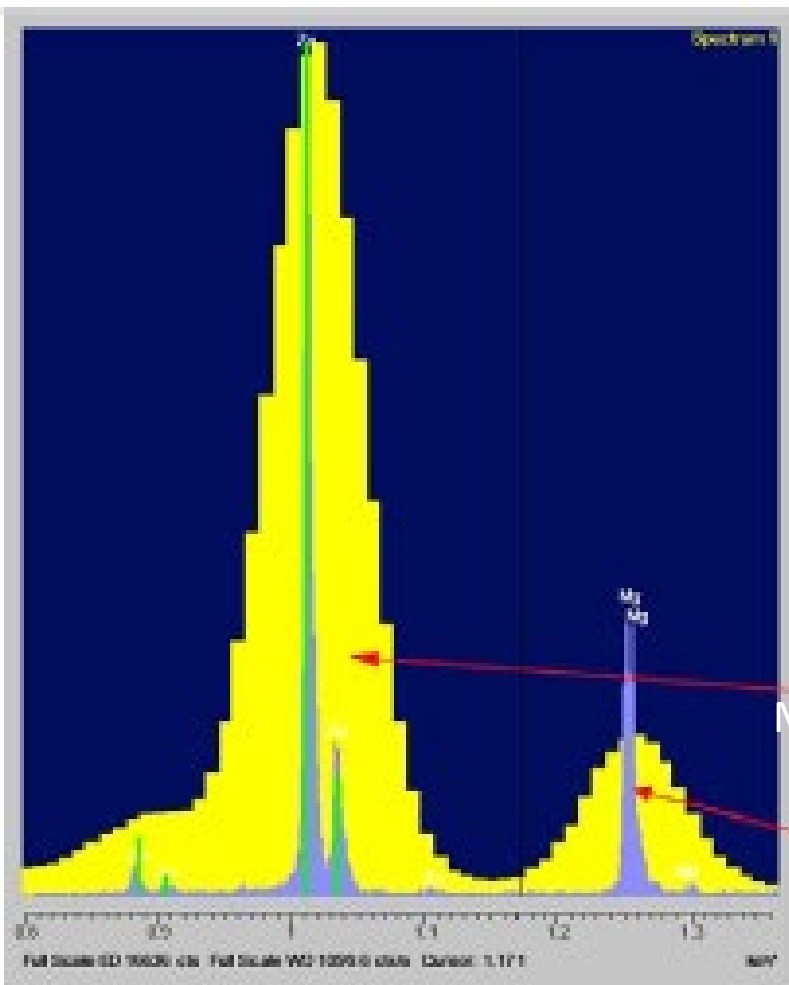
Энергодисперсионный микроанализ



Энергодисперсионный микроанализ



Волновая или энергетическая дисперсия



WDS
5-10 эВ

EDS
~ 120 - 150 эВ

$$\Delta E^2 = kE + \Delta E_{\text{детект.}}$$

Пределы обнаружения

WDS
< 0.01%

EDS
0.1-0.5%

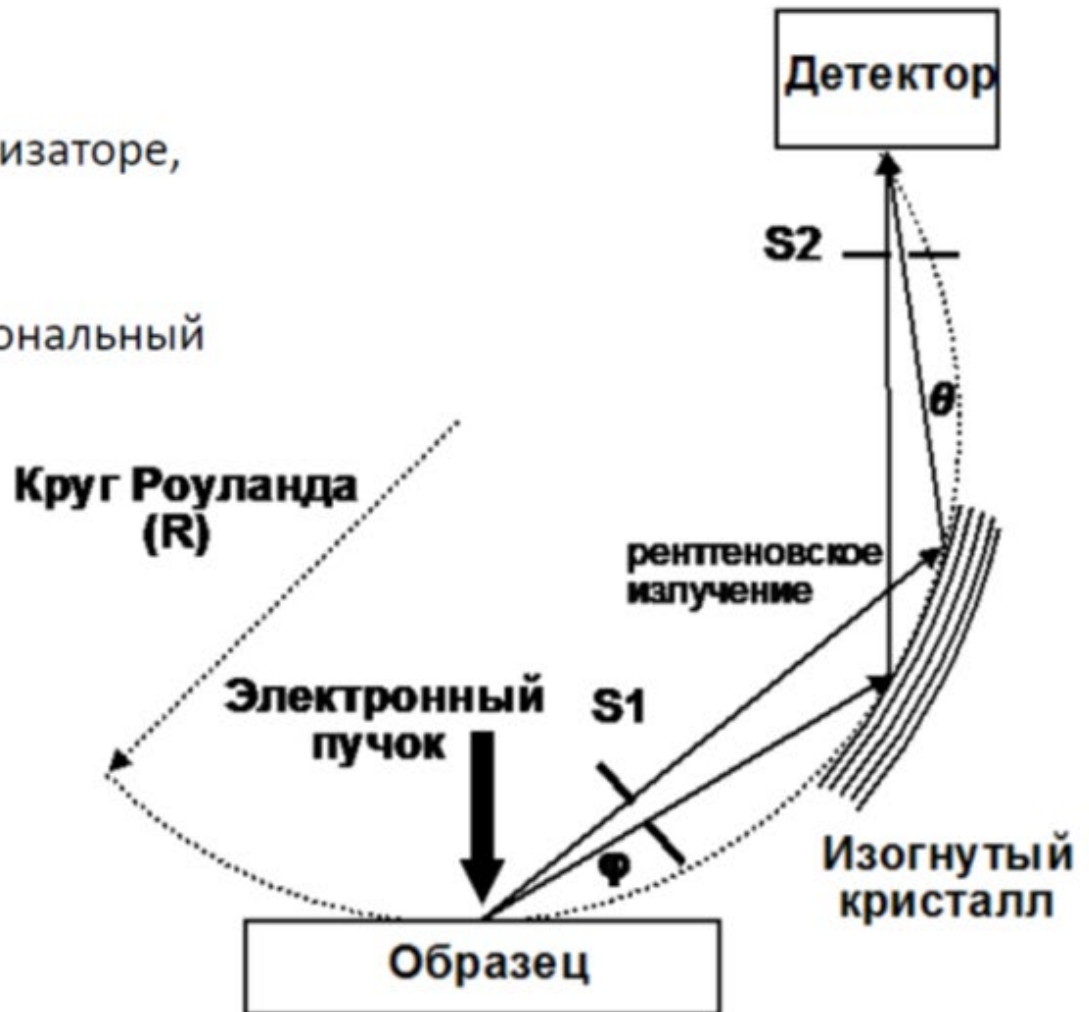
Спектрометр с волновой дисперсией

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

Дифракция на кристалле-анализаторе,
используется $n=1$

Детектор – газовый пропорциональный
счетчик

Разрешение ~ 10 эВ



Волновая или энергетическая дисперсия

WDS малый угол сбора



Большой ток пучка
Длительность измерения

Форма пика ВД чувствительна к химической связи (особенно для легких элементов).

Mg

В ВД спектрометре скорость счета повышается с током пучка, а в ЭДС она ограничена (отклик ~ нескольких мкс)

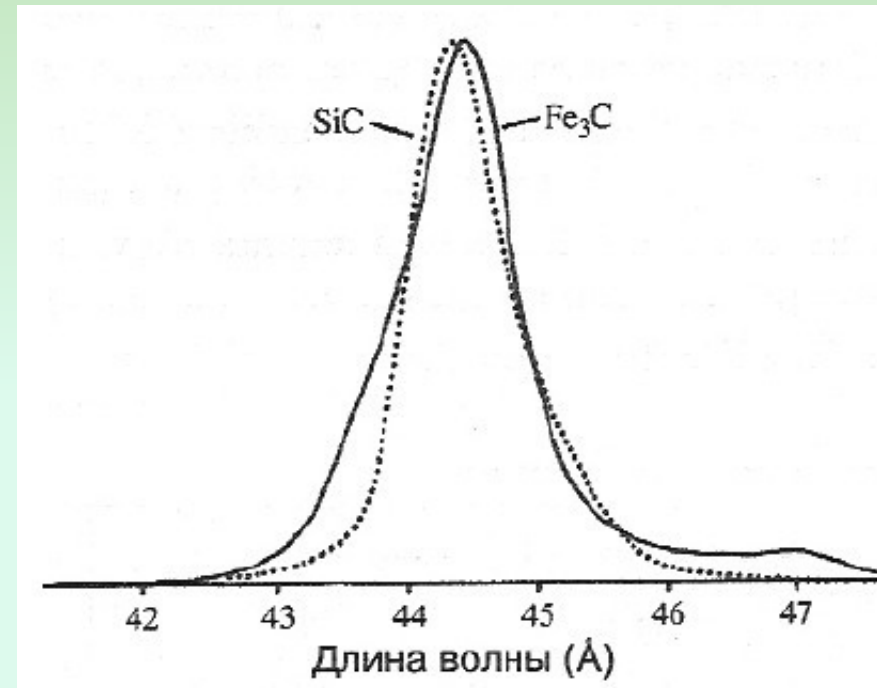
Пределы обнаружения

WDS

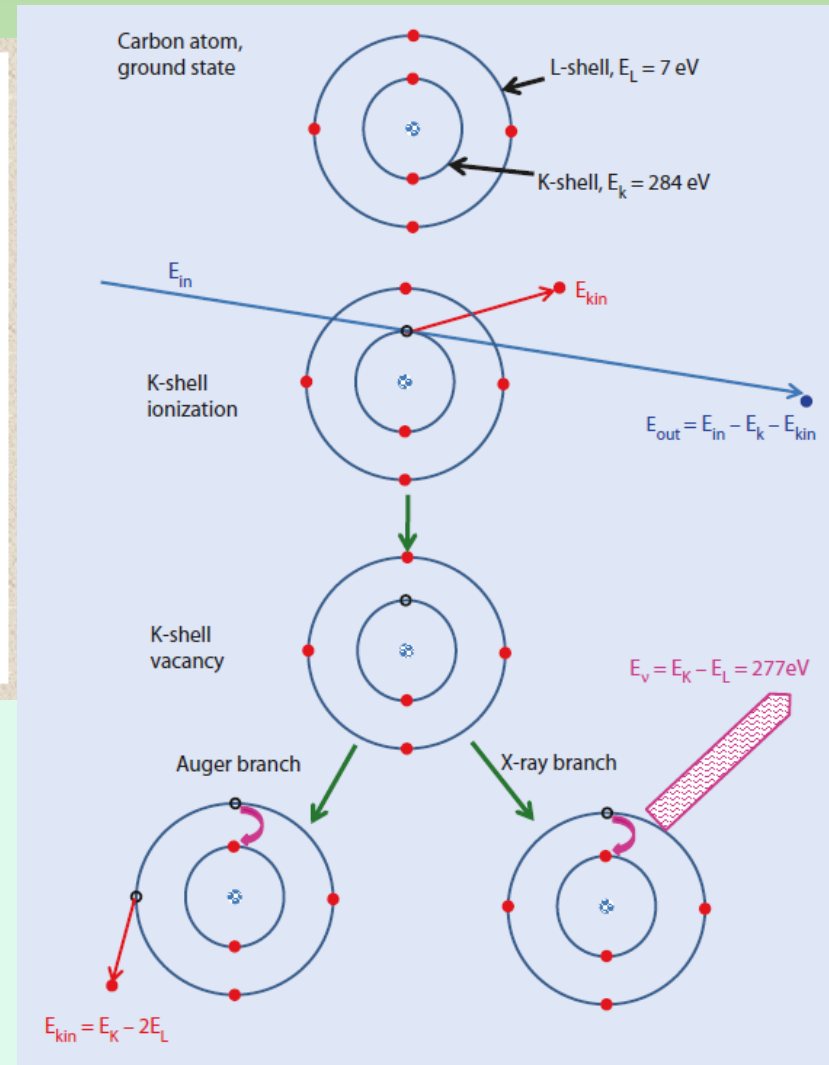
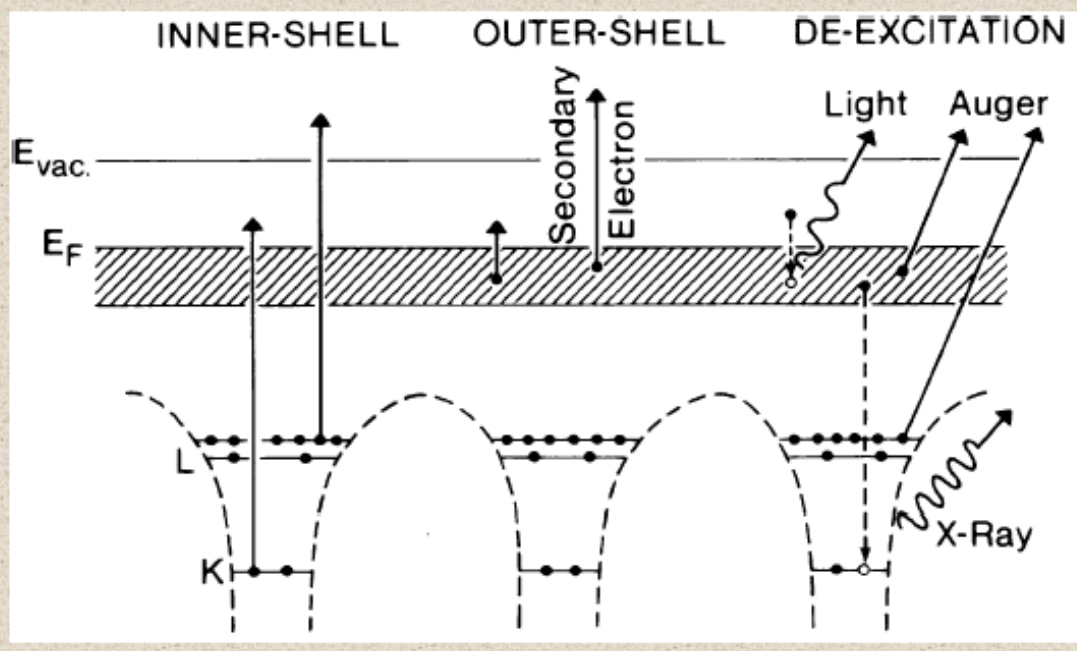
< 0.01%

EDS

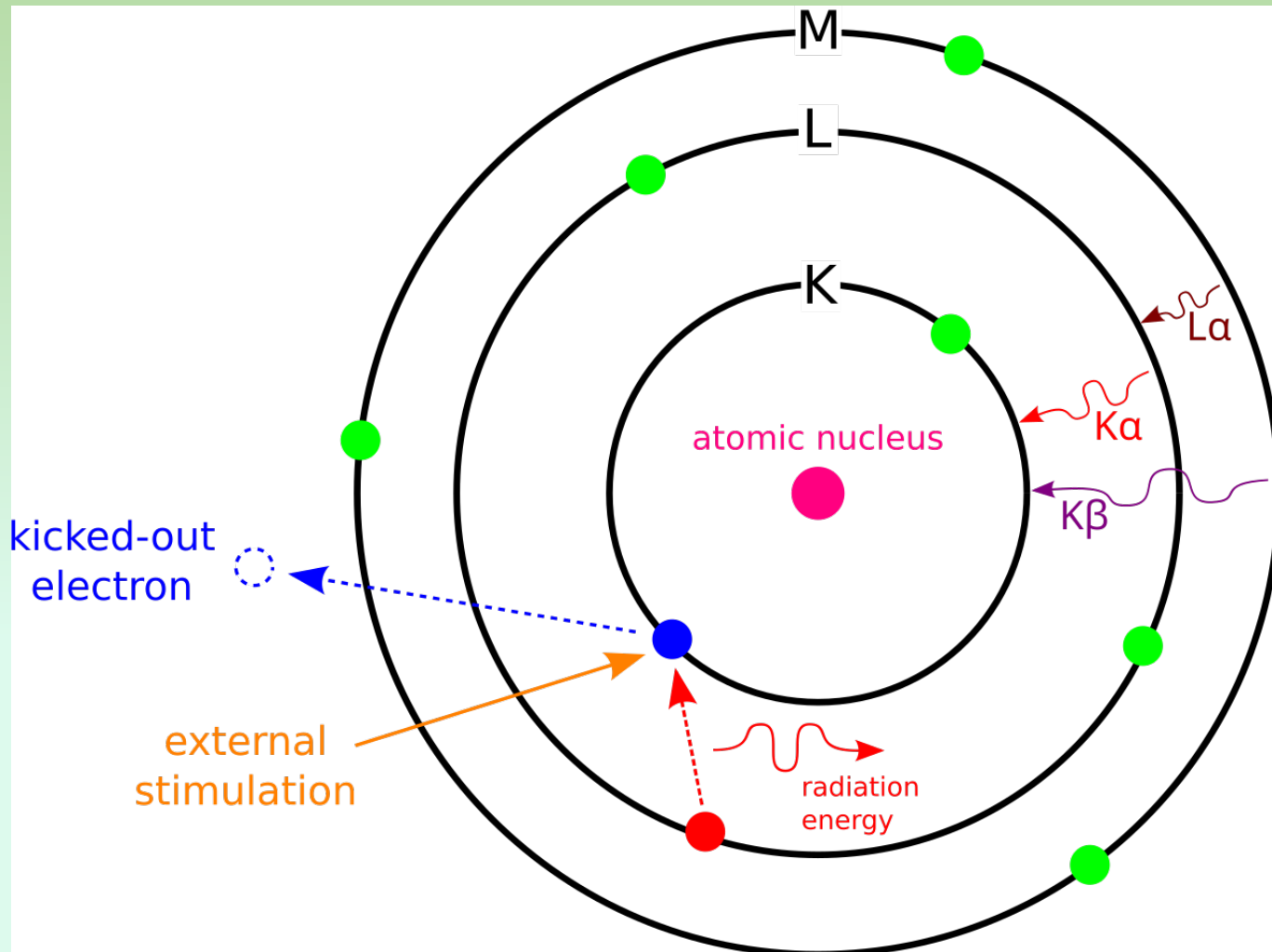
0.1-0.5%



Взаимодействие быстрых электронов с веществом



Взаимодействие быстрых электронов с веществом



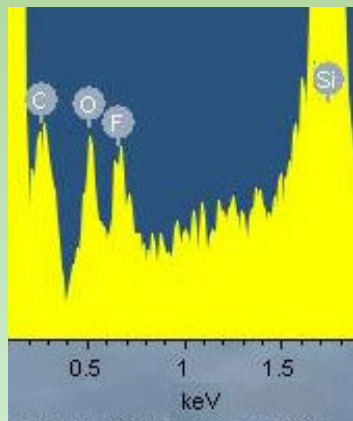
Закон Мозли

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \nu_{\text{R}} Z_{\text{ЭФФ}}^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

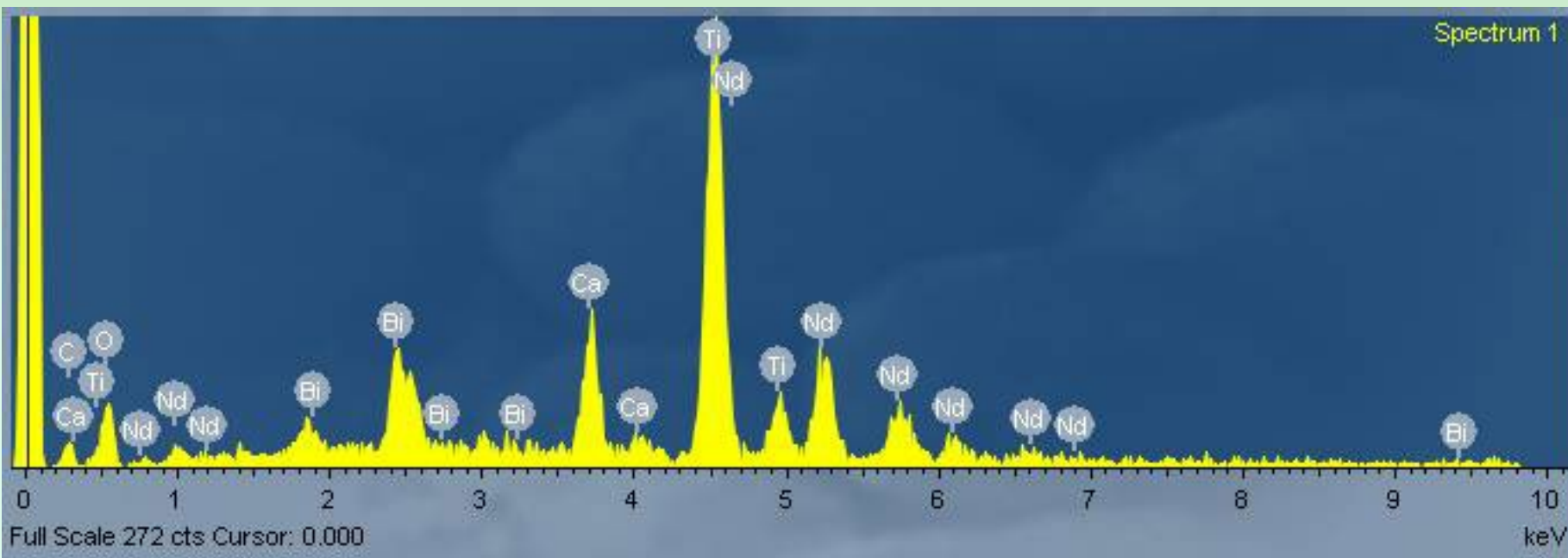
$$\nu_{\text{R}} = \nu_0 \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}} \quad \nu_0 = c \cdot R_{\infty}$$

$$Z_{\text{ЭФФ}} = Z - \sigma \quad \sigma = 1 \text{ для } K_{\alpha} \text{ и } 7 \text{ для } L_{\alpha}$$

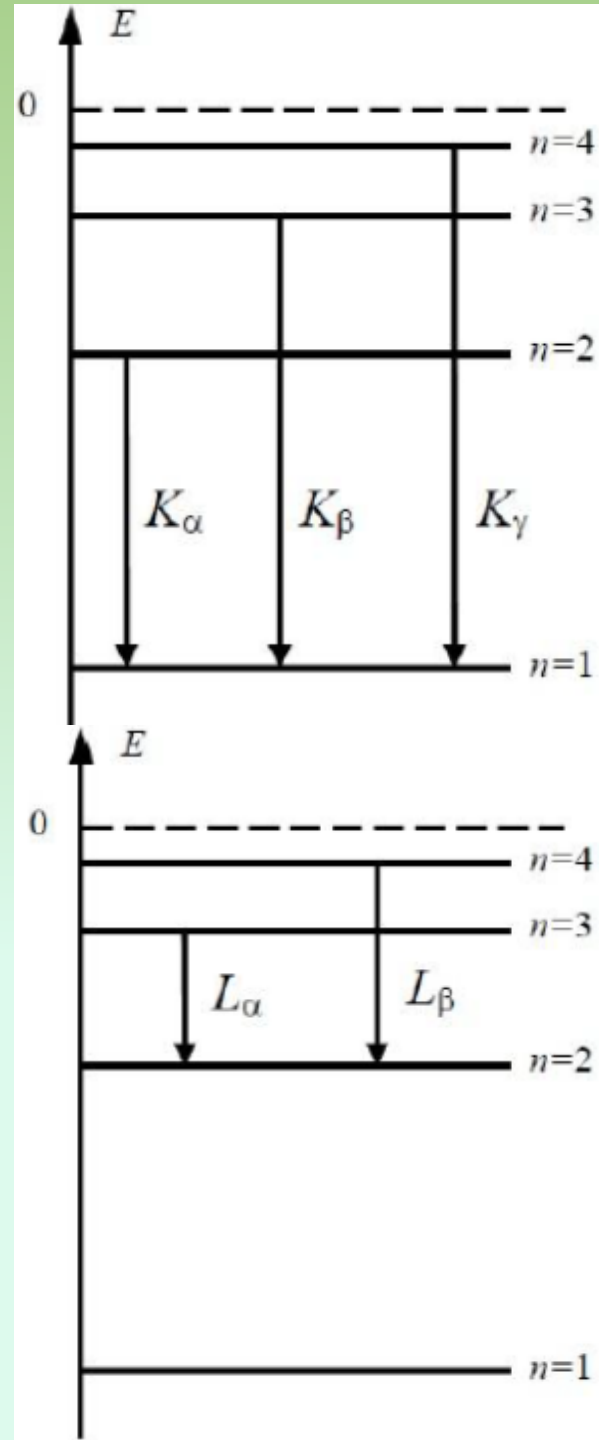
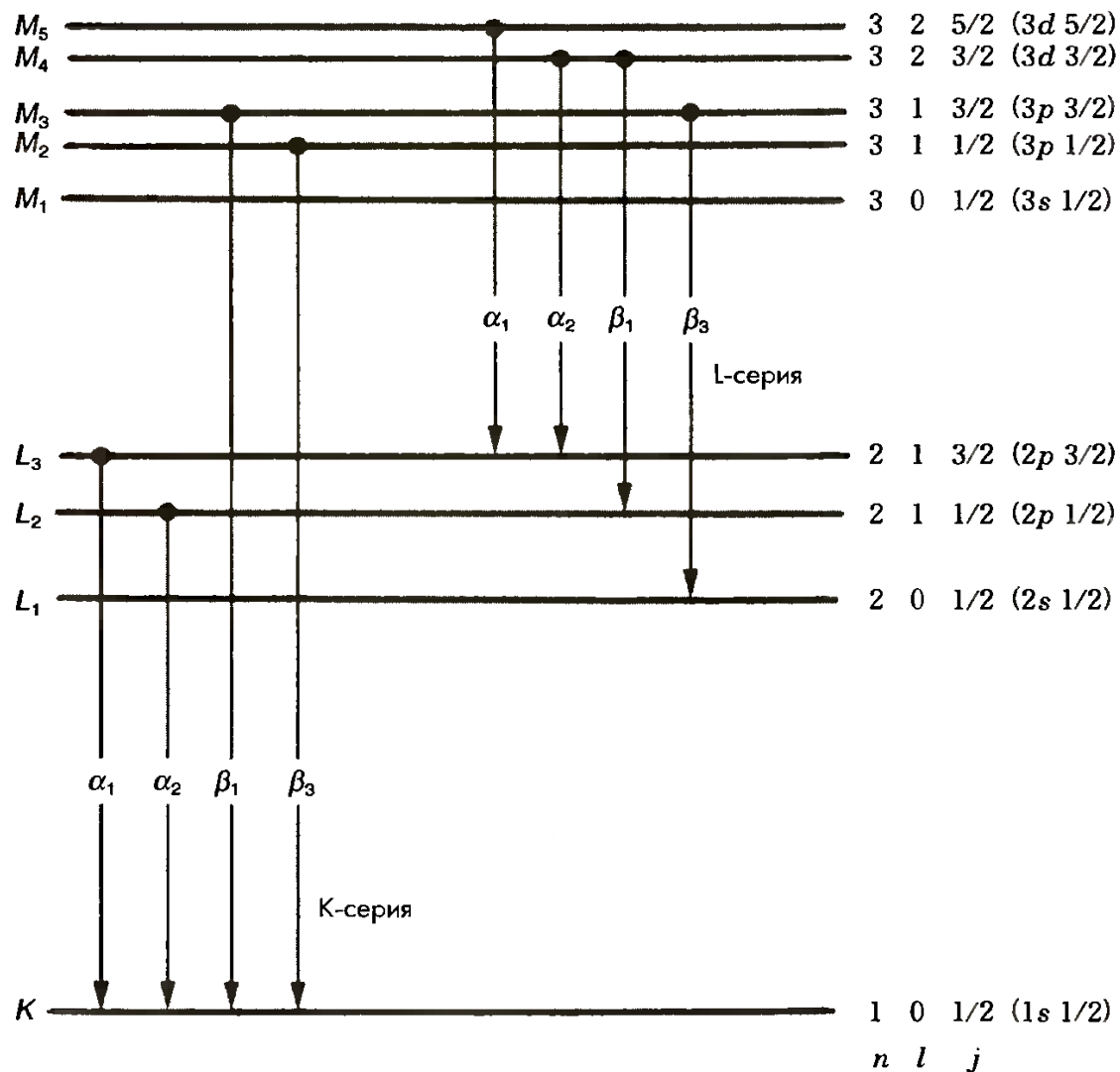
Спектры тяжелых и легких атомов



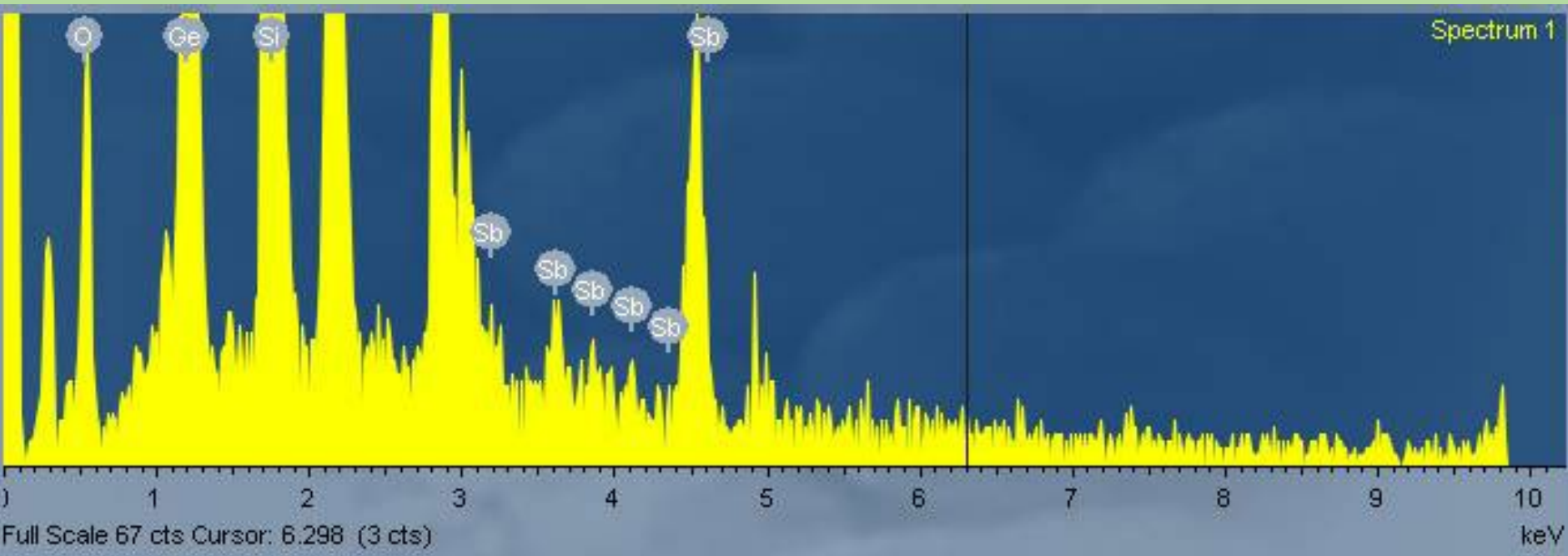
**К –оболочка содержит 2 электрона, L - 8,
а М - 18**



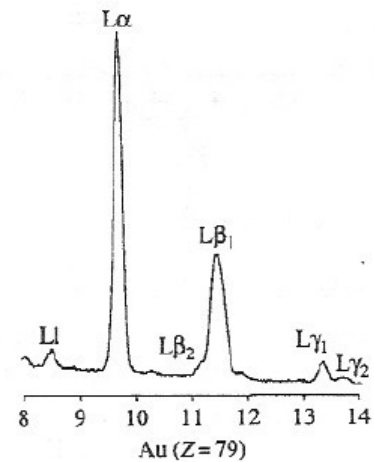
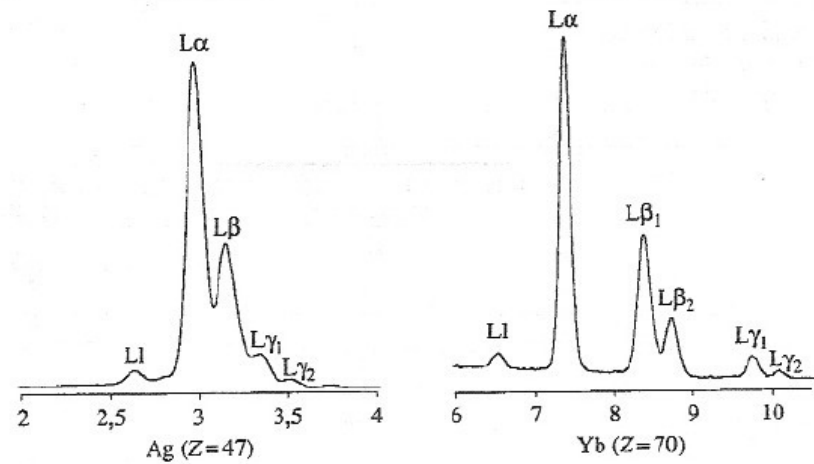
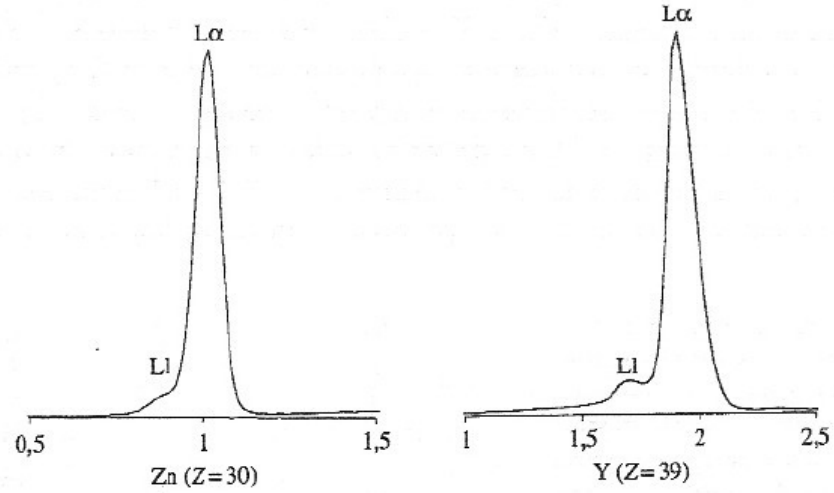
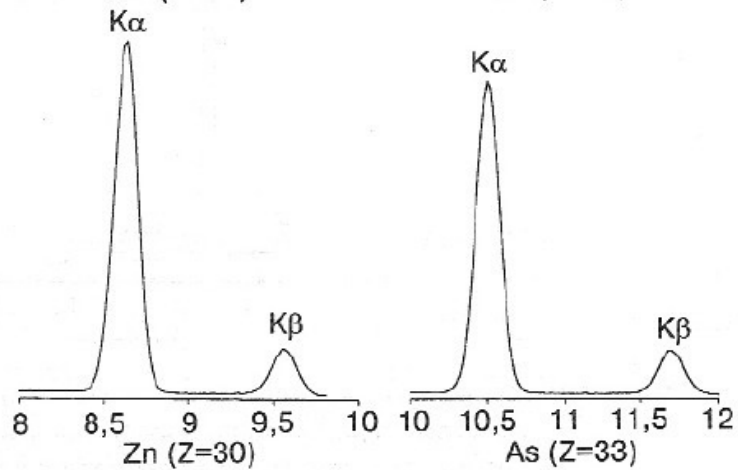
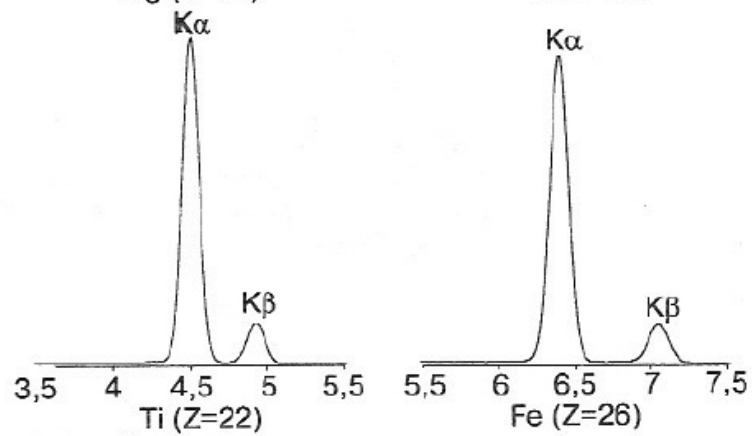
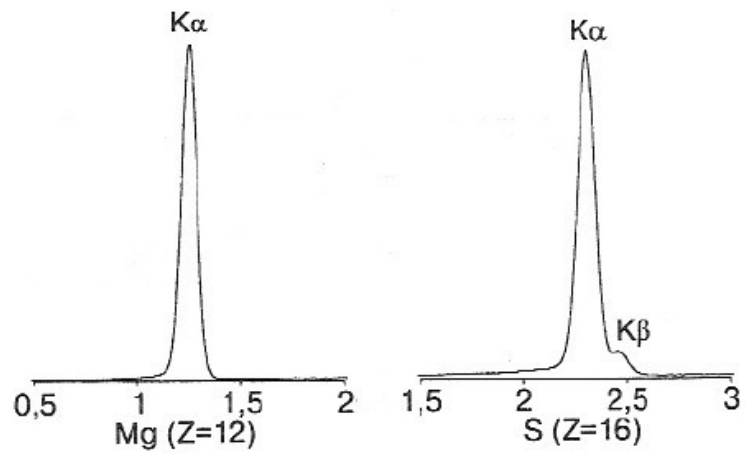
Электронные оболочки атома



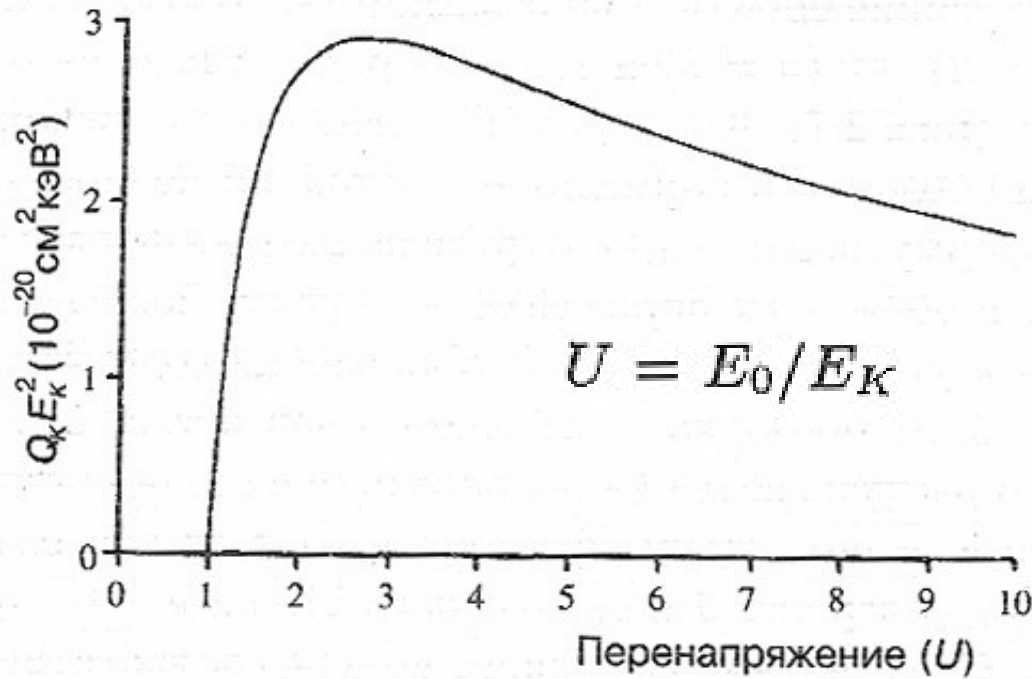
Спектры тяжелых и легких атомов



Термоэлектрический композит

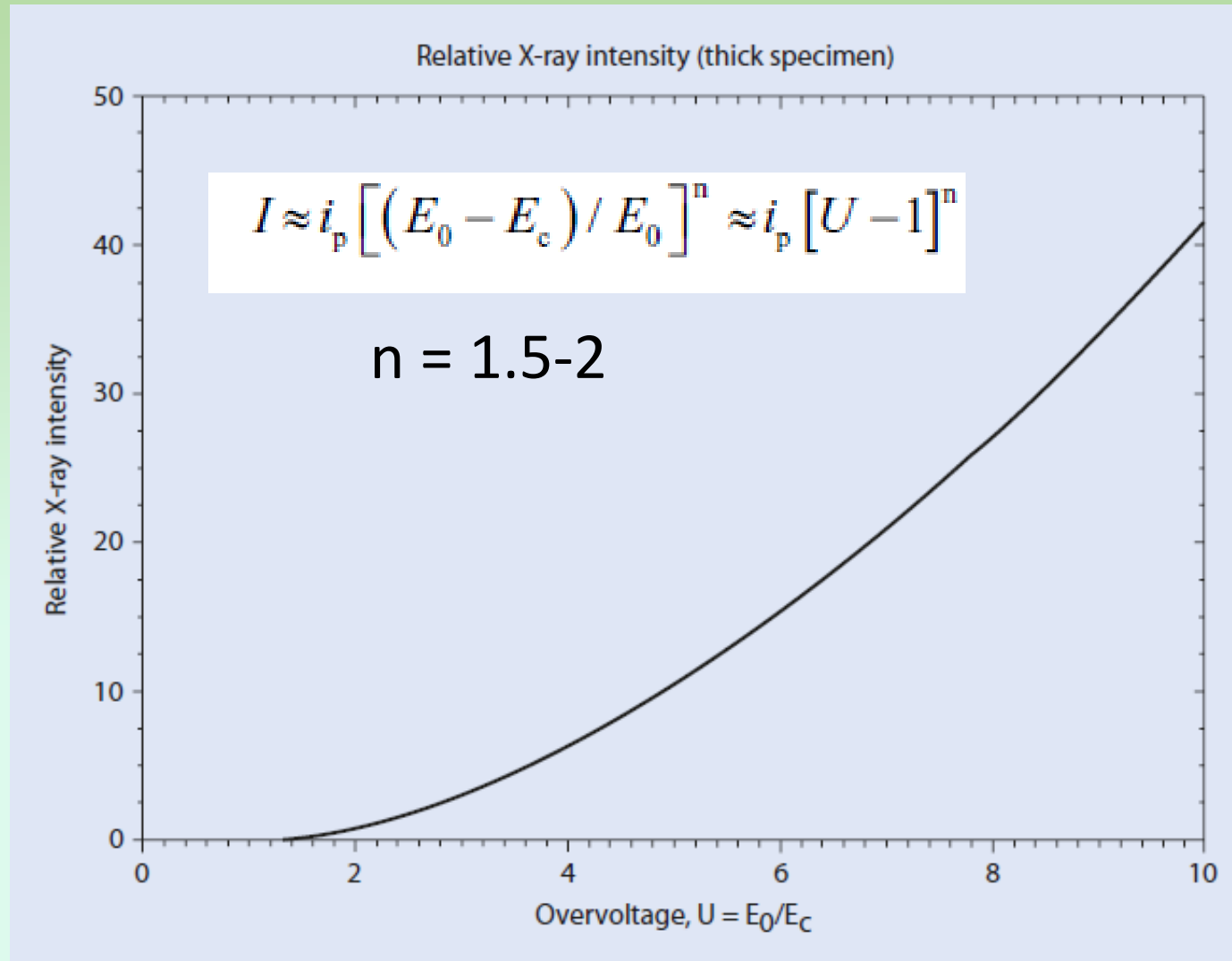


Вероятность ионизации атома электроном

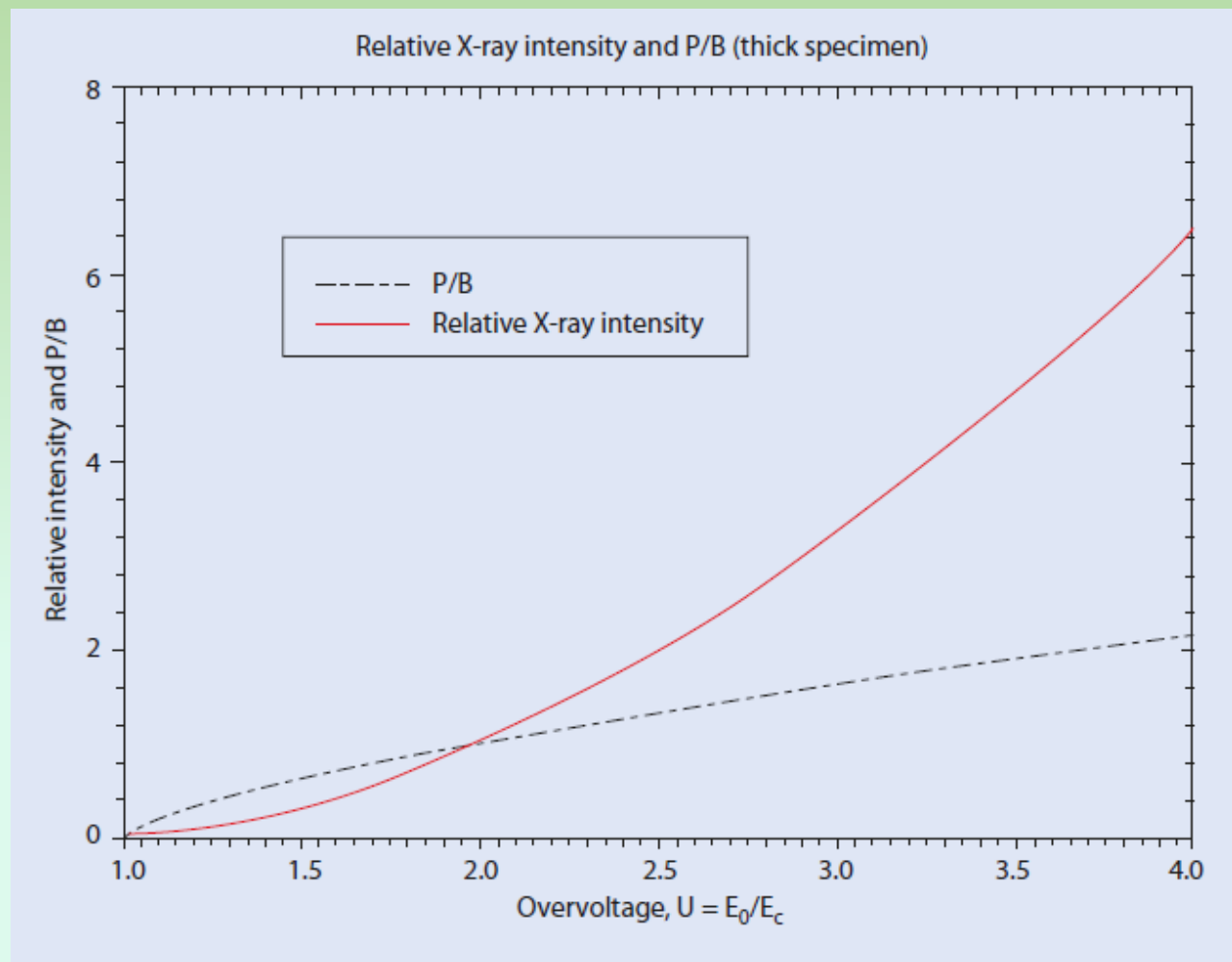


U должно быть > 2

Зависимость интенсивности излучения от U



Сравнение интенсивности излучения с фоном



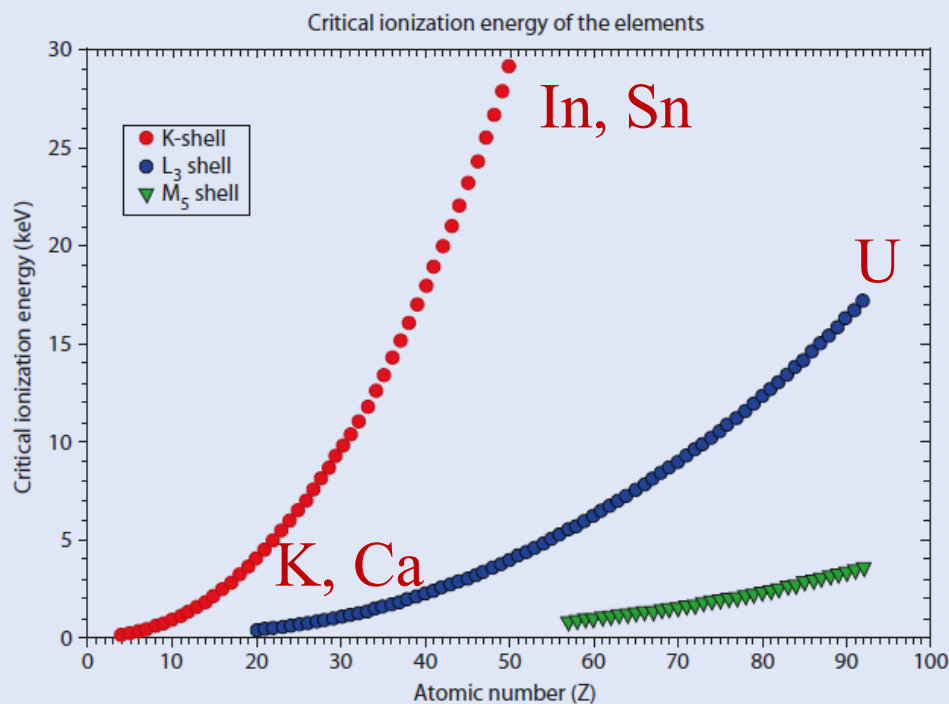
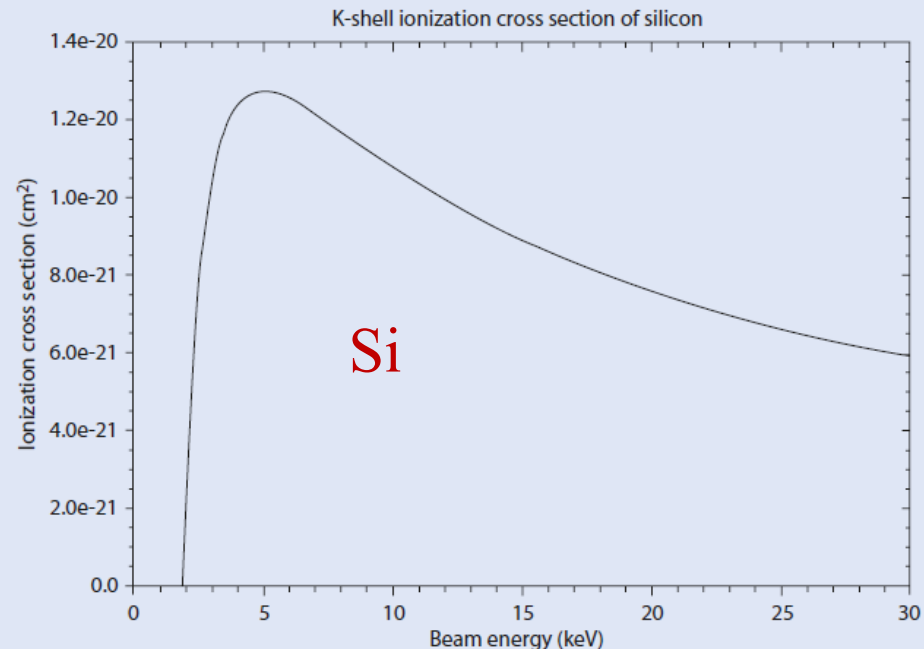
Интенсивность излучения

Вероятность ионизации

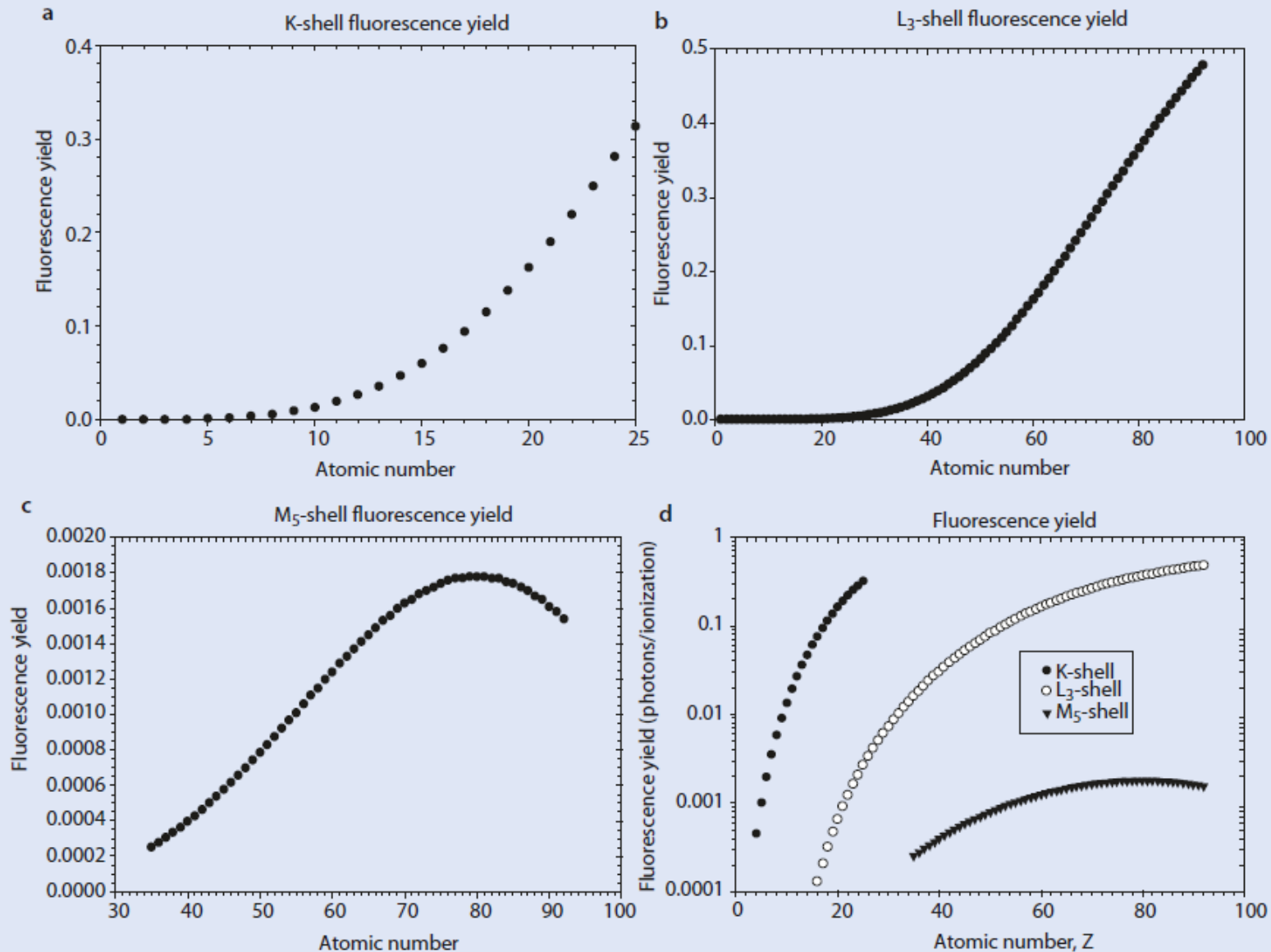
**Относительная вероятность
ионизация определенной
оболочки**

Вероятность флуоресценции

Зависимость от энергии электрона и атомного номера



Относительный выход рентгеновской флуоресценции для разных оболочек

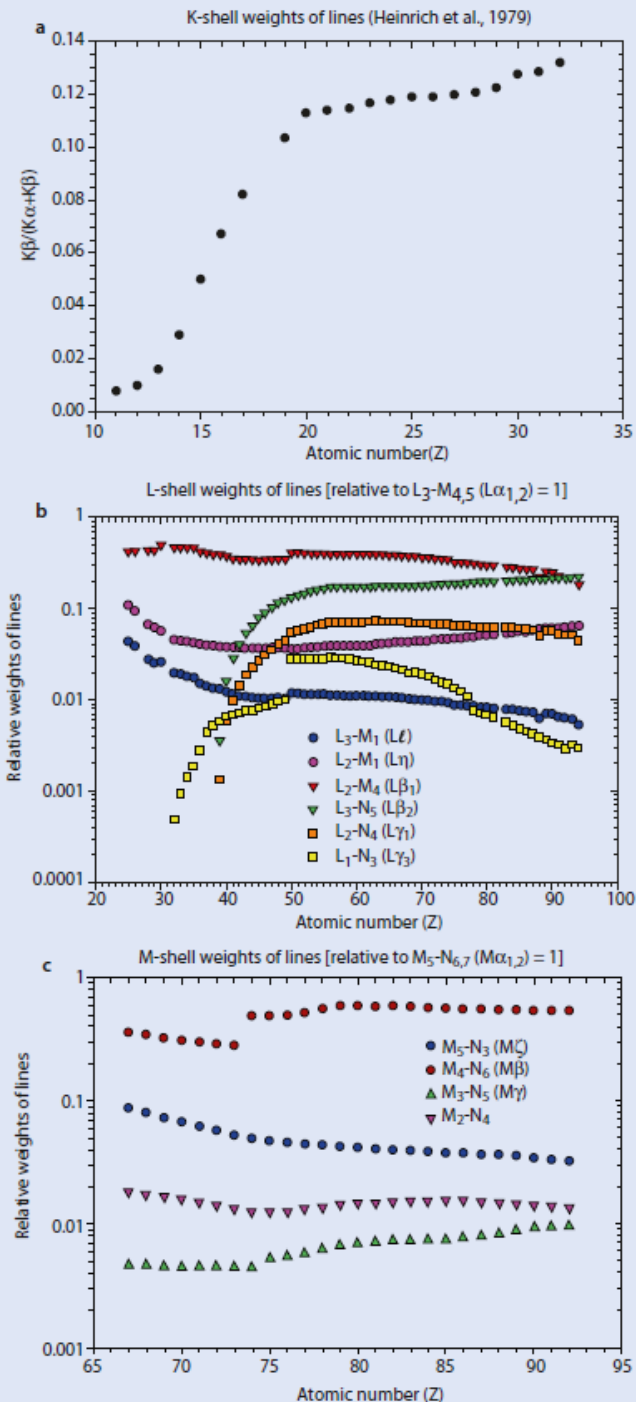


Относительный выход рентгеновской флуоресценции для разных оболочек

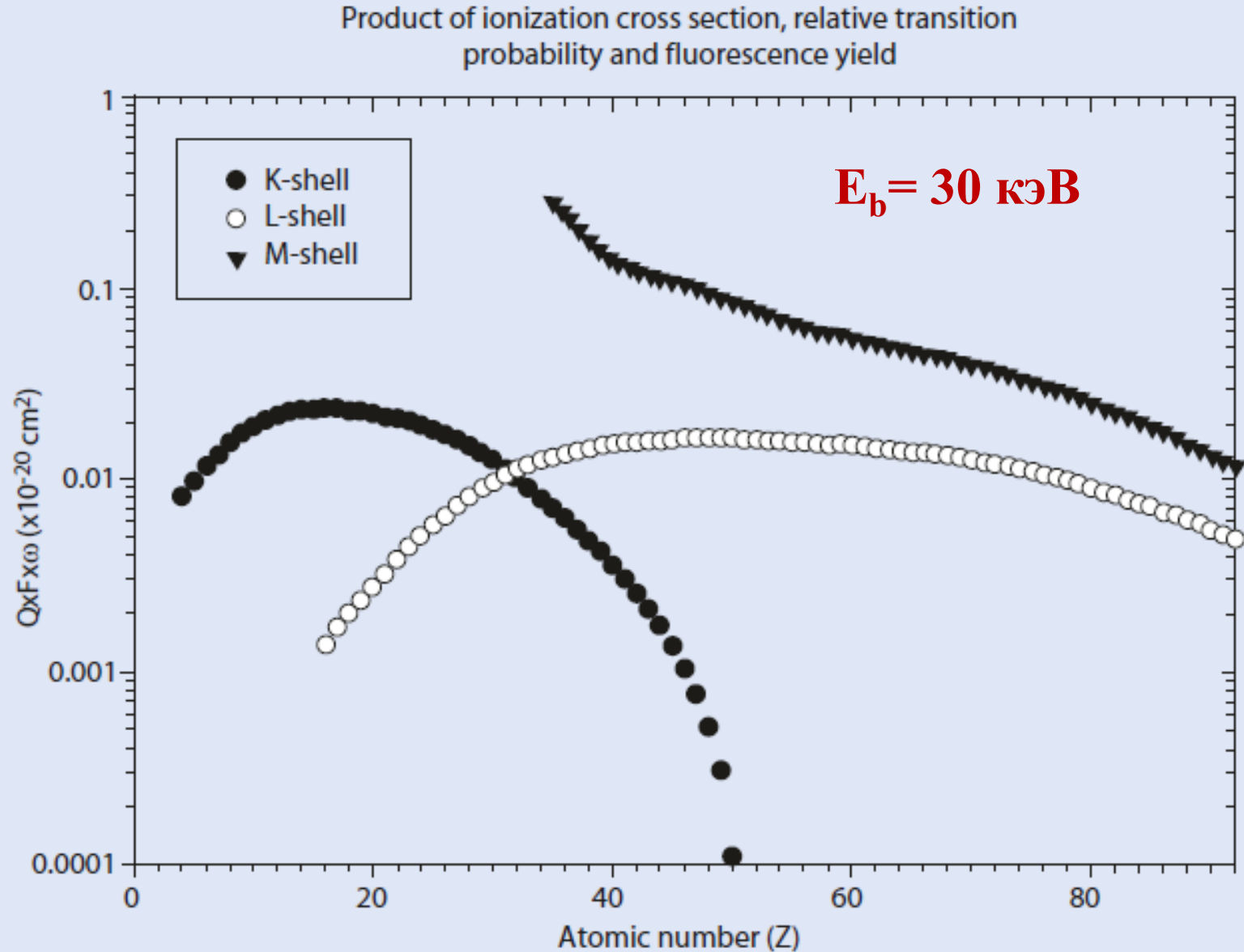
$$K_{\beta}/(K_{\alpha} + K_{\beta})$$

L линии

M линии



Зависимость от атомного номера



Количественный анализ

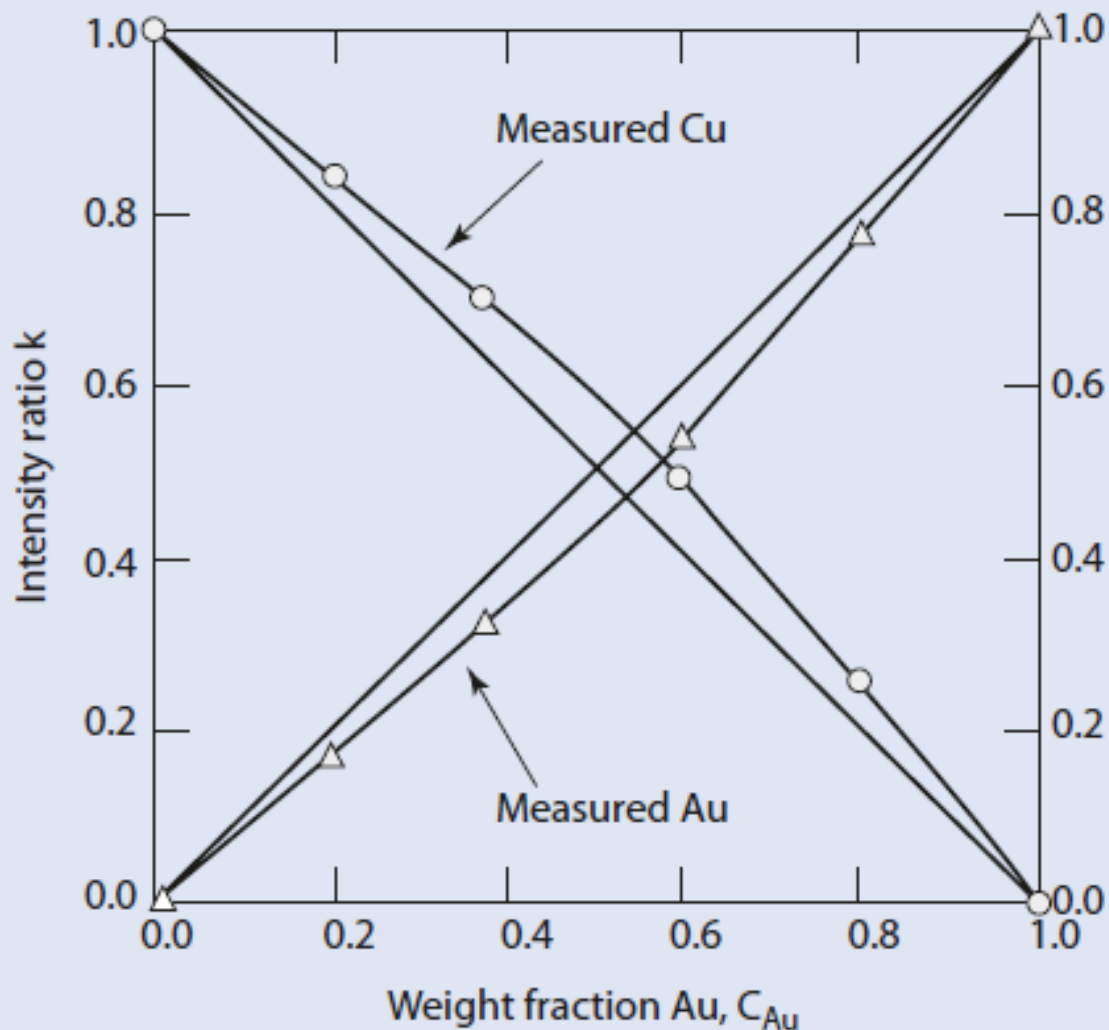
Матричные поправки ZAF

Поправка на атомный номер

Поправка на поглощение

Поправка на флуоресценцию

Поправка на атомный номер

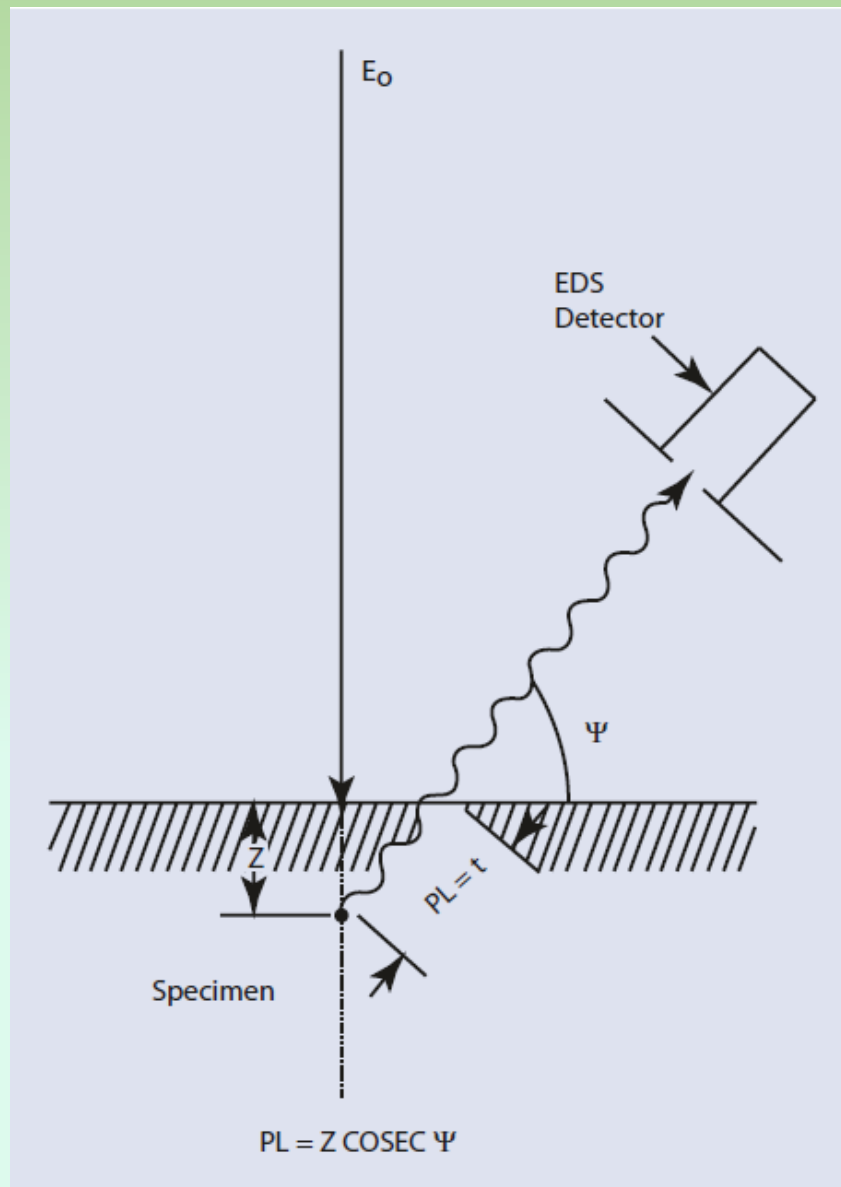


CuAu, 25 keV

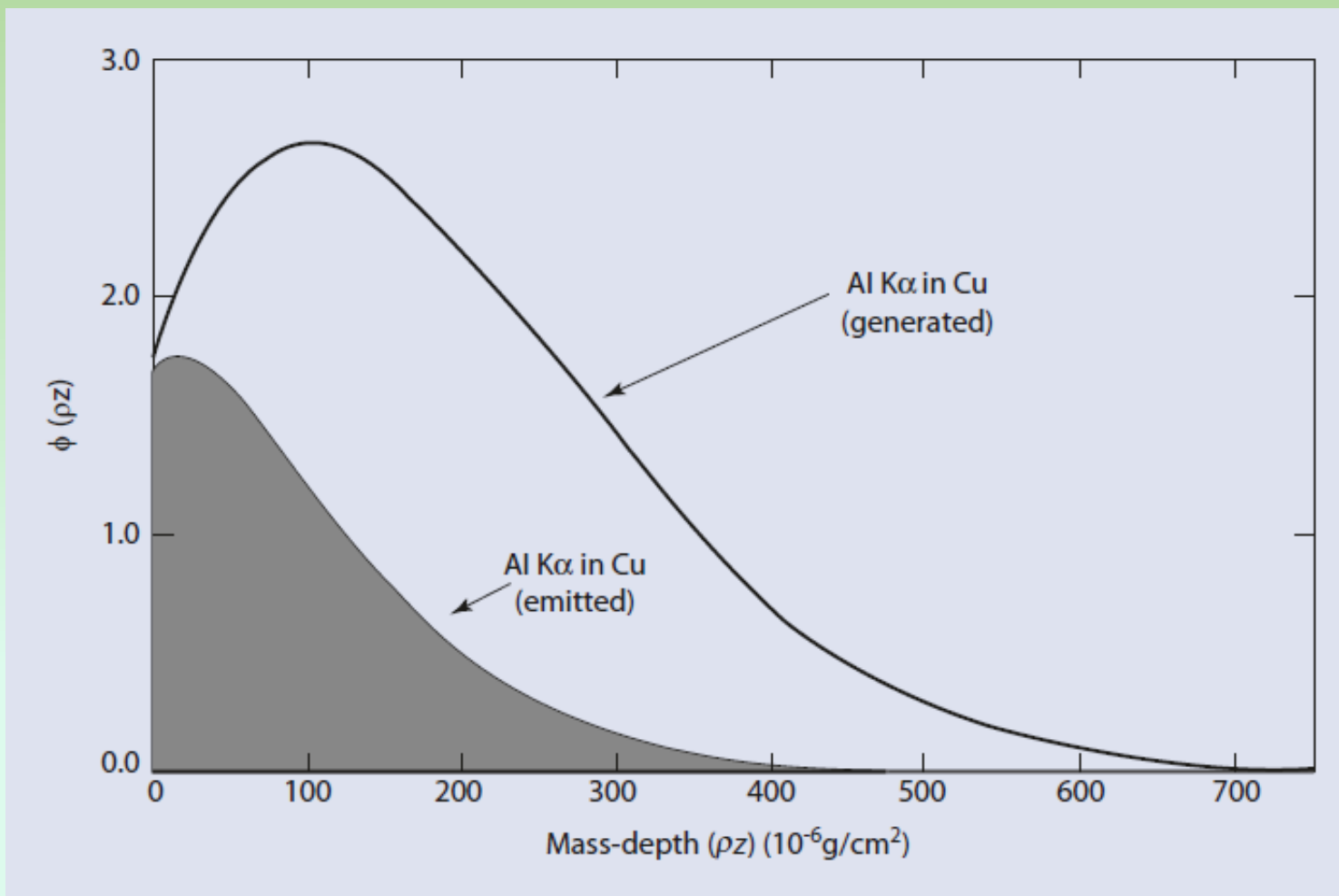
Au L3 - M5

Cu K - L3

Влияние поглощения

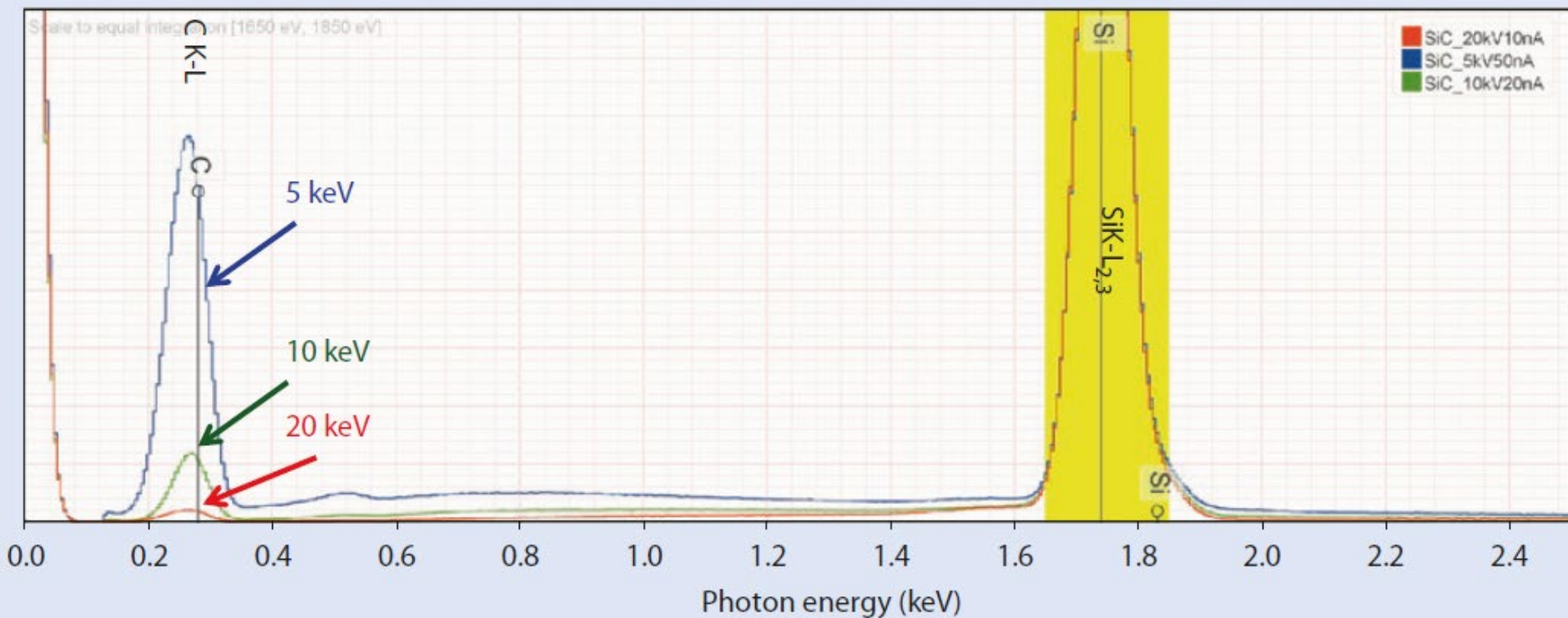


Влияние поглощения



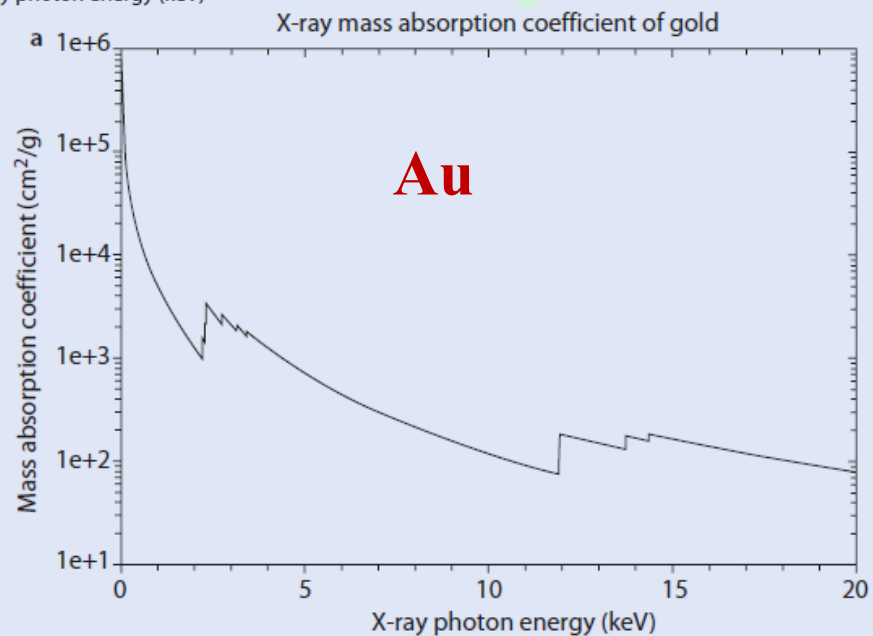
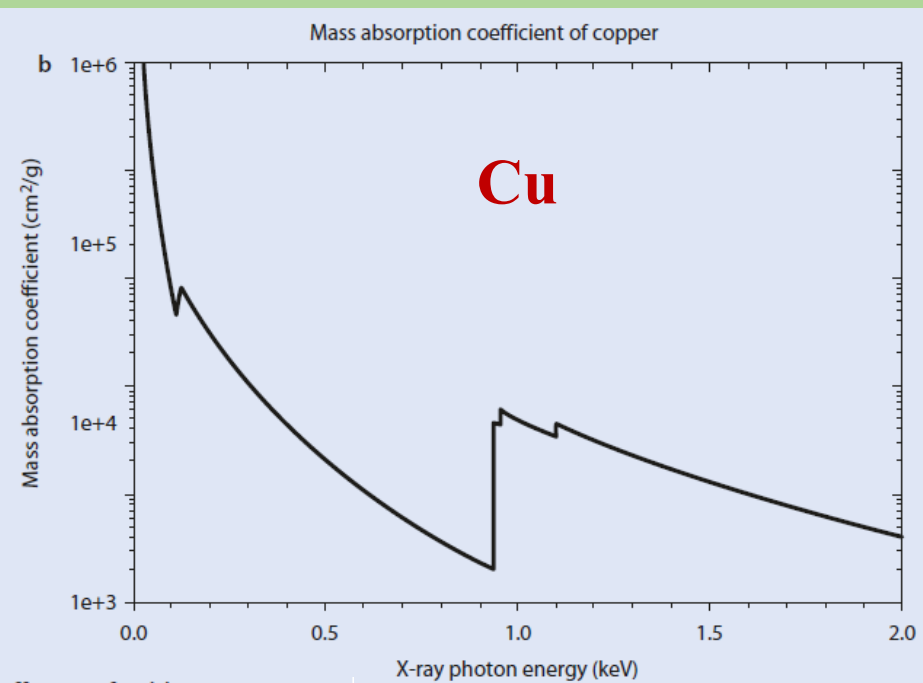
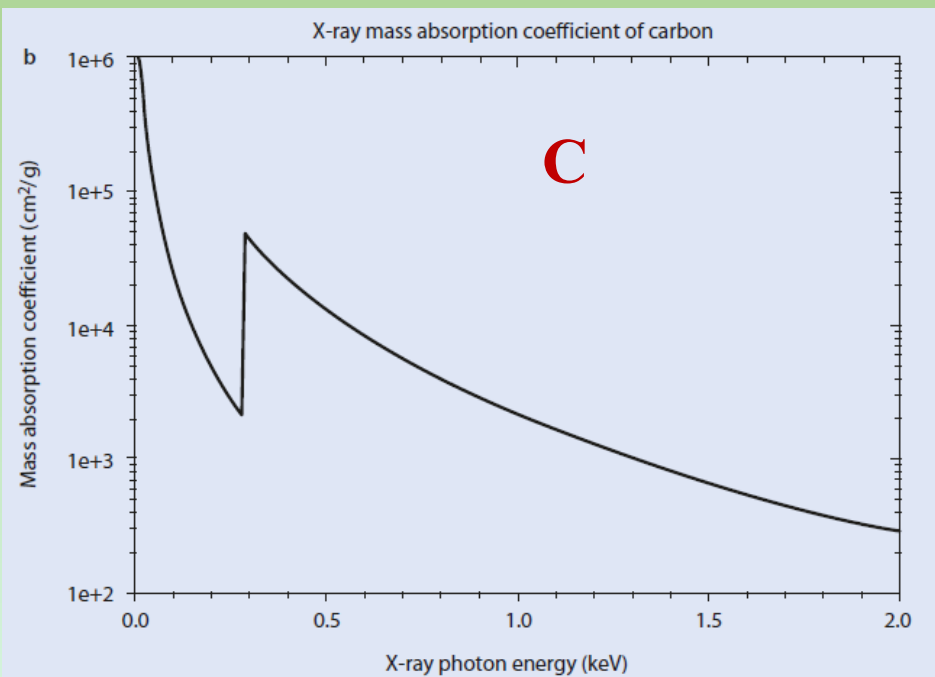
$$E_b = 20 \text{ кэВ}$$

Влияние поглощения

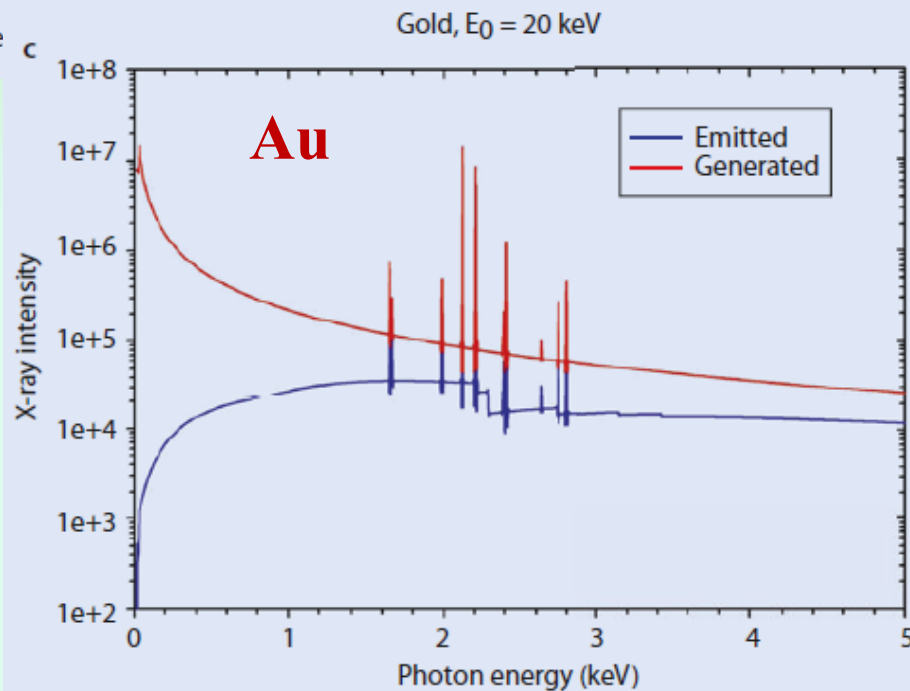
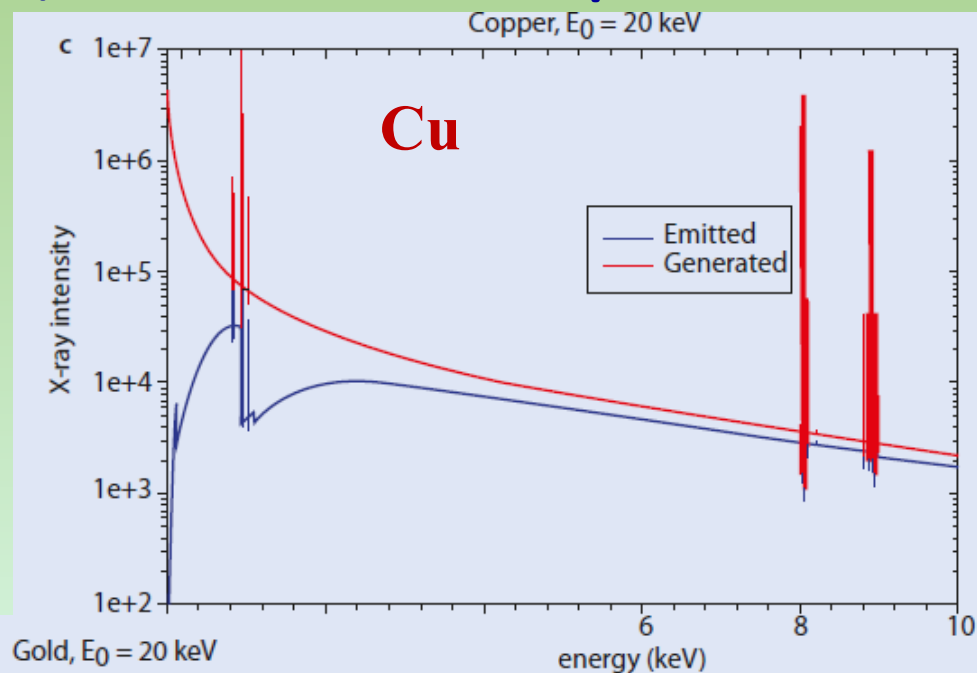
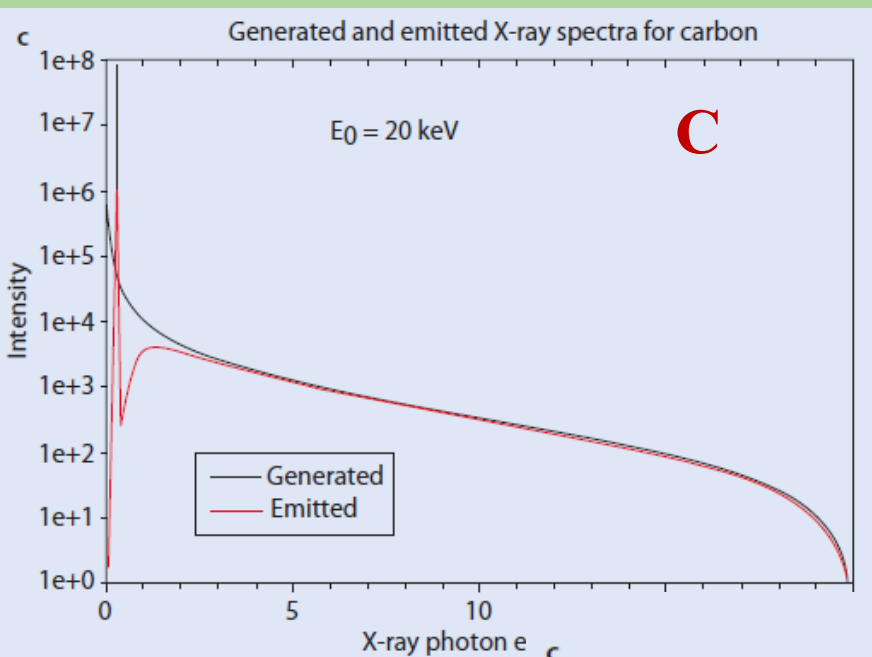


Из-за поглощения пик С уменьшается с энергией, а пик Si практически не изменяется

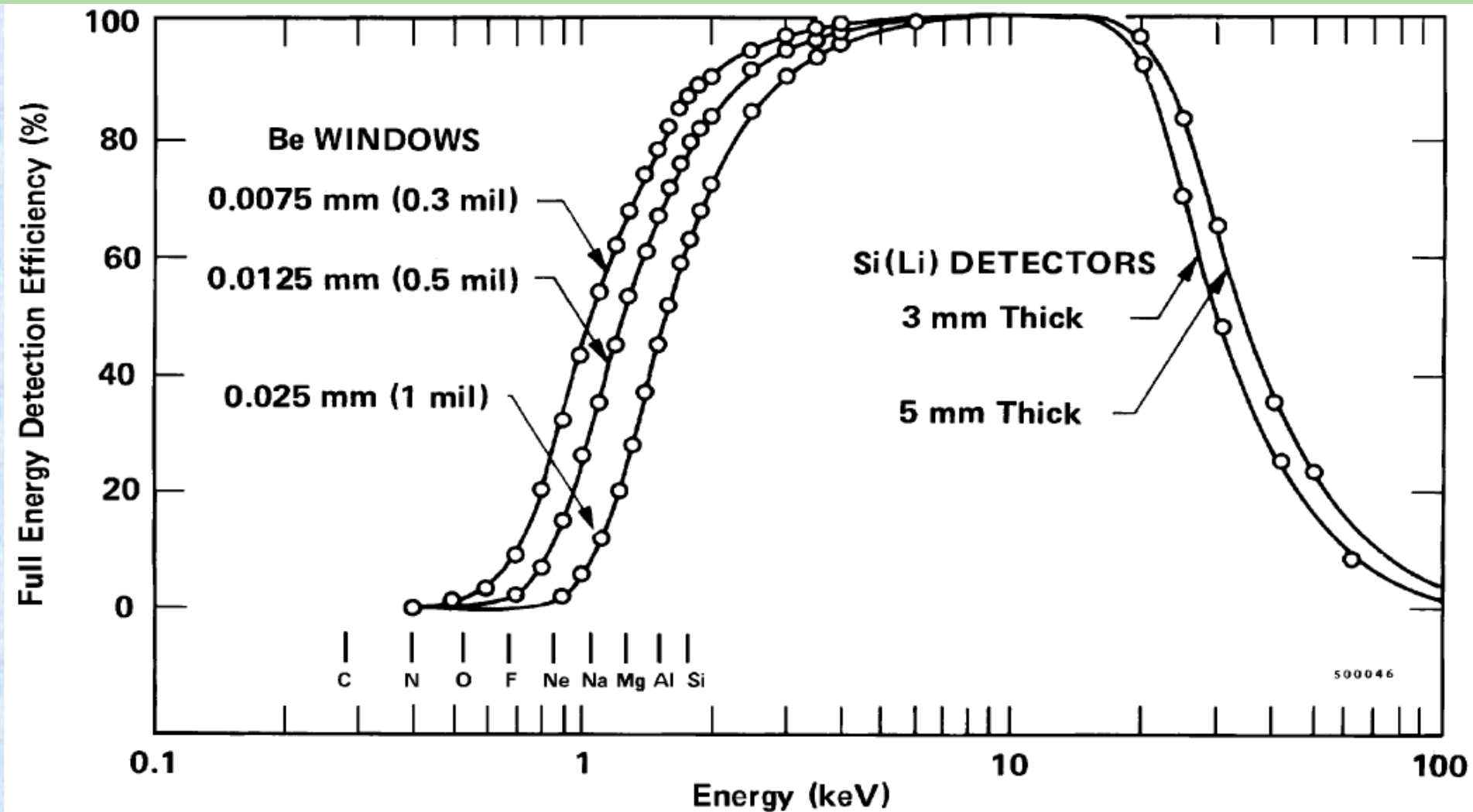
Влияние поглощения



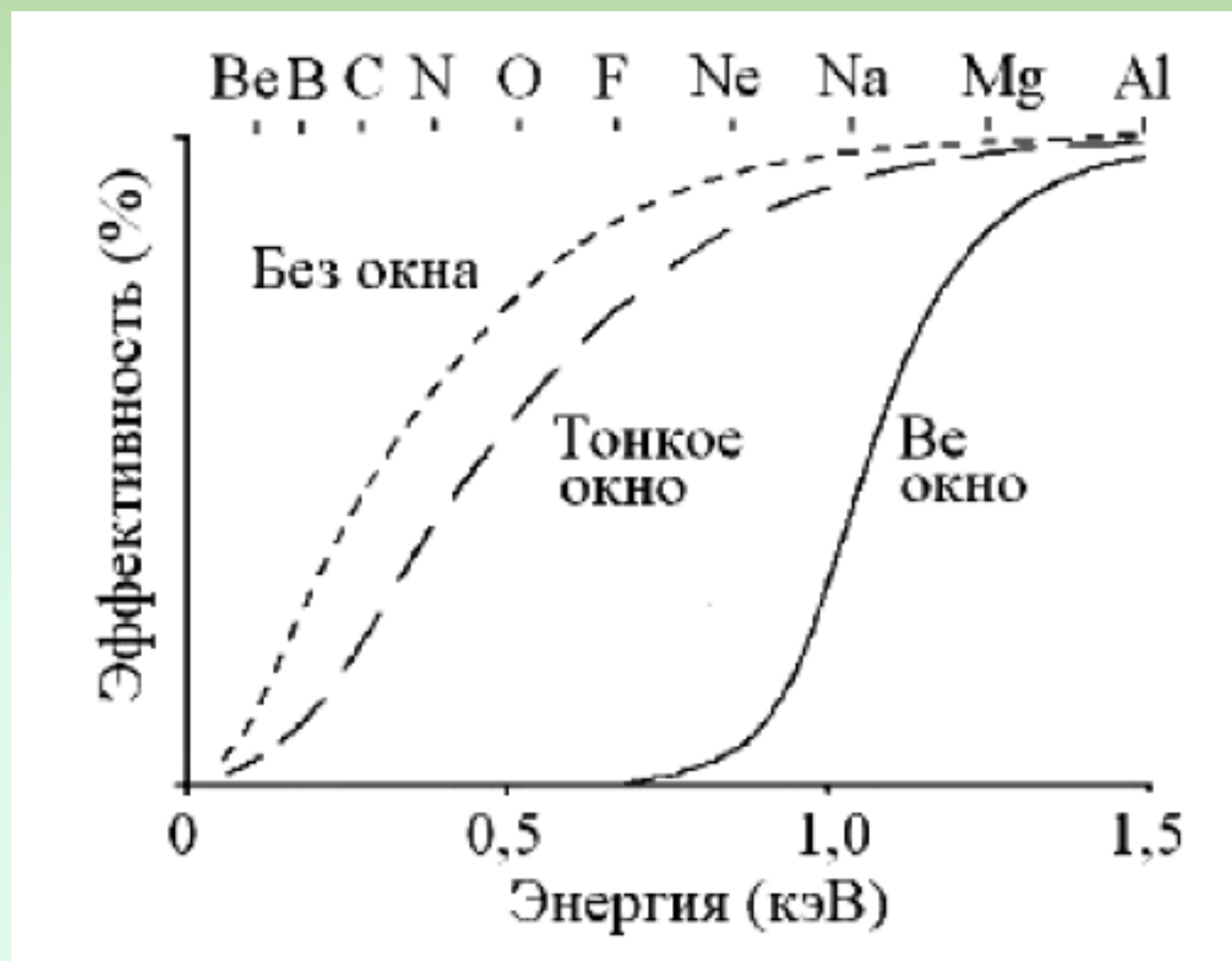
Влияние поглощения на спектр



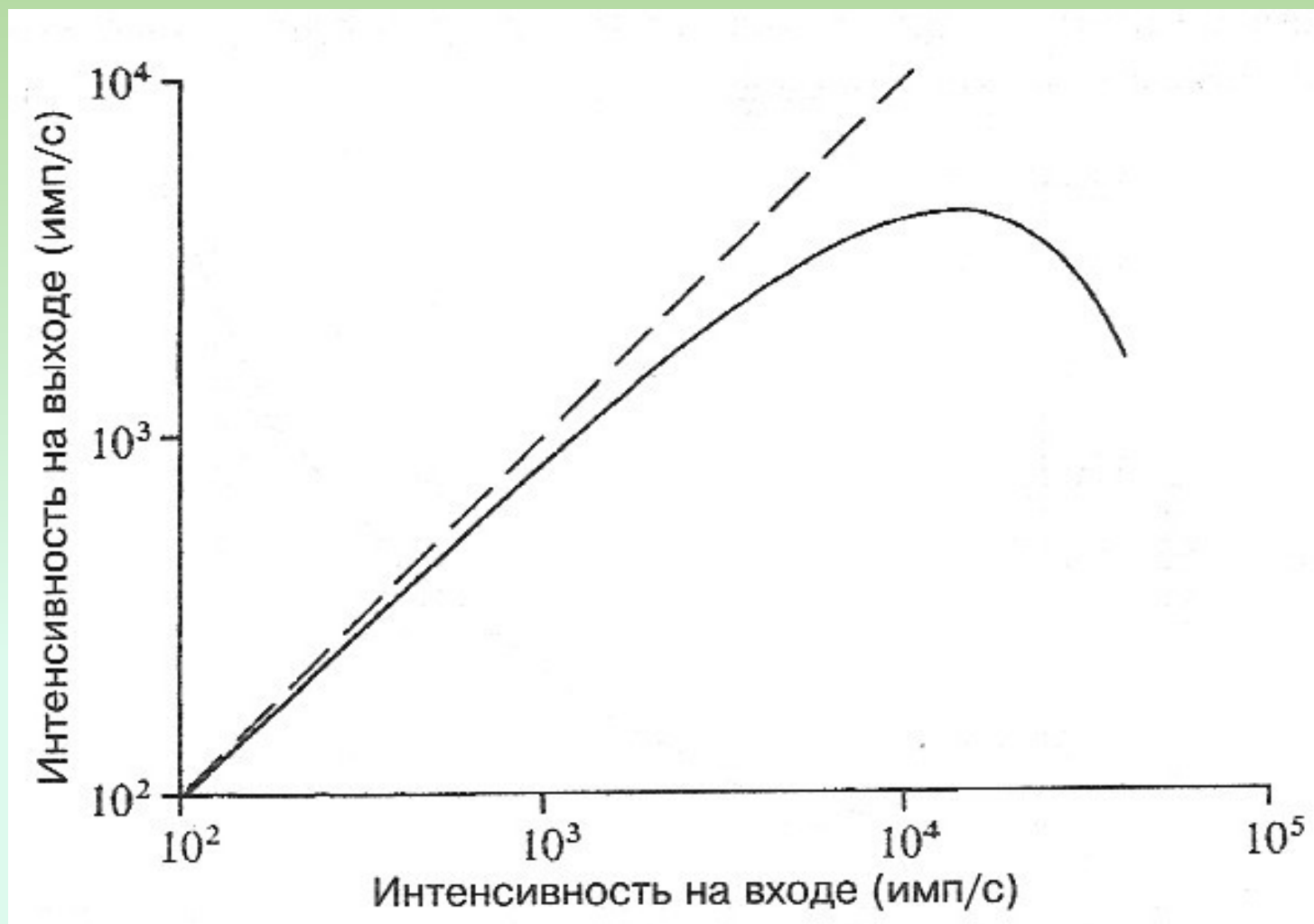
Энергодисперсионный микроанализ



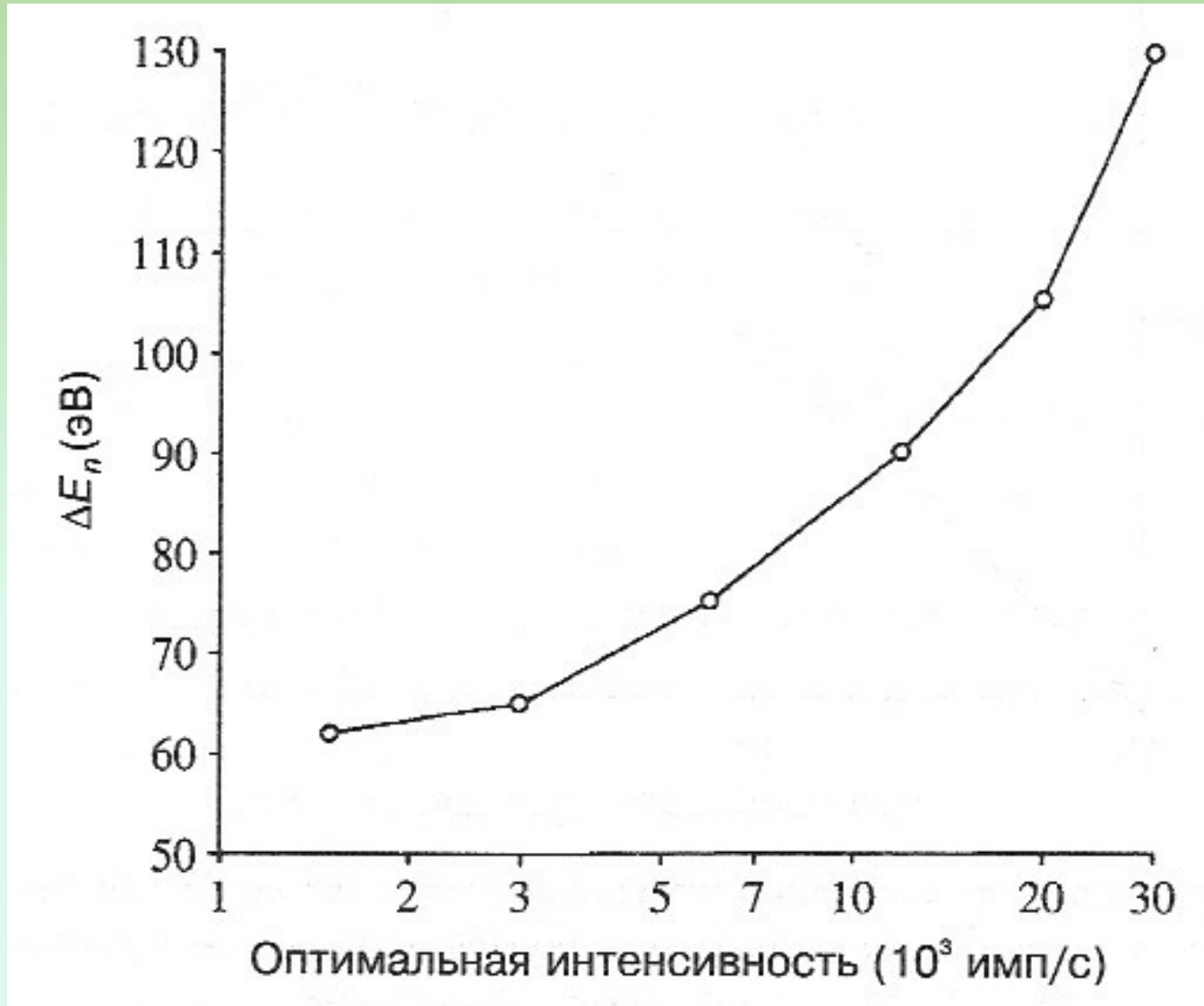
Поглощение в окне



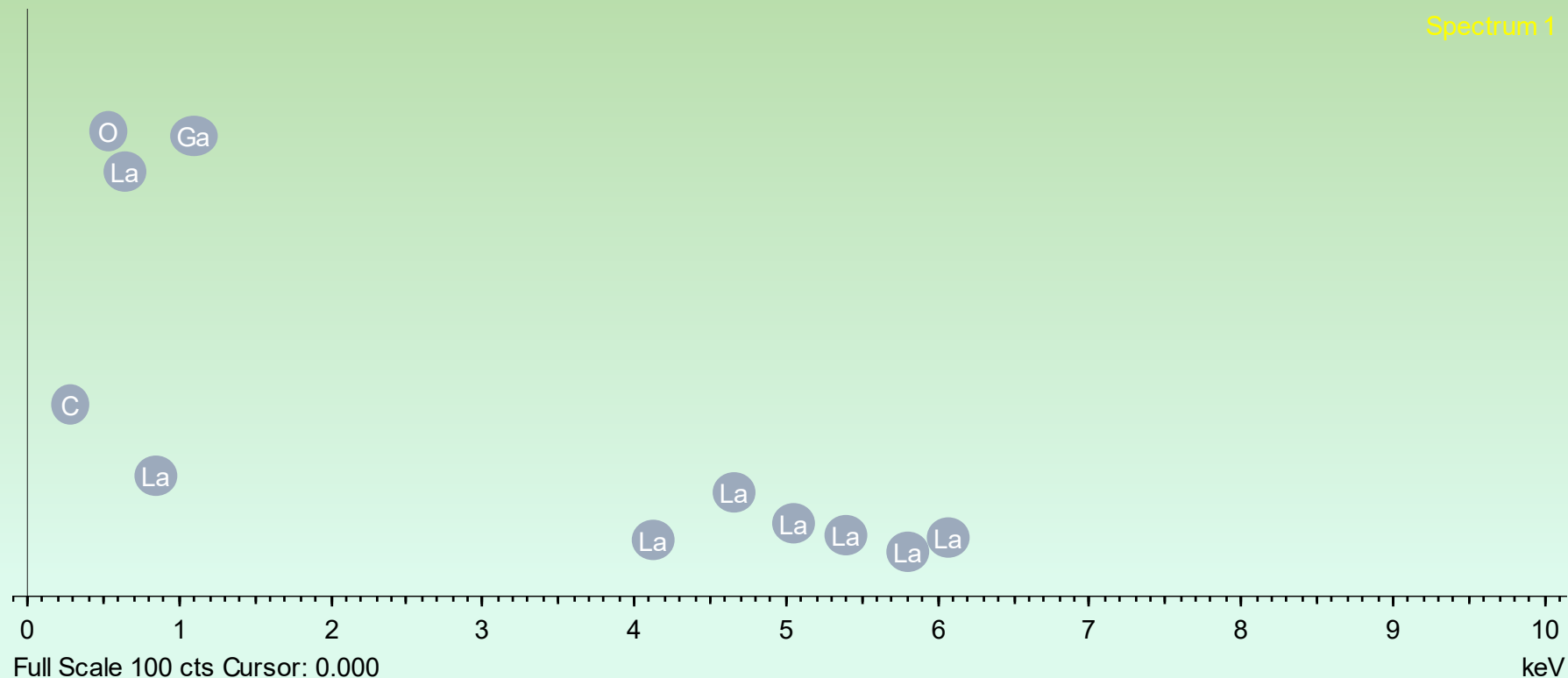
Отклик электроники



Зависимость энергетического разрешения от интенсивности

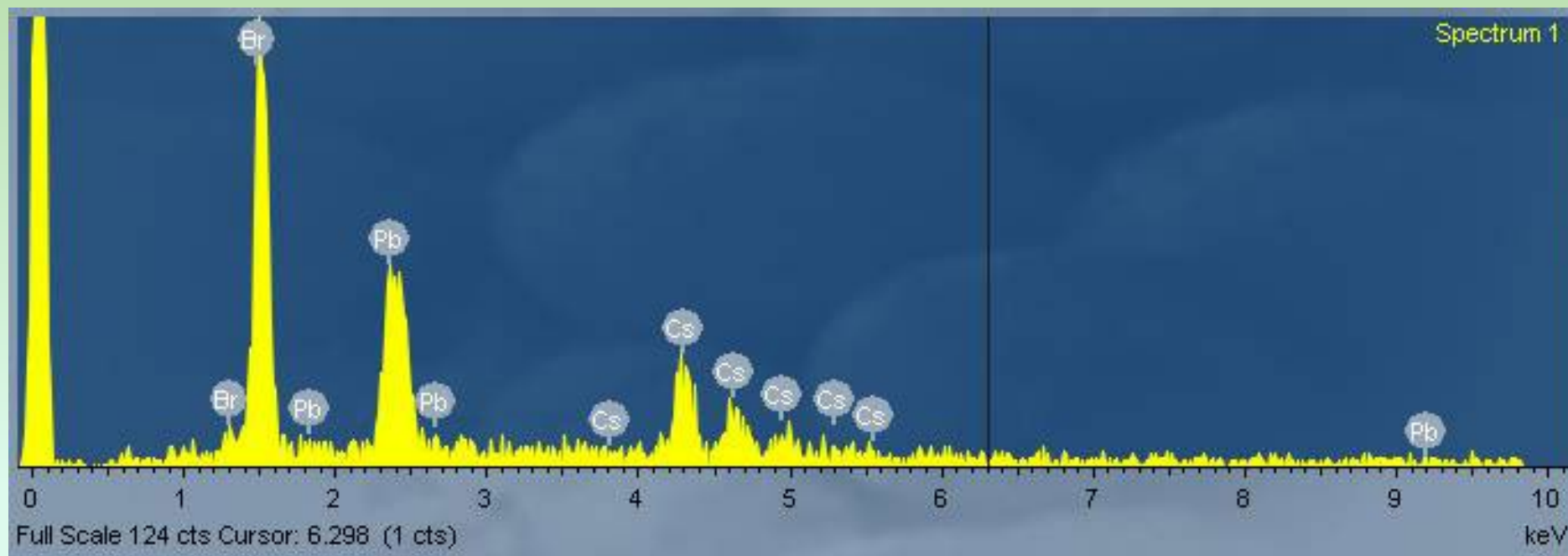


Энергодисперсионный микроанализ

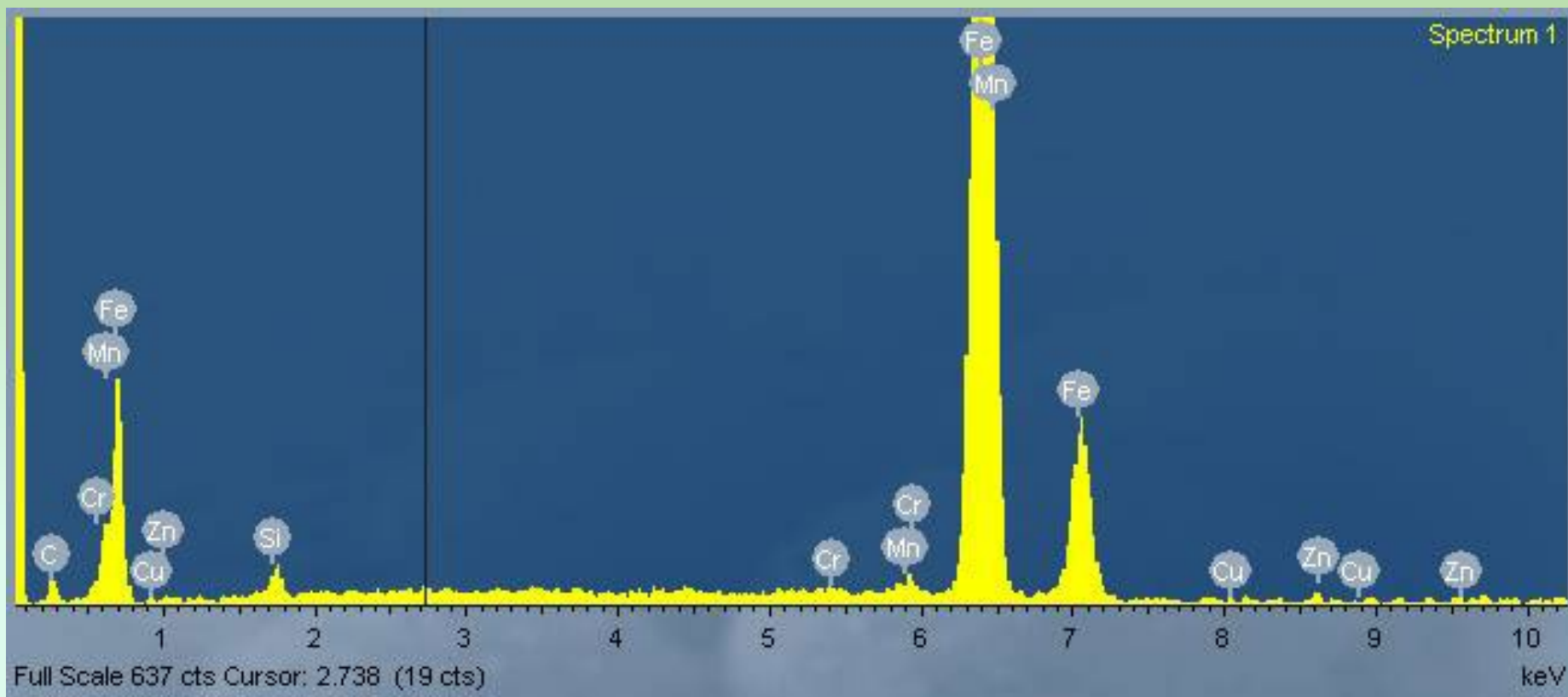


LaGaSiO₂

Энергодисперсионный микроанализ

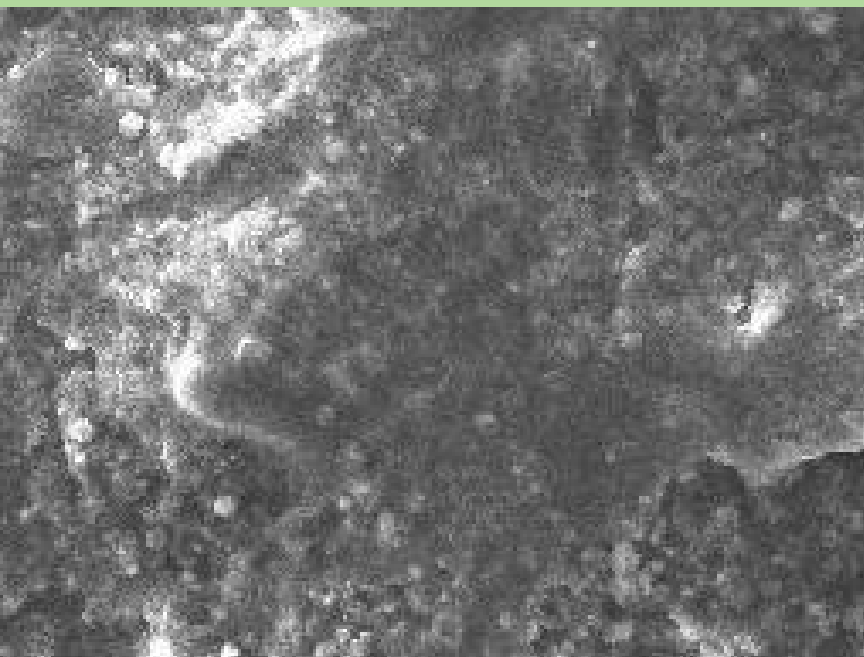
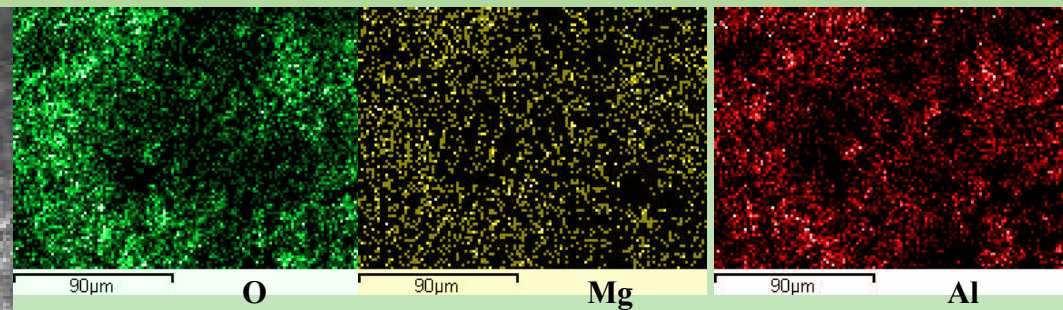
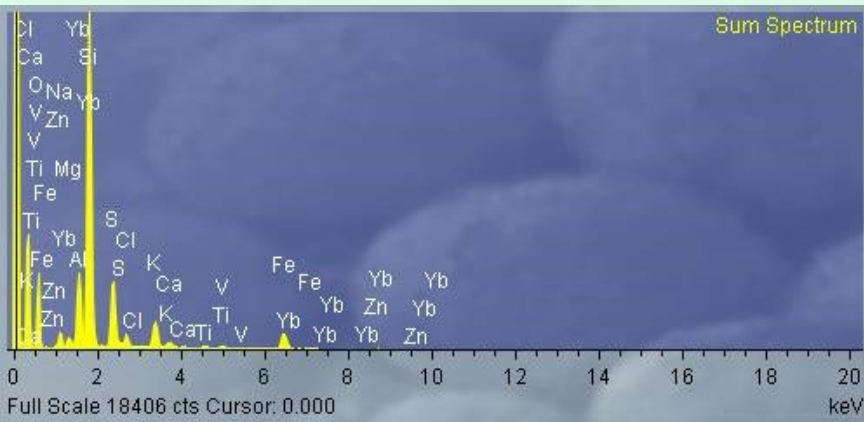


Энергодисперсионный микроанализ



Пружинная сталь

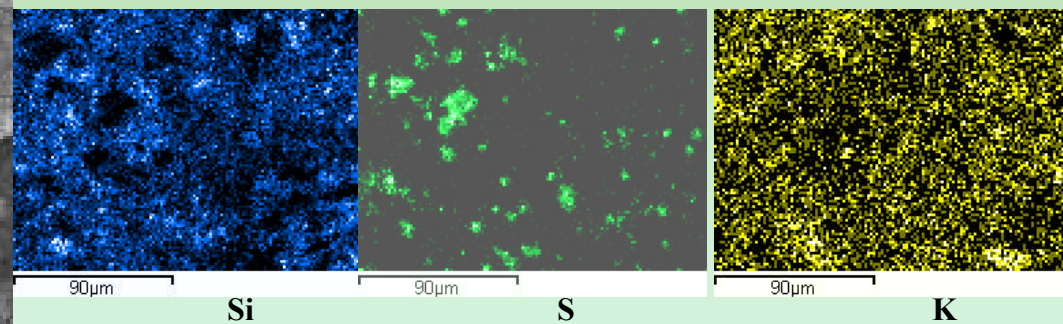
Энергодисперсионный микроанализ сланца

90 μ m

O

Mg

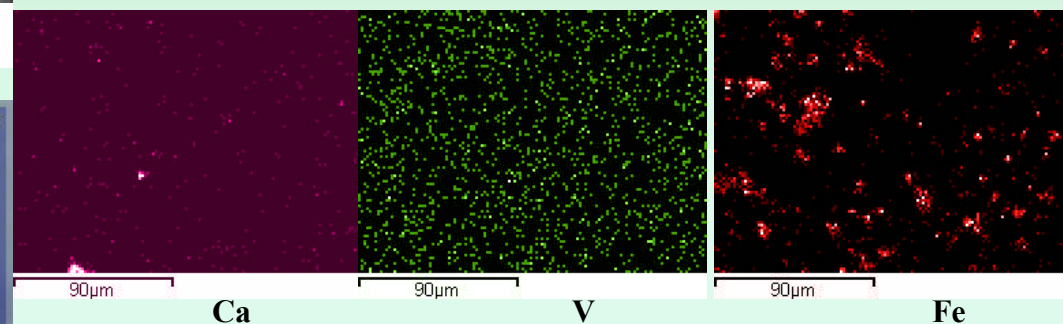
Al



Si

S

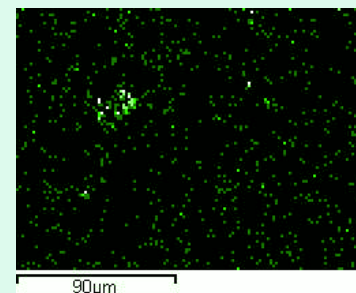
K



Ca

v

Fe

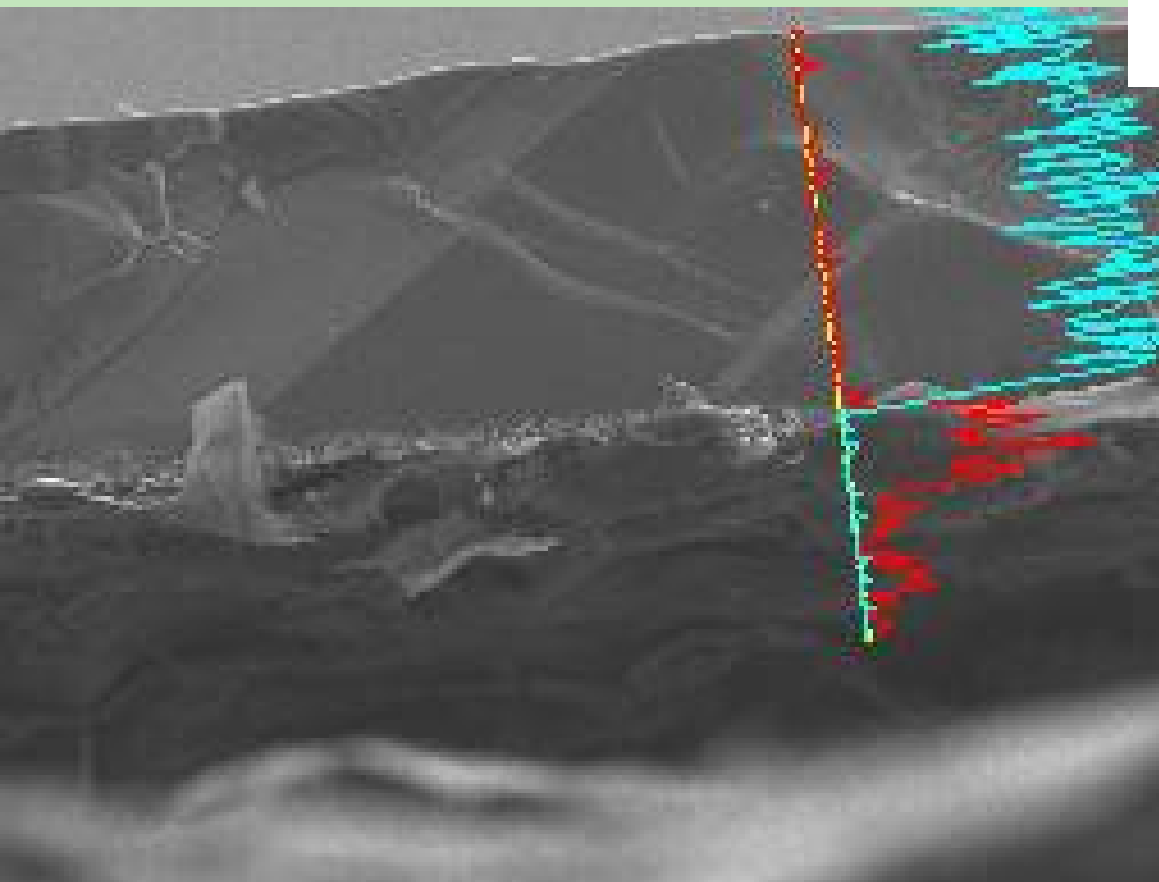
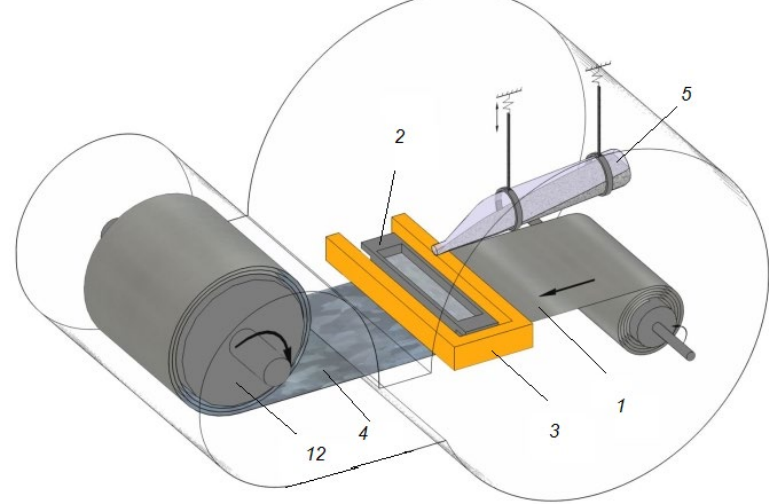


Zn

90 μ m

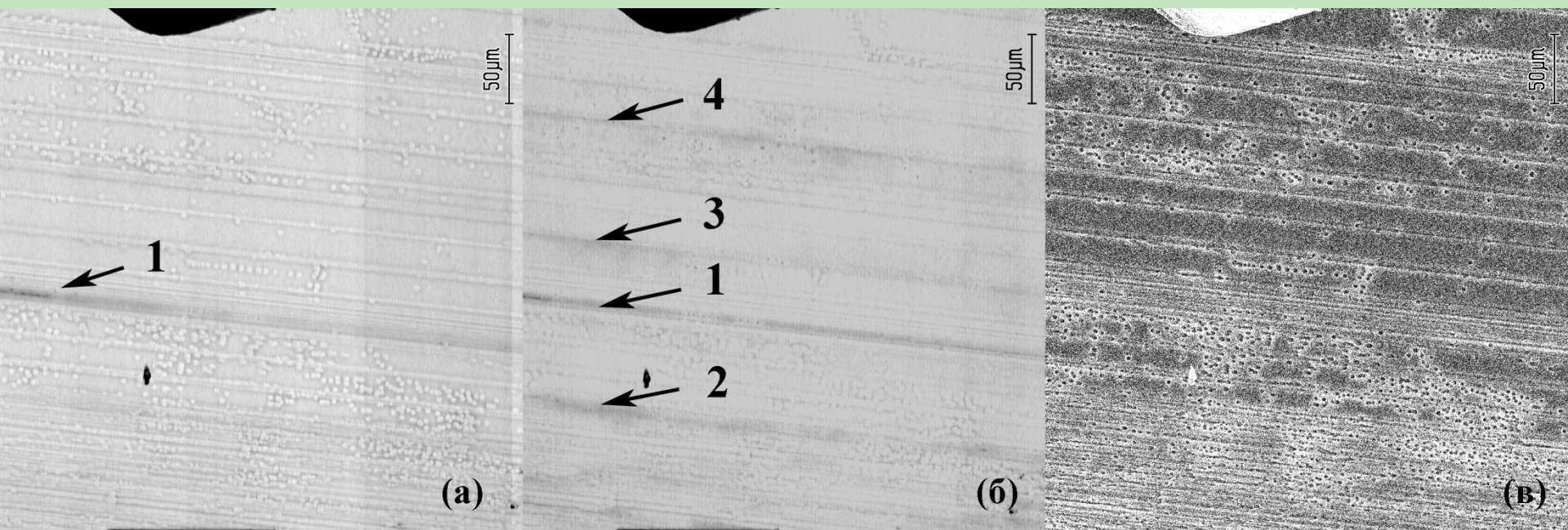
Энергодисперсионный микроанализ

Граница углеродная пленка- лента Si



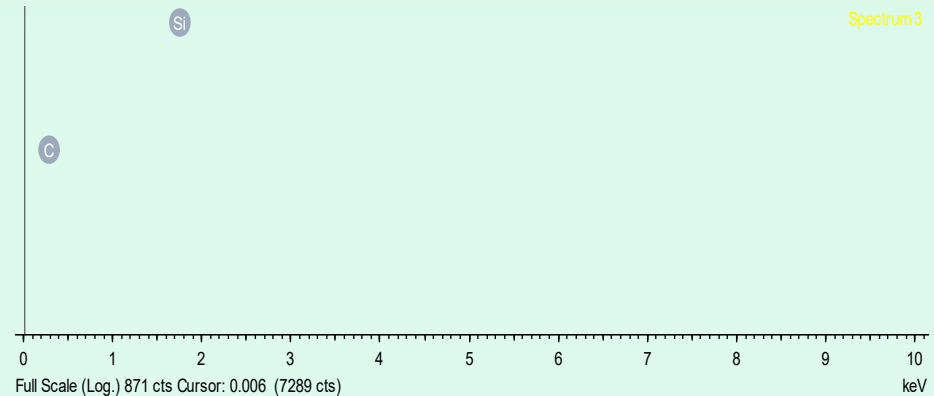
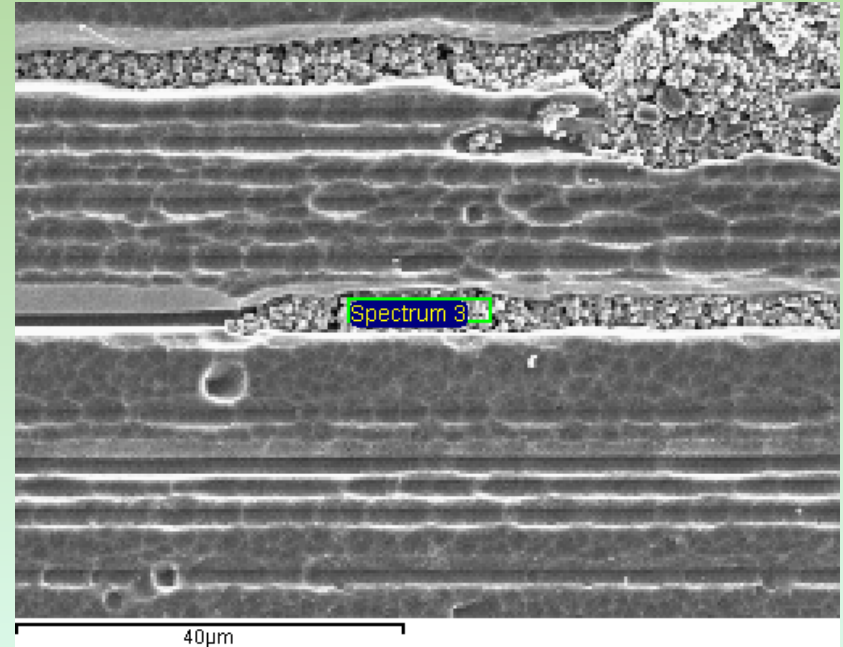
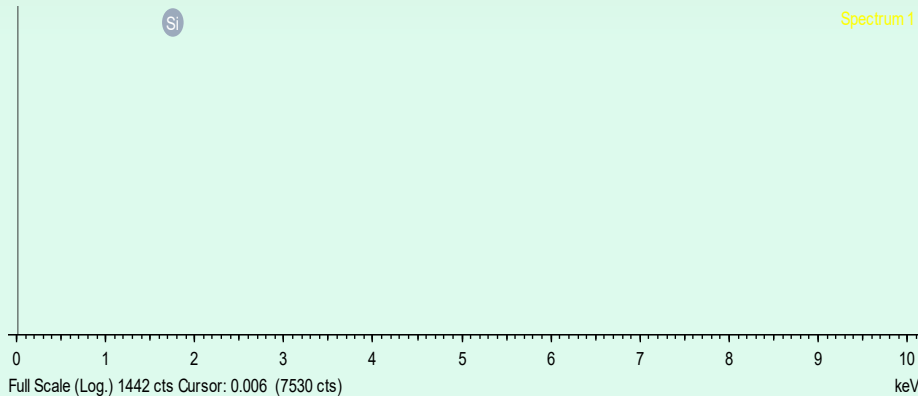
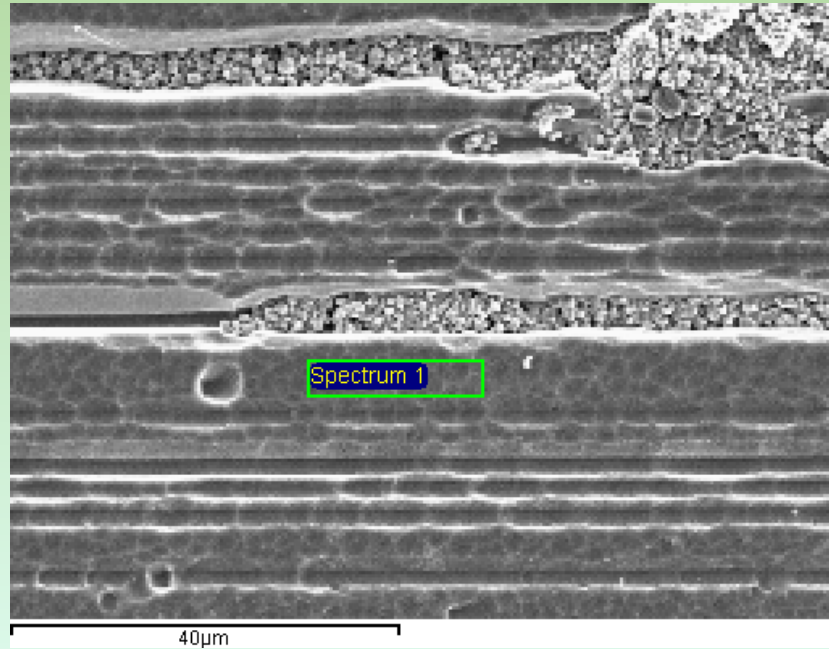
70μm

Двойниковые границы в лентах кремния

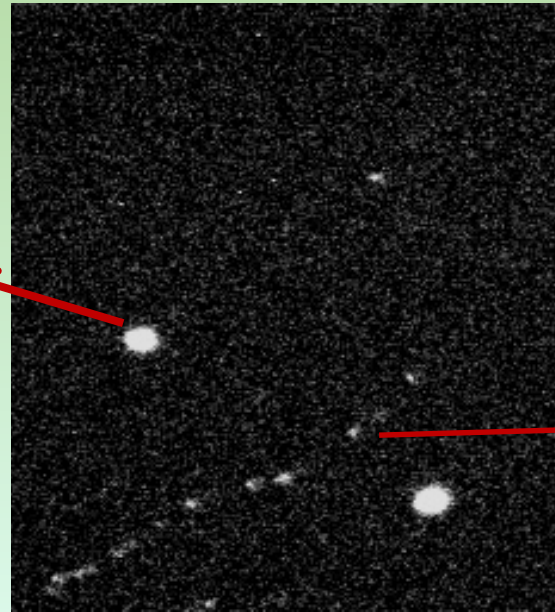
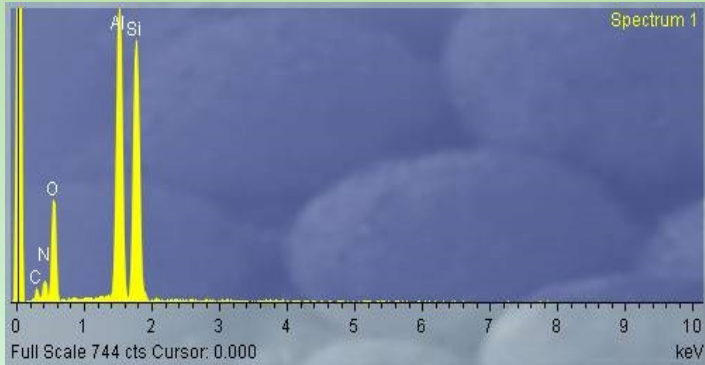


Энергодисперсионный микроанализ

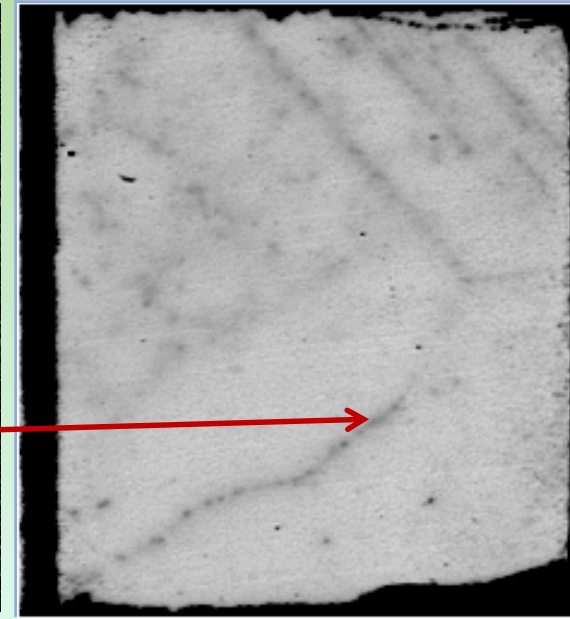
Границы зерен в лентах Si



Природа мест пробоя в солнечных элементах



**EL at reverse
bias of 9 V**



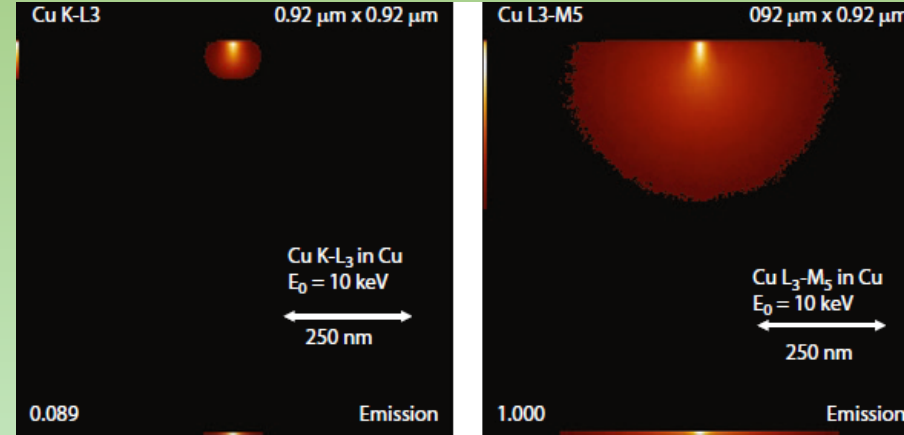
EBIC

Пространственное разрешение в методе EDS

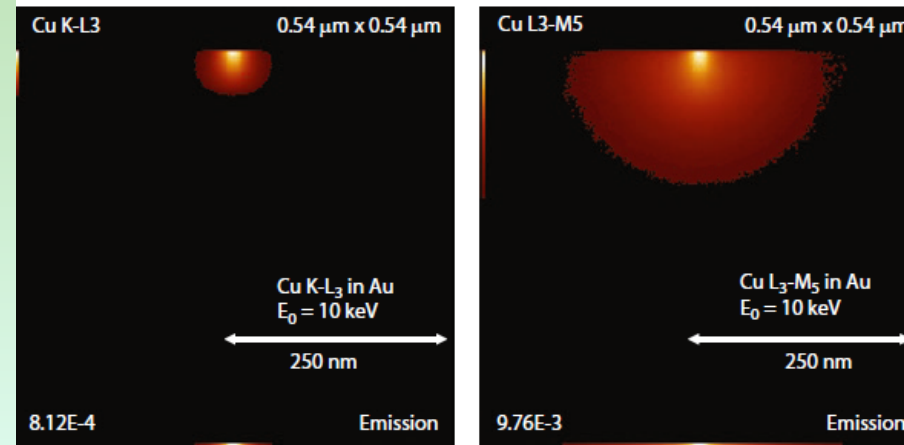
■ Table 4.2 Range of Cu K-shell ($E_c = 8.98$ keV) X-ray generation in various matrices

Matrix	25 keV	20 keV	15 keV	10 keV
C	6.3 μm	3.9 μm	1.9 μm	270 nm
Si	5.7 μm	3.5 μm	1.7 μm	250 nm
Fe	1.9 μm	1.2 μm	570 nm	83 nm
Au	1.0 μm	630 nm	310 nm	44 nm

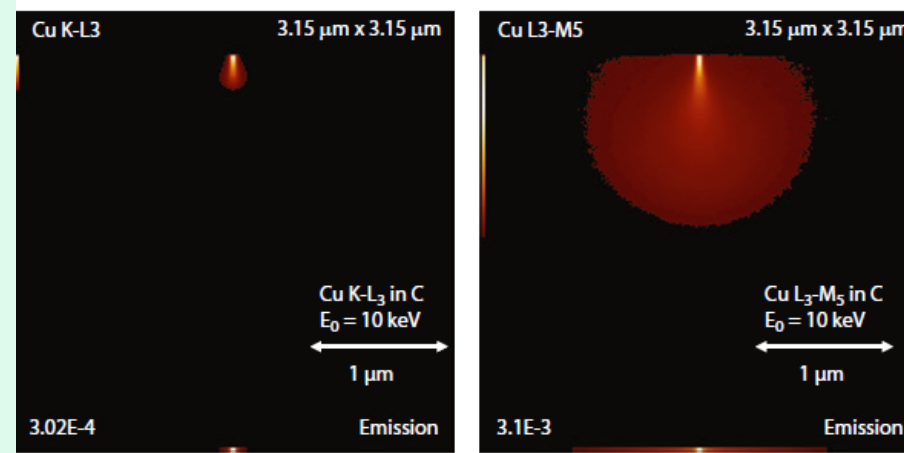
Пространственное разрешение в методе EDS



c Monte Carlo (DTSA-II) simulation of Cu X-ray production in Au; $E_0 = 10 \text{ keV}$



d Monte Carlo (DTSA-II) simulation of Cu X-ray production in C; $E_0 = 10 \text{ keV}$



Артефакты в энергодисперсионных спектрах

Частицы и не плоская поверхность

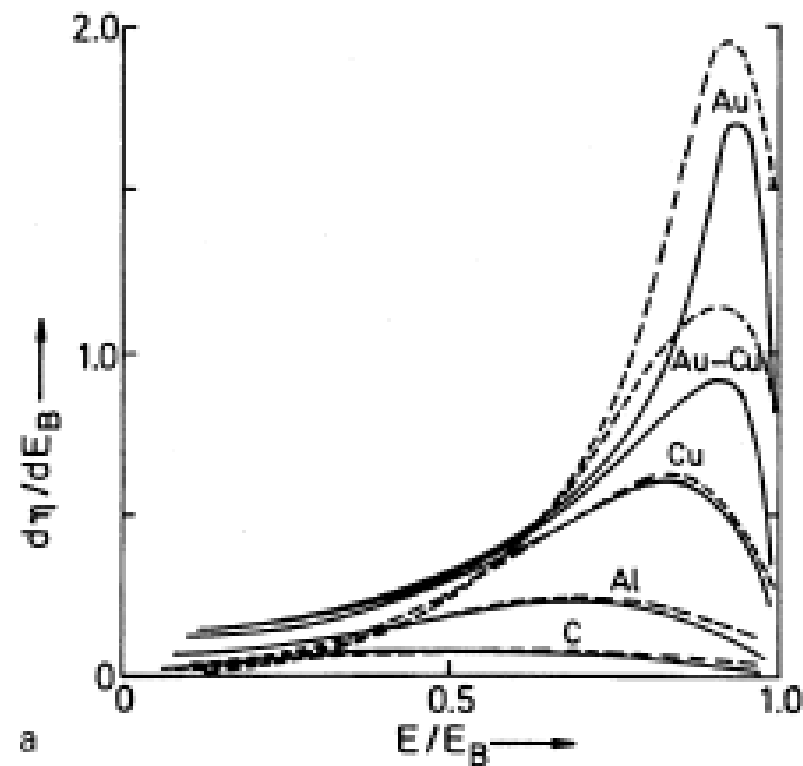
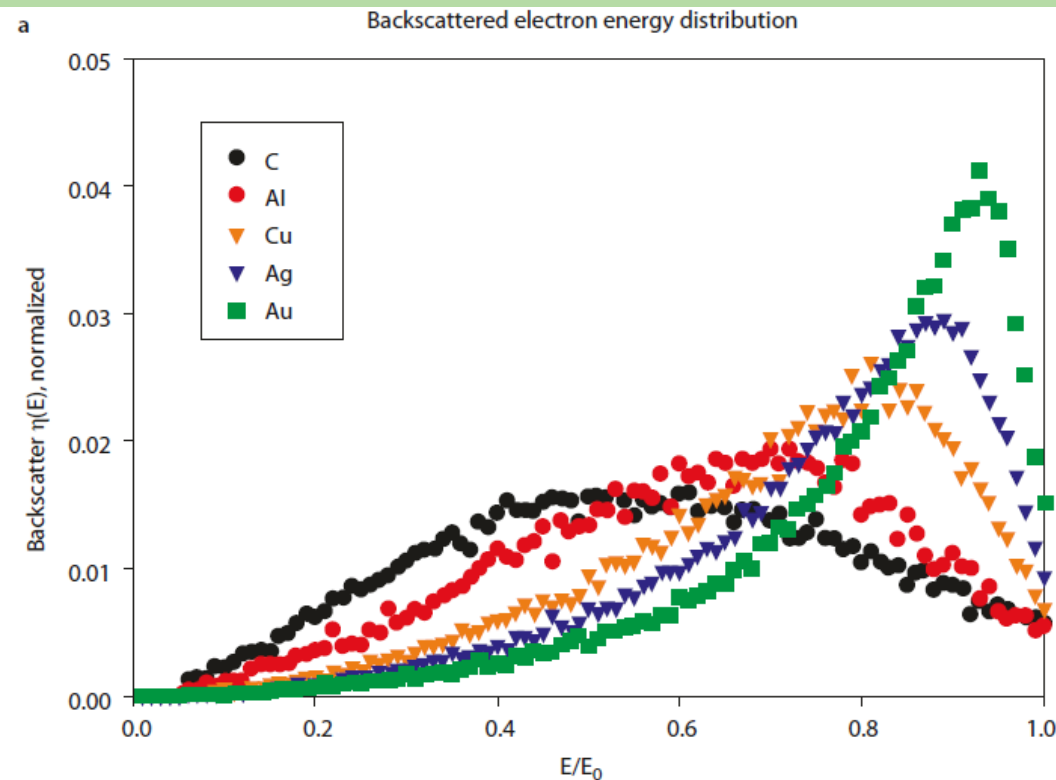
Тонкие пленки

Программа работает для перпендикулярной поверхности

Понижение числа электронов

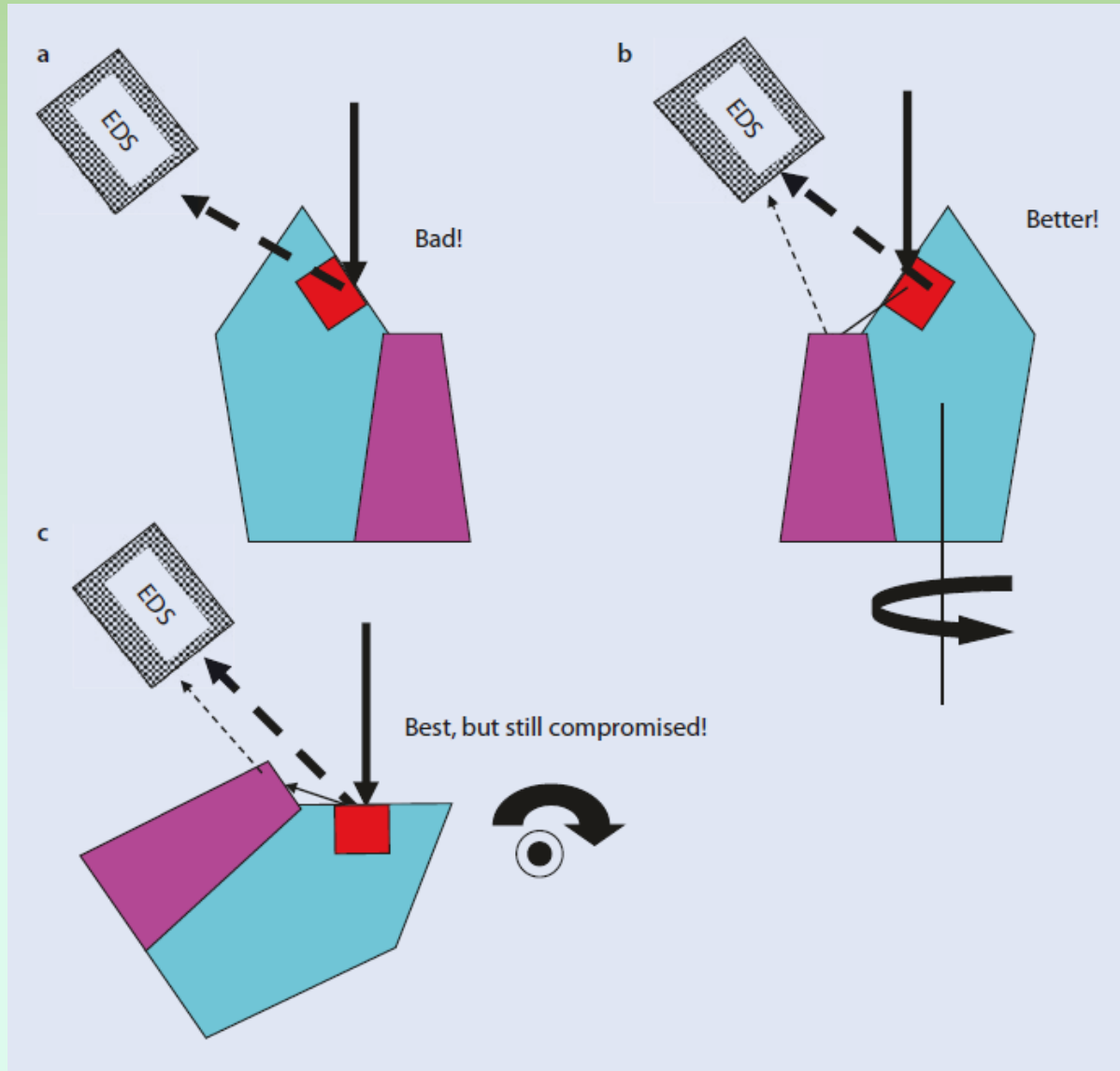
Эффект поглощения

Режим обратно отраженных электронов

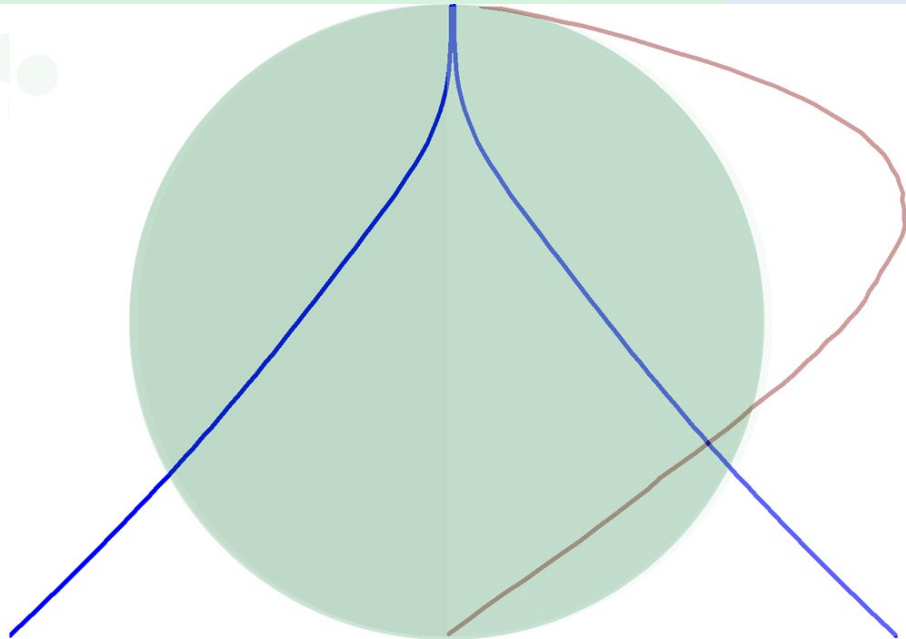
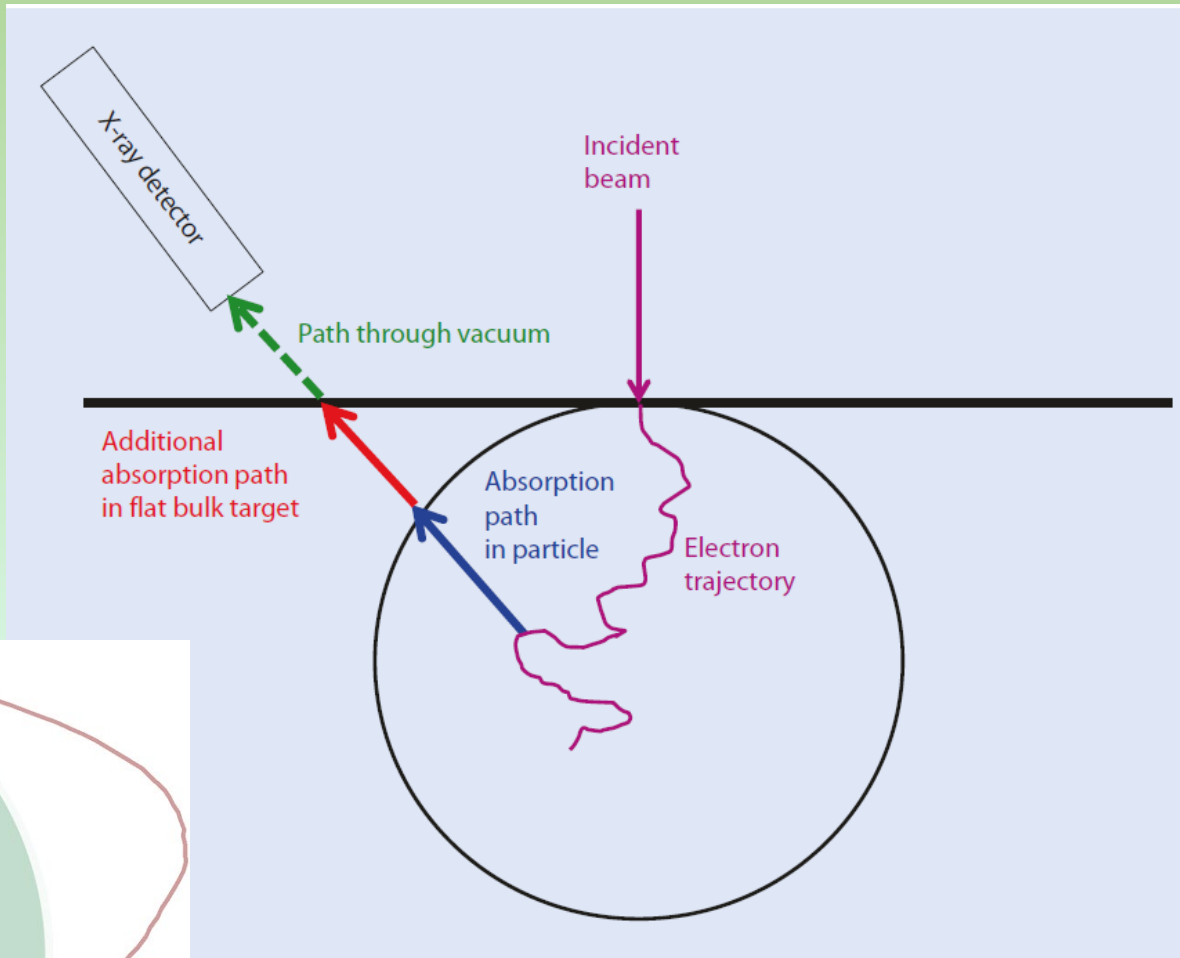


Измеренные при 20 кэВ и угле падения 0° и рассчитанные методом Монте Карло спектры обратно рассеянных электронов

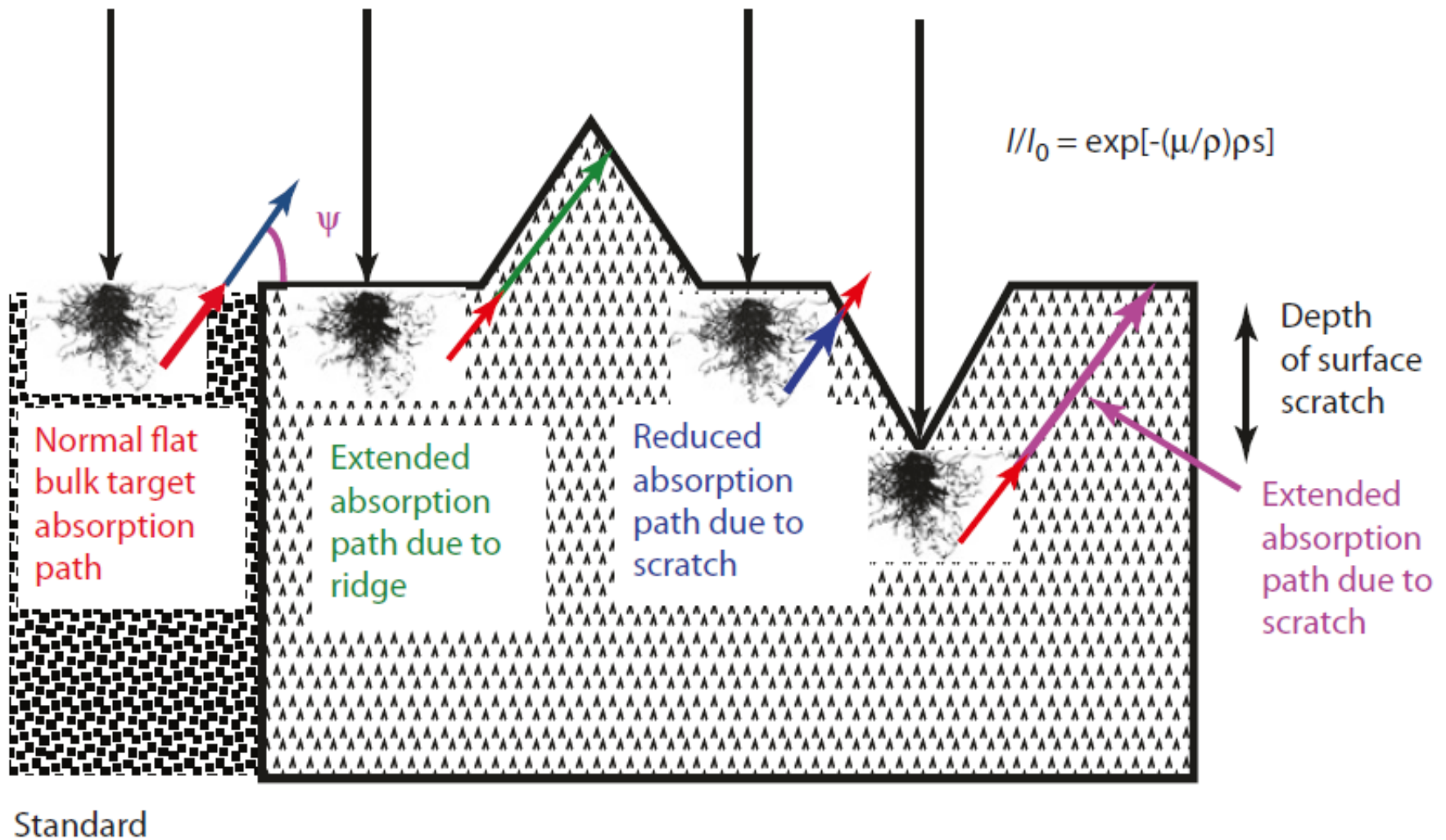
Артефакты в энергодисперсионных спектрах



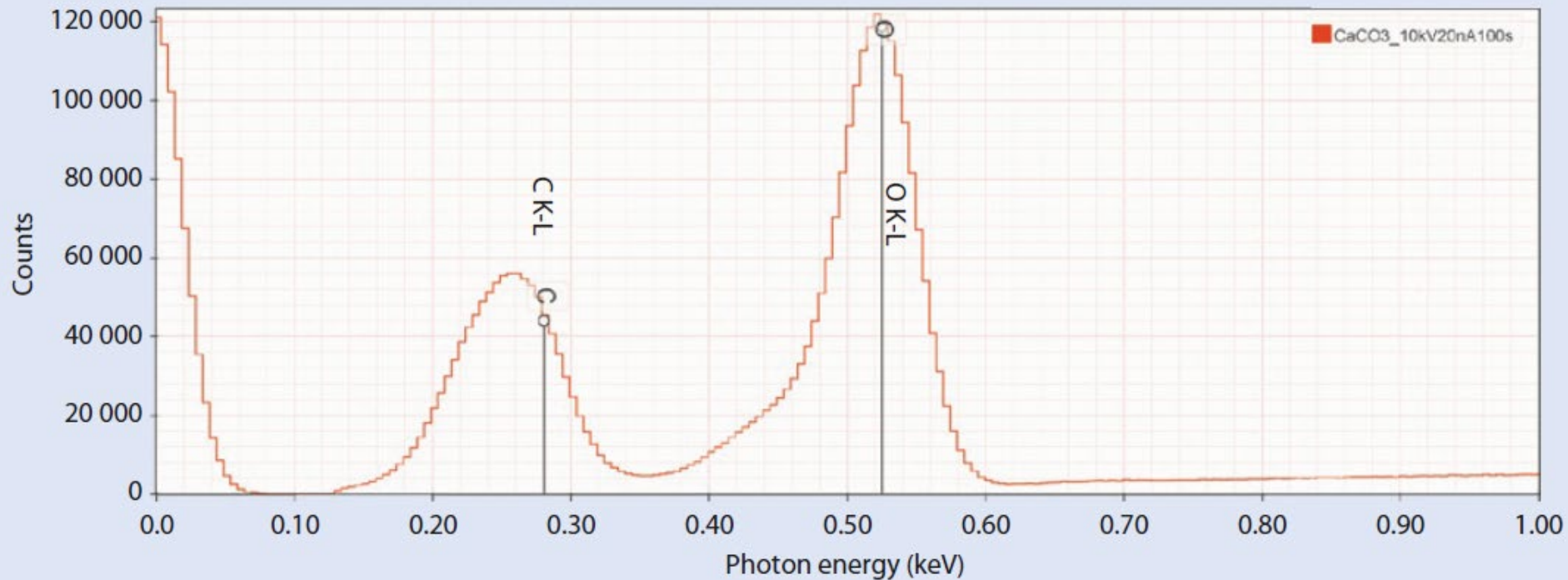
Артефакты в энергодисперсионных спектрах



Артефакты в энергодисперсионных спектрах

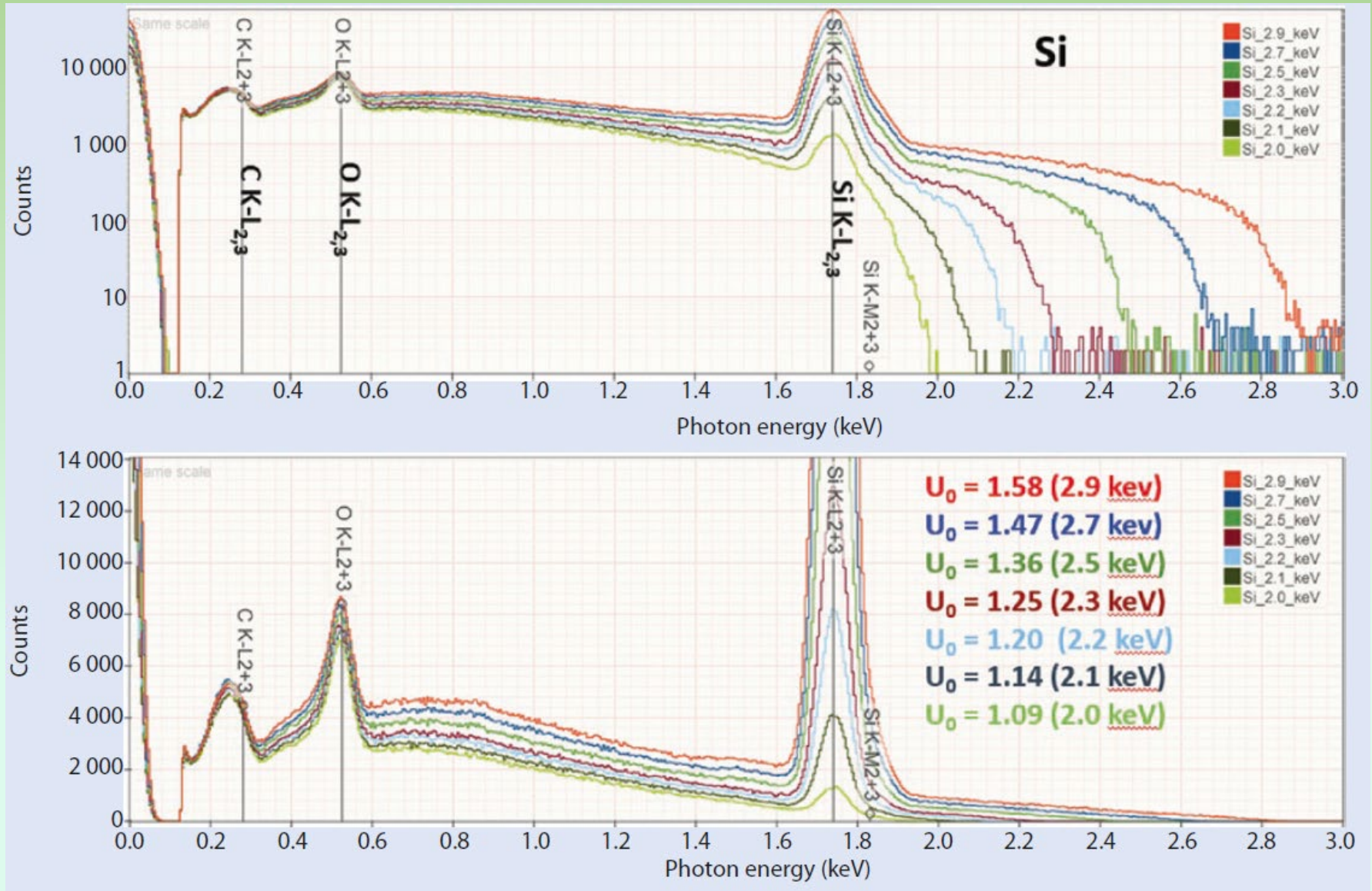


Артефакты в энергодисперсионных спектрах



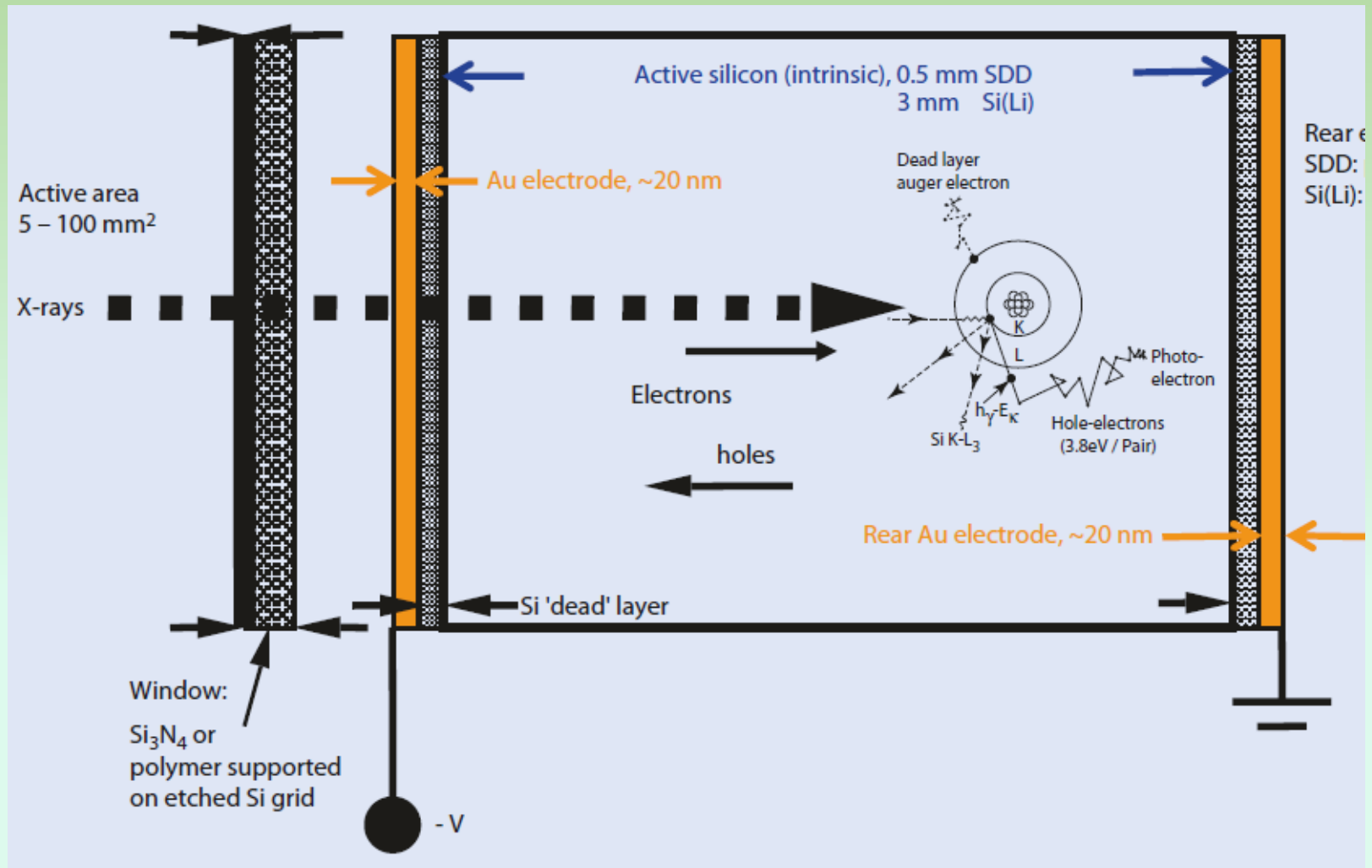
Сдвиг пика из-за неполного сбора заряда

Артефакты в энергодисперсионных спектрах

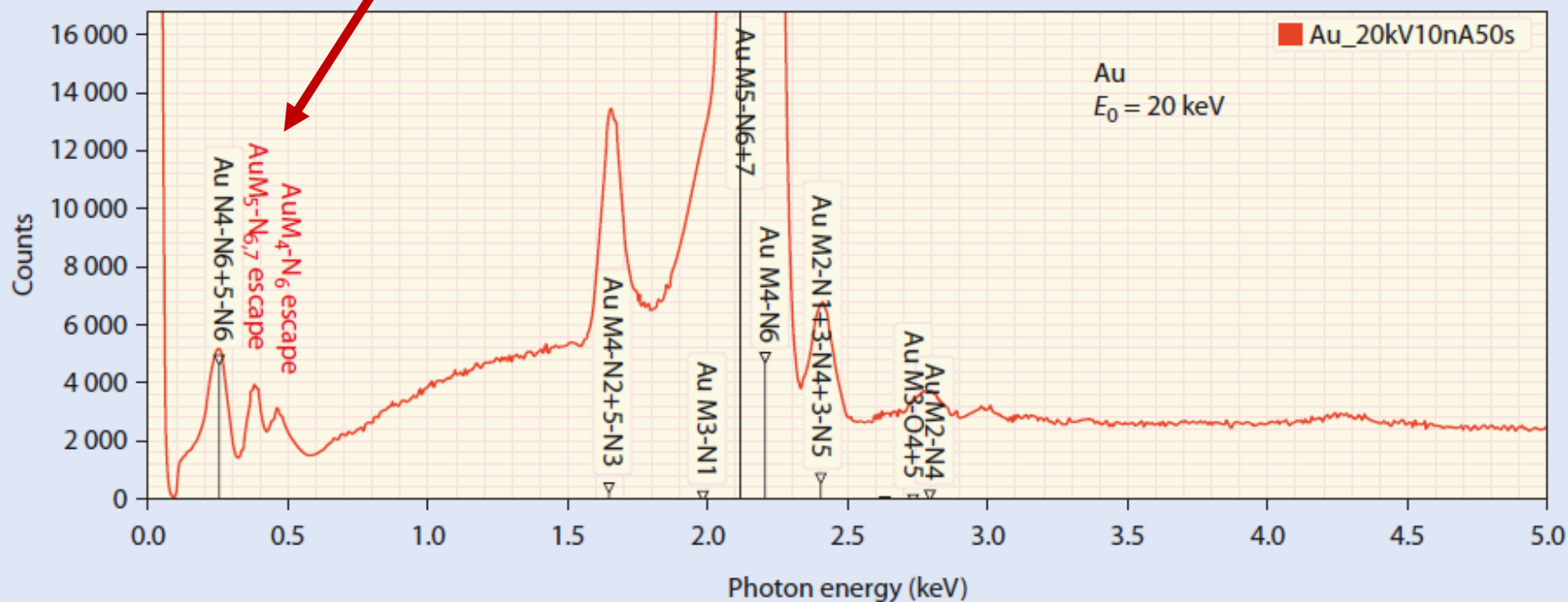
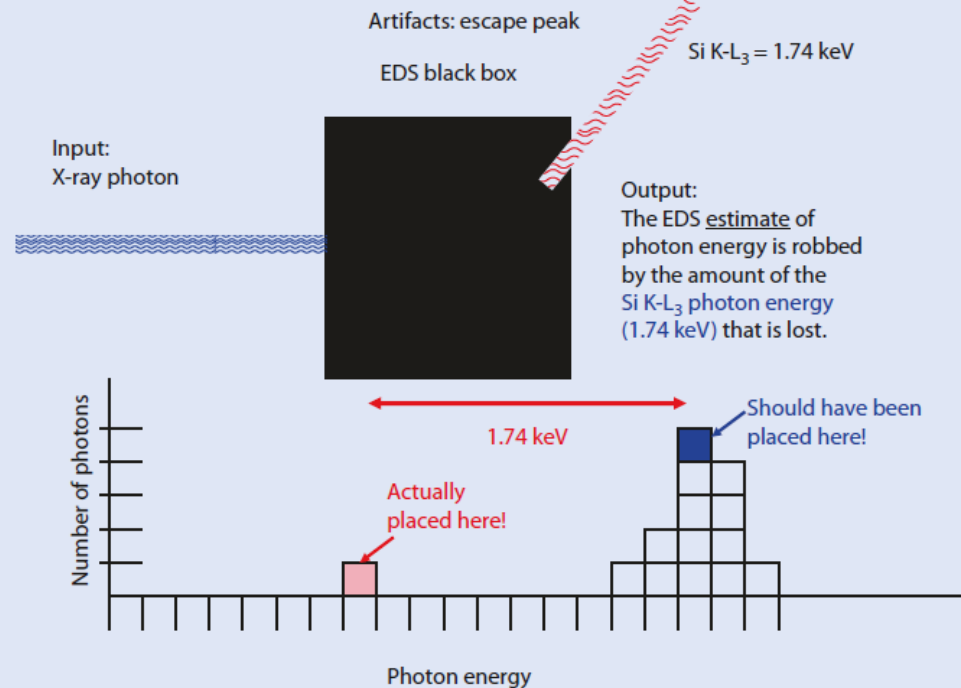


Уменьшение перенапряжения

Артефакты в энергодисперсионных спектрах



Артефакты в энергодисперсионных спектрах



Артефакты в энергодисперсионных спектрах

Artifacts: coincidence losses and coincidence peaks

Input:
X-ray photons

EDS black box

Output:
an estimate of
photon energy

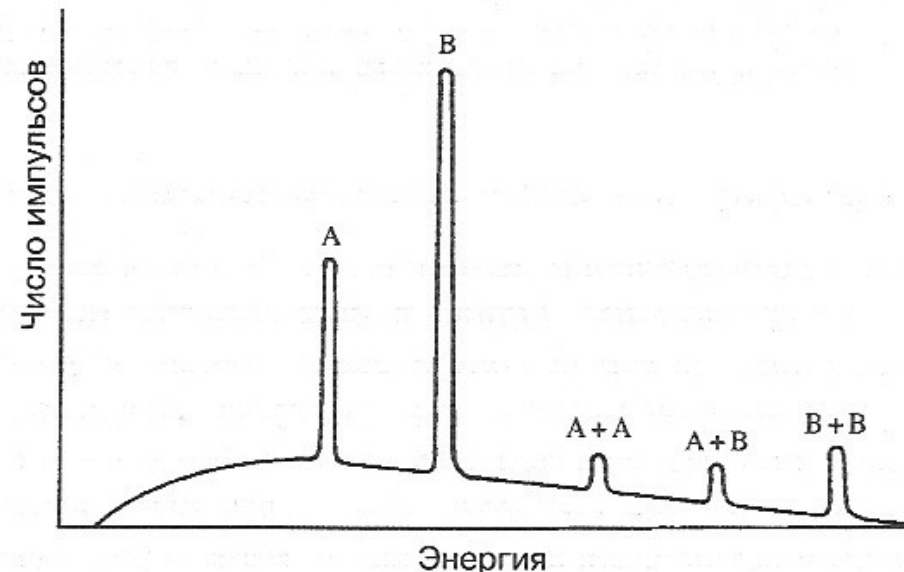
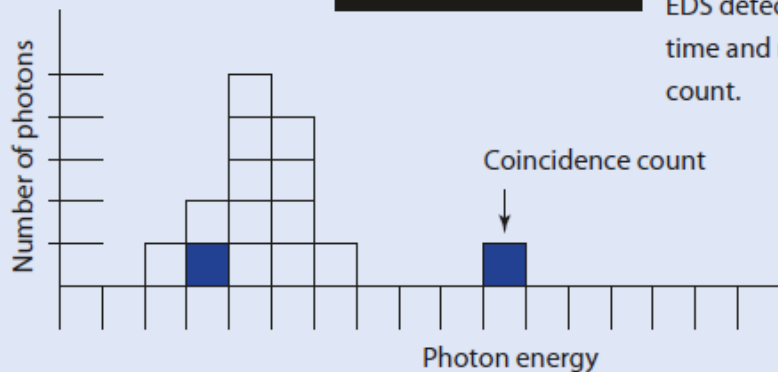
Photon #1

Photon #2

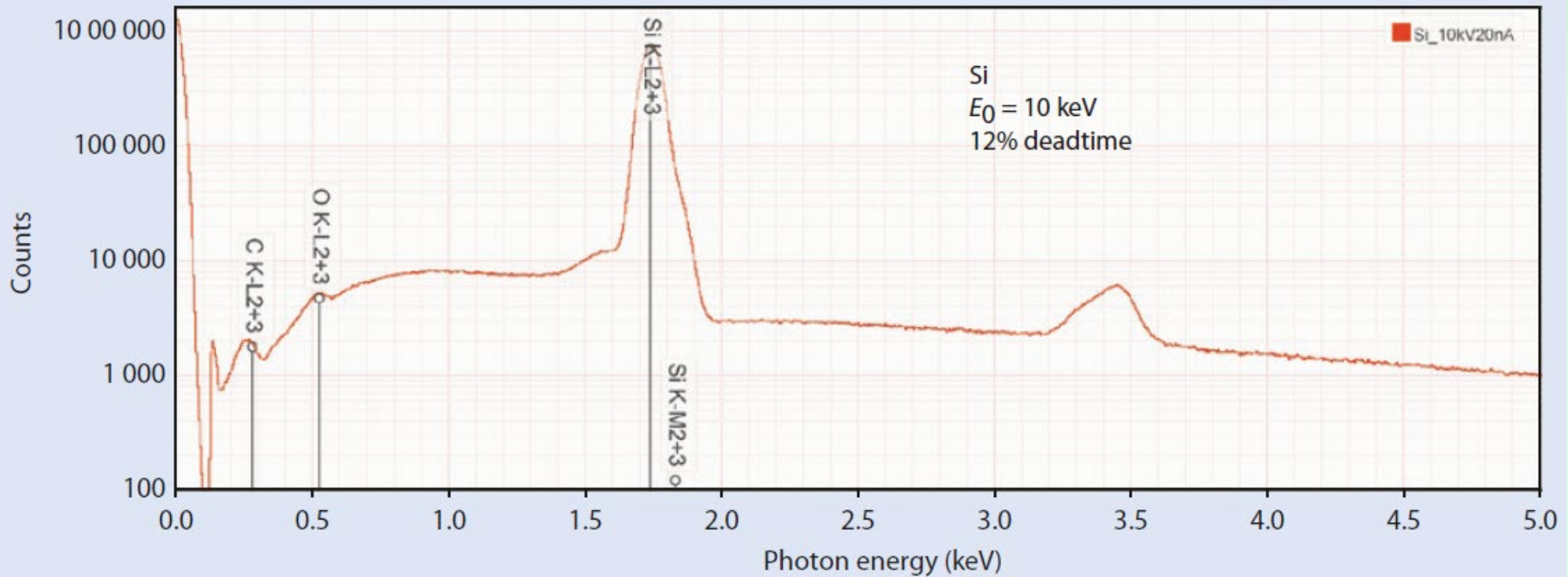
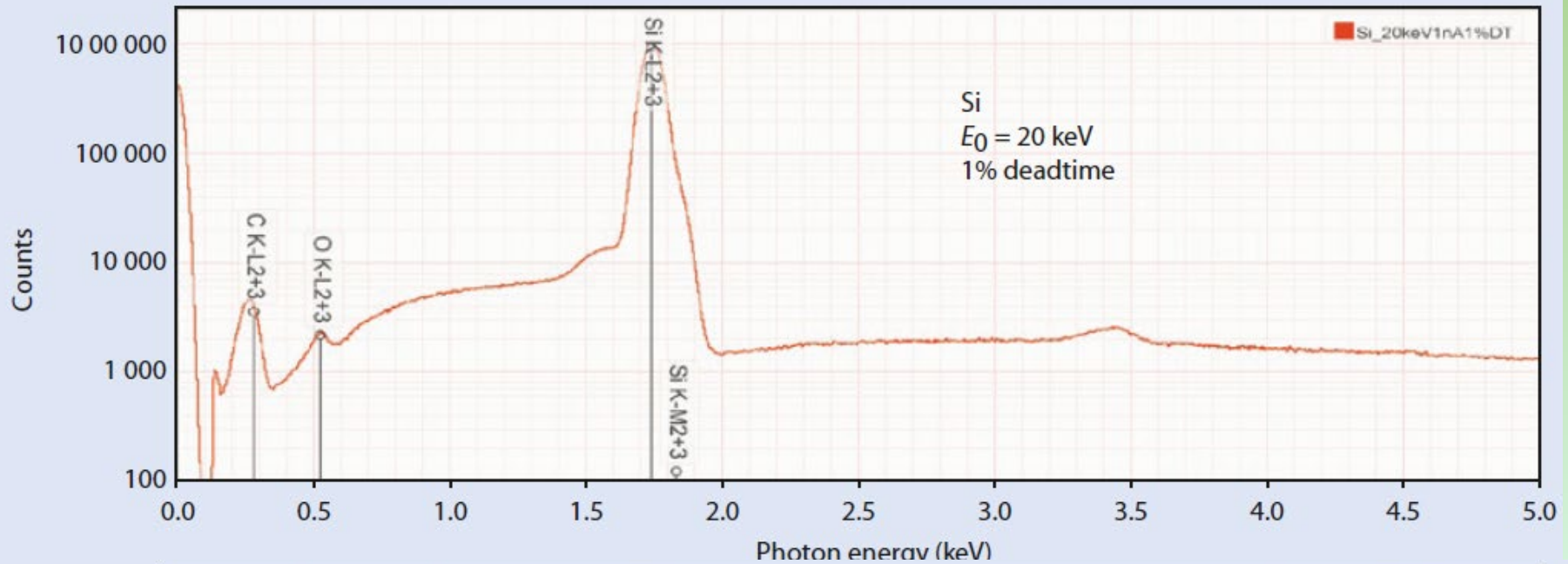
Δt

A coincidence rejection function operates to reject incorrect measurements that result from two different photons entering the EDS detector at nearly the same time and registering as one bad count.

$$\Delta t \sim 0.2 - 3 \text{ мкс}$$



Артефакты в энергодисперсионных спектрах

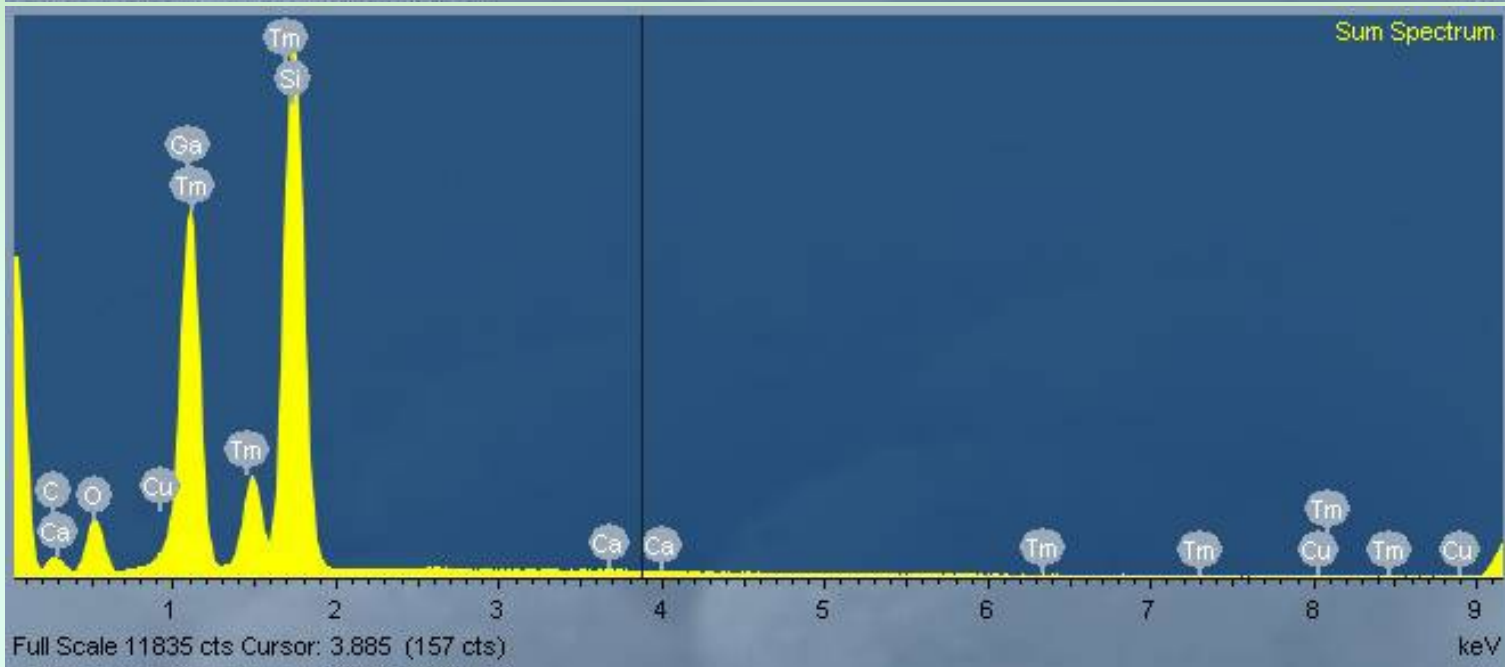
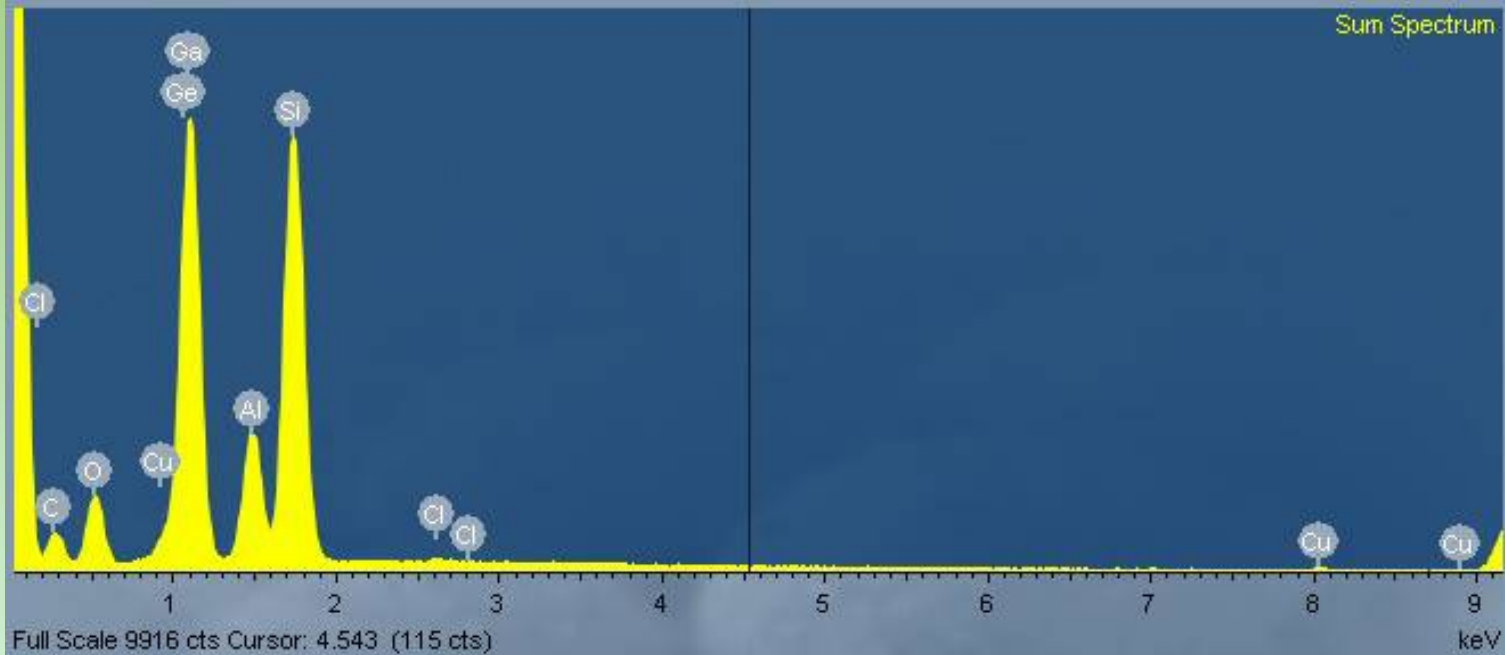


Артефакты в энергодисперсионных спектрах

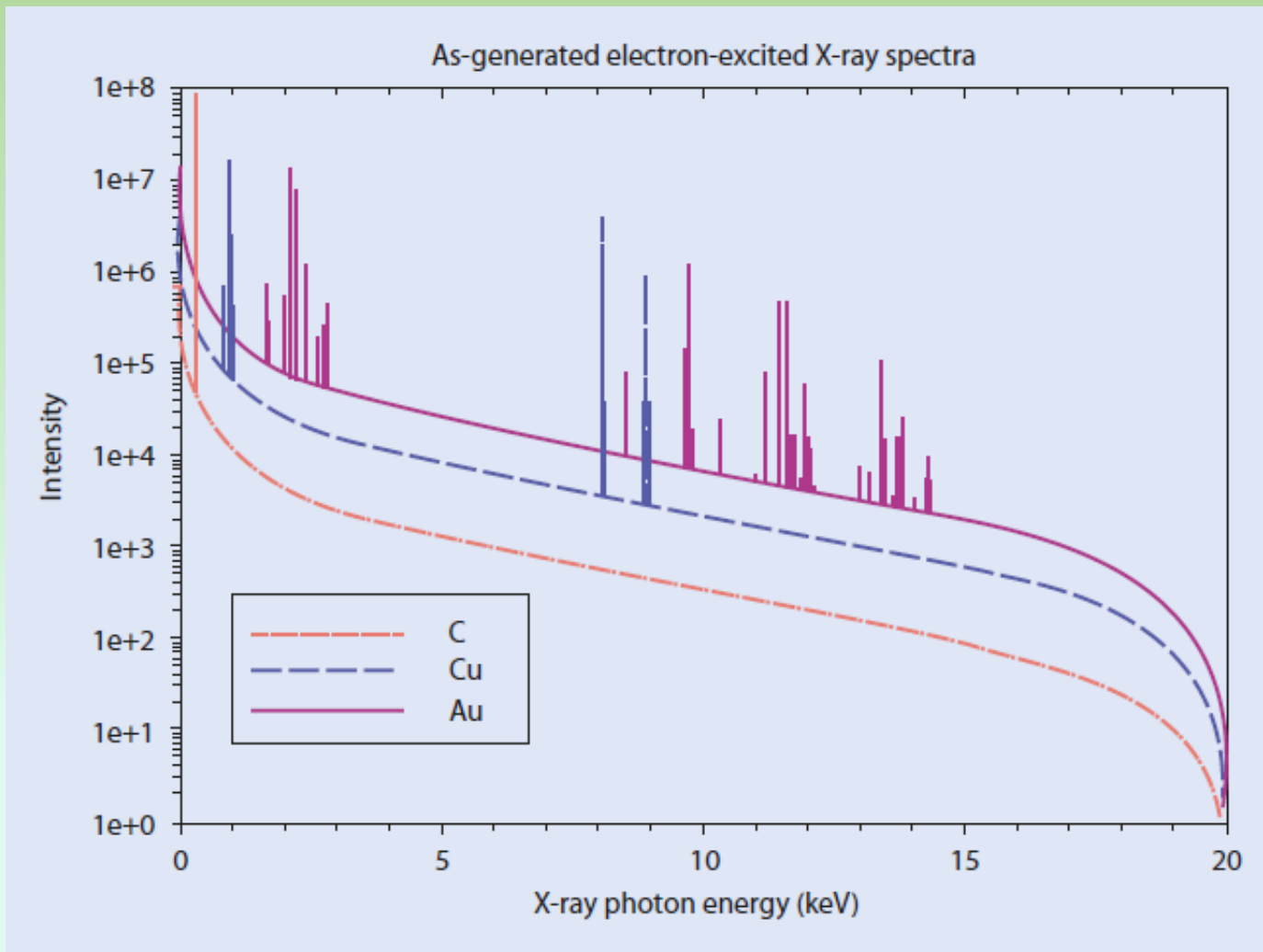
Table 18.2 Characteristic X-ray peaks vulnerable to misidentification

Energy range	Elements, peaks, and photon energies
0.390–0.395 keV	N K-L ₃ (0.392); Sc L ₃ -M _{4,5} (0.395)
0.510–0.525 keV	O K-L ₃ (0.523); V L ₃ -M _{4,5} (0.511)
0.670–0.710 keV	F K-L ₃ (0.677); Fe L ₃ -M _{4,5} (0.705) (0.677); Fe L ₃ -M _{4,5} (0.705)
0.845–0.855 keV	Ne K-L ₃ (0.848); Ni L ₃ -M _{4,5} (0.851)
1.00–1.05 keV	Na K-L _{2,3} (1.041); Zn L ₃ -M _{4,5} (1.012); Pm M ₅ -N _{6,7} (1.032)
1.20–1.30 keV	Mg K-L _{2,3} (1.253); As L ₃ -M _{4,5} (1.282); Tb M ₅ -N _{6,7} (1.246)
1.45–1.55 keV	Al K-L _{2,3} (1.487); Br L ₃ -M _{4,5} (1.480); Yb M ₅ -N _{6,7} (1.521)
1.70–1.80 keV	Si K-L _{2,3} (1.740); Ta M ₅ -N _{6,7} (1.709); W M ₅ -N _{6,7} (1.774)
2.00–2.05 keV	P K-L _{2,3} (2.013); Zr L ₃ -M _{4,5} (2.042); Pt M ₅ -N _{6,7} (2.048)
2.10–2.20 keV	Nb L ₃ -M _{4,5} (2.166); Au M ₅ -N _{6,7} (2.120); Hg M ₅ -N _{6,7} (2.191)
2.28–2.35 keV	S K-L _{2,3} (2.307); Mo L ₃ -M _{4,5} (2.293); Pb M ₅ -N _{6,7} (2.342)
2.40–2.45 keV	Tc L ₃ -M _{4,5} (2.424); Pb M ₄ -N ₆ (2.443); Bi M ₅ -N _{6,7} (2.419)
2.60–2.70 keV	Cl K-L _{2,3} (2.621); Rh L ₃ -M _{4,5} (2.696)
2.95–3.00 keV	Ar K-L _{2,3} (2.956); Ag L ₃ -M _{4,5} (2.983); Th M ₅ -N _{6,7} (2.996)
3.10–3.20 keV	Cd L ₃ -M _{4,5} (3.132); U M ₅ -N _{6,7} (3.170)
3.25–3.35 keV	K K-L _{2,3} (3.312); In L ₃ -M _{4,5} (3.285); U M ₄ -N ₆ (3.336)
4.45–4.55 keV	Ti K-L _{2,3} (4.510); Ba L ₃ -M _{4,5} (4.467)
4.90–5.00 keV	Ti K-M ₃ (4.931); V K-L _{2,3} (4.949)

$\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$

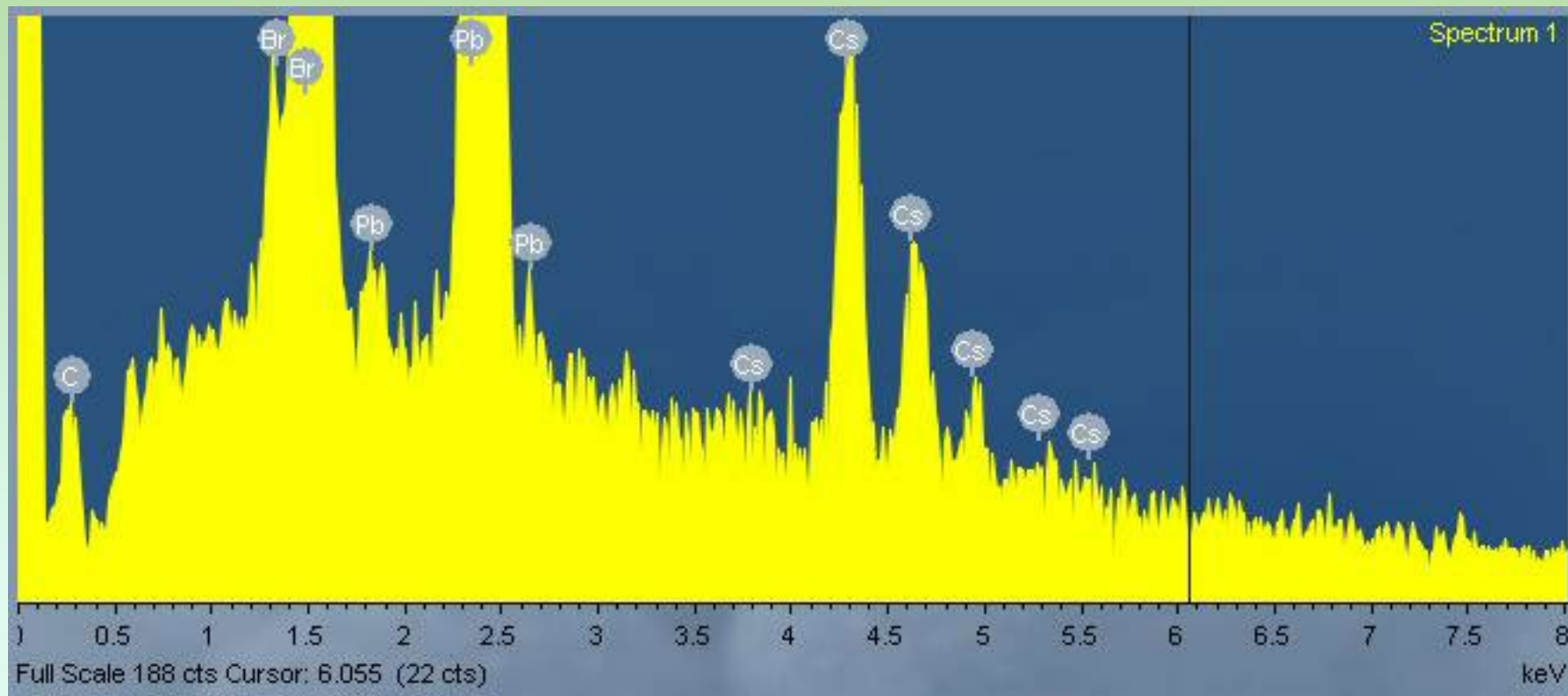


Рассчитанные спектры



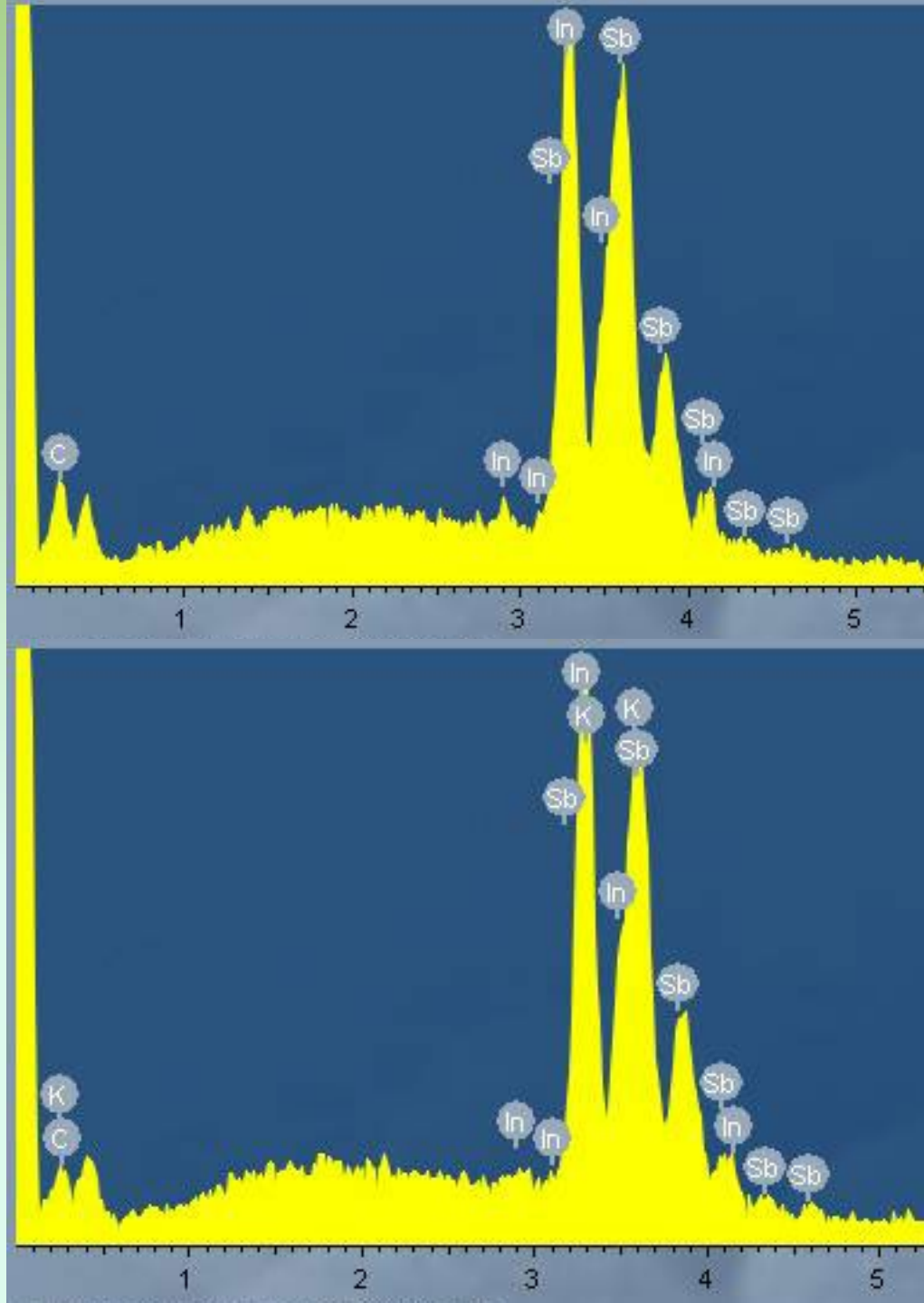
$E_b = 20 \text{ кэВ}$

Энергодисперсионный микроанализ



Ошибка в определении элементов

Автоматическая
идентификация пиков дает
ошибку в несколько %, но
для малых концентраций
может превышать 10%



Артефакты в энергодисперсионных спектрах

Определение состава AsIn.

Автоматический режим			По <i>L</i> -серии мышьяка		
Спектр	As	In	Спектр	As	In
10 кВ	46.40	53.60	10 кВ	46.40	53.60
15 кВ	46.81	53.19	15 кВ	46.81	53.19
20 кВ	47.54	52.46	20 кВ	47.54	52.46
25 кВ	0.00	100.00	25 кВ	47.26	52.74

Интенсивность L серии меньше, чем K серии, влияние фона

**Спасибо за
внимание**