

ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA I DIFRAKCIJA
POSLIJEDIPLOMSKI STUDIJ
FIZIČKI ODSJEK, PMF Zagreb
2004/2005

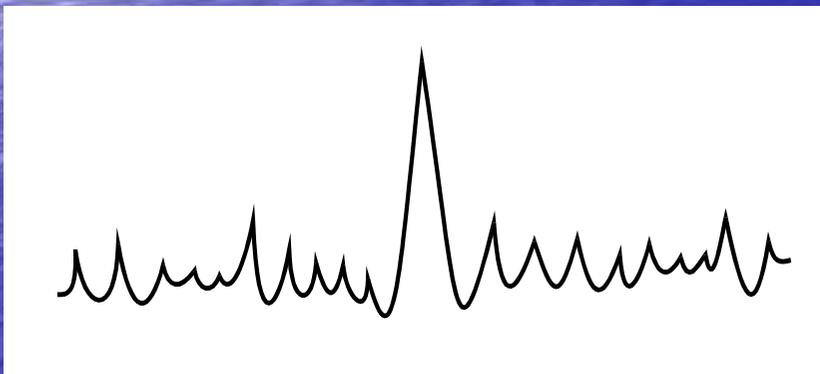
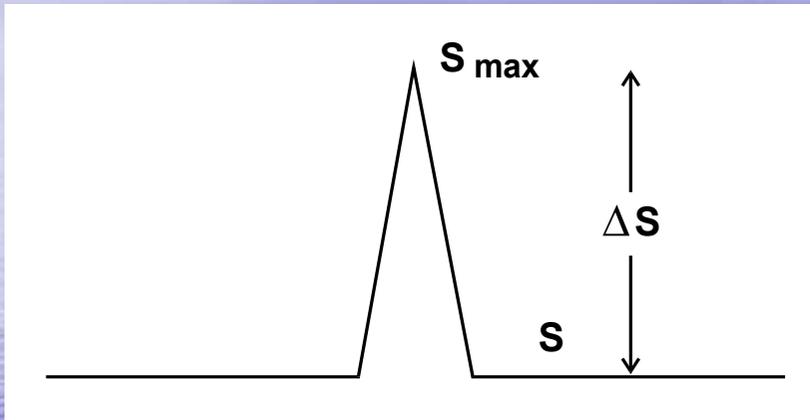


Prof. dr. sc. Anđelka Tonejc



PRIRODNI KONTRAST

Signal iz uzorka pri: a) idealiziranim uvjetima b) sa šumom



- $C \equiv \frac{S_{max} - S}{S_{max}}$

- $\Delta S > 5N.$

- $C > \frac{5}{\sqrt{n}}$

- **Najmanja vrijednost signala potrebna da se opazi kontrast C iz dvije točke uzorka je:**

- $\bar{n} > (5/C)^2$



- Pretpostavimo li da se u slici nalazi 10^6 pixela, onda je "vrijeme života" svakog pixela $F \times 10^{-6}$. Broj elektrona koji "prodiru" u uzorak u tom vremenu je:

- $$n_0 = \frac{I \cdot t}{e} = \frac{IF \times 10^{-6}}{e}$$

- Broj elektrona n detektiranih ovisit će o međudjelovanju uzorka i snopa, te efikasnosti detektora: $n = q n_0$. Produkt efikasnosti detektora i emisije

elektrona je q . (koeficijent emisije sekundarnih elektrona δ od 0.1 do 0.2.

- kriterij za najmanju jakost struje potrebne da se opazi kontrast C :

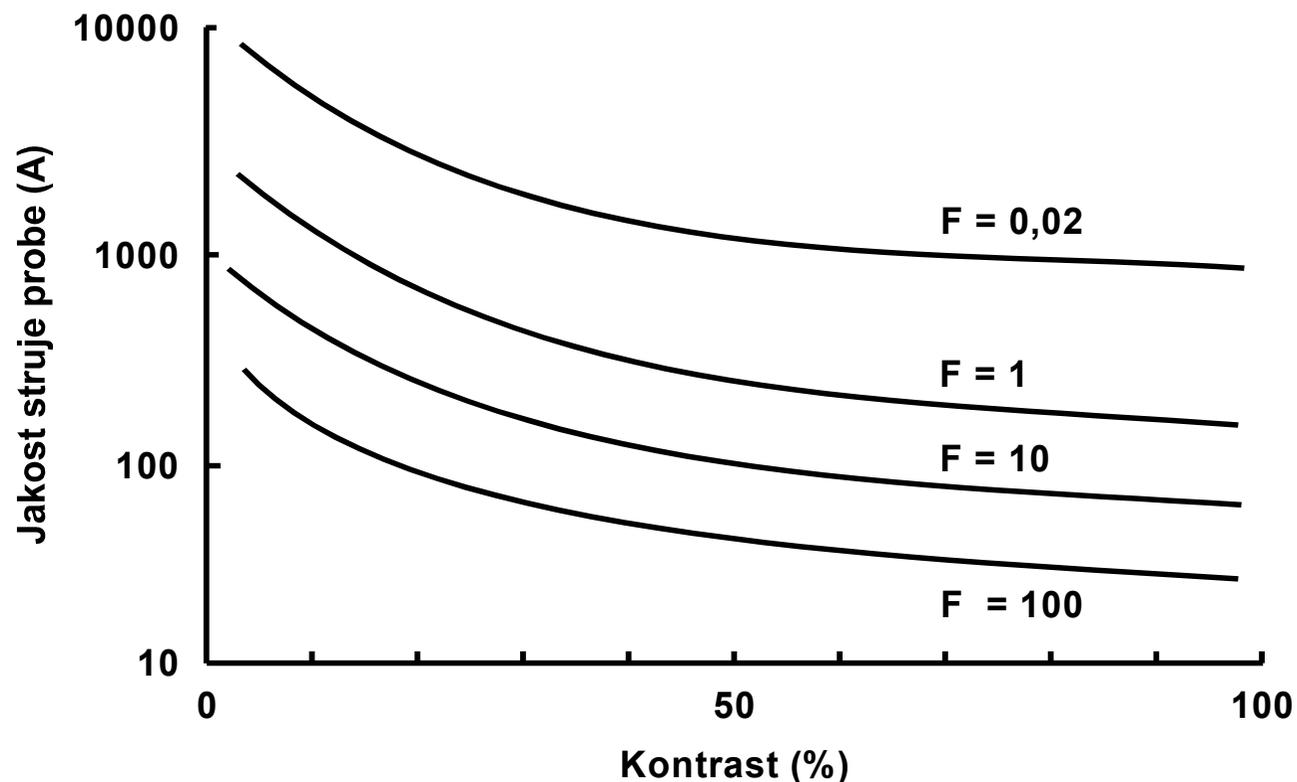
- $$I_C > \frac{4 \times 10^{-12}}{qFC^2}$$

- Za veću jakost struje dijametar probe mora biti veći, a time se smanjuje razlučivanje. Za uzorke s niskim prirodnim kontrastom (0.01-0.10) razlučivanje je malo i iznosi 23 do 230 nm.

- za skeniranje slike u TV prijemniku (0.02 s) potreban veći dijametar nego za skeniranje fotografije (100 s). Pri crtanju grafa uzete su slijedeće vrijednosti parametara: $q = 0.2$, $j = 4 \text{ A/cm}^2$, $T = 2800 \text{ K}$, $C_s = 20 \text{ mm}$, $E = 20 \text{ keV}$ (J. Goodhew, F. J. Humphreys, 1988).

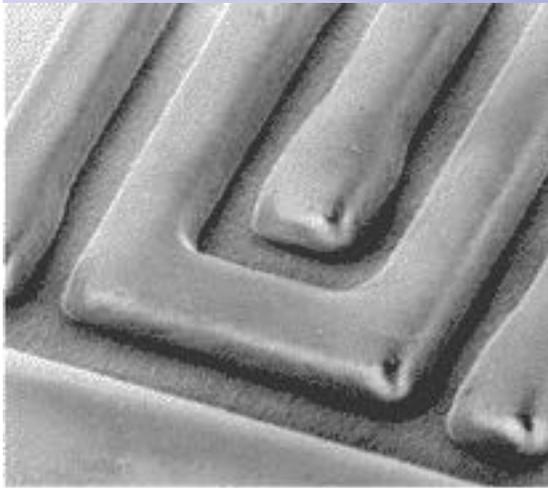
Ovisnost dijametra probe d (A°) o prirodnom kontrastu uzorka C , $F = t$ (s) vrijeme potrebno da se prebriše ekran.

Za skeniranje slike u TV prijemniku (0.02 s) potreban veći dijametar nego za skeniranje fotografije (100 s). Pri crtanju grafa uzete su slijedeće vrijednosti parametara: $q = 0.2$, $j = 4 \text{ A/cm}^2$, $T = 2800 \text{ K}$, $Cs = 20 \text{ mm}$, $E = 20 \text{ keV}$ (J. Goodhew, F. J. Humphreys, 1988).

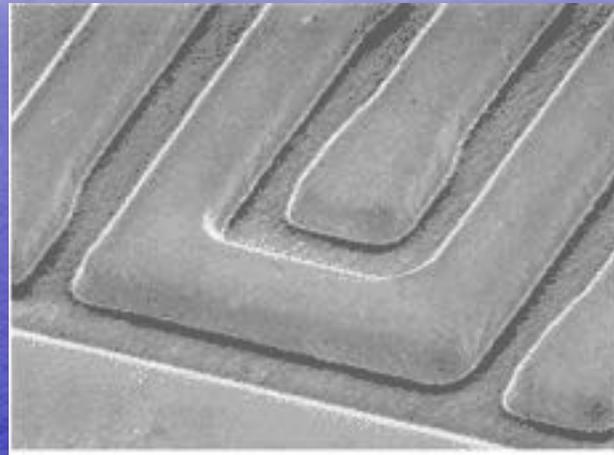


INTERPRETACIJA SLIKE DOBIVENE SEKUNDARNIM I UNAZAD RASPRŠENIM ELEKTRONIMA:

a) 10 kV 3 200 x



b) 1,3 kV 3 200 x



- - Slika dobivena sekundarnim elektronima
- Uzorak: otpornik
- Nakupljanje naboja se može spriječiti pravilnim izborom ubrzavajućeg potencijala

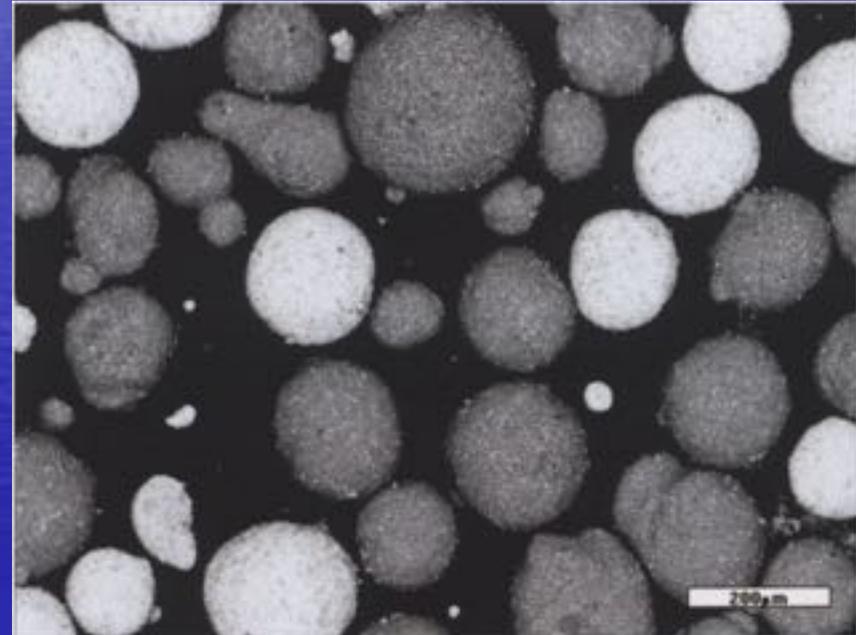
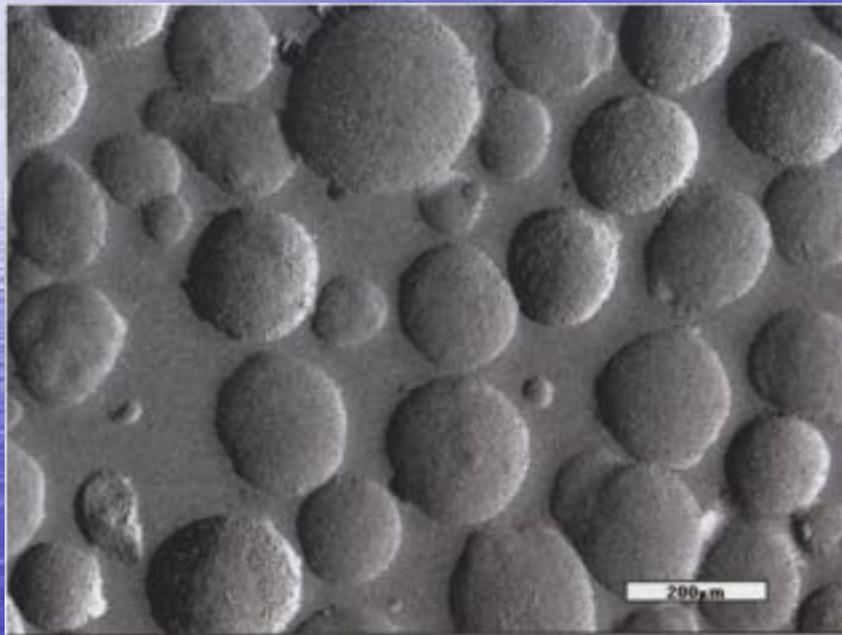
- Sekundarnim elektronima promatramo topografiju uzorka čija površina nije glatka. Topografski kontrast nastaje zbog različite emisije sekundarnih elektrona na izbočinama (svjetlo) i udubinama (sjena). Zbog toga, slika dobivena sekundarnim elektronima izgleda kao slika dobivena difuznom svjetlosti.

Topografski kontrast dobija se unazad raspršenim elektronima. Topografska slika izgledati će kao slika uzorka promatranog paralelnim snopom

svjetlosti i imati će više sjena od slike dobivene sekundarnim elektronima

Slika dobivena unazad raspršenim elektronima. (BS)

Uzorak: Slitina cinka i bakra (α -mjed) a) topografski kontrast b) kompozicijski kontrast.



- Kompozicijski kontrast će nastati ukoliko intenzitet signala ovisi o atomskom broju komponente Z . Sekundarni elektroni se ne mogu koristiti za dobivanje kompozicijskog kontrasta, jer koeficijent emisije sekundarnih elektrona δ ne ovisi o atomskom broju elementa Z .
- Iz grafa 4.1 b)
- vidi se da koeficijent emisije unazad raspršenih elektrona η raste s povećanjem atomskog broja Z .
- Osobine elementa većeg atomskog broja biti će izraženije (svjetlije). Dobar detektor unazad raspršenih elektrona će razlikovati signale dobivene od različitih komponentata, čak i kad je razlika atomskog broja komponentata ΔZ svega 0.1. Razlučivanje će ovisiti o kompozicijskom kontrastu (D. B

Tablica 5.1 pokazuje kontrast zbog razlike u Z – “atomic number contrast” za razne elemente i faze. Za bliske elemente kompozicijski kontrast je vrlo nizak 1-5 % (Cu-Zn, Al-Ag), dok topografski kontrast može biti 100%. Dobri BS detektori razlikuju $Z=0.1$, ali razlučivanje ovisi o kontrastu.

Phase 1	Z1	Phase 2	Z2	η_1	η_2	Contrast %	Resolution degradation (nm)
Al	13	Mg	12	0.153	0.141	7.6	19
Al	13	Cu	29	0.153	0.304	49.4	5
Al	13	Pt	78	0.153	0.485	68.4	4
Cu	29	Zn	30	0.304	0.310	2.3	47
α -brass	29.4	β -brass	29.5	0.305	0.306	0.2	264

Kompozicijski kontrast

KONAČNO RAZLUČIVANJE SEM-a

- $d = (d_t^2 + d_d^2 + d_s^2 + d_c^2 + d_a^2)^{1/2}$
- gdje je d_t teorijski (idealni) dijametar, d_d utjecaj difrakcije, d_s sferne aberacije, d_c kromatske i d_a astigmatizma
- $d_s = 0.5 C_s \alpha^3$ (5.7)
- gdje je α polukut konvergencije, a C_s koeficijent sferne aberacije.
- $d_c = \left(\frac{\Delta E}{E_0} \right) \cdot C_c \alpha$
- gdje je varijacija primarne energije $\Delta E/E_0$, koeficijent kromatske aberacije C_c , a polukut konvergencije α .
- $d_d = 1.22 \frac{\lambda}{\alpha}$ gdje je valna duljina elektrona λ (nm).

$$d_p^2 = d_s^2 + d_c^2 + d_d^2 + d_0^2 . \quad (2.43)$$

Substituting the diameters of these disks of least confusion from (2.37), (2.38), (2.39) and (2.42):

$$d_p^2 = \frac{C_0^2 + (0.61\lambda)^2}{\alpha_p^2} + 0.25C_s^2\alpha_p^2 + \left(\alpha_p C_c \frac{\Delta E}{E}\right)^2 . \quad (2.44)$$

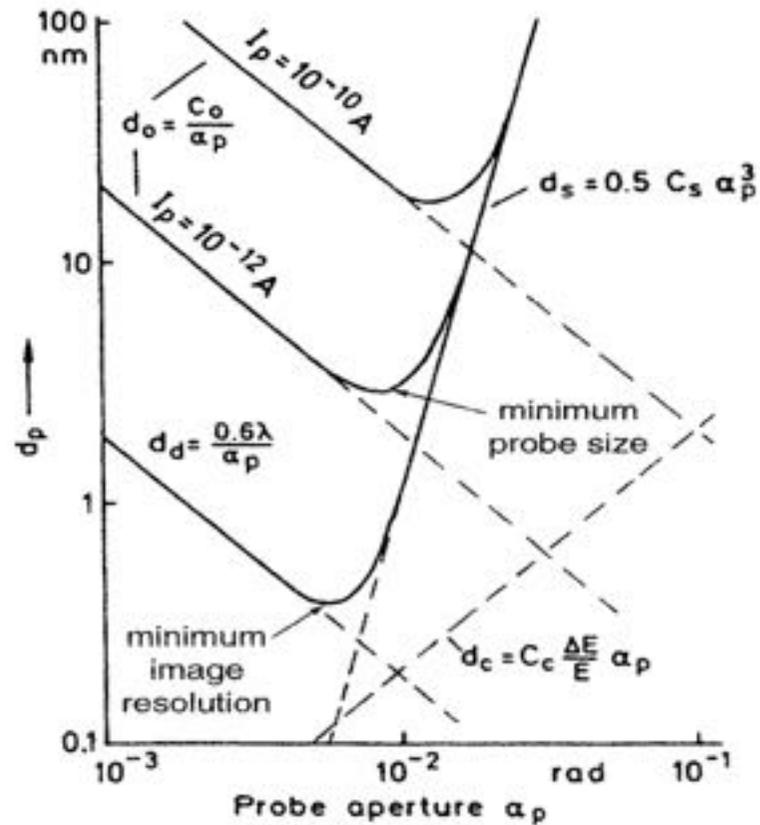


Fig. 2.46. Example of a parametric plot of minimum beam size versus beam aperture. Lower curve can be used for spatial resolution of a TEM. $E_0 = 100$ keV, $C_s = C_c = 2$ mm, $\Delta E = 1$ eV, $\beta = 10^5$ A cm $^{-2}$ sR $^{-1}$. After [2.10].

- Vrijednost razlučivanja SEM-a s katodom koja radi na principu termičke emisije (volfram) je 5 nm uz koeficijent sferne aberacije $C_s = 20 \text{ mm}$ (J. Goodhew, F. J. Humphreys, 1988).
- Zbog najveće vrijednosti svjetline polja ($10^7 - 10^9 \text{ Acm}^{-2}\text{s}^{-1}$), za visoko razlučivanje koristi se rasterski elektronski mikroskop s katodom koja radi na principu emisije poljem.
- Za veću vrijednost svjetline dijametra probe d , će imati veću jakost struje.
- Mikroskop JSM 6000 F je rasterski elektronski mikroskop s katodom koja radi na principu emisije poljem, koji proizvodi Japan Electron Optics Laboratory Co. (JEOL). Najbolje razlučivanje (0.6 nm) postiže se pri visokom ubrzavajućem potencijalu (30 kV), Povećanje iznosi do 950 000 puta (JEOL Prospekt, 2001).
- Za dobivanje slike u STEM-u se, kao i u TEM-u, koriste transmitirani elektroni koji prolaze kroz *tanki* uzorak. Korištenjem emitera s emisijom poljem Shottky-evog tipa, razlučivanje rasterskog transmisivskog elektronskog mikroskopa dostiže vrijednost 0.23 nm. Povećanje iznosi 2000 – 1 500 000 puta (University of Pensilvania, 1999).

U SEMu SNR-odnos signal/šum je najkritičniji parametar koji karakterizira kvalitetu slike.

Srednja vrijednost signala S u toku vremena τ (dwell time) koja scanning proba boravi na određenoj točki predmeta može se označiti kao n = srednji broj detektiranih SE sekundarnih elektrona u jedinici vremena. Varijacija tih individualnih događaja oko n može se definirati kao dio šuma N određenog signala:

$$\frac{N \sim n^{1/2}}{S/N = n/n^{1/2} = n^{1/2}} \quad \begin{array}{l} \text{šum} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{kvaliteta signala} \end{array}$$

SNR – odnos signal/šum će se poboljšati sa ukupnim brojem sakupljenih elektrona (ili fotona) po pikselu (točki slike). Ovaj odnos se smanjuje s povećanjem brzine skeniranja za fiksnu struju snopa (zbog smanjenja vremena boravka na točki slike uzorka). Zbog osjetljivosti ljudskog oka **Rose** je zaključio na kriterij primjetljivosti promjene signala ΔS za srednji broj prikupljenih elektrona n

$$\Delta S > 5 n^{1/2}$$

Promjena korisnog signala na mikrografiju u kontrastu prema onome pozadinskog šuma. Da bi se osigurao minimalni dopušten odnos S/šum pri opažanju kontrasta $K = \Delta S/S$

$$K = \Delta S/S > 5 \quad n/n^{1/2} = 5 \quad n^{1/2}$$

Specifični utjecaj šuma na svakom stadiju konverzije se razmatra, da bi se proizveo stalan kontrast K treba biti ispunjeno

$$n > (5/K)^2$$

$$\sigma = 0,1 - 0,2$$

n = broj primarnih elektrona koji upadaju na uzorak po pikselu. Ovo vrijedi samo za SE mod kad je $yield \approx 1$, to jest da su svi emitirani SE sakupljeni. Svaki primarni elektron generira elektron "koji nosi signal" za vrijeme interakcije elektrona i uzorka.

Konverzija signala SE moda S i S/N su kritični za daljnje stupnjeve. Glavni interes je u minimalnoj struji snopa I_{\min} pri danom kontrastu opažanja K kao funkcija vremena koje el. Proba boravi na elementu slike. U svijetlu Rose-ova kriterija

$$n > (100/K)^2 \dots\dots\dots \text{korekciju koju je izveo Oatley,}$$

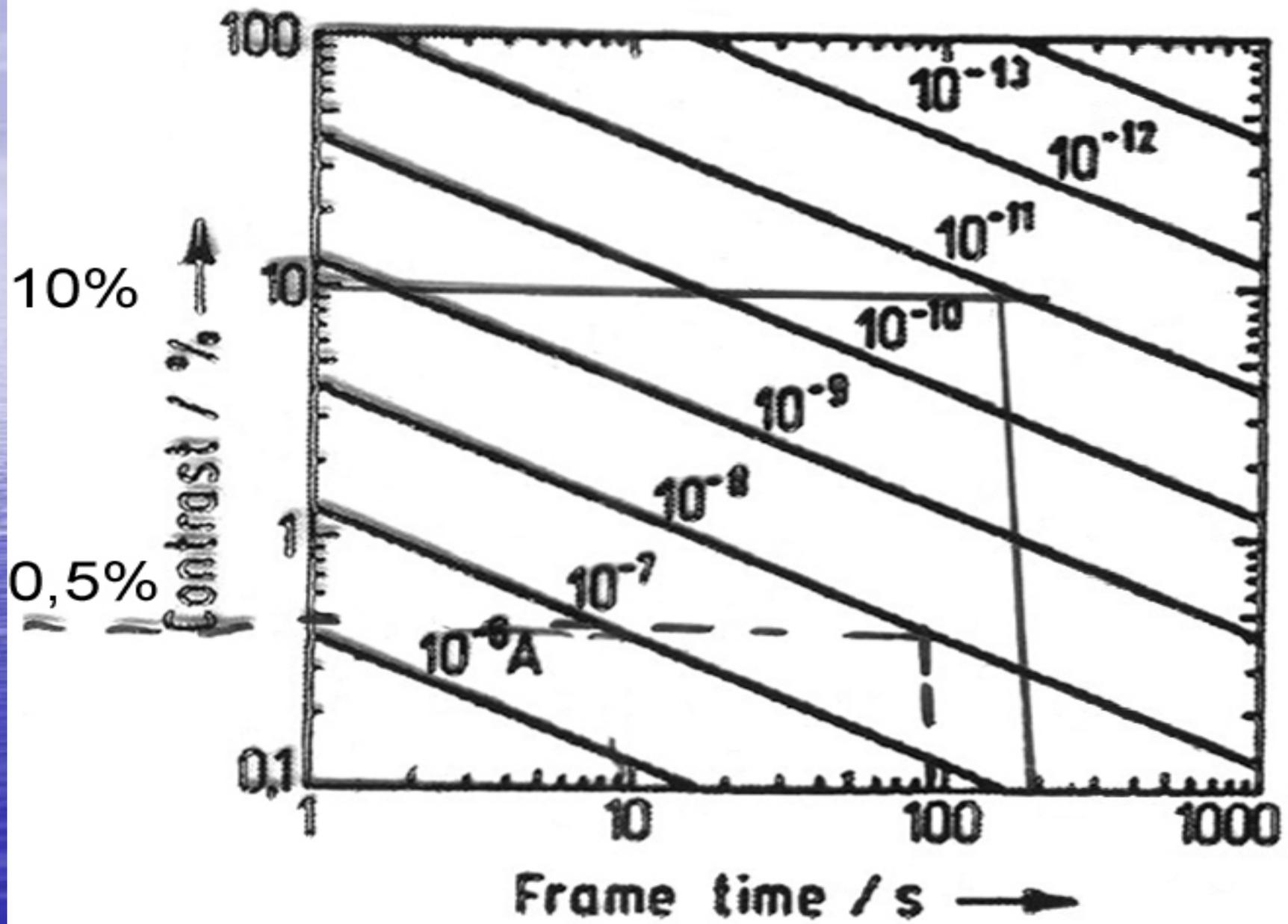
slika visoke kvalitete se dobija koja ima 10^6 piksela za

$$I_{\min} > ne/\tau = 1.6 \cdot 10^{-11} (A)/K^2 t_f$$

τ = vrijeme boravka el. probe (dwell time)

e= elementarni naboj

t_f = je vrijeme prebrisavanja "okvira" (frame)



Slika 6.6. prikazuje kontrast K vs vrijeme skeniranja t_f za fiksne vrijednosti struje snopa između 10^{-6} i 10^{-13} A.

Dvostruko veća struja od šuma je potrebna da bi se razlikovali razni artifakti.

Au $\epsilon = 0,25$ efikasnost sakupljanja signala
↓ (4 el. snopa → 1 SE ili BS elektron)

EThorly detektor, Iz Sl. 6.6 se vidi.

$C = 0,1 - 10\%$ $F = 100s \Rightarrow$ treba $10^{-11} A = I_b$

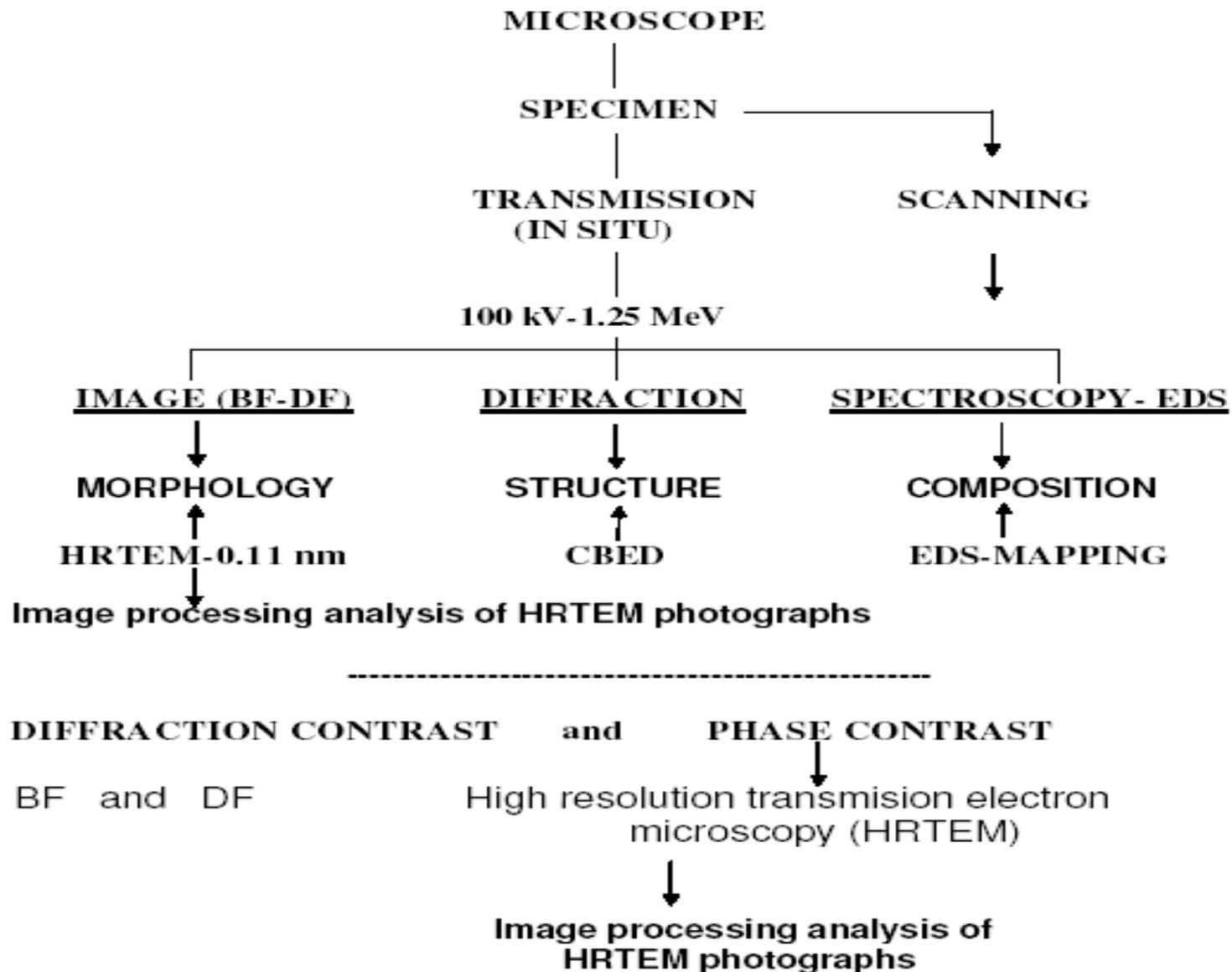
$C = 0,005 - 0,5\%$ $F = 100s \Rightarrow$ treba $10^{-8} A = I_b$

SADRŽAJ:

- 1. OPĆENITO RAZMATRANJE
- 2. KARAKTERIZACIJA ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM- RAZNE METODE
- 3. KOJA SU MOGUĆA ISPITIVANJA ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM ?
- 4. ELEKTRONSKI MIKROSKOP: Opis uređaja , Funkcioniranje pojedinih dijelova
(Elektronski top, leće, aberacije leća, nosač uzoraka, itd...)
- 5. OSLIKAVANJE ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM-
Vrste kontrasta:
 - a) DIFRAKCIJSKI KONTRAST (ogibni kontrast)
 - b) FAZNI KONTRAST - HRTEM
 - c) Z- KONTRAST
- 6. STVARANJE SLIKE U TEM MIKROSKOPU - TEORIJA
 - FUNKCIJA PRIJENOSA KONTRASTA (CTF)
 - APROKSIMACIJA SLABE FAZE (WPOA) - *KINEMATIČKA I DINAMIČKA TEORIJA DIFRAKCIJE*
 - RAZLUČIVANJE

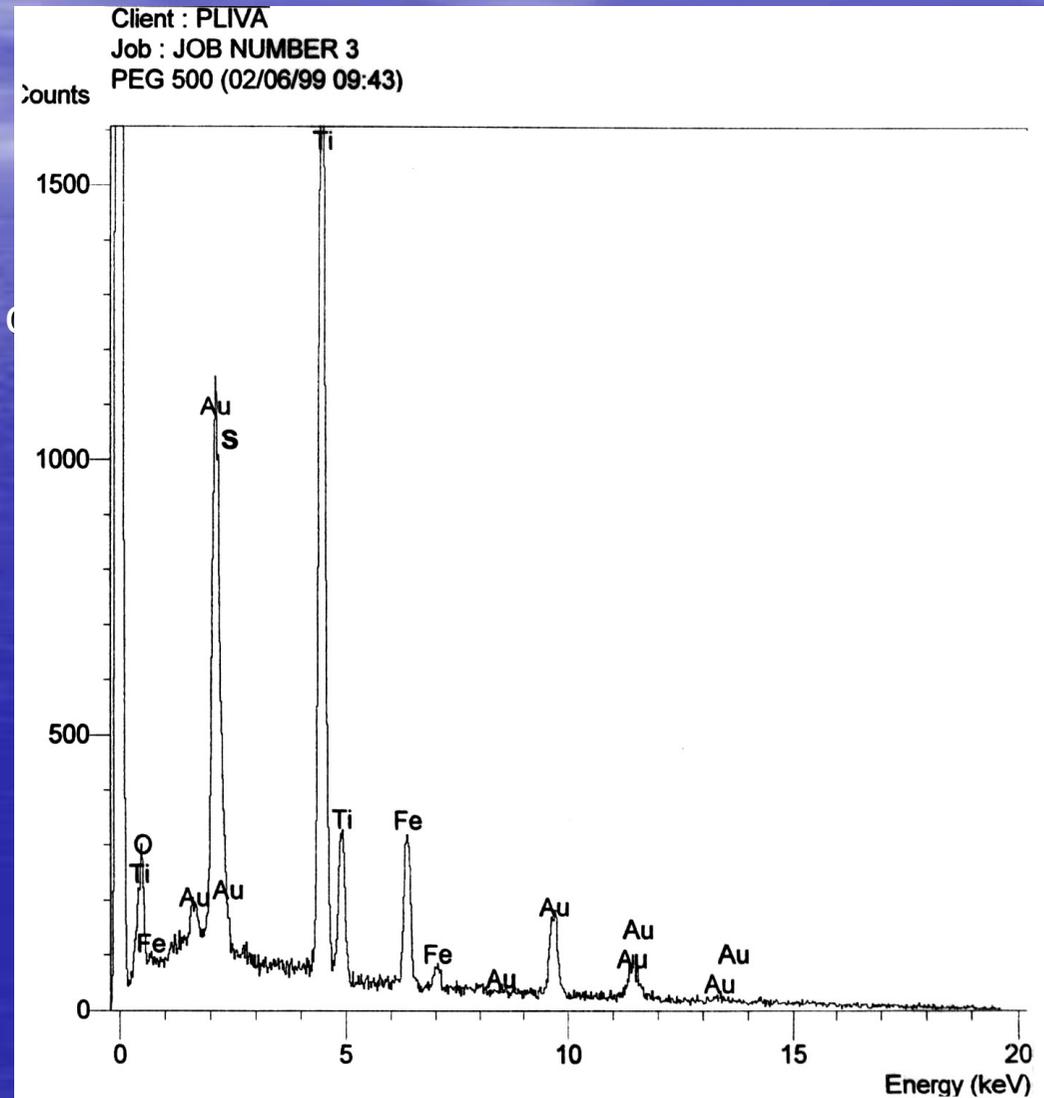
- **7. INTERPRETACIJA HRTEM SLIKA I SIMULACIJA HRTEM SLIKA**
- **8. RASTERSKI ELEKTRONSKI MIKROSKOP**
- **PRINCIP RADA**
- **9. EDS-ENERGY DISPERSIVE X- RAY ANALYSIS**
- **10. OPAŽANJE RAZNIH VRSTA DEFEKATA**
- **(u difrakcijskom, faznom i Z- kontrastu)**
- **11. PRIMJENA PROCESIRANJA HRTEM SLIKE (NA MEHANICKI LEGIRANE MATERIJALE)**
- **OPĆENITO**
- **EKSPERIMENTALNI POSTUPAK**
- **ANALIZA PROCESIRANJA SLIKE VISOKOG RAZLUČIVANJA**
- **RAZNI PRIMJERI, NANOKRISTALINIČNI MATERIJALI**

CHARACTERIZATION BY ELECTRON MICROSCOPY



Energetski raspršena rendgenska analiza (EDS)

- Neelastično raspršenje elektronskog snopa na uzorku uzrokuje mnoge efekte, jedan od njih je i emisija rendgenskih zraka, čije su energije karakteristične za elemente koji se nalaze u uzorku.
- Glavni dijelovi analitičkog sistema su : elektronski snop, uzorak, detektor, elektronski sistem.



EDS -tekst uz ppt prezentaciju (Reimer SEM str. 399 - 10.2.2.)

- Spektrometar s energetske raspršenjem (EDS) mjeri energije rentgenskih kvantata nastalih u poluvodiču od parova elektron-šupljina. Visina pulsa naboja koji se sakuplja će biti proporcionalna kvantu energije E_x apsorbiranog rentgenskog zračenja.
- Ovi kvanti su apsorbirani fotoelektričnim efektom i višak energije ekscitiranog elektrona je raspršen u kristalu tvoreći par elektron-šupljina, za što je potrebna srednja energija $E_i = 3,8$ eV za par el-šupljina u siliciju. Ako se ionizira elektron K ljuske Si, praznina će se popuniti elektronom iz vanjskih ljusaka. Si i kvant
- Si K_{α} energije $E_{K,Si} = 1.739$ keV će biti ili ponovo apsorbiran fotoelektričnim efektom ili napustiti kristal.

U prvom slučaju cijeli primarni kvant energije se pretvara i proizvodi

$N = E_x / E_i$ parova elektron –šupljina. U drugom slučaju broj je smanjen

$N' = (E - E_{x,Si}) / E_i$ i opaža se u spektru dodatni vrh (escape peak) energije 1.739 keV ispod jako ekscitiranog peaka. Zbog visoke moći prodiranja rentgenskih zraka potrebno je koristiti 3 do 5 mm debeo Si kristal i nastali nosioci naboja trebaju biti separirani i odvojeni bez obzira gdje se stvaraju. Zato je potreban „depletion sloj“ velikog električnog otpora debljine 3 do 5 mm. To se dobija difuzijom Li atoma na 500 °C u p-tipu Si kristala. Nakon difuzije, Li atoma čija koncentracija eksponencijelno opada dijele kristal u p i n područje. P-n spoj na ci koncentraciji gdje Li atomi kompenziraju akceptorske atome p-tipa kristala i kristal postaje intrinzičan. Djelovanje obrnitog električnog polja na 150° C povećava širinu intrinzične zone od 3 do 5 mm i samo tanke p i n –tip zone ostaju s lijeve i desne strane. Nastaje p-i-n- dioda koja posjeduje željena svojstva.

Slika 10.16 predstavlja presjek kroz Si(Li) detektor sa vidljivim Au filmom/ pokrovom $d = 20$ nm i mrtvi sloj Si reda 100nm.

Energetska rezolucija EDSa je ograničena

statistikom para elektron-šupljina i amplitudom šuma predpojačala. Zbog toga monohromatska linija rentgenskih zraka ima Gassov oblik sa poluširinom (FWHM) koja se uzima kao mjera rezolucije. Za komercijalnu specifikaciju rezolucije detektora, poluširina MnKalfa linije na 5.894 keV se koristi.

Ograničenje statistikom se može izračunati iz srednjeg broja $N = E_x / E_i$ parova el.-šupljina sa statističkom varijacijom ΔN .

Ograničenje statistikom može se izračunati iz srednjeg broja $N = E_x / E_i$, E_i je srednja energija stvaranja elektron šupljina u detektoru Si, a statistika ima varijaciju :

$$\Delta N = [\text{var}(N)]^{1/2} = (NF)^{1/2}, \text{ gdje je } F \text{ fano faktor,}$$

$F=1$ za statistički neovisan proces. U procesu stvaranja el-šupljina ovaj faktor je mnogo manji. Za Si, $F=0.09$. Za današnje detektore $F=0.05$ i teoretski je najniža vrijednost.

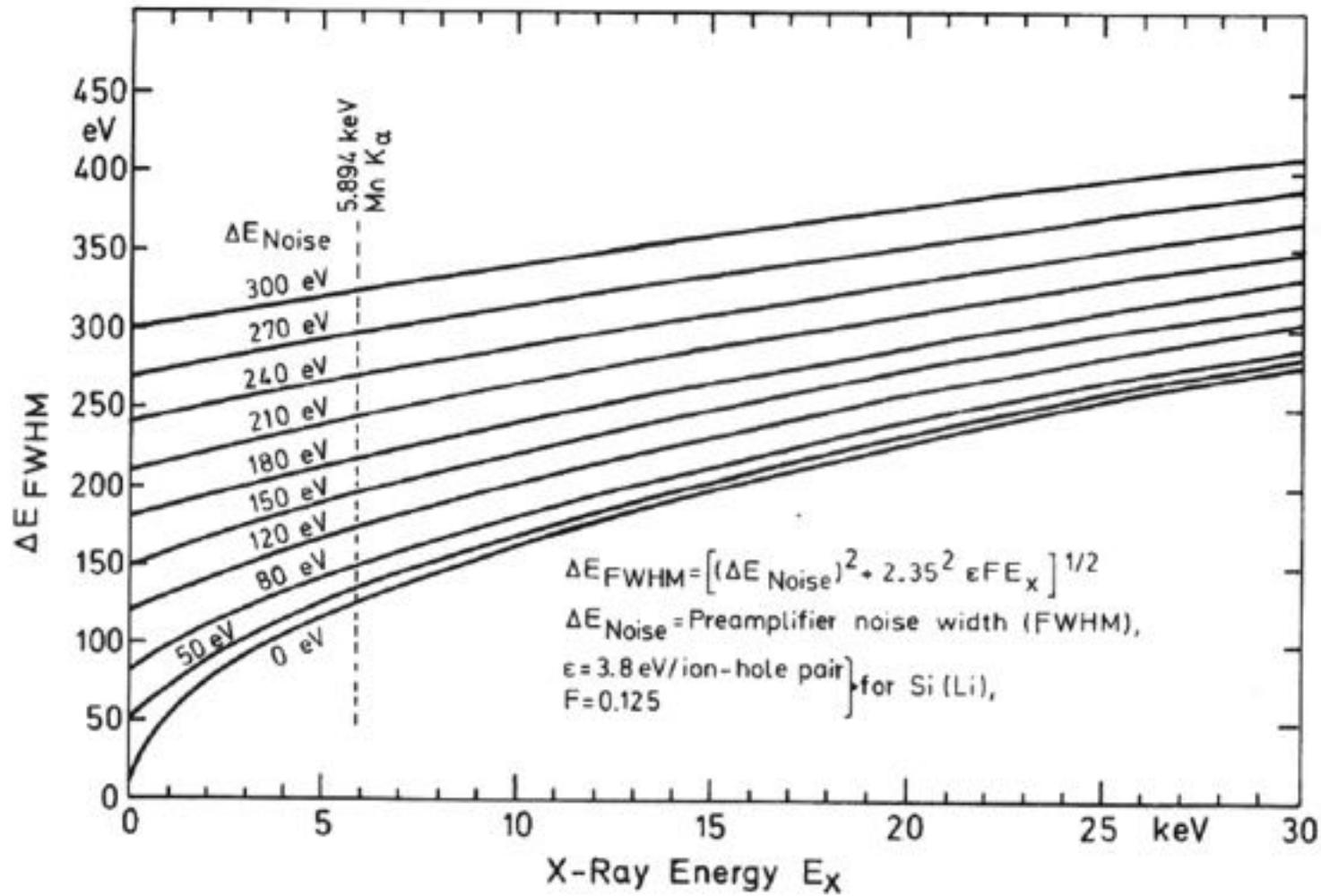
Statistička varijacija ΔN znači da 68,3 % impulsa je u intervalu $N \pm \Delta N$ i 95% unutar intervala $N \pm 2\Delta N$.

FWHM je za faktor 2.35 širi i doprinosi statistici je :

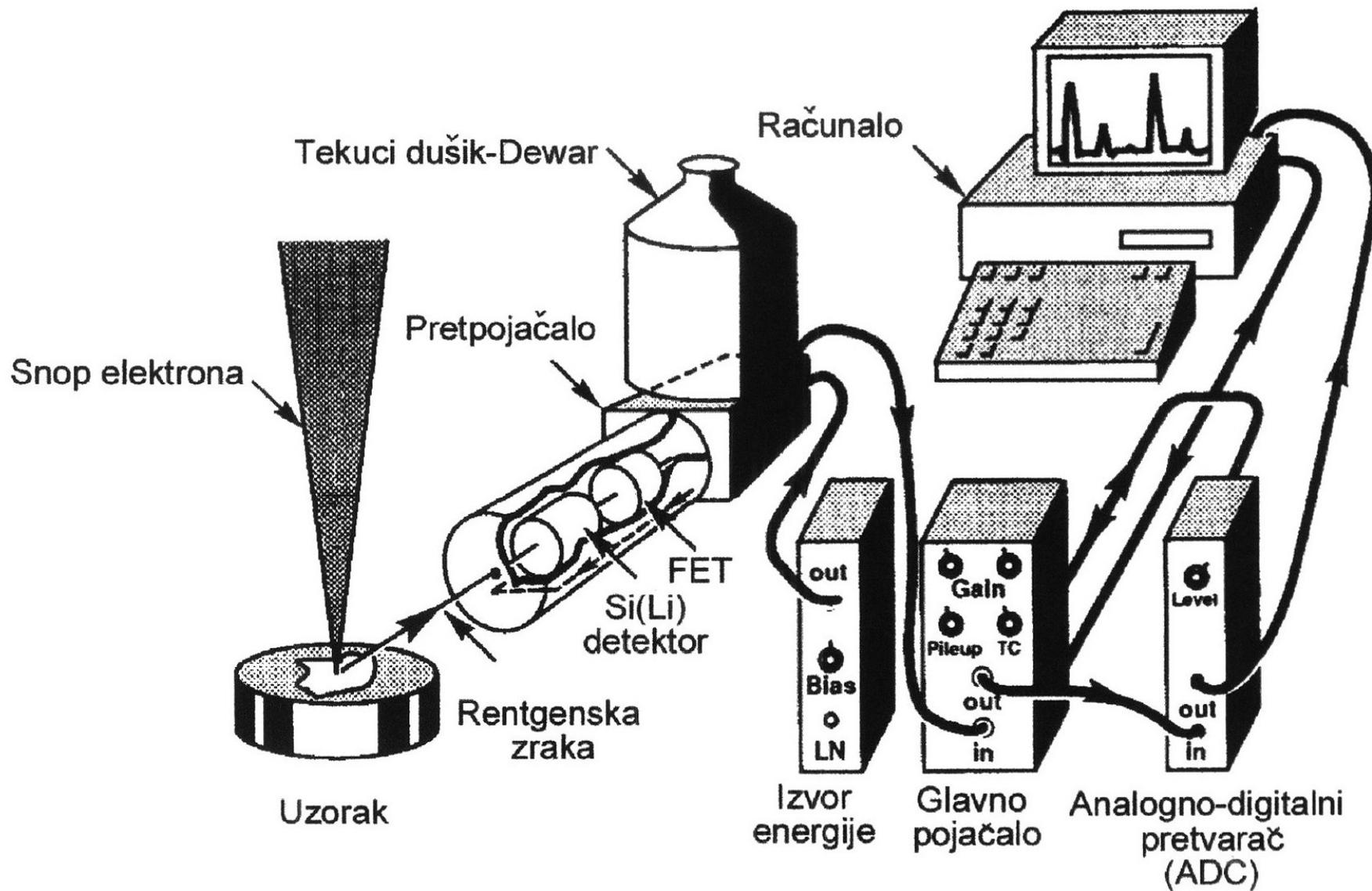
Doprinos šuma pojačala je ΔE_n i neovisna o energiji rentgenskog zračenja već ovisi o vremenskoj konstanti glavnog pojačala koje oblikuje impulse.

Energetska rezolucija EDSa

- Za detektor 12mm² površine ,
- T= 14 mikro s sa $\Delta E_n = 80$ do 120 eV ukupna rezolucija postaje:
- $\Delta E_{st} = 2.35 \Delta E_i \cdot \Delta N = 2.35 (E_x / E_i \cdot F)^{1/2}$
- $\Delta E (FWHM) = [(\Delta E_n)^2 + (\Delta E_{st})^2]^{1/2}$



$$\eta(E_x) = \exp[-\mu_{Be}(E_x)t_{Be}] \{1 - \exp[-\mu_{Si}(E_x)t_{Si}]\}$$

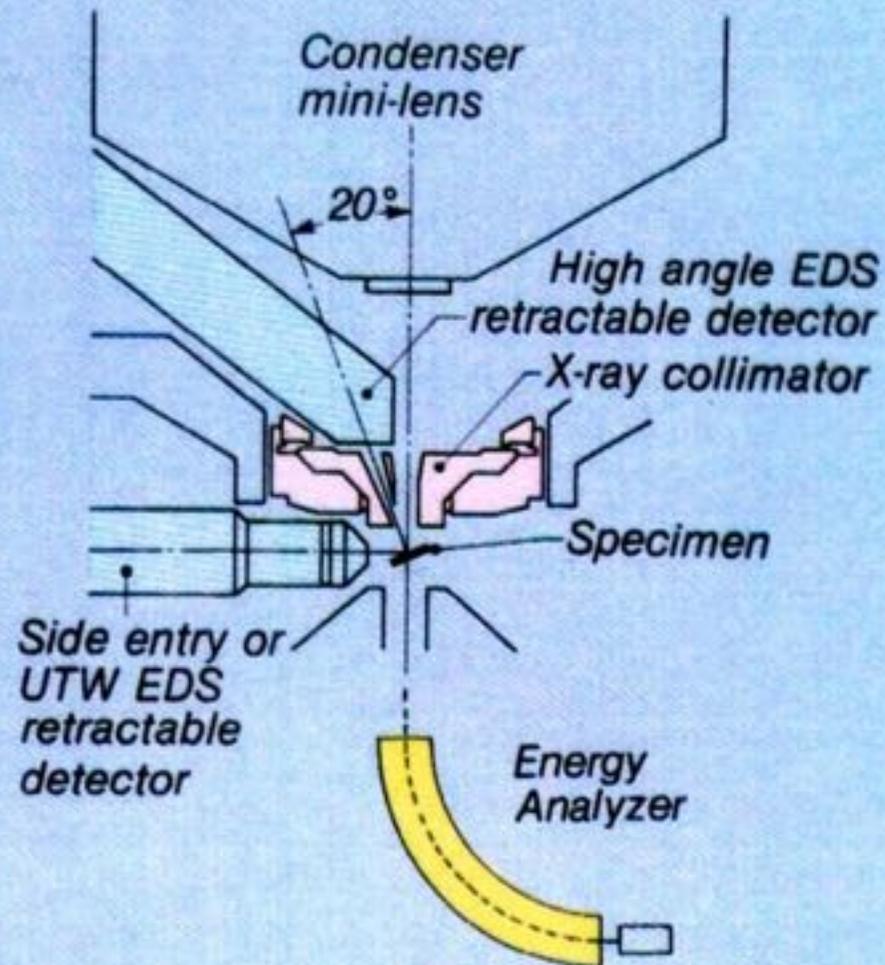


Shematski prikaz EDS i prateće elektronike

EDS ima dva moda rada :

1. Detektor rendgenskih zraka + TEM
2. Detektor rendgenskih zraka + TEM + Scanning (STEM)
U TEM-u i STEM-u (rasterski transmisijski mikroskop)
snop prolazi kroz uzorak.)

- POZOR !
- Treba razlikovati da
- Postoji EPMA- Energy probe microanalyses. Analizira se velika površina, elektronski snop se apsorbira i razlučivanje je malo svega $\sim 2 \mu\text{m}$.
- EPMA ima veliku preciznost i osjetljivost te mogućnost određivanja apsolutne koncentracije(ali s velike površine!)
- EDS- nemogućnost određivanja apsolutne koncentracije . Mjeri se samo odnos koncentracija!



● EDS and EA Detectors

The EDS and EA detectors are installed in positions that allow the most efficient detection. The EDS detector is available in two types—the horizontal detection type and the high-angle detection type, which can be used both independently and simultaneously.

In order to suppress noise, a JEOL-developed X-ray collimator made of a light element material (which acts also as a specimen contamination preventing trap) is installed in the optimum position between the high angle detector and the specimen. It makes the P/B ratio and detection efficiency even higher.

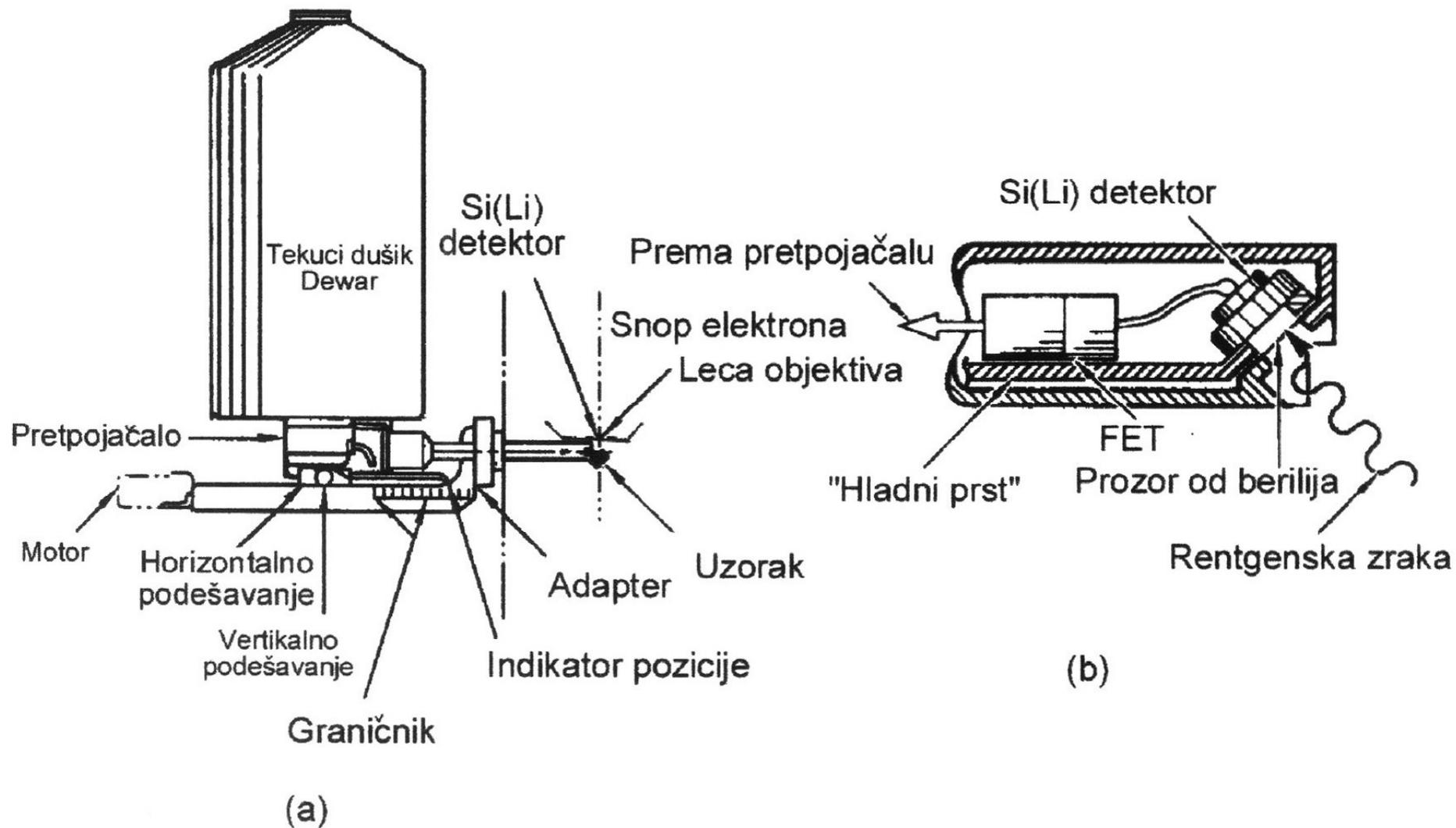
Both types of EDS detectors are protected from damage due to high-energy backscattered electron beams and extraneous X-rays, by safety circuits interlocked with the electron microscope and by their retractable design.

- USPOREDBA TEM-a i STEM-a : Razlučivanje STEma ne može biti bolje od TEM-a i ovisi o optimalnoj veličina probe sistema za prebrisavanje.

- *Stvaranje rendgenskih zraka:*

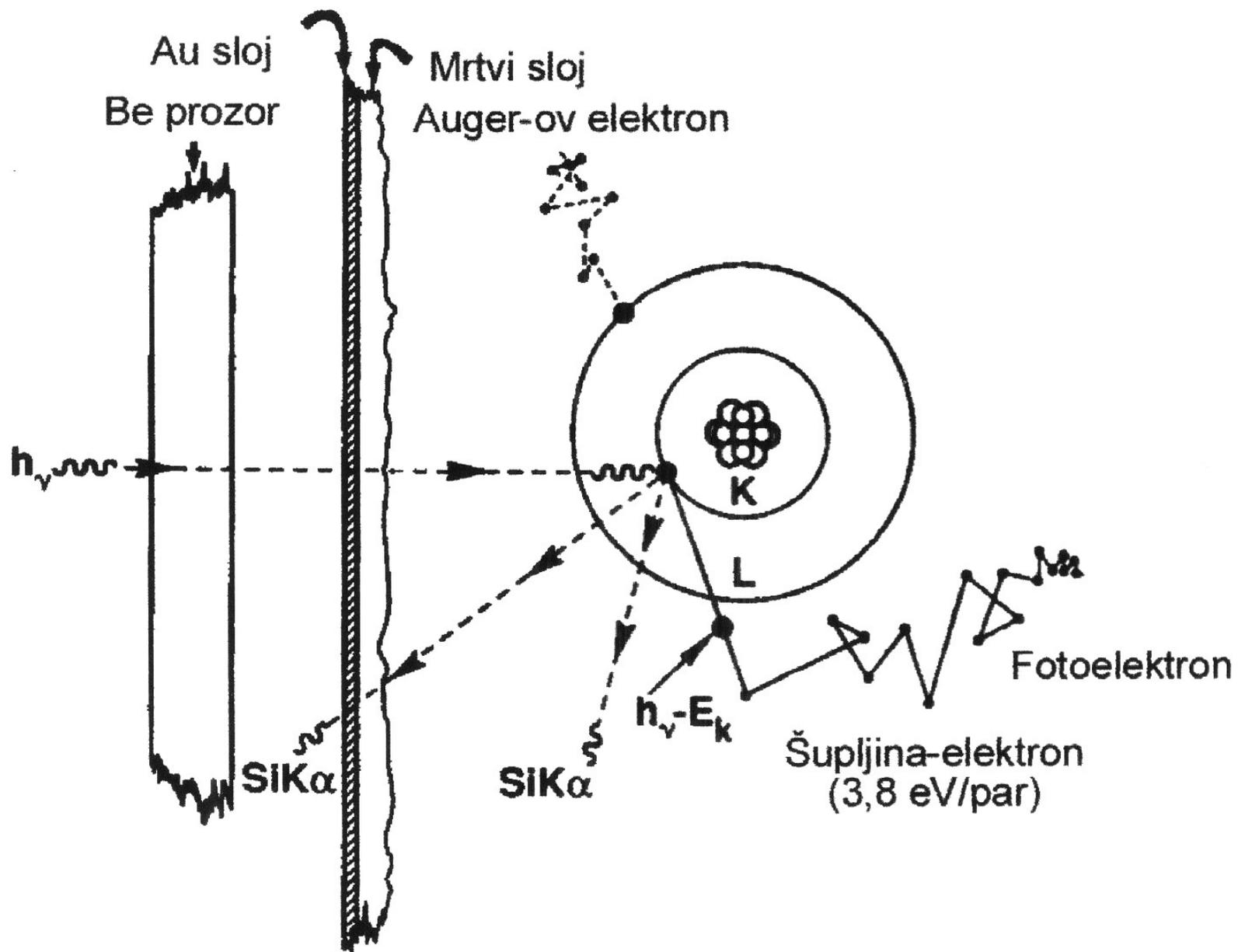
- Elektronski snop gubi energiju, apsorpcijom rentg zraka, i dva procesa dominiraju rendgenskim spektrima:
- 1. kontinuirano zračenje -« brehmsstrahlung»
- 2. linije superponirane na pozadinu i to svaka odgovara jednoj energiji E ili valnoj duljini λ karakterističnoj za odgovarajuće elemente uzorka.
- $E \sim Z^2$ Z je atomski broj uzorka $E = hc / \lambda$
- U spektru jednog elementa atomskog broja Z , energija linija u EDS spektru raste od lijeva na desno, tako da je
- $E_K > E_L > E_M$, a intenziteti su :
- $I(K) > I(L)$ i $I(L) > I(M)$, te $I(K) > I(M)$
-

- Kontinuirano zračenje je nepoželjno i mora se odbiti od spektra prije mjerenja karakterističnih linija. Visina pozadine B smanjuje preciznost mjerenja površinu ispod linija P.
- Bitno je da iznos R/B bude maksimalan prilikom izvođenja eksperimenta (Koristi se berilijeve nosače uzorka- mala pozadina!)
- Praktički granica područja detekcije EDS spektrometra je za E veće od 20 keV- a, jer Si- Li- driftani detektor je jako propustan za zračenje visokih energija .
- sl. 10.18
- K- linije se koriste za elemente malih Z
- L- linije se koriste za elemente srednjih Z.



(a) Shematski prikaz EDS detektora (b) detalj osnovnog dijela

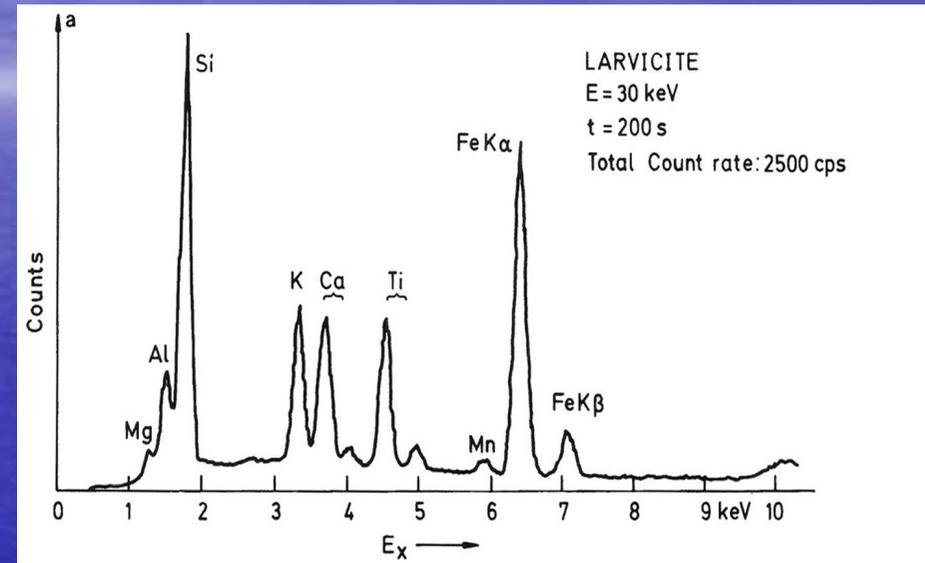
detektora



Proces detekcije rentgenskih zraka u Si(Li) detektoru

- Interakcija el. snopa i uzorka daje emisiju karakterističnih rendgenskih zraka koji se detektiraju ED spektrometrom,
- koji se sastoji od Si- detektora dopiranog Li i elektronike prikazane na slici.
- Rezultantni signal se procesira multikanalnim analizatorom (MCA) i pohranjuje u digitalnom obliku.
- Na ekranu katodne cijevi (CRT) opaža se spektar SI 4.2 i 4.3 .
- Spektri se pohranjuju i kasnije ponovo analiziraju softverom koji analizira položaje karakterističnih linija i njihovu površinu- intenzitet; čini korekcije i računa se koncentracije.

- Ovdje neki EDS spektar može 4.2 i 4.3

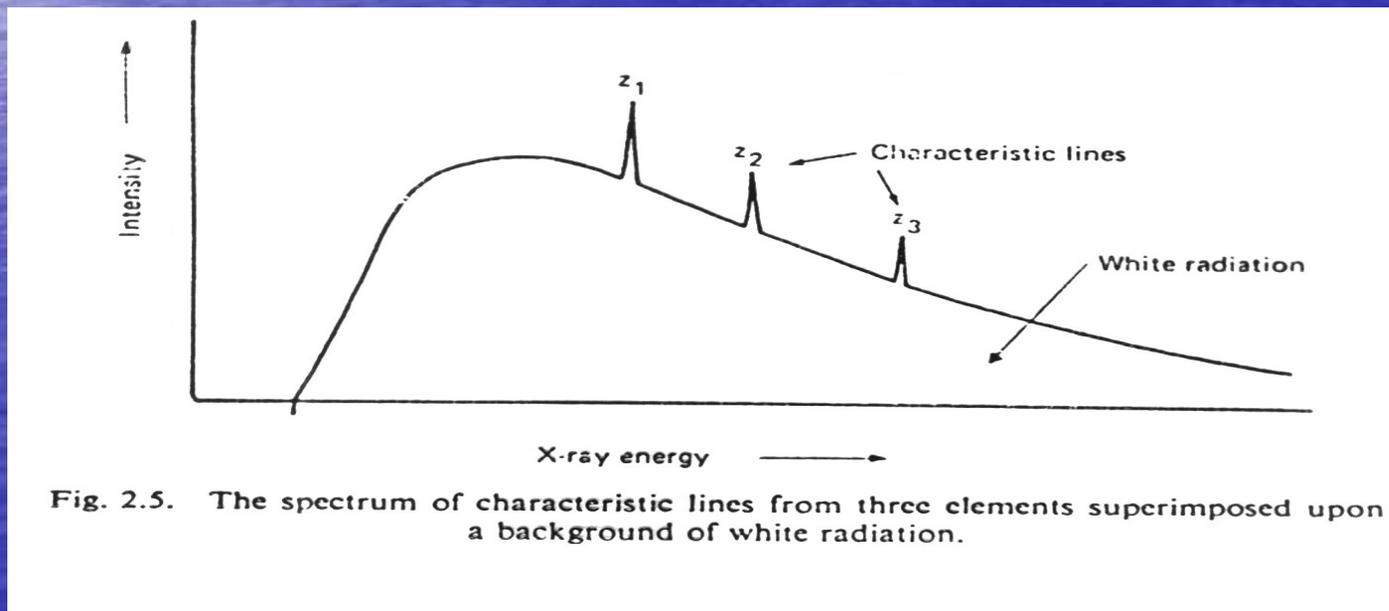


EDS ima dva moda rada :

1. Detektor rendgenskih zraka + TEM
2. Detektor rendgenskih zraka + TEM + Scanning (STEM)
U TEM-u i STEM-u (rasterski transmisijski mikroskop)
snop prolazi kroz uzorak.)

- POZOR !
- Treba razlikovati da
- Postoji EPMA- Energy probe microanalyses. Analizira se velika površina, elektronski snop se apsorbira i razlučivanje je malo svega $\sim 2 \mu\text{m}$.
- EPMA ima veliku preciznost i osjetljivost te mogućnost određivanja apsolutne koncentracije (ali s velike površine !)
- EDS- nemogućnost određivanja apsolutne koncentracije . Mjeri se samo odnos koncentracija!

- USPOREDBA TEM-a i STEM-a : Razlučivanje STEM-a ne može biti bolje od TEM-a i ovisi o optimalnoj veličina probe sistema za prebrisavanje.
- *Stvaranje rendgenskih zraka:*
- Elektronski snop gubi energiju, apsorpcijom rentg zraka, i dva procesa dominiraju rendgenskim spektrima:
- 1. kontinuirano zračenje -« brehmsstrahlung»



- 2. karakteristično zračenje,

čine linije superponirane na pozadinu i to svaka odgovara jednoj energiji E ili valnoj duljini λ karakterističnoj za odgovarajuće elemente uzorka.

- $E \sim Z^2$
- Z je atomski broj uzorka $E = hc / \lambda$
- U spektru jednog elementa atomskog broja Z , energija linija u EDS spektru raste od lijeva na desno, tako da je
- $E_K > E_L > E_M$, a intenziteti su :
- $I(K) > I(L)$ i $I(\alpha) > I(\beta)$,
te $I(\alpha_1) > I(\alpha_2)$

- Kontinuirano zračenje je nepoželjno i mora se odbiti od spektra prije mjerenja karakterističnih linija. Visina pozadine B smanjuje preciznost mjerenja površinu ispod linija P.
- Bitno je da iznos R/B bude maksimalan prilikom izvođenja eksperimenta (Koristi se berilijeve nosače uzorka- mala pozadina!)
- Praktički granica područja detekcije EDS spektrometra je za E veće od 20 keV- a, jer Si- Li- driftani detektor je jako propustan za zračenje visokih energija .
- sl. 10.18
- K- linije se koriste za elemente malih Z
- L- linije se koriste za elemente srednjih Z.

Ovisnost korisnosti detekcije rentgenskih zraka $\eta(E_x)$ detektora Si(Li) o kvantima energije i debljini Be prozora detektora kristala. Au film 20nm i 0.1 μm mrtvi sloj u Si smanjuju korisnost u odnosu na detektor bez prozora. Energije K linija elemenata niskih Z markirani su na vrhu slike.

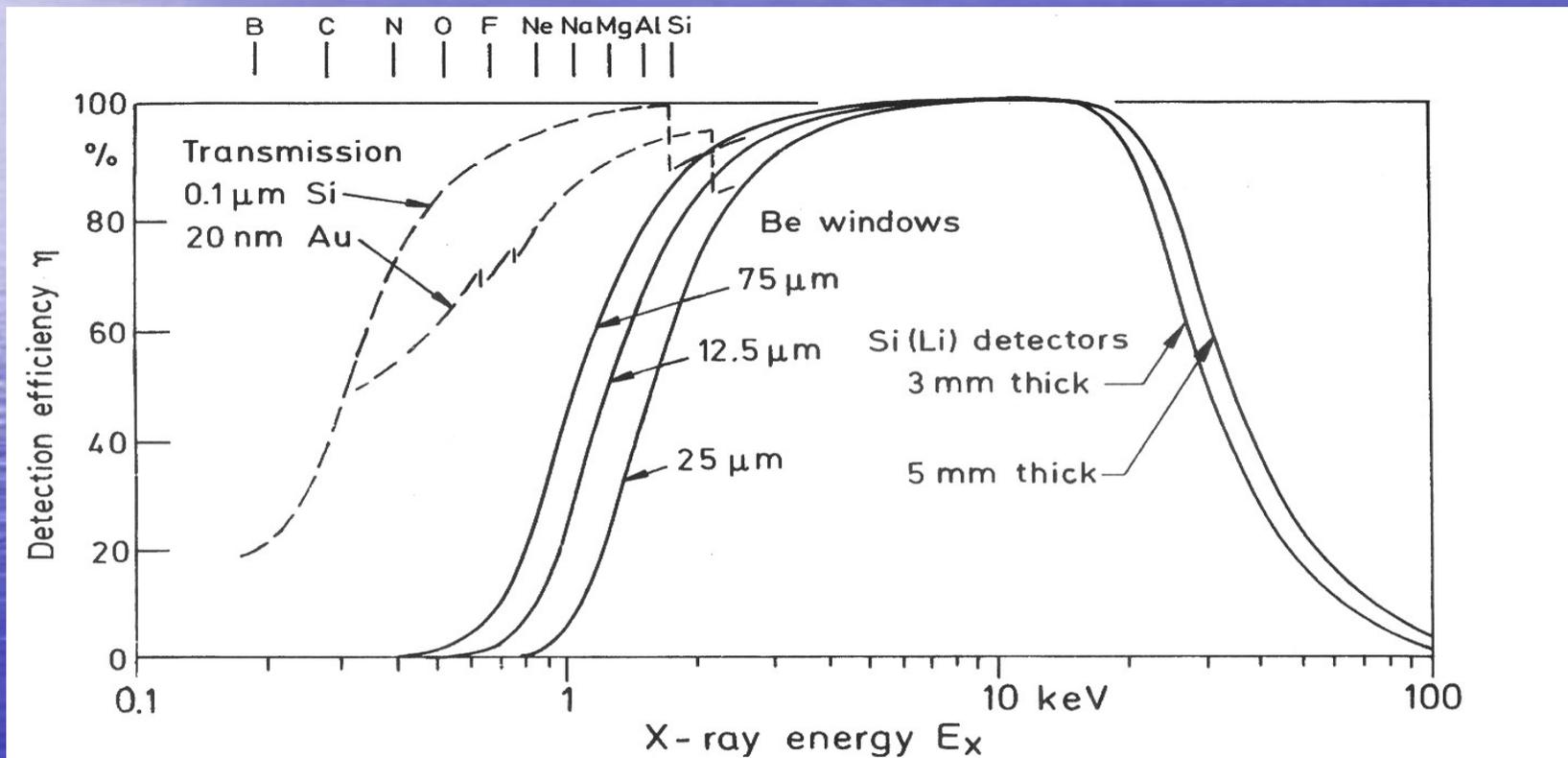


Fig. 10.18. Dependence of the detection efficiency $\eta(E_x)$ of a Si (Li) x-ray detector on quantum energy E_x and on the thicknesses of the Be window and the detector crystal. The transmission through a 20 nm Au film and a 0.1 μm dead-layer in Si decreases the efficiency of a windowless detectors. Energies of the K lines of low Z elements are drawn at the top of the figure

Problemi s pikovima

Proširivanje pikova posljedica je:

- statističke energijske distribucije fotona
- termalne buke (tranzistor)

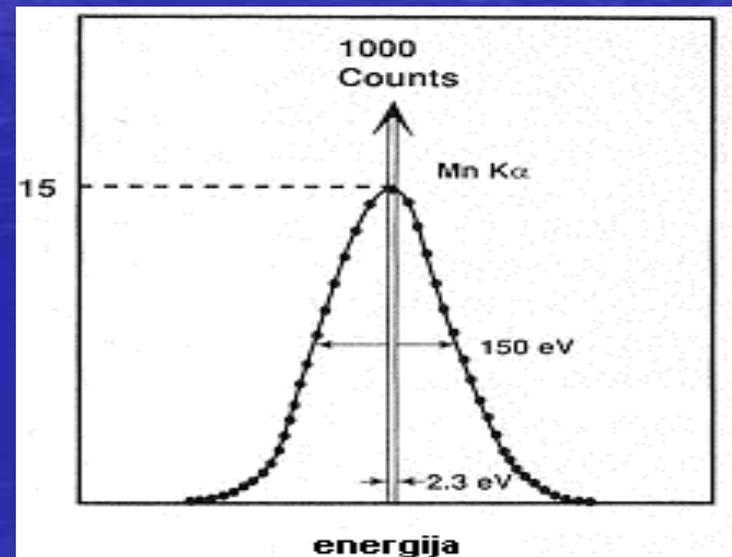
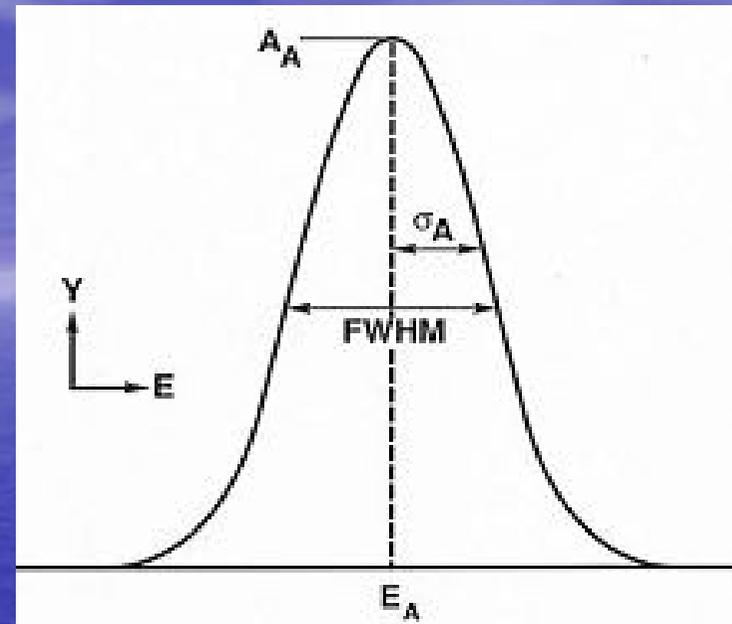
Kao mjera za mjerenje širine pika tradicionalno se koristi u spektroskopiji vrijednost širine pika na polovici maksimalne visine (FWHM)

Rezolucija se uspoređuje često Mn,
 $E(\text{linije}) = 5,9 \text{ keV}$

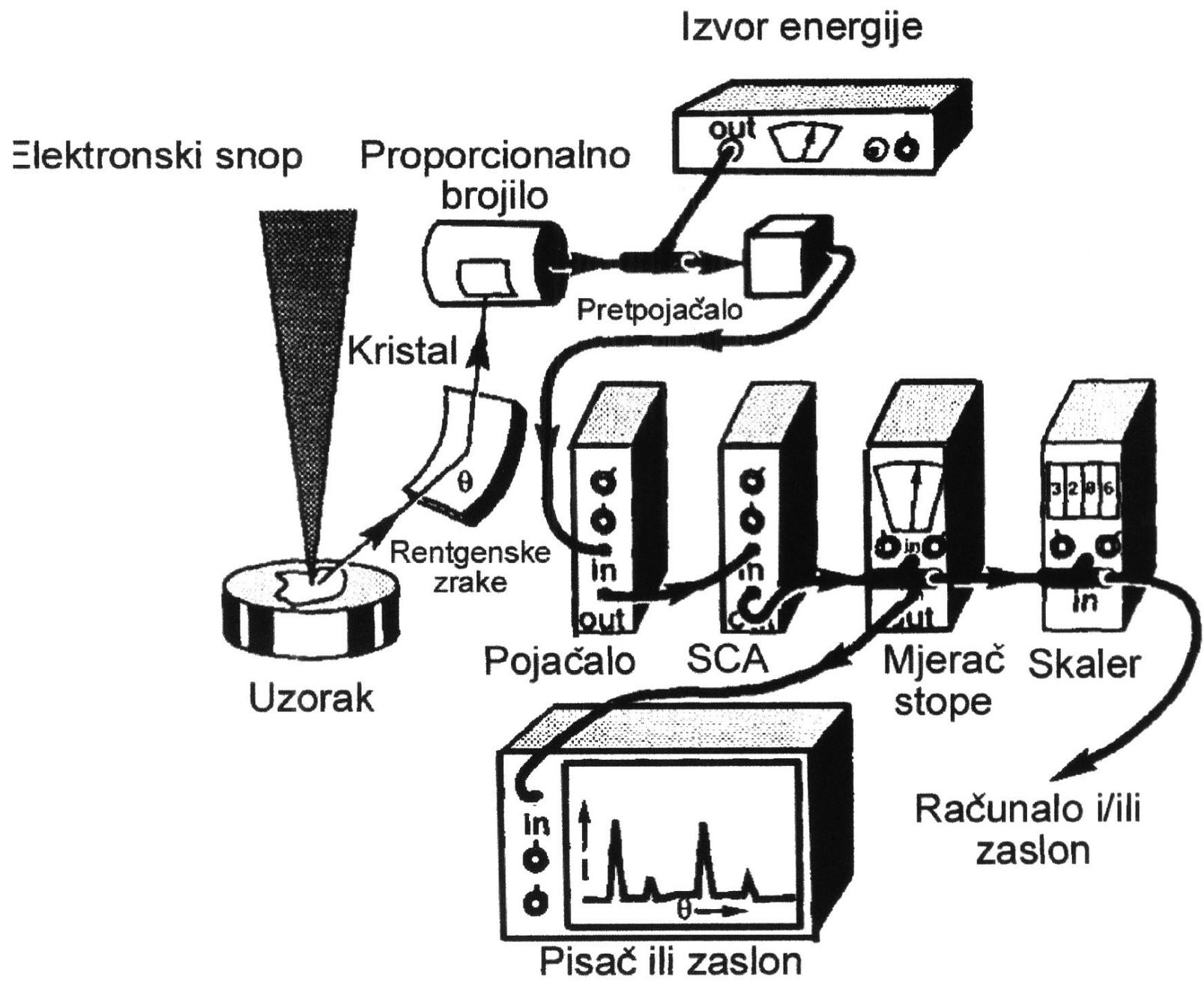
150 eV EDS (Si(Li))

115 eV EDS (Ge)

10 eV WDS



- *Kako se dobija EDS spektar ?*
- Opis detektora i princip detekcije...
- Rentgensko zračenje ulazi u detektor i uzrokuje u Li-dr Si kristalu) koji se koristi kao detektor, par elektron- šupljina čiji broj je proporcionalan energiji zračenja.
- $N \sim E$
- Nastali puls naboja se pojačava i pohranjuje u kanal multi-kanalnog analizatora MCA), koji se kalibrira za dani naboj (energiju upadnog zračenja).
- Intenzite ulaznog zračenja se određuje brojem pulseva pohranjenih u danom kanalu. Kada se dovoljan broj pulseva nakupi da bi spektar bio definiran, sadržaj MCA se pokazuje na ekranu katodne cijevi- dobija se EDS spektar.



Valno-disperzivni spektrofotometar s pripadajućom elektronikom

Fokusiranje rentgenskih zraka Johannsonovim spektrometrom, gde izvor na uzorku, savijena kristalna površina i pukotina proporcionalnog brojača leže na Rowlandovom krugu radiusa r_f . Ravnine rešetke kristala su savinute na radius $r_d = 2r_f$

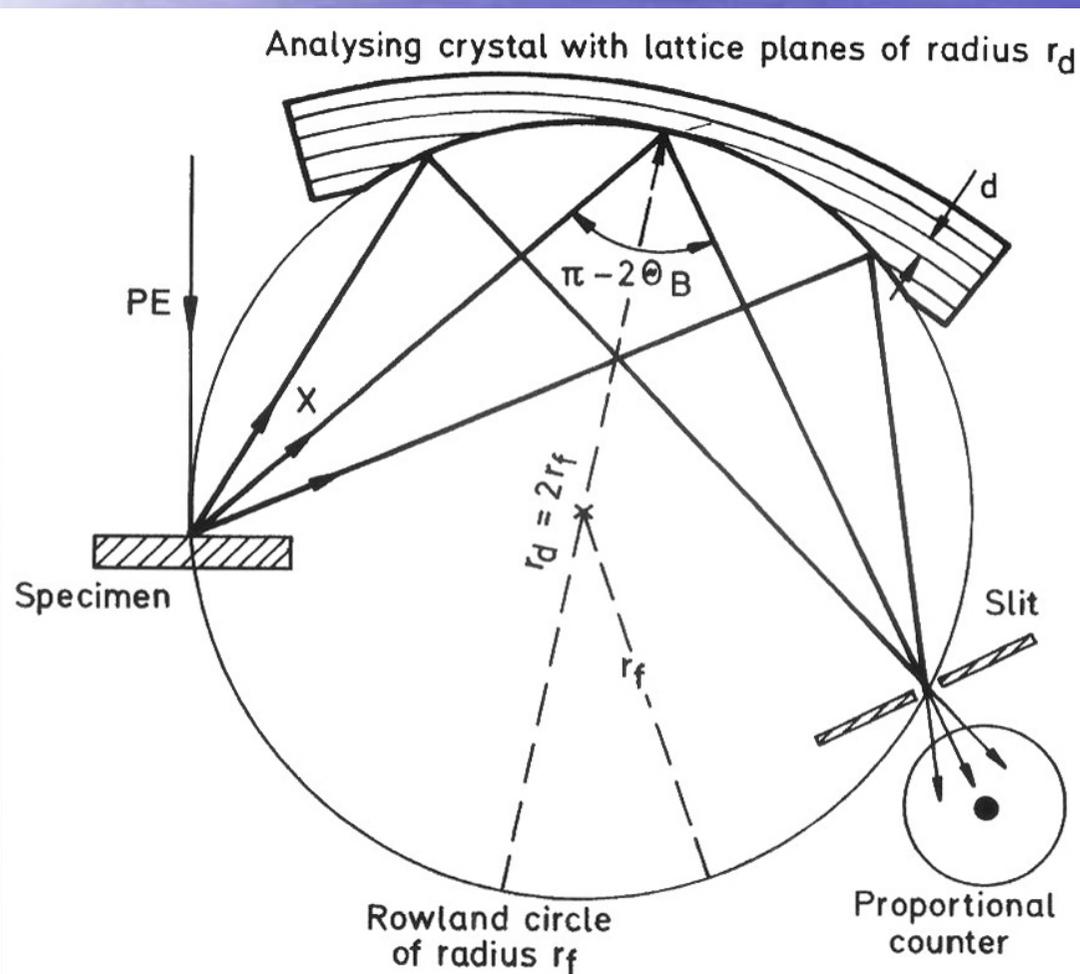


Fig. 10.13. Focusing of x-rays with a Johannson spectrometer where the source on the specimen, the ground crystal surface and the slit in front of the proportional counter lie on a Rowland circle of radius r_f . The lattice planes of the crystal are bent to a radius $r_d = 2r_f$

Veza Si(Li) detektora rentgenskih zraka sa FETom i sa otpornom povratnom petljom (R_F , C_F); oblik izlaznog signala se vidi.

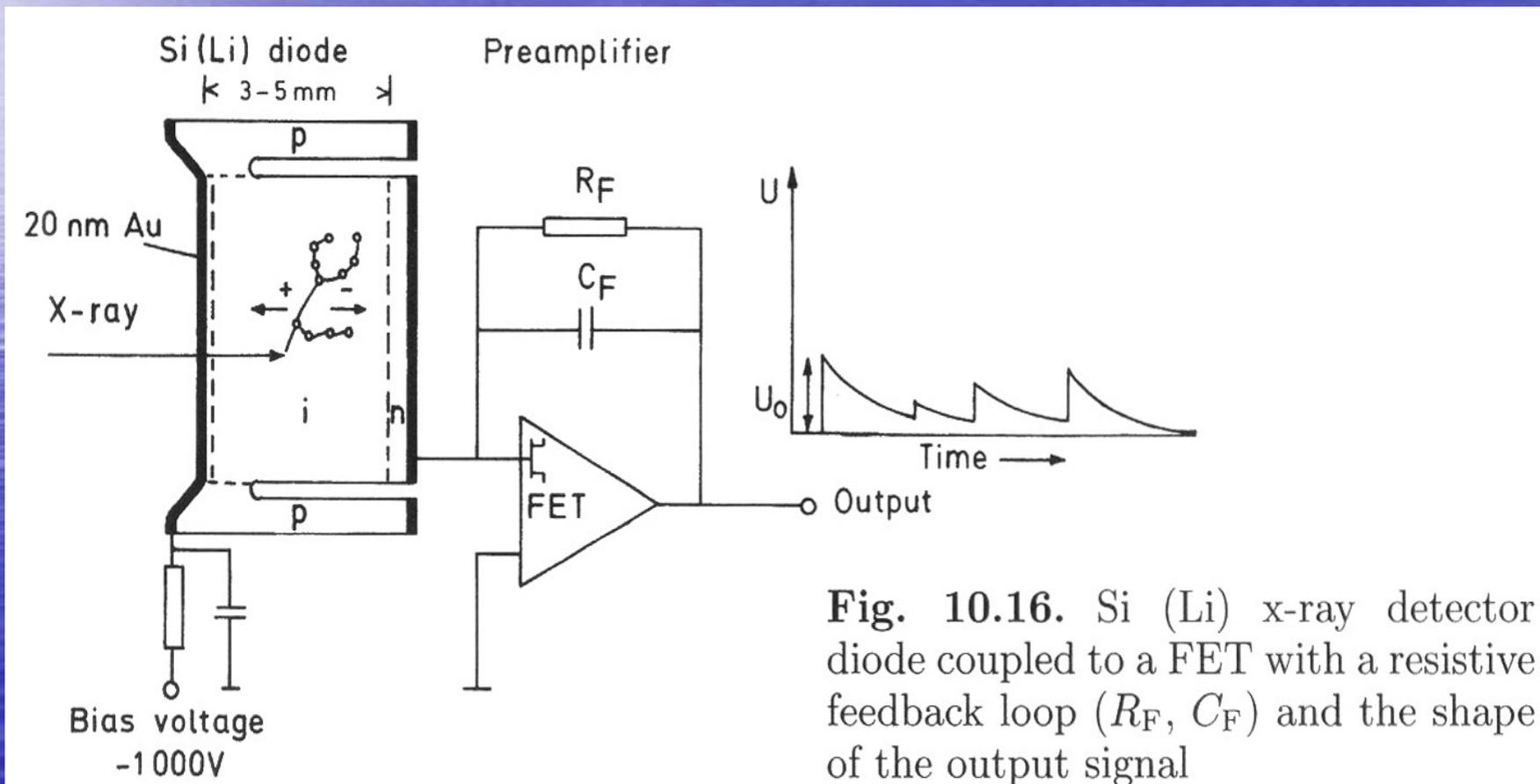
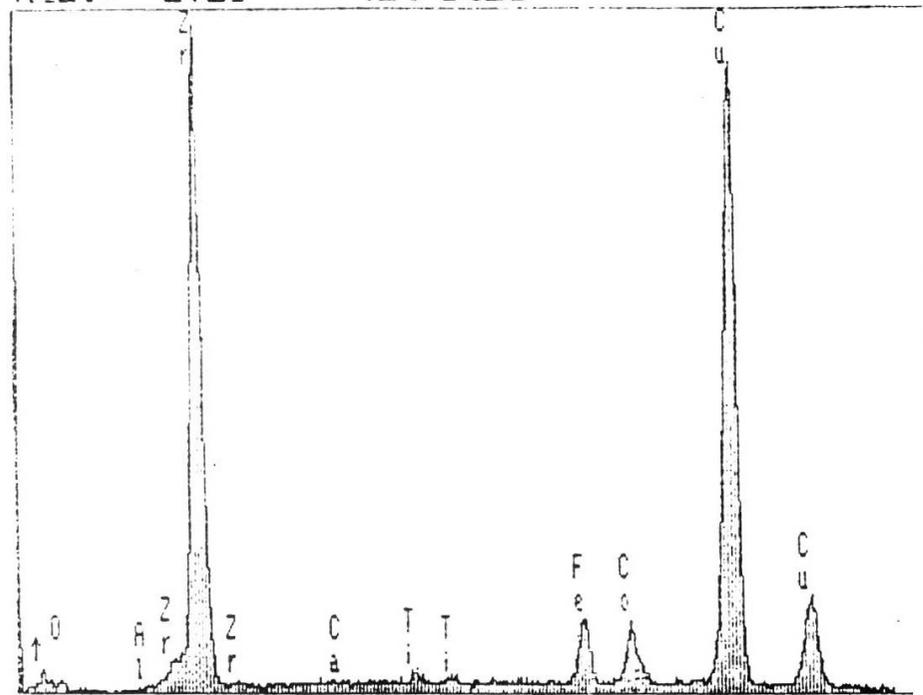


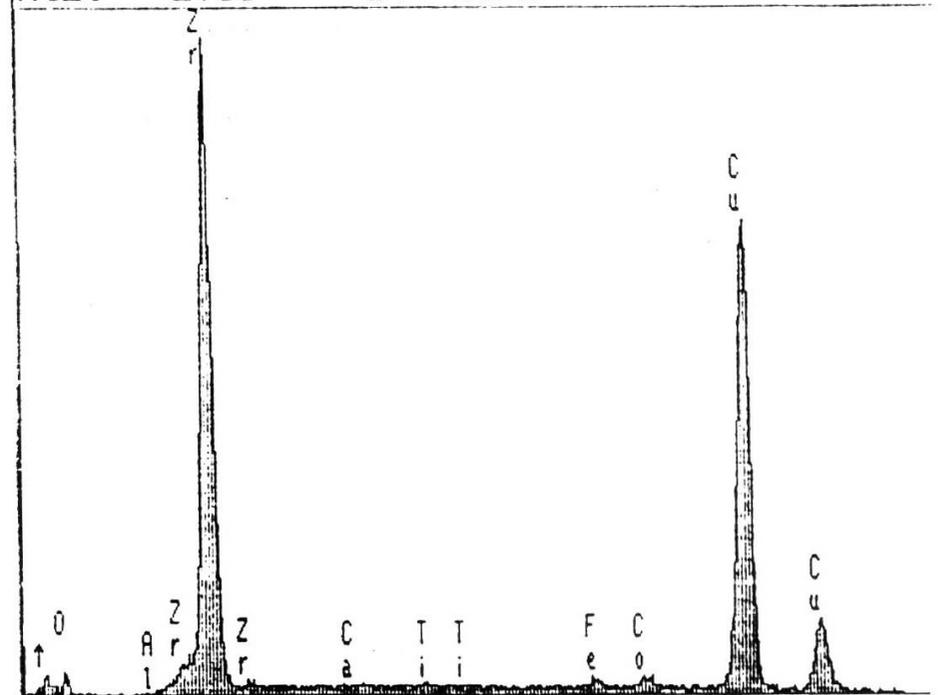
Fig. 10.16. Si (Li) x-ray detector diode coupled to a FET with a resistive feedback loop (R_F , C_F) and the shape of the output signal

X-RAY: 0 - 10 keV
Live: 122s Preset: 400s Remaining: 400s
Real: 212s 42% Dead



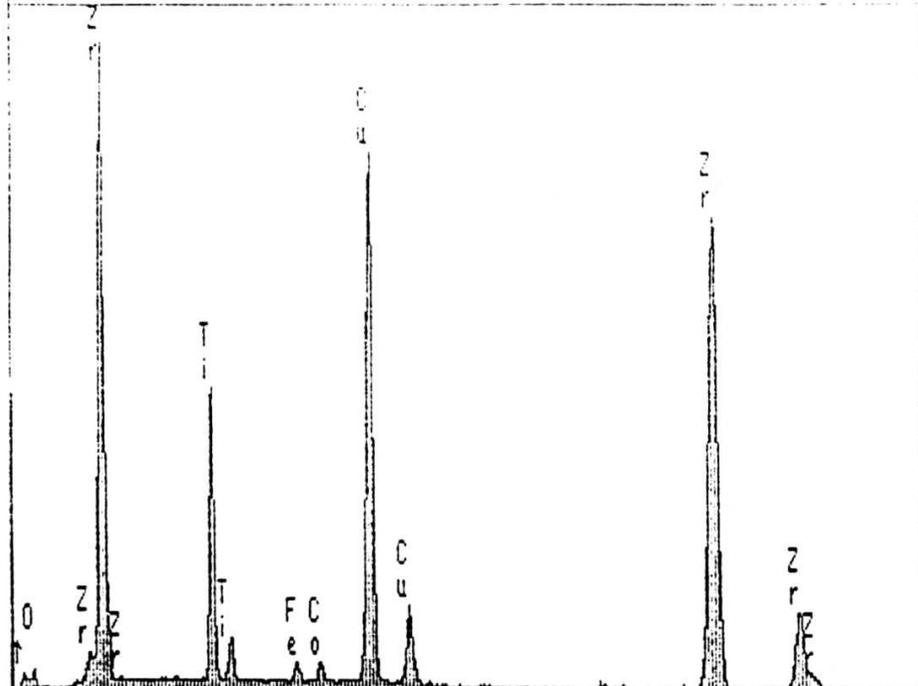
< .0 5.122 keV
FS= 2K ch 522= 44 cts
MEM1:Zr O2 zuti, Be nosac

X-RAY: 0 - 10 keV
Live: 143s Preset: 400s Remaining: 400s
Real: 216s 34% Dead



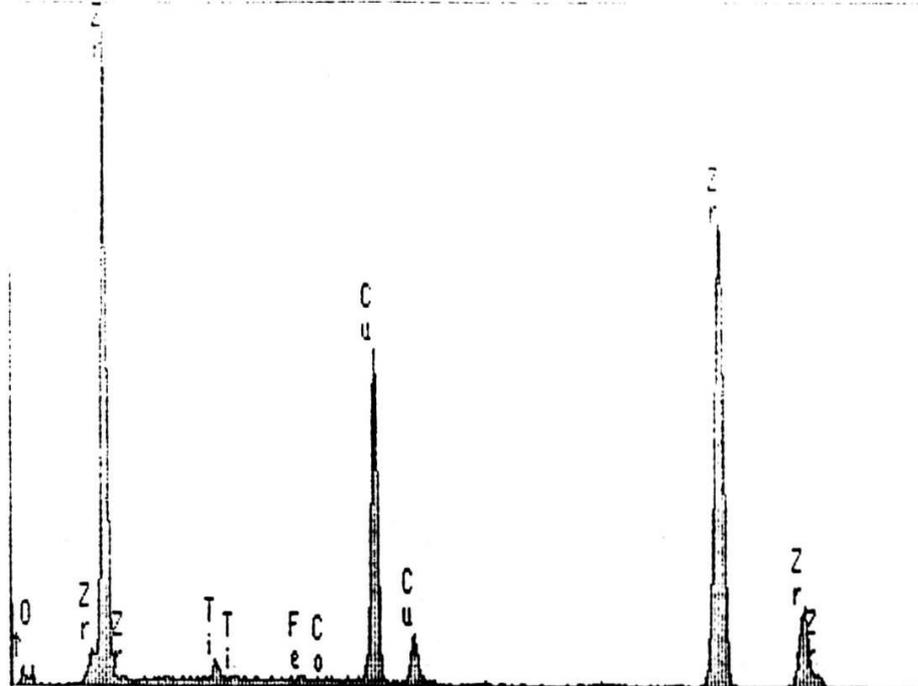
< .0 5.122 keV
FS= 2K ch 522= 28 cts
MEM1:Zr O2 bijeli, Be nosac

X-RAY: 0 - 20 keV
Live: 111s Preset: 400s Remaining: 400s
Real: 190s 42% Dead



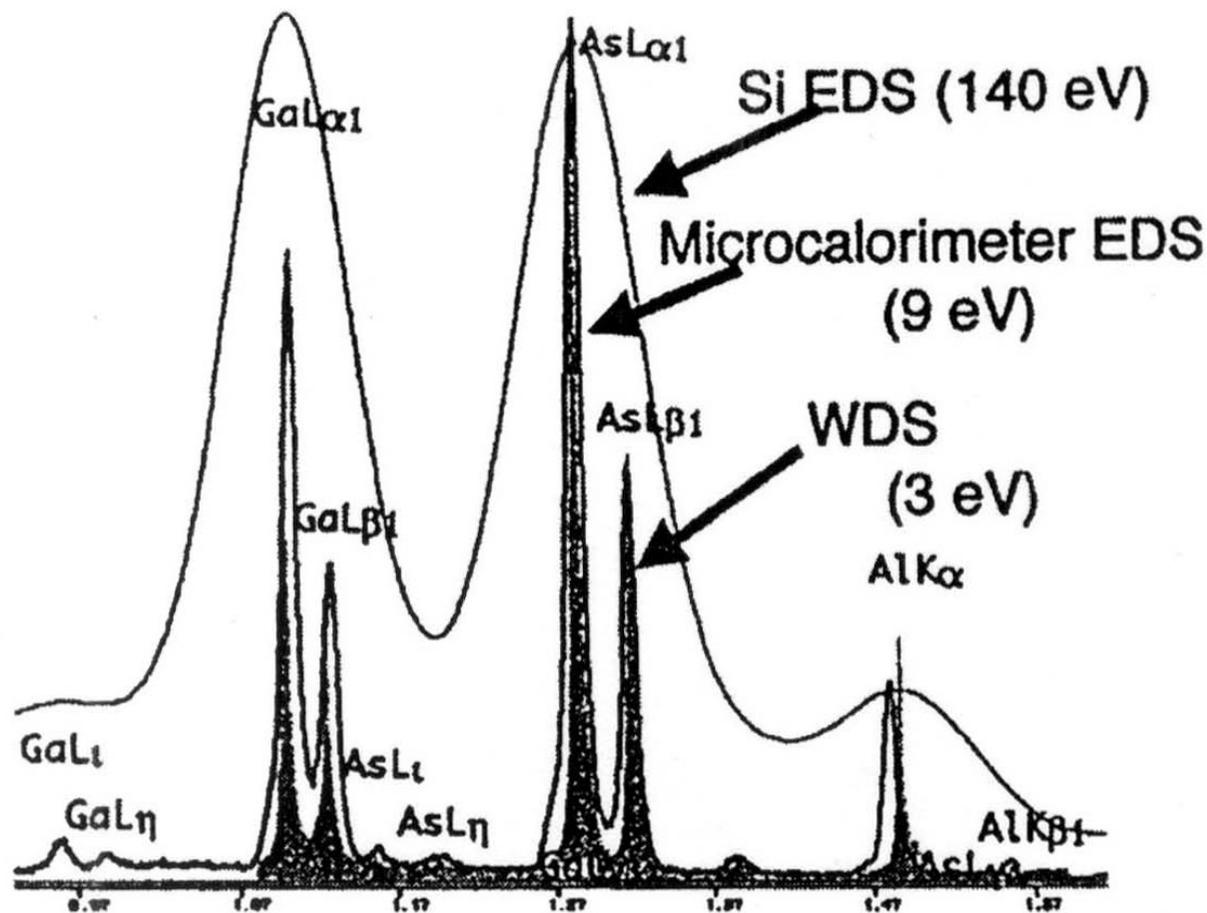
< .0 10.243 keV
FS= 4K ch 522= 35 cts
MEM1:Zr O2 zuti, blizu ruba nosaca

X-RAY: 0 - 20 keV
Live: 276s Preset: 400s Remaining: 400s
Real: 366s 25% Dead



< .0 10.263 keV
FS= 4K ch 523= 32 cts
MEM1:Zr O2 bijeli

Zadatak: Pomoću šibera uz EDS odrediti Energiju rendgenskih linija na EDS-u te naznačiti linije ,na slikama linija!



Slika 3.1. Usporedba rendgenskih spektara dobivenih na AlGaAs uzorku pomoću Si EDS-a (140 eV razlučivanje), WDS-a (3eV) i mikrokalorimetarskog EDS-a (9eV).

Primjer EDS kvalitativne analize

Ca $K\alpha$ 3,69 keV

Ca $K\beta$ 4,01 keV

Ca $L\alpha$

P $K\alpha$ 2,015 keV

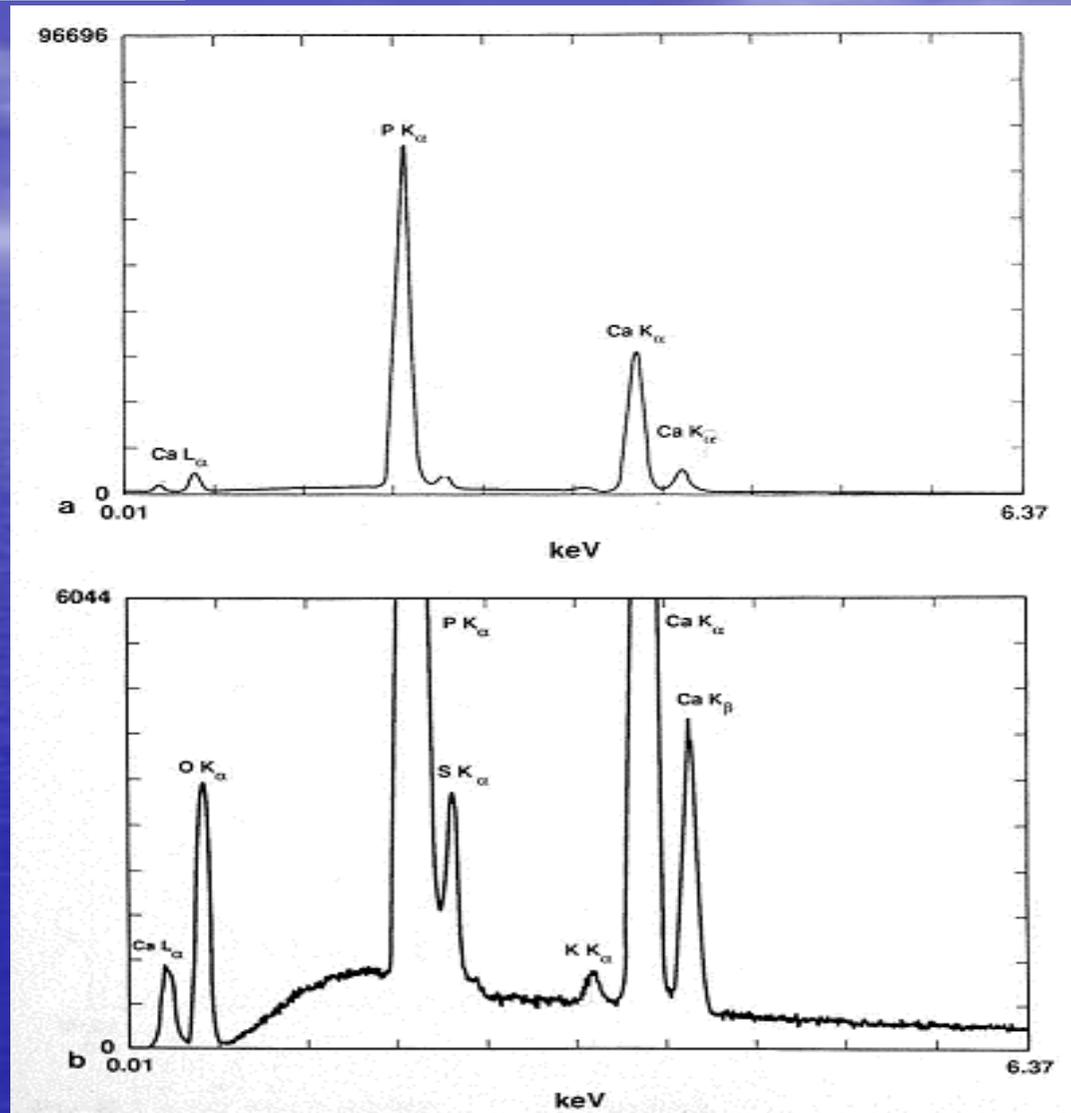
P $K\beta$ 2,310 keV ???

S $K\alpha$ 2,310 keV

O $K\alpha$ 0,523 keV

grbica na nižim energijama od
Ca $K\alpha$ «*escape*» ?

P $K\alpha$ «*sum*» ?



Povećavanjem intenziteta skale pokazuje da je to pik kalija, K $K\alpha$, dok je njegov $K\beta$ par izgubljen pod Ca $K\alpha$ pikom

Usporedba WDS / EDS

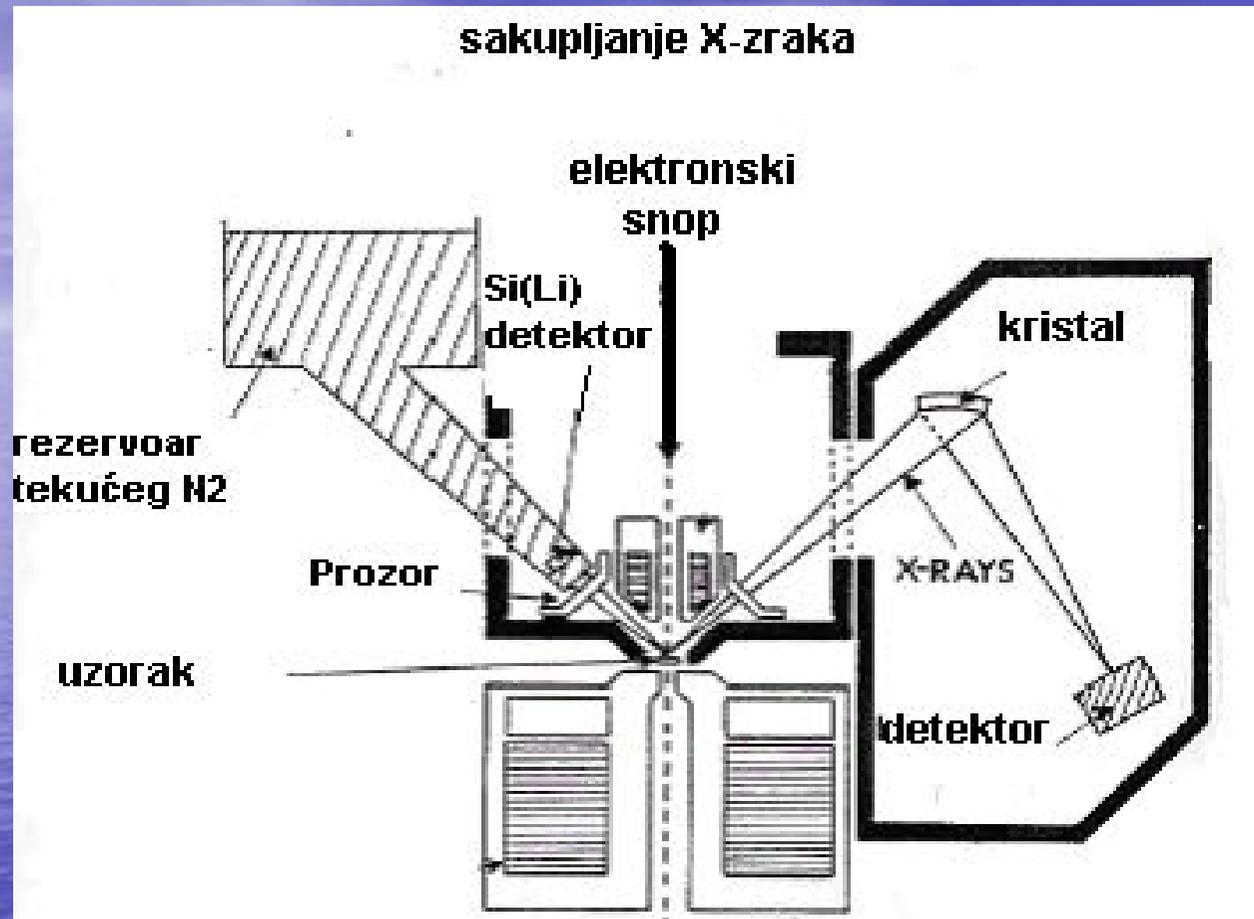
WDS - gleda valne duljine rentgenskih zraka (svaka zraka se analizira zasebno)
- pogodnije za analizu elementa u tragovima

EDS - gleda energije rentgenskih zraka (simultana detekcija)

S K α - Mo L α ? Pb M α
Na K α - Zn L α
Ni L α - La M α
Zr L α - Pt M α - P K α - Ir M α
Nb L α - Hg M α
Si K α - W M α ? Ta M α - Rb L α
Al K α - Br L α
Y L α - Os M α
O K α - V L α
Mn L α - Fe L α - F K α

Rezolucije: WDS 2-20 eV (mali background) ; EDS 70- 130 eV (veći background)

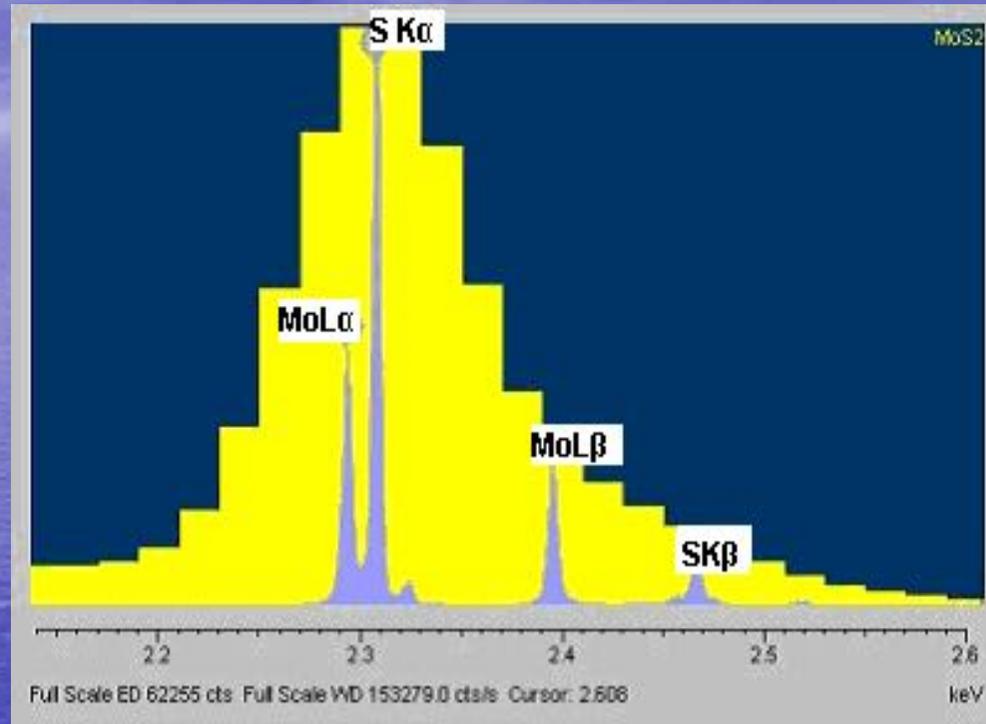
U praksi se više primjenjuje EDS (brzina i veličina)



U novije vrijeme mikroskopi su opremljeni EDS i WDS spektrofotometrima kao nadopuna jedne metode drugom. Istovremeno se pomoću kompjutera skupljaju podaci, analiziraju i prikazuju što znači da su te dvije tehnike komplementarne. Brzina EDS spektrofotometra omogućava brzo snimanje, a podaci dobiveni iz WDS daju uvid u postojanje elemenata u tragovima i preklapanja pikova.

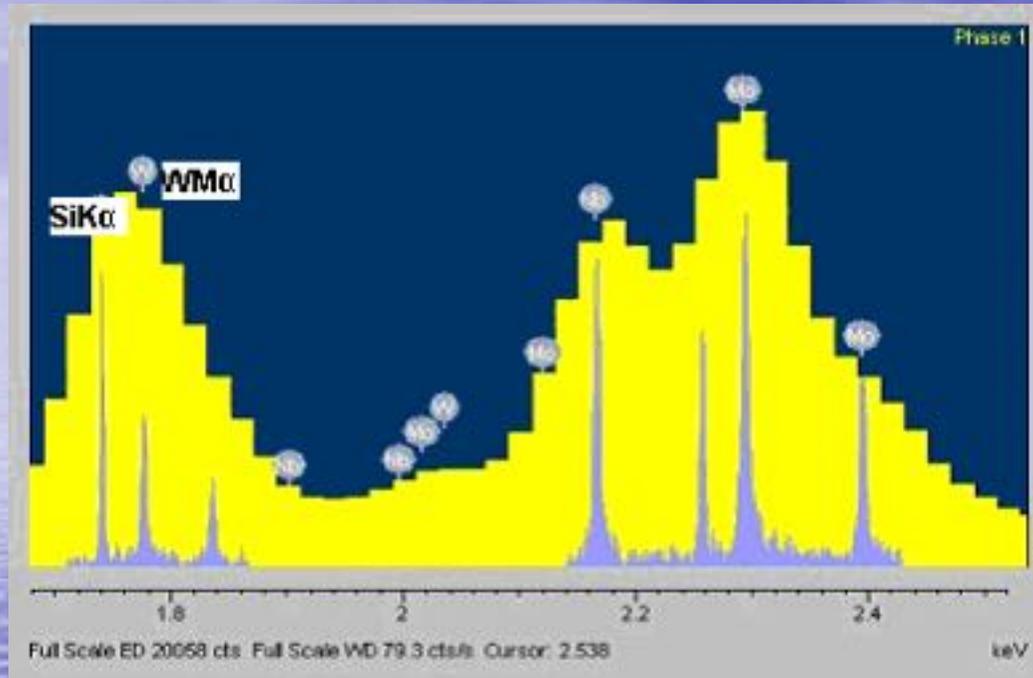
Usporedba rezolucija EDS i WDS

MoS₂



U žutom EDS spektru molibdenova $L\alpha$ linija na 2.293 keV je preklopljena sa sumporovom $K\alpha$ linijom na 2.307 keV. Međutim WDS spektar naznačen plavim jasno razlikuje te dvije vrijednosti ali i sumporovu liniju $K\beta$ i molibdenovu liniju $L\beta$ što je jednoznačni dokaz da se u spoju nalaze Mo i S.

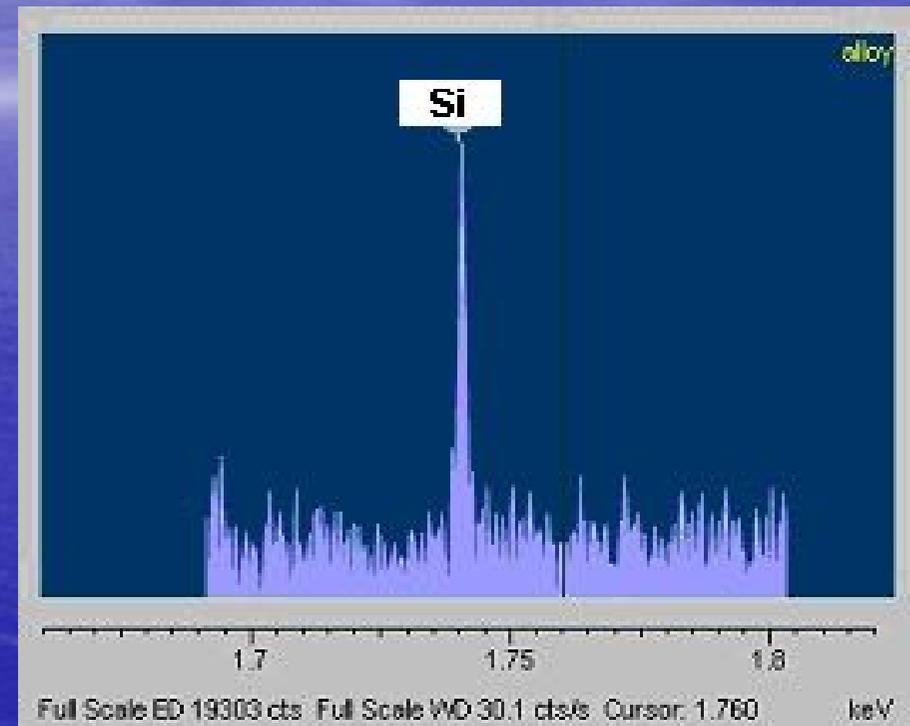
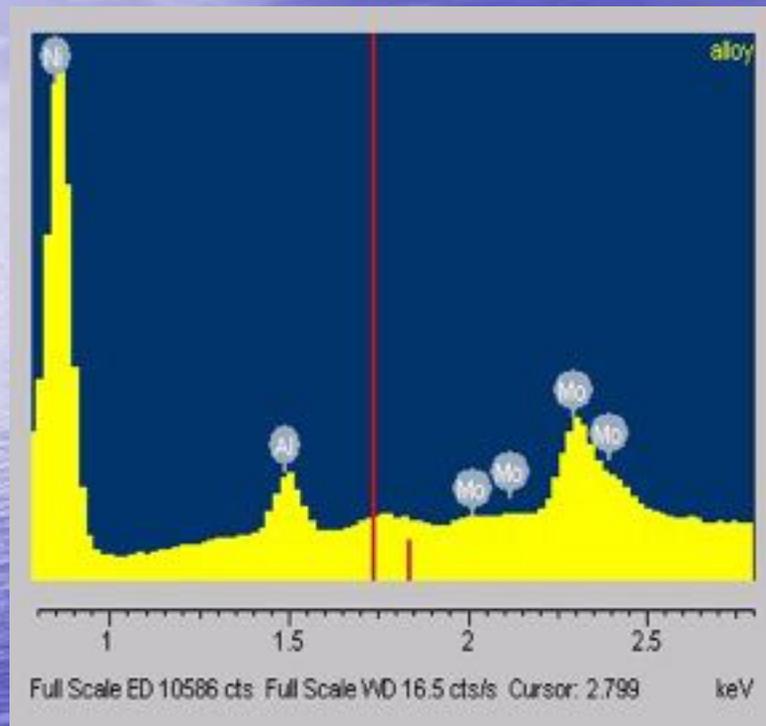
Legura u kojoj se analizira prisutnost volframa (W)



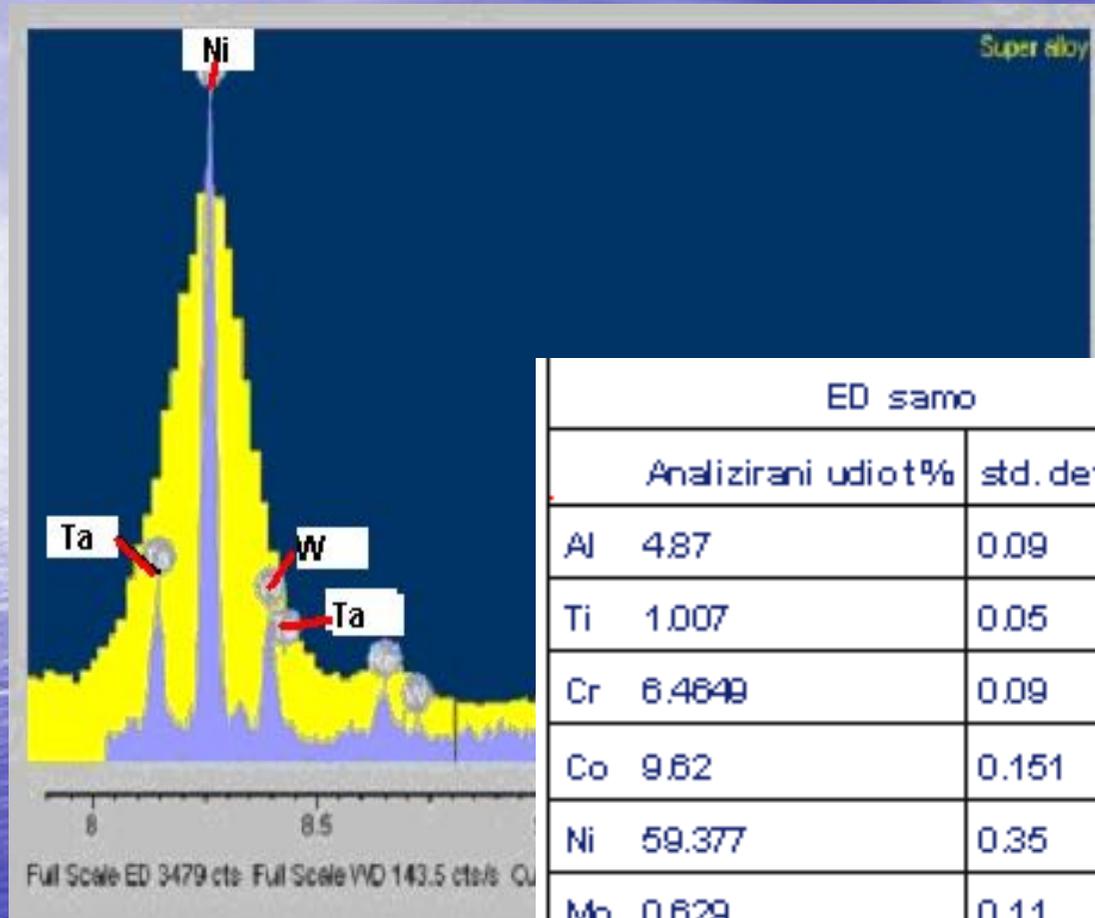
Volframova karakteristična linija L (8,3777 keV) ne nalazi se u spektru zbog zahtjeva primjene manjih energija upadnog snopa prilikom analize legura

Da se identificiraju L ili M linije potrebne su manje energije upadnog snopa. Zbog toga se treba koristiti njegova **M** linija za identifikaciju. Međutim zbog slabe moći razlučivanja EDS spektra ta je linija maskirana silicijevom K linijom jer su energijski vrlo bliske (W M α je 1.774 keV, a Si K α 1,740 keV). WDS spektar razlučit će te dvije linije i omogućiti kvalitativnu analizu .

Analiza legure s udjelom Si 0,15 %



ED i WD spektar niklove legure : Al, Ti, Cr, Co, Ta, W, Re i Mo



U prisutnosti jake niklove linije $K\beta$ na 8,264 keV kod EDS, dolazi do proširivanja pika i nemogućnosti identifikacije W i Ta

	ED samo		ED and WD		
	Analizirani udio %	std. dev. %	Analizirani udio %	std dev %	Metoda
Al	4.87	0.09	4.83	0.09	ED
Ti	1.007	0.05	1.011	0.05	ED
Cr	6.4649	0.09	6.406	0.09	ED
Co	9.62	0.151	9.55	0.153	ED
Ni	59.377	0.35	58.86	0.35	ED
Mo	0.629	0.11	0.533	0.01	WD
Ta	7.03	<u>0.48</u>	<u>7.136</u>	<u>0.078</u>	WD
W	6.393	<u>0.55</u>	<u>6.585</u>	<u>0.077</u>	WD
Re	3.264	0.443	3.099	0.05	WD

Kvantitativna analiza borfosfosilikata koristeći WDS

Upotreba: kao pasivizirajući sloj borfosfosilikatnih filmova koji se koriste u poluvodičima

Intenzitet signala: slabi signali, nemogućnost korištenja EDS

Analiza: WDS, koriste se moderni LSM-200 kristali i postiže se odličan rezultat s relativno slabim primarnim snopom

	maseni udio %	devijacija %	rezultat %
B	2,35	0,04	4.22
P	3.77	0,06	2.36
Si	37.6	0,38	25.98
O	54.6	0,36	66,23
N	0,87	0,19	1,21

OSLIKAVANJE X-zrakama (Dot mapping)

U SEMu slike (mape) se dobivaju operacijom mapiranja gdje se informacije prenose iz prstora uzorka na prostor zaslona.

Pretraživanje može biti analogno i digitalno.

Analogno:

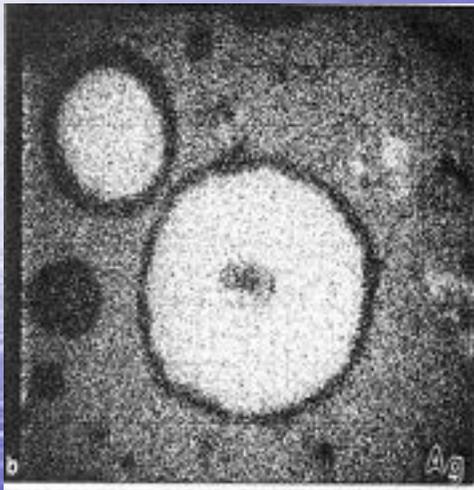
- na isti način kao formiranje slika SE i BSE
- u njima se vidi položaj elementa u uzorku
- relativna koncentracija

Problemi:

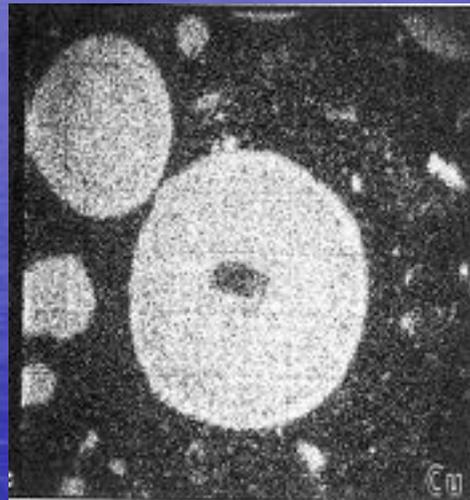
- slaba rezolucija (volumen stvaranja x-zraka je velik)
- slab intenzitet X-zraka, u usporedbi sa signalima BSE niži za faktor i do 10^5
- dobri signali u slučajevima gdje je koncentracija veća od 25%
- izraženo prikupljanje *bremsstrahlung* zračenja
- smanjene mogućnosti korekcije *backgrounda*
- problemi kontrasta

«Dot mapping» legure sačinjene od tri elementa, WDS

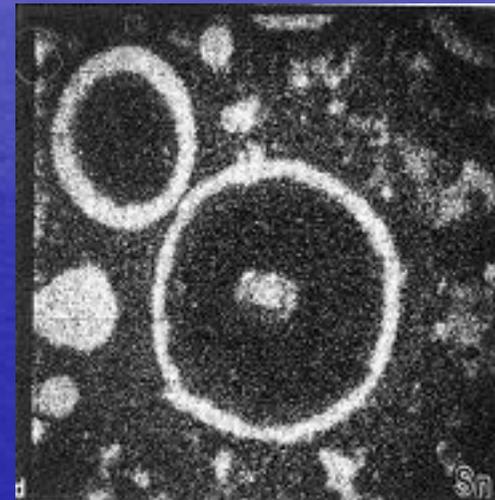
a) Ag ($L\alpha$)



b) Cu ($K\alpha$)

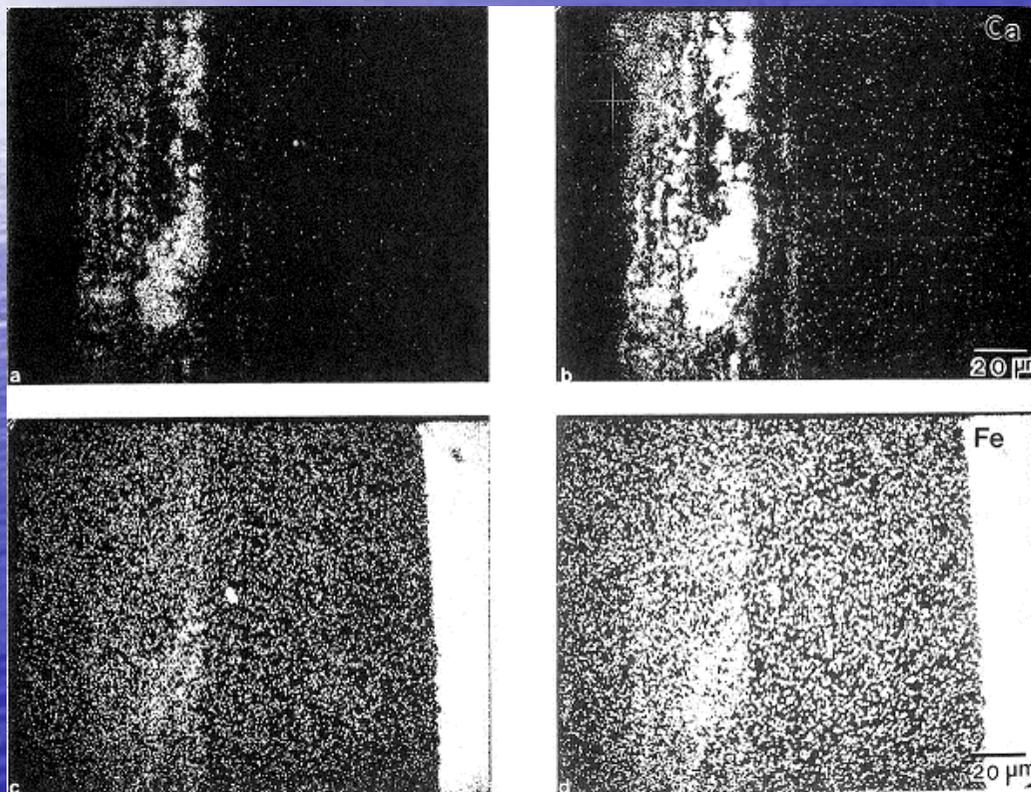


c) Sn ($L\alpha$)



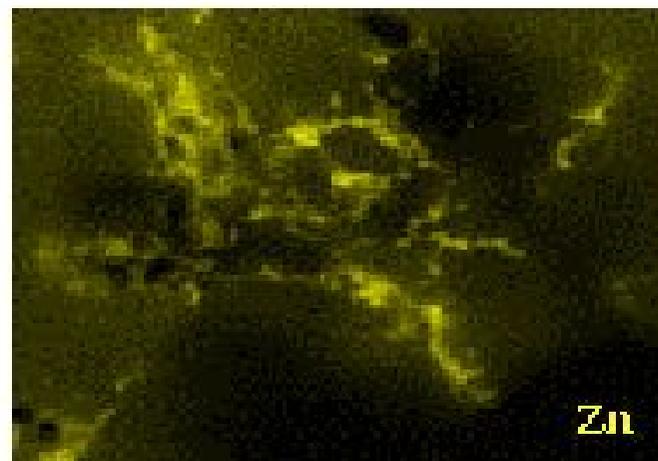
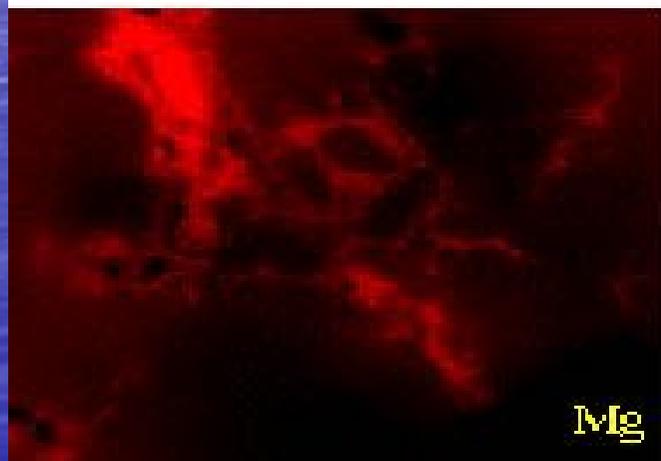
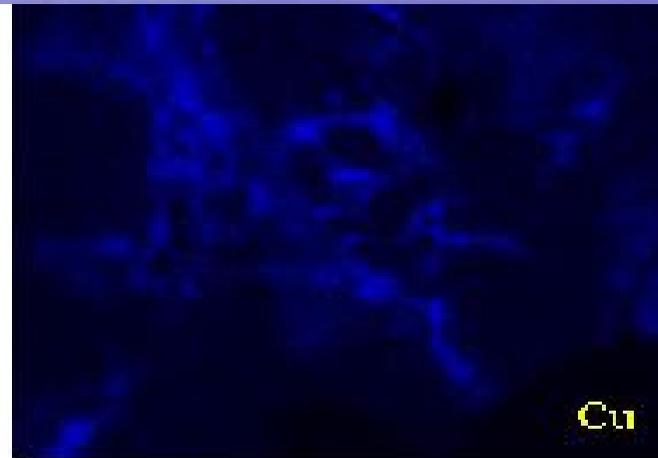
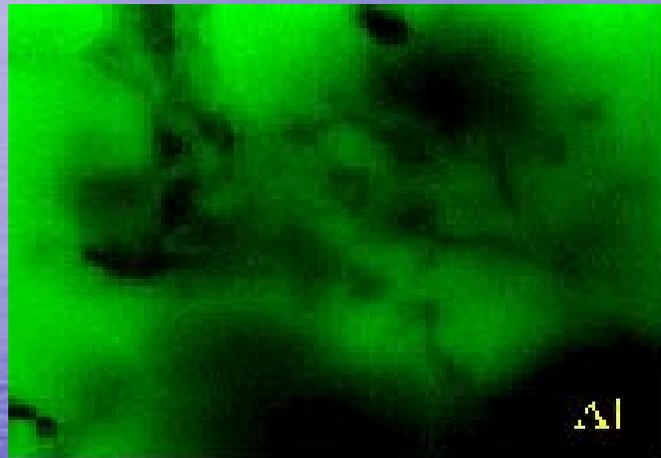
Za uspješnu analizu potrebno je voditi računa o:

- pobuđivanje X zraka (primjenjena voltaža i struja elektronskog snopa)
- vrijeme sakupljanja signala (skeniranje jedne točke, akumulacija)
- oko milijun pulseva je potrebno skupiti za dobru sliku preko cijelog polja
- veće koncentracije zahtijevaju smanjivanje prikupljanja impulsa (broj točaka)

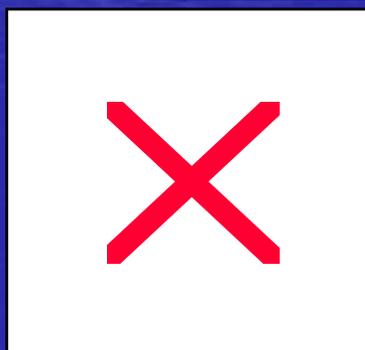
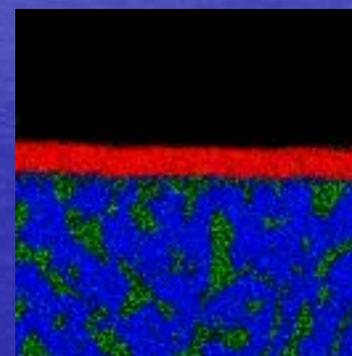
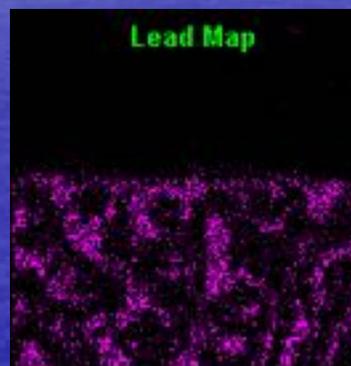
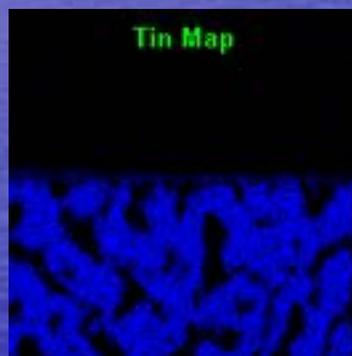
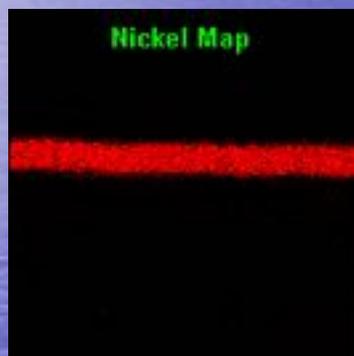
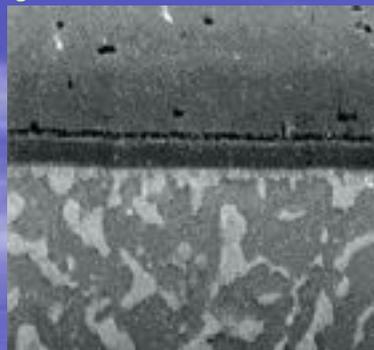


-podešavanje CRT uvjeta

Mapa Al, Cu, Mg i Zn iz iste legure. Magnezij je u drugačijem području u usporedbi s ostala tri metala



Poprečni presjek kroz metalnu cijev



Digitalno kompozicijsko oslikavanje

Prilikom digitalnog mapiranja potrebna je potpuna instrumentalna i matriksna korekcija svojstvena za kvantitativnu analizu

$$c_i / c_{(i)} = I_i / I_{(i)} = k$$

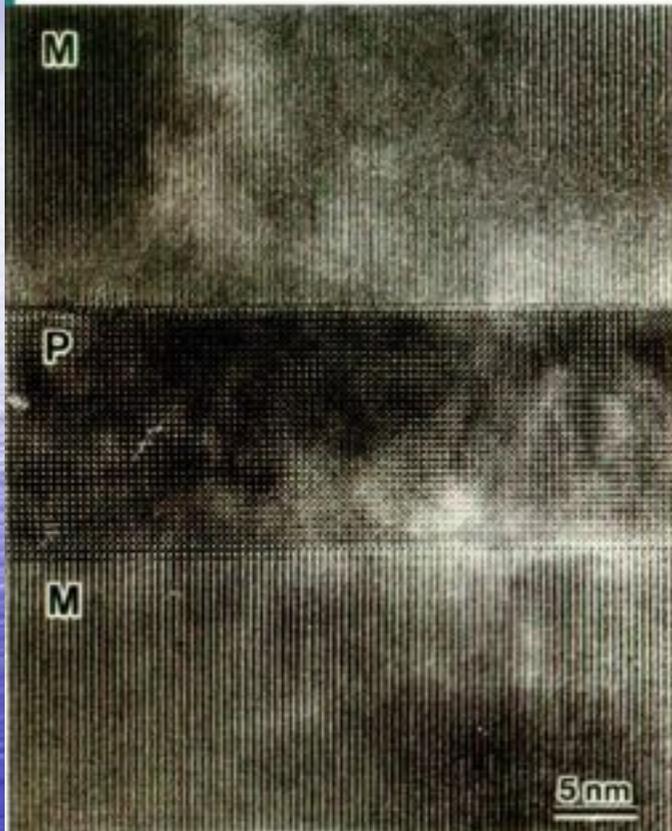
$$c_i / c_{(i)} = [ZAF] I_i / I_{(i)} = [ZAF] k$$

Zahtjev za identičnim uvjetima prilikom snimanja standarda i uzorka;

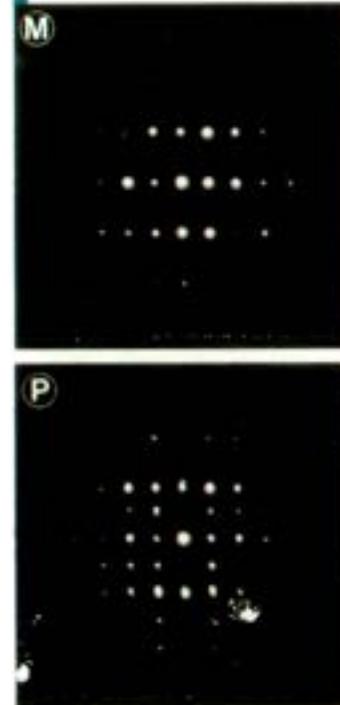
- kalibracija instrumenta
- kut detektora
- učinkovitost detektora
- rezolucija
- energija snopa
- doza elektrona (struja pomnožena s vremenom akumulacije spektra)
- oduzimanje *backgrounda* potrebno je da ih se izvede na isti način
- uzorak dobro polirane površine i savršeno ravan.

Mapping

Ultrahigh Resolution Image



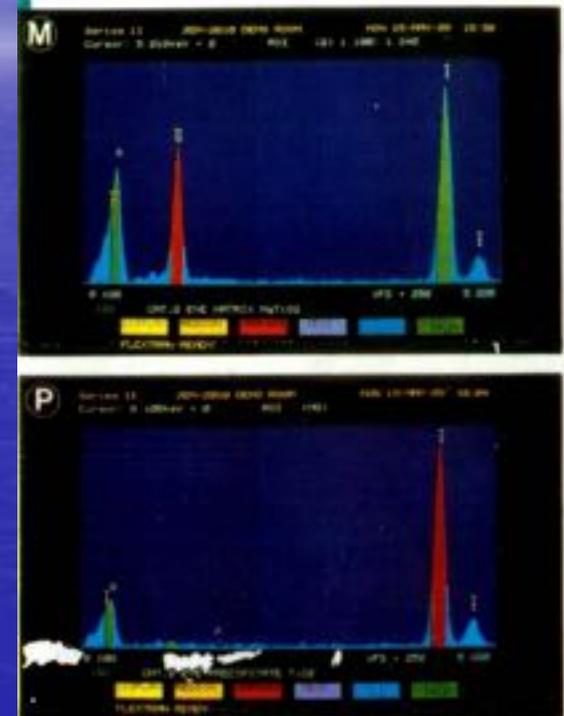
Micro Beam Diffraction



TiO₂ in MgTiO₃ (Cat's eye gem)
An ultra high resolution image (left) shows a 10 nm TiO₂ precipitate (P) in a MgTiO₃ matrix (M) of a cat's eye gem. Shown above are micro beam diffraction patterns of the matrix and precipitate, obtained with a 1 nm probe diameter.

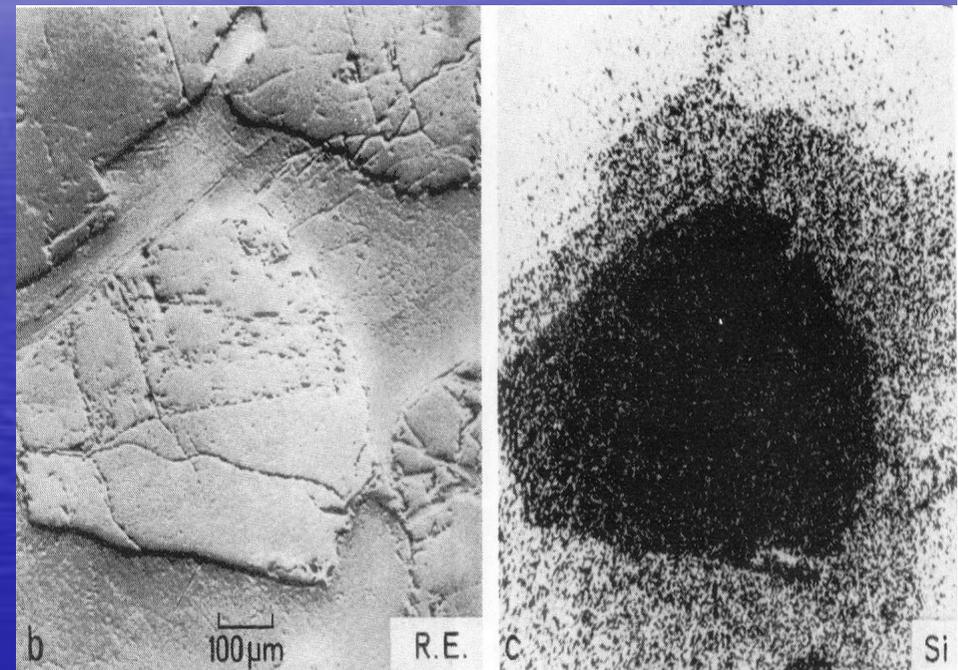
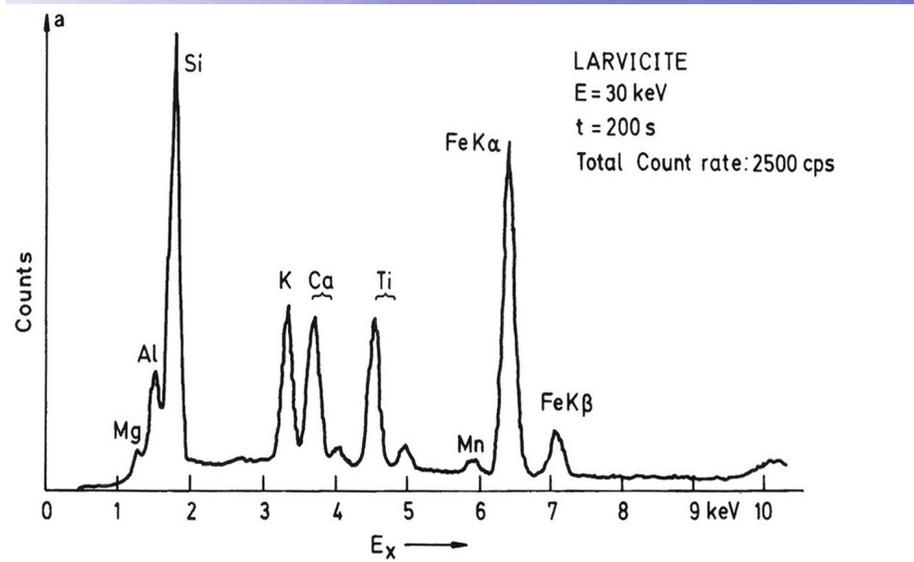
EDS

● Energy Dispersive X-ray Spectrometer

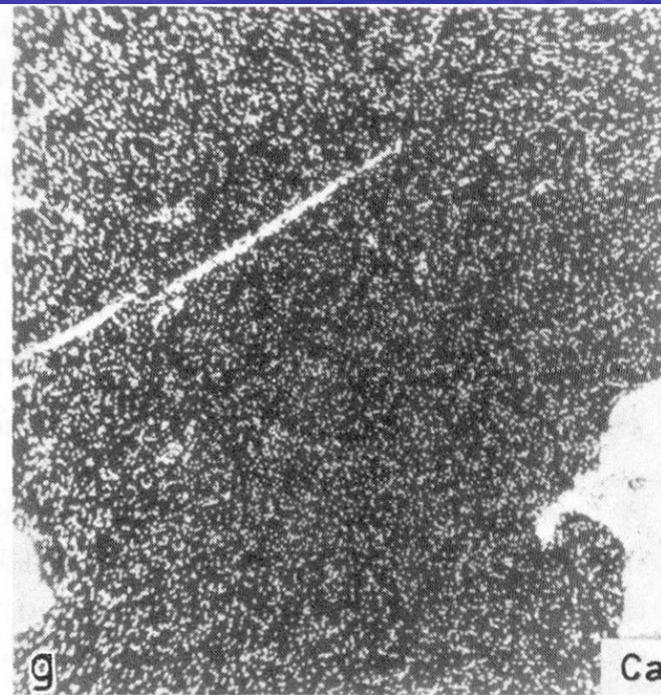
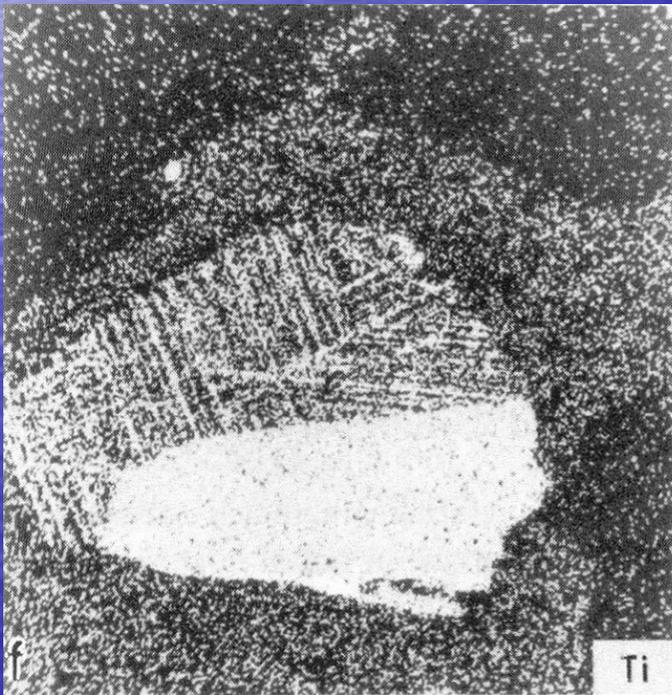
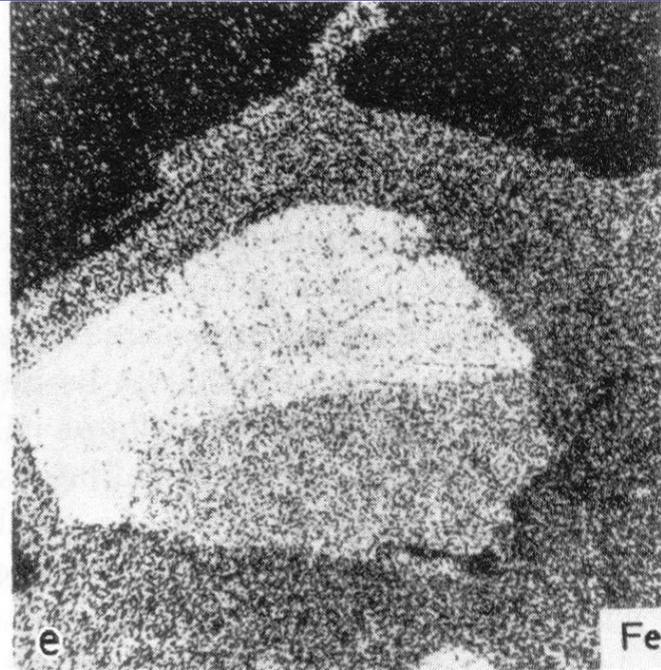
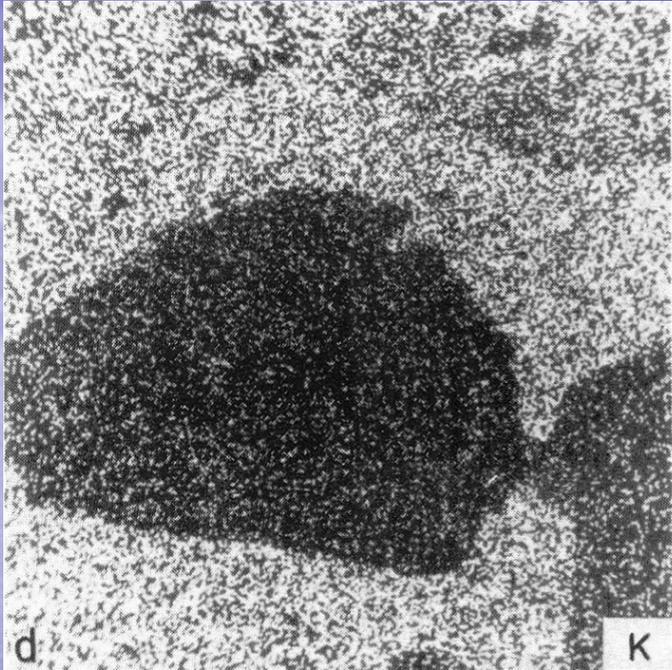


A matrix (M) and a precipitate (P) of the cat's eye gem were analyzed by EDS. Ti and O were detected in both the precipitate and the matrix but Mg was only found in the matrix.

MAPPING

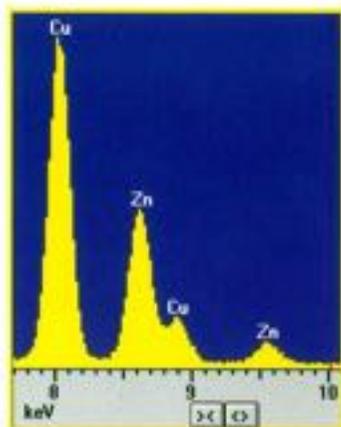


- Rentgenska analiza larvicita sa Fe-Ti oksidnom inkluzijom. (a) ukupni rentgenski spektar uzorka. (b) BSE mikrografija jednog oksidnog zrna okruženog feldsparom i tinjcem. Mape distribucije elemenata snimljene s
- (c) Si, (d) K, (e) Fe, (f) Ti i (g) Ca *K α* linijama. Lamelarna struktura Fe-Ti faze s superponiranim "line scanom" rentgenskog spektra (h) Fe and (i) Ti *K α* (*nemam!*)

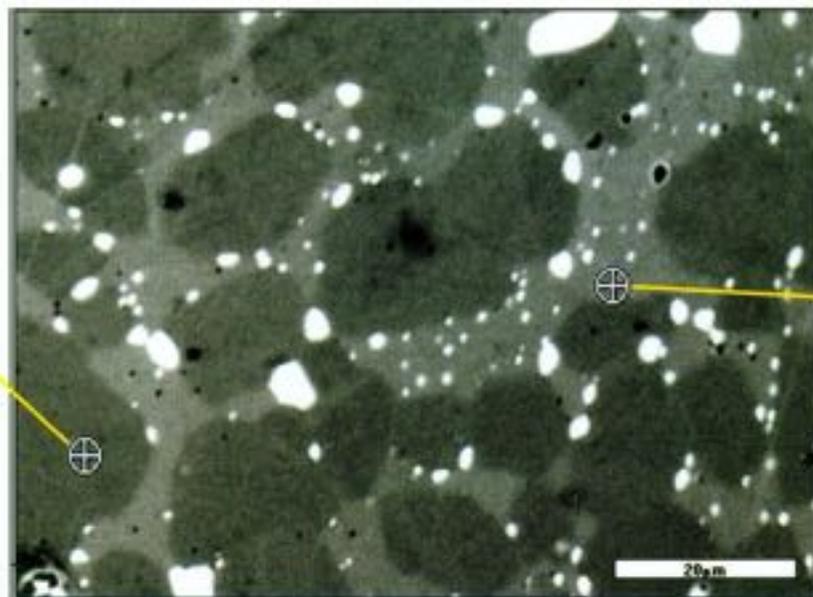


Performance

Excellent atomic number resolution, better than 0.1 at atomic number = 30, gives clear contrast in multiphase materials for image analysis and image processing applications.

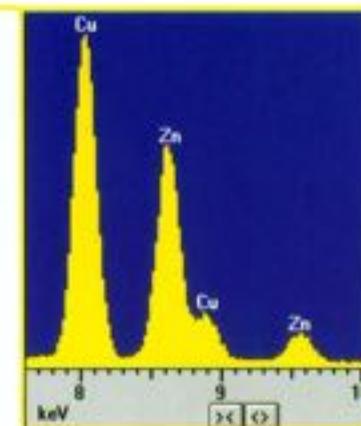


Z = 29.37



Brass imaged at 20 kV, 2.5 nA beam current and 25 mm working distance.

Leaded brass showing distinct phases containing slightly different amounts of copper and zinc.



Z = 29.47

- 1) Registered Trademark of Oxford Instruments.
- 2) Trademark of Oxford Instruments.

Uzorak kromita: analiza sive faze, svjetle faze i tamne faze.

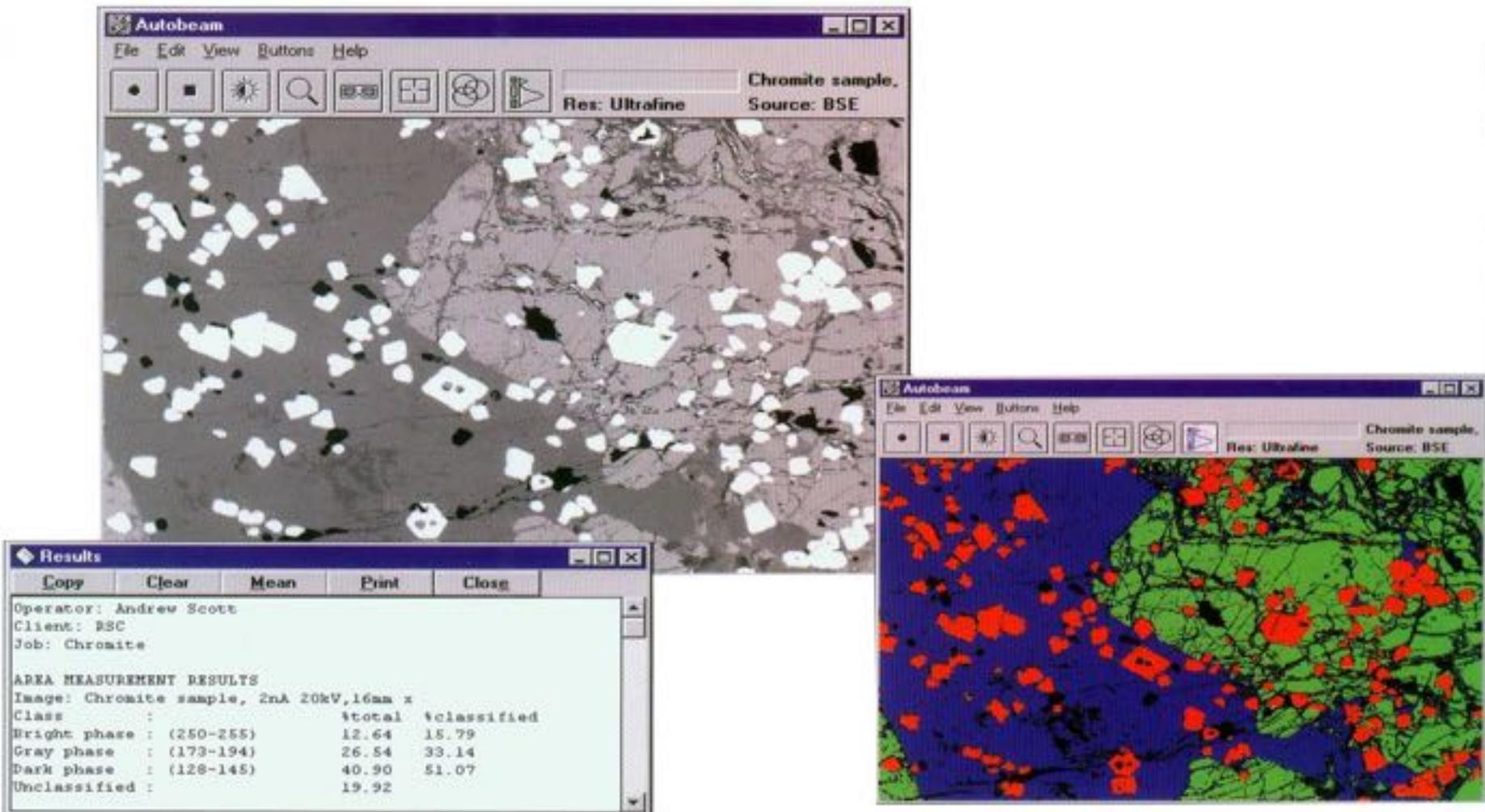
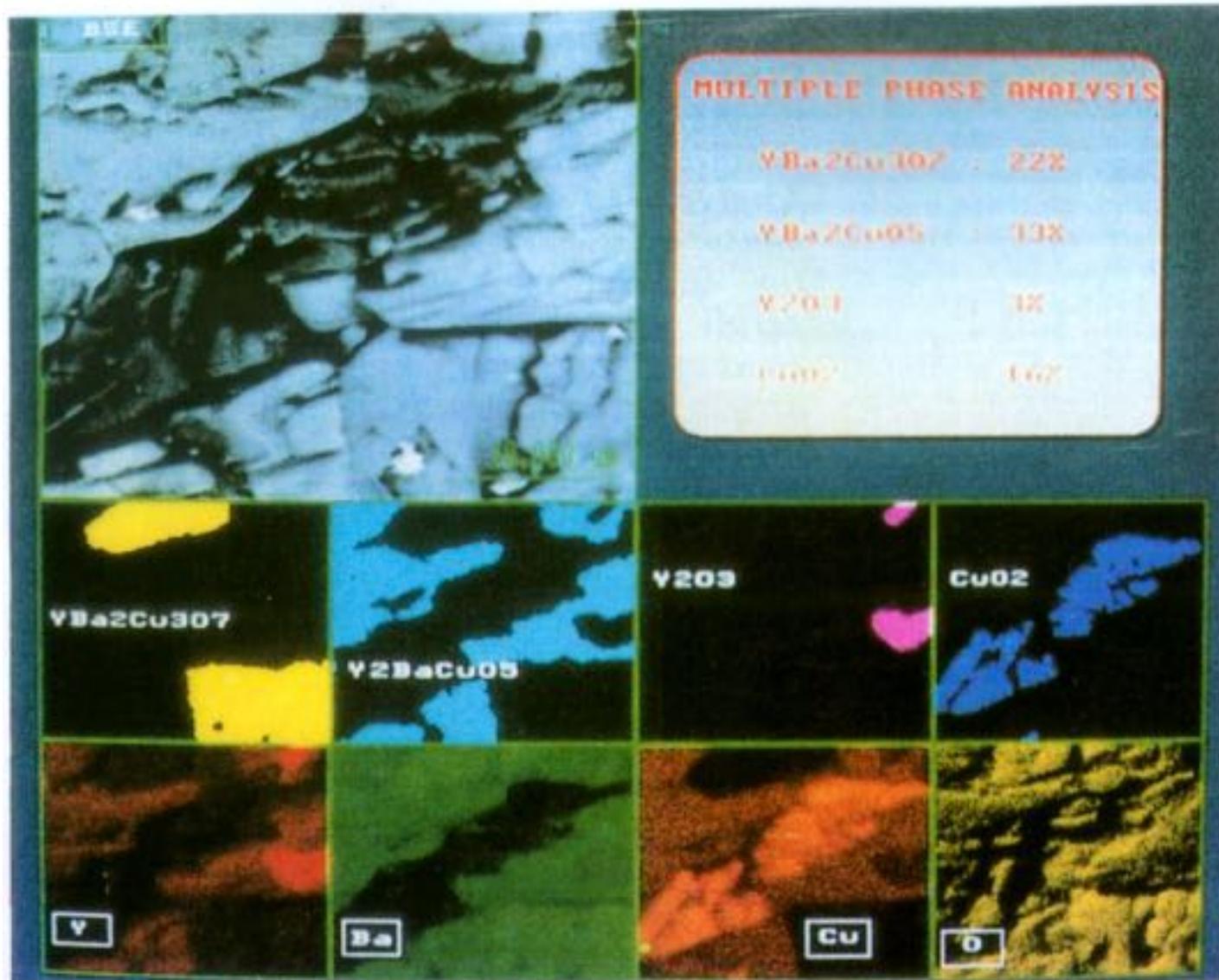


Image measurements using the thresholded Link Tetra backscattered electron image.

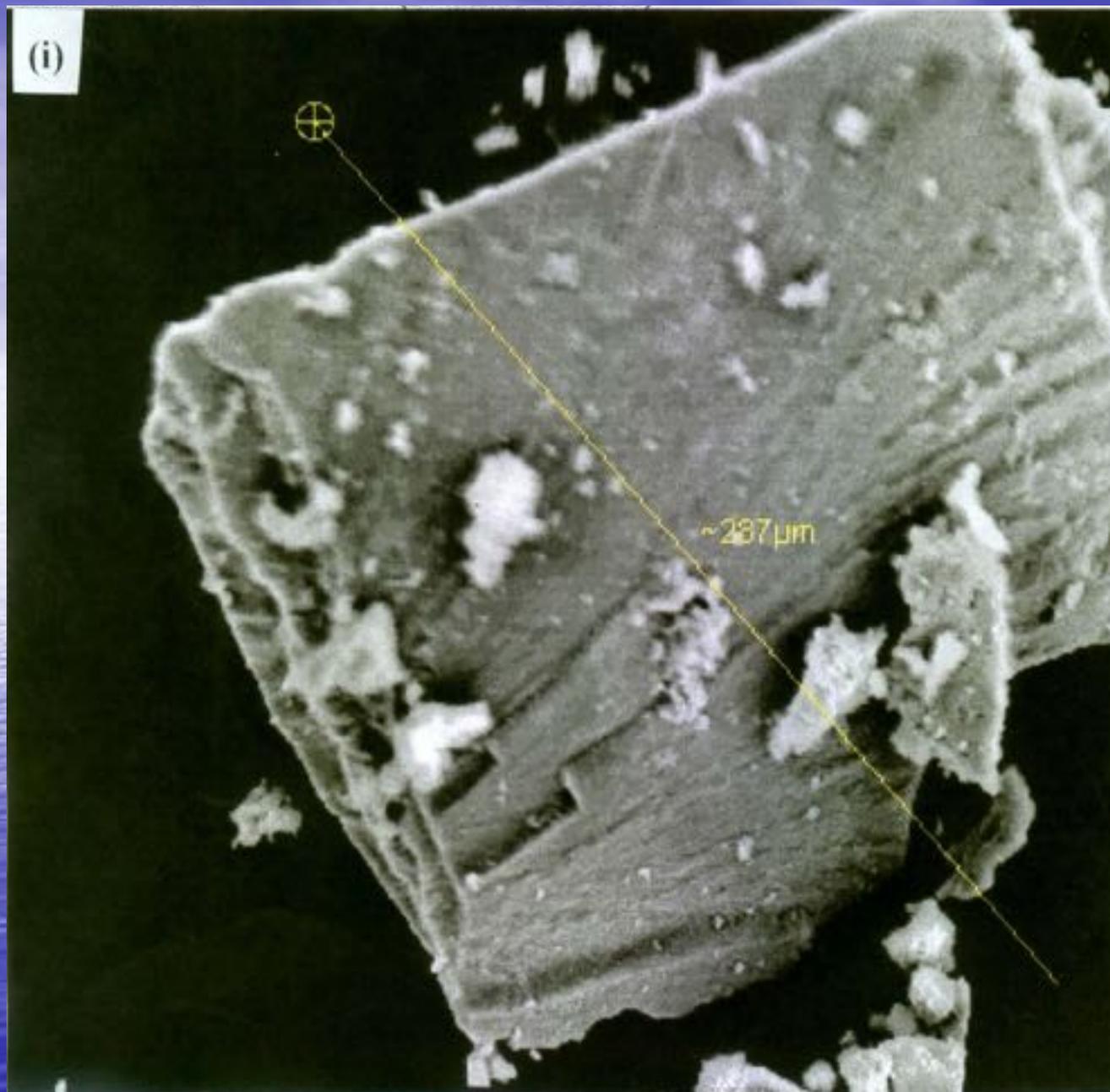
Mnogostruka fazna analiza-visoko temperaturni supravodič.



any signals, as mentioned graph, all of which provide information. The secondary topographic detail, while and X-ray images reflect chemical composition within a region images are not strictly the detail of interest lies on a sample. In the case of Y-Ba characteristic X-ray signal most effective for image

Backscatter electron image is based on the mean atomic number. In the case of Y-Ba phases have very similar atomic numbers. Consequently, as the two phases are difficult to distinguish in the backscatter image. However, the characteristic X-ray signal on which to base the image. However, the characteristic X-ray signals for Y, Ba and Cu show a strong contrast reflecting the change in atomic number of these elements within the two

Therefore, the best signal to use for phase analysis must be digitised



Operator: dr.M.TUDJA

Client: PLIVA

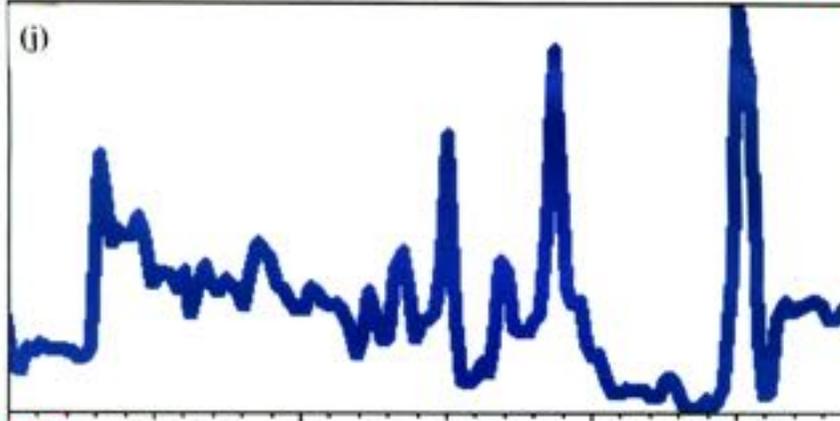
Job: JOB NUMBER 3

Label: PEG 500 3 (2 Jun 99
10:23:37)

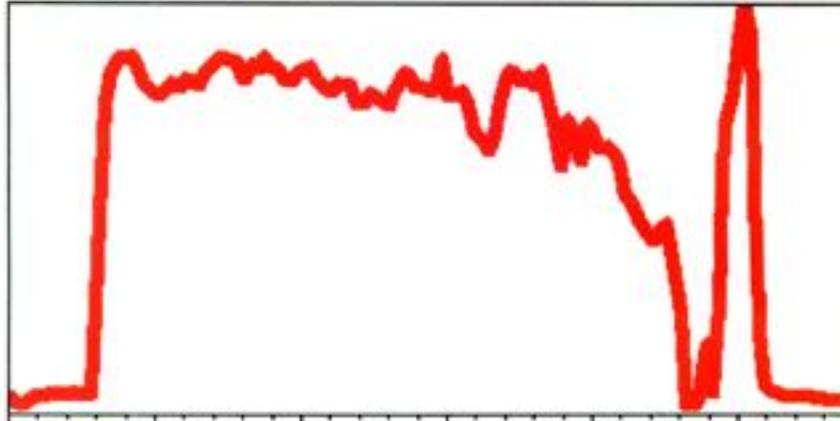
Fig.1 (i) SEM image (Sample 1, TiO_2 PEG 500)

Label: PEG 15 2 (24 Mar 99 10:56:21)

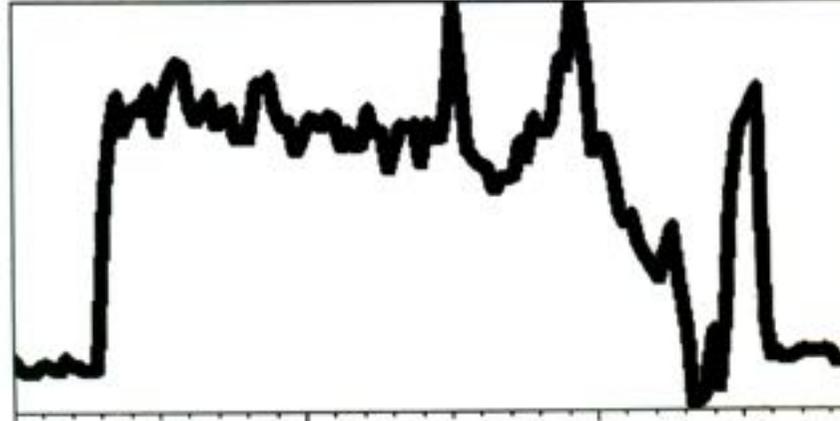
OK α , 1213



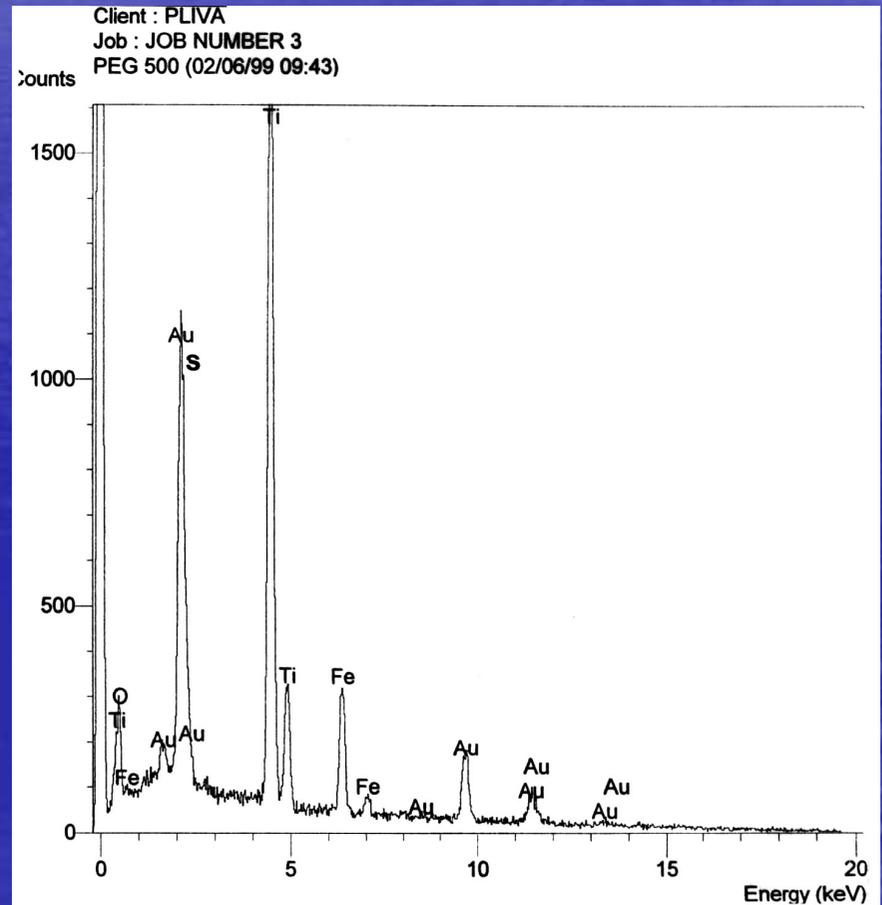
TiK α , 6436



FeK α , 748



(j) Corresponding mapping-run through the surface in oxygen OK α , titanium TiK α , iron FeK α lines. The homogeneity of the composition is observed in Fe, O, Ti, elements.



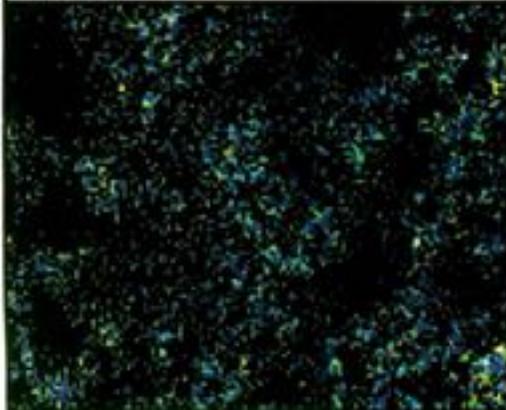
SE1, 255



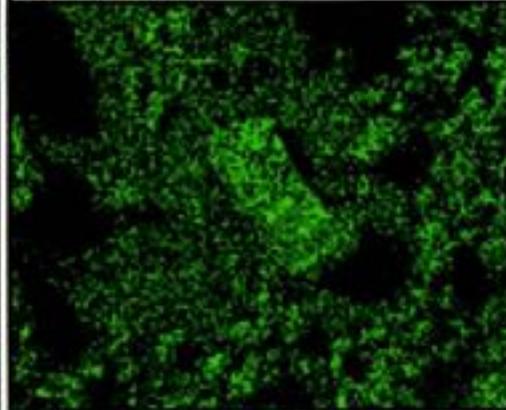
SE2, 255



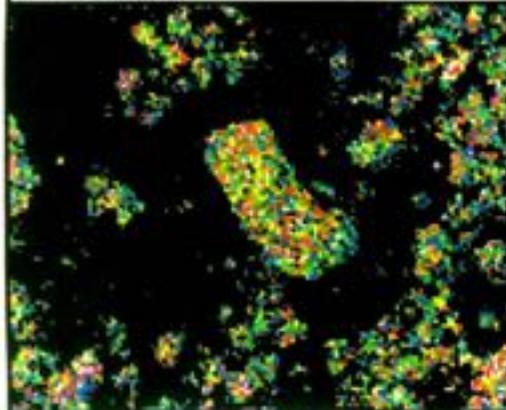
OK, 8



SKa, 12



TiK, 20



FeK, 6



Operator: dr.M.TUDJA

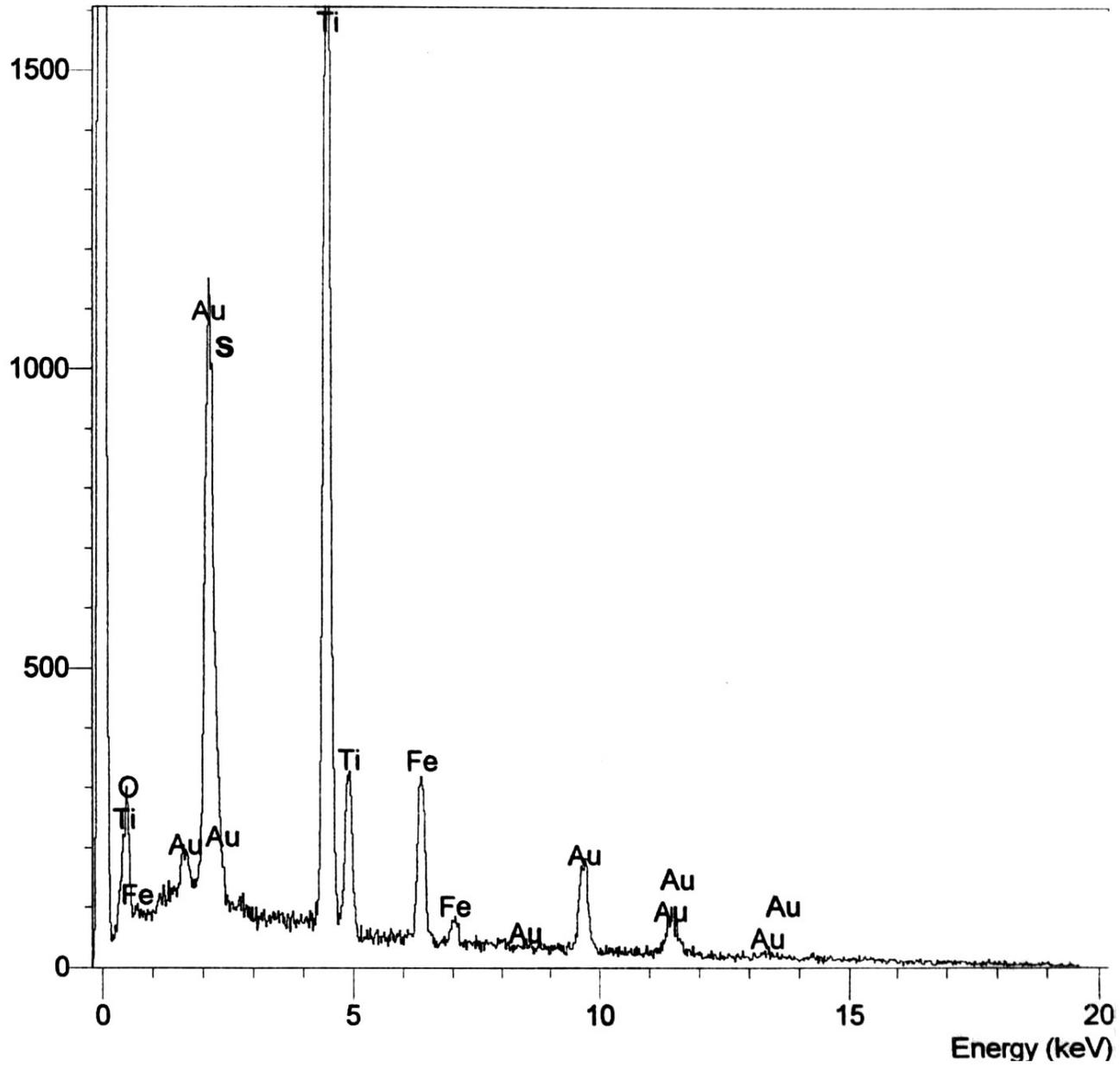
Client: PLIVA

Job: JOB NUMBER 3

Label: PEG 500 3 (2 Jun 99 09:57:14)

Client : PLIVA
Job : JOB NUMBER 3
PEG 500 (02/06/99 09:43)

Counts



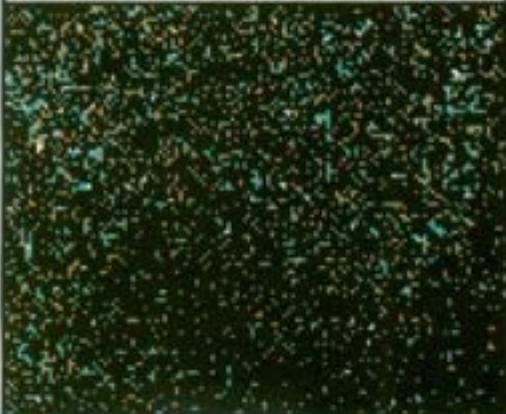
SE1, 255



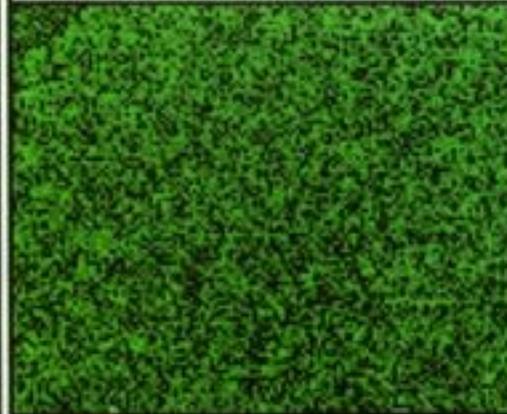
SE2, 255



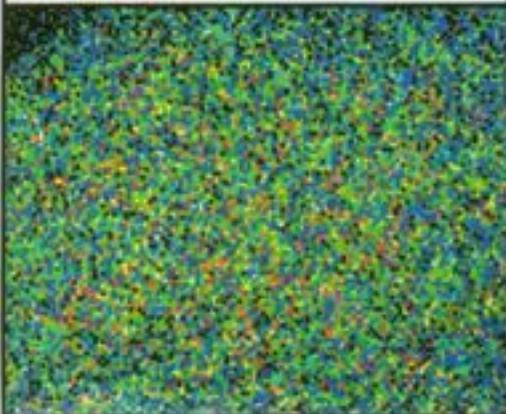
OK, 6



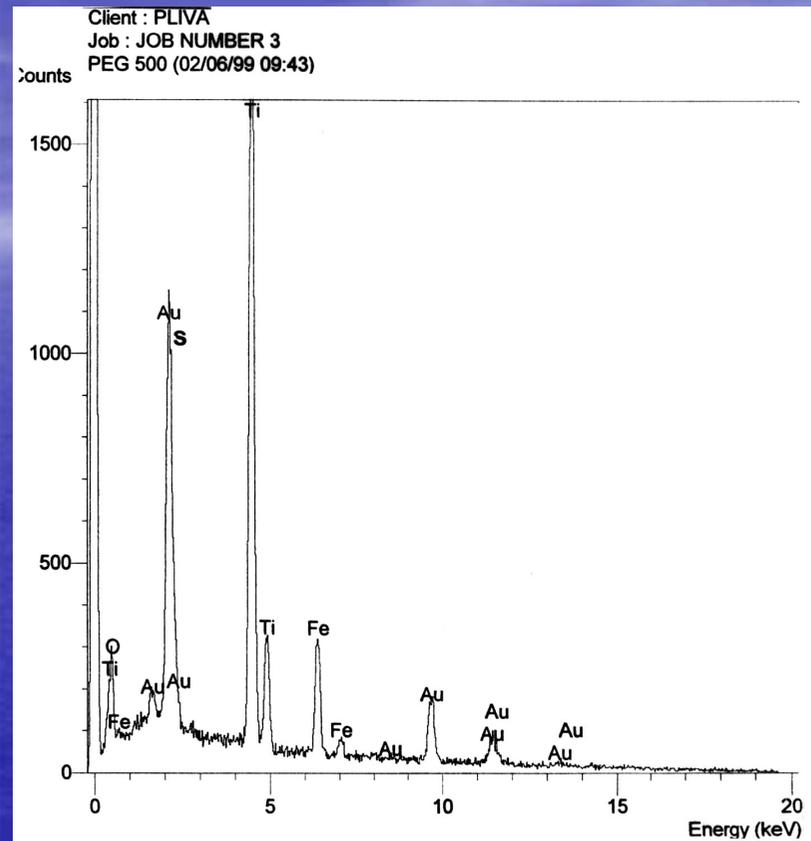
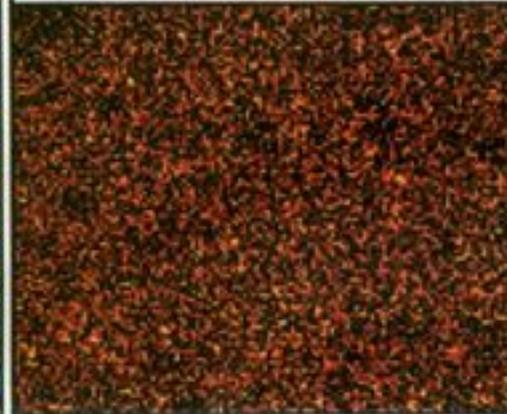
SKa, 12



TiK, 23



FeK, 6

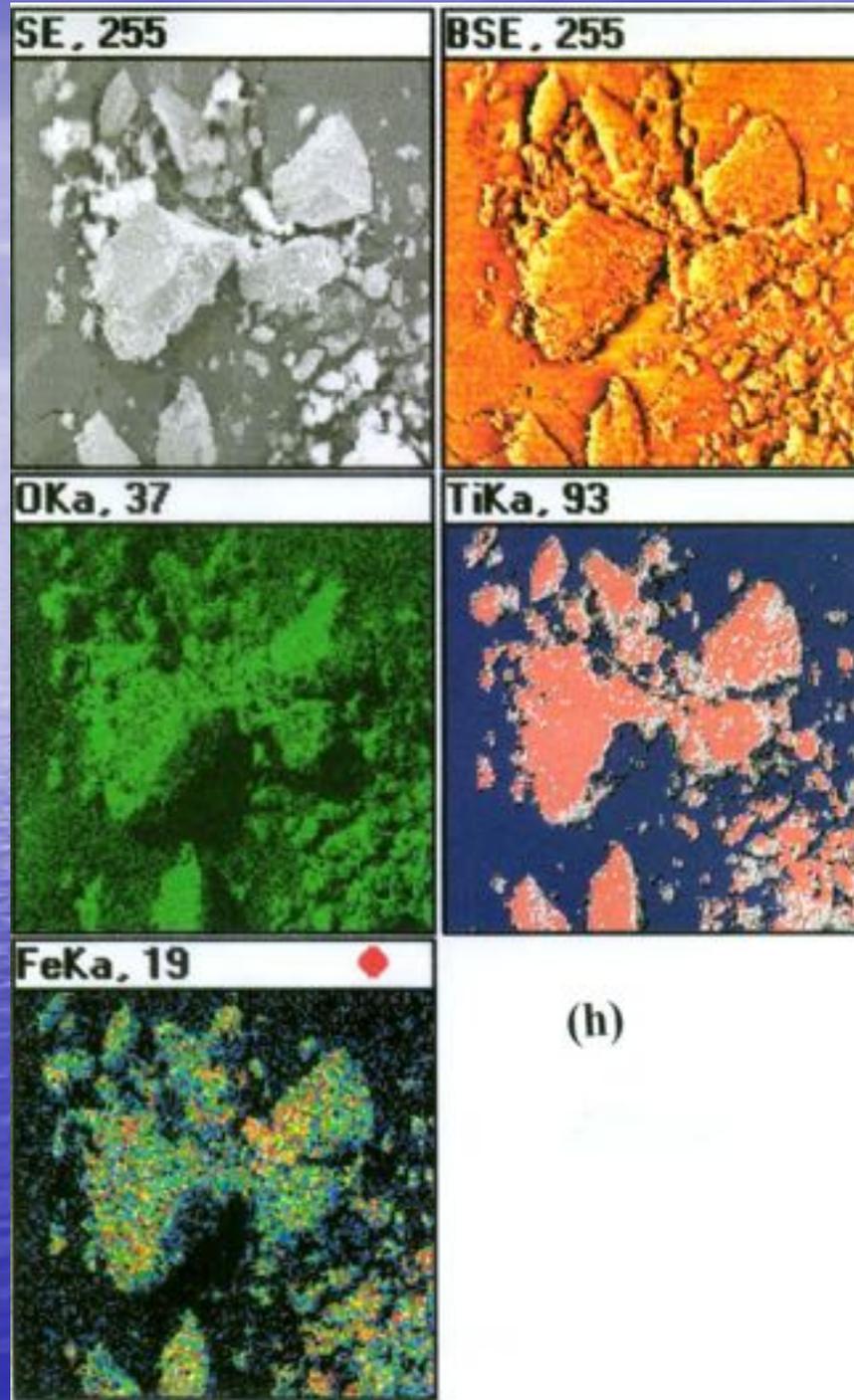


Operator: dr.M.TUDJA

Client: PLIVA

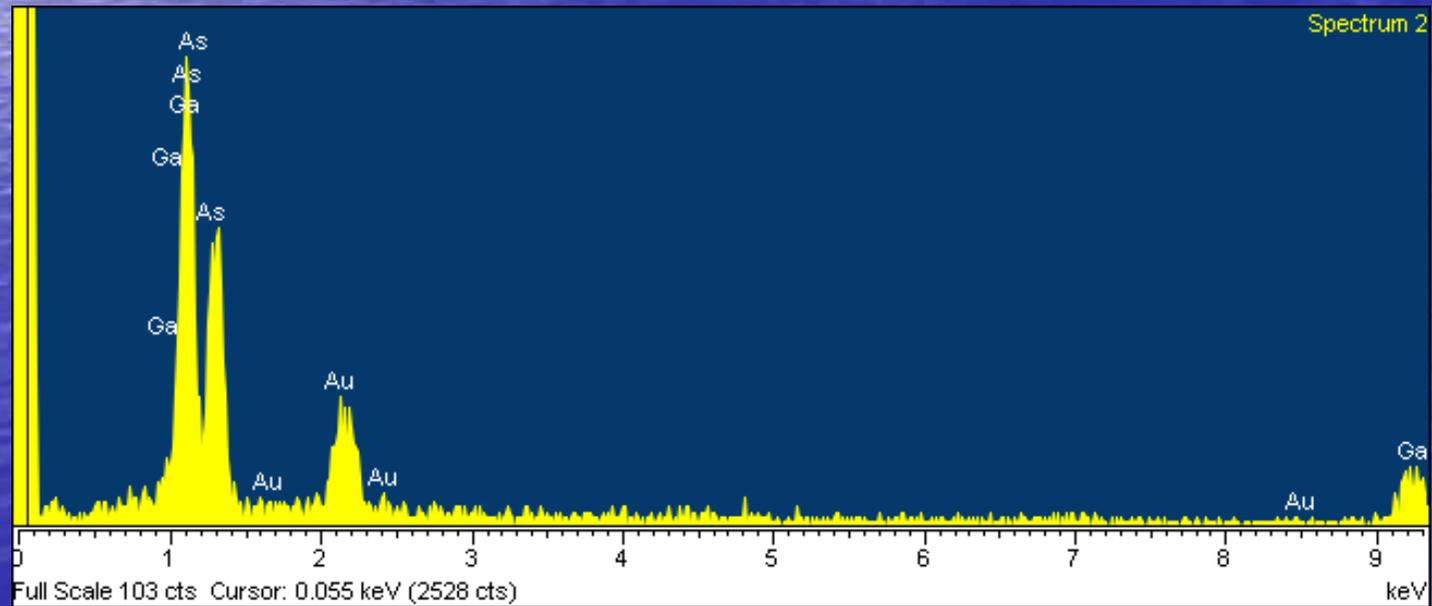
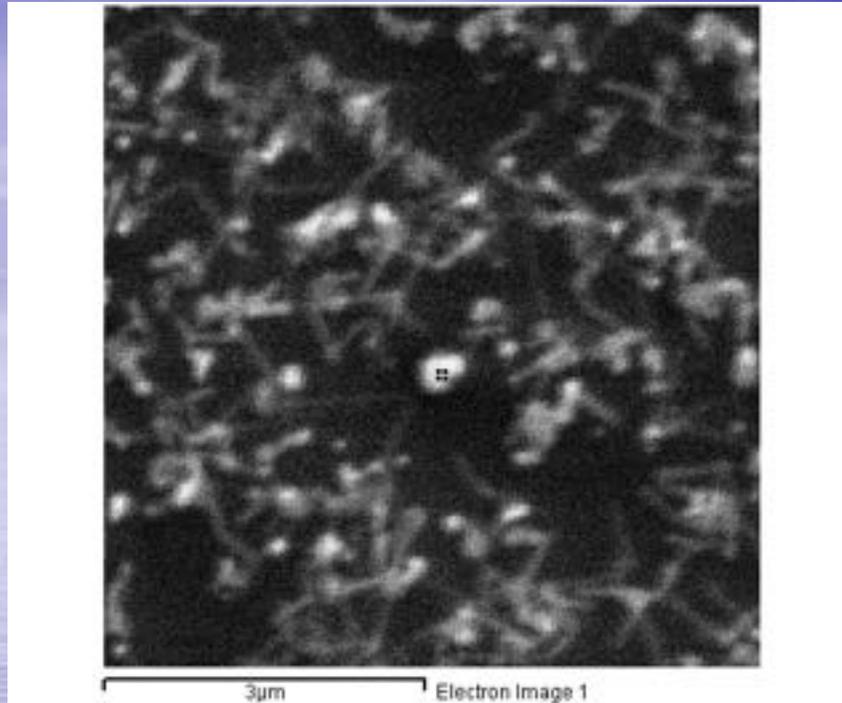
Job: JOB NUMBER 3

Label: PEG 500 3 (2 Jun 99 10:23:37)

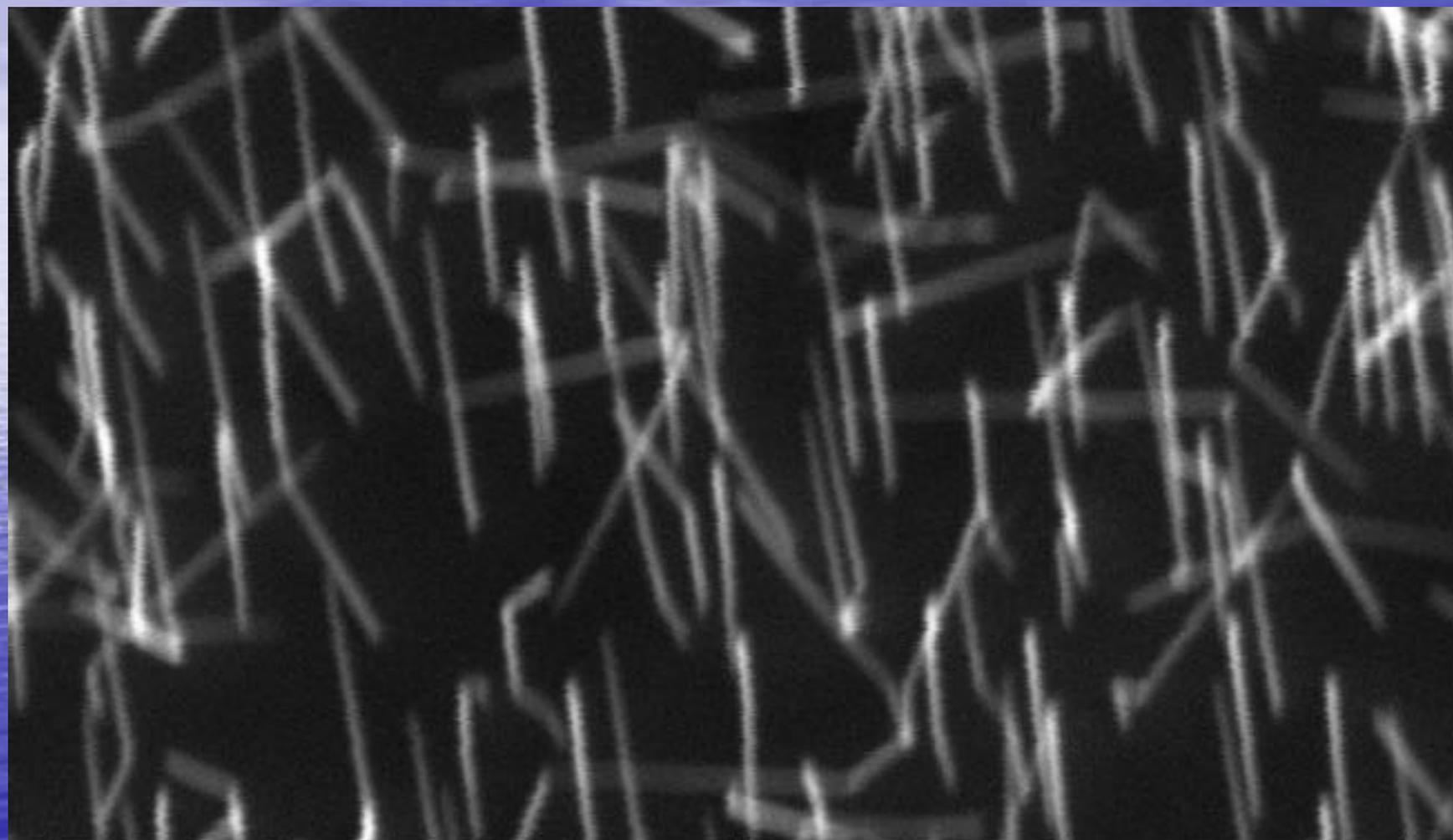


EDS analyses and mapping in oxygen $OK\alpha$, iron $FeK\alpha$ show the same appearance in all constitutive elements. This result give support to the findings obtained from XRD that we have solid solution of Fe_2O_3 in TiO_2 .

ESEM –AsGa nanocjevčice
(uzora 4. EDS Spektri 4b)



Nano cjevčice isti uzorak – 1 (1.h.bmp) -ESEM



SEM MAG: 10.00 kx
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac

DET: SE Detector
DATE: 09/20/07
Device: TS5136MM

10 μ m

Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging

Usporedba WDS / EDS

Karakteristike	WDS	EDS
Efikasnost skupljanja X-zraka	Niska	Viša (detektori mogu biti p ostavljeni blizu uzorka)
Struja primarnog snopa	Visoka	Niska
Rezolucija	Dobra- ovisi o kristalu, ali tipično od 5-10 eV	Ovisi o energiji i tipično manje os 133 eV na Mn K α (5,9 keV)
Granica detekcije	Manje od 0,01 %	0,1 - 0,5 %
Brzina analize	Sporo- jedan element u u jednom vremenu od ob ranim kristalom (30 min)	Brzo- svi elementi detektirani simultano (10-100 sec)
Kvantitativne analize	Lagano, mjerenjem pikova i oduzimanjem <i>backgrounda</i>	Kompleksno – zahtijeva algoritme za dekonvoluciju pikova i oduzimanje <i>backgrounda</i>

Tablica 4: Usporedba karakteristika WDS i EDS detektora

Operativne karakteristike	WDS Kristalna difrakcija	EDS Silicij, energijsko raspršenje
Geometrijska učinkovitost sakupljanja	promjenjiva, <0,2%	<2
Opća kvantna učinkovitost	promjenjiva, <30% detektira $Z \geq 4$	$\approx 100\%$ za 2-16 keV detektira $Z \geq 10$ (Be prozor) detektira $Z \geq 4$ (bez prozora ili tanki prozor)
Rezolucija	ovisna o kristalu (5eV)	energetski ovisna (140eV pri 5,9 keV)
Trenutačno područje detekcije	\approx rezolucija spektrofotometra	cjelokupno korisno područje energije
maksimalna brzina brojanja	50000 ciklusa po sekundi za jednu rentgensku liniju	ovisno o rezoluciji, <2000 ciklusa preko cijelog spektra pri najboljoj rezoluciji
minimalna korisna veličina probe	$\approx 2000 \text{ \AA}$	$\approx 50 \text{ \AA}$
Vrijeme prikupljanja podataka Smetnje	deseci minuta rijetke	minute širenje signala, deformacije signala, signali bijega silicijskog rentgenskog zračenja, kumulativni signali, pragovi apsorpcije silicija i zlata, te unutrašnji silicijev fluorescentni signal

Literatura:

1. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis; Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, A.D. Roming Jr., Charles E. Lyman, Charles Fiori and Eric Lifshin ; Second Edition 1994; Plenum Press; New York and London
2. The Principles and Practice of Electron Microscopy; Ian M. Watt; Second Edition 1997; Cambridge University Press
3. <http://epmalab.uoregon.edu/epmamaps.htm>
4. <http://microanalyst.mikroanalytik.de/info1.phtml>
5. A guide to Scanning Microscope Observation , JOEL, serving Advanced Tehnology
6. J.L.Labar: Introduction to electron microscopes: electron optics, interaction, and signals, EMAS-2002. Szczyrk, Poland
7. David C. Joy; Introduction to scanning electron Microscope, Microsc Microanal 9(Suppl 2), 2003
8. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, D. Briggs, J. Brady, B. Newton, 2000.
9. <http://mse.iastate.edu/microscopy/whatsem.html>
10. <http://www.semiconfareast.com/edxwdx.htm>
11. <http://www-g.eng.cam.ac.uk/125/achievements/mcmullan/mcm.htm#Introduction>
12. <http://www.uga.edu/~caur/temindex.htm>
13. Image analysis coupled with a SEM-EDS applied to the characterization of a partially weathered Zn-Pb ore. Journal of Minerals Characterization and Engineering. Vol. 1, ppl-9, 2002
14. Mark W. Lund; Nmore then One Ever Wanted to Know about X-Ray Detectors, MOXTEK, Inc.
15. Physics 441-442, Advanced Physics Laboorthory, University of Michigan, 2005. 16. <http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/mebanglais/microanalyseX.html>
17. <http://www.marl.iastate.edu/marl/sem-eds.html#overview>