

LOKÁLNÍ PRVKOVÁ ANALÝZA EDS VE STOLNÍCH ELEKTRONOVÝCH MIKROSKOPECH PHENOM

Stolní rastrovací elektronové mikroskopy Thermo Scientific Phenom s energiově-disperzním detektorem (EDS) poskytují výsledky prvkové analýzy vyzářeného rentgenového spektra EDS zcela automaticky. Poskytují prvkové složení v bodech, liniích i prvkové mapy lokálního složení překryté s optickými snímky. Využívají k tomu předpovědní modelovací přístup, ve kterém se navrhují umělá rentgenová spektra opakovaně, dokud není nalezeno spektrum nejbližší naměřenému spektru - viz obr. 2. Ve spektru se objevují signály přechodů elektronů mezi jednotlivými energetickými hladinami v atomech, které mají dobře určenou energii. Jak získat prvkové složení z naměřených spekter je popsáno níže.

Obr. 1: Průmyslový stolní skenovací elektronový mikroskop Phenom XL

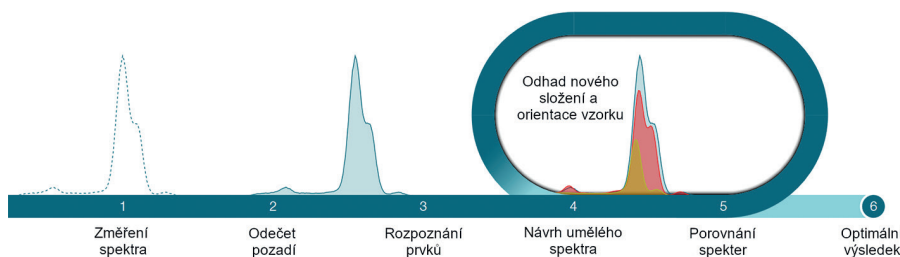


Pozadí EDS spektra a zastoupení prvky

Rentgenové spektrum získané EDS detektorem obsahuje signál pocházející od elektronů, které postupně ztrácí energii při průchodu vzorkem a vyzářují kontinuální spektrum v celém rozsahu energií. Tvar spektra pozadí je modelován na základě energie svazku elektronů, složení vzorku a detekčního procesu. Tento signál pozadí musí být odečten kvůli správné analýze spektra a kvantifikaci.

Rozpoznání prvků v naměřeném spektru je automatický proces, který využívá informace o pozicích vrcholů uvedených v databázích spekter. Tento postup používá většina dodavatelů EDS detektorů. Stolní elektronové mikroskopy Phenom používají rozsáhlou databázi prvkových spekter z recenzovaných článků. Nicméně

Obr. 2: Předpovědní modelovací způsob vytváří umělá spektra tak dlouho, než nalezne nejlepší shodu s naměřeným spektrem. Algoritmus automaticky opravuje všechny artefakty detektoru a zahrnuje fyzikální aspekty tak, aby všechny dostupné informace z naměřených dat byly využity.

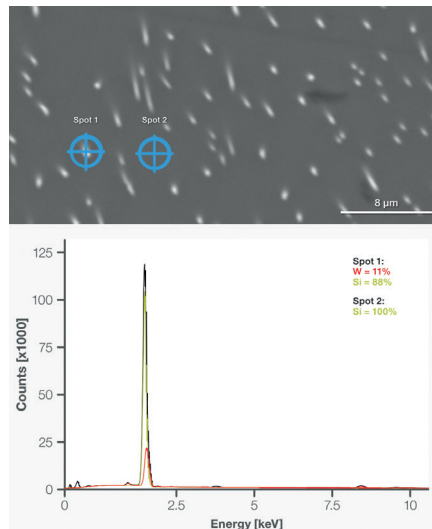


ne vždy je možné přiřadit jednoznačně prvek k pozici vrcholu. Některé pozice vrcholů se liší jen o pár desítek elektronvoltů, což je méně než rozlišení EDS detektoru. Proto je třeba sledovat i přítomnost spřažených vrcholů ve spektru. Phenom EDS algoritmus vytváří umělé spektrum, které porovnává s naměřeným spektrem v celém rozsahu energií, což zaručuje získání nejpřesnějších možných výsledků.

Překrývající se vrcholy spektra a složení vzorku

Existuje mnoho příkladů vrcholů různých prvků, které se překrývají, například signál $K\alpha_1$ křemíku a $M\alpha_1$ wolframu mají rozestup 40 eV, což je méně než rozlišení EDS detektoru. V takovém případě se použije dekonvoluce vrcholů, která určí příspěvky jednotlivých prvků k tvaru vrcholu, jak je vidět v obr. 3.

Obr. 3: Standard tvořený vločkami wolframu zatavenými do čistého křemíku. EDS algoritmus od Phenomu umí jednoduše detekovat a rozlišit překrývající se vrcholy W (přechod $M\alpha_1 = 1,779$ keV) od Si ($K\alpha_1 = 1,739$ keV) a správně vyčíslit hmotnostní procentní zastoupení prvků.

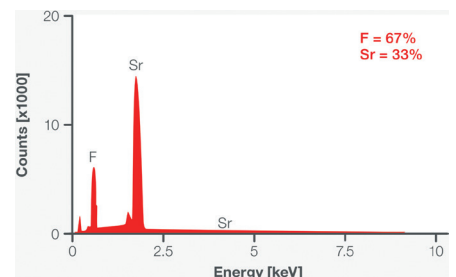


Vytváření umělých spekter započne, jakmile je změřeno rentgenové spektrum energií. První odhad se použije pro generování dalších umělých spekter o různém zastoupení prvků, dokud

není dosaženo dostatečné shody. Následně je vyhodnoceno konečné prvkové složení. Tímto postupem je dosaženo hlavní výhody, a to oddělení fyziky a matematiky - umělá spektra jsou odvozena pouze na základě fyzikálních procesů tvorby rentgenových paprsků. Zatímco matematika slouží pouze k nalezení nejmenšího rozdílu mezi spektry.

Následující efekty ovlivňující tvar simulovaného spektra jsou zahrnuty do iterativního procesu návrhu umělého spektra. Výšky vrcholů spektra jsou jen slabě proporcionální ke koncentraci prvku ve vzorku. Jako příklad uvedme fluorid strontnatý (SrF_2). Ze stechiometrie by bylo možné očekávat, že počet fotonů vrcholu fluoru by měl být dvojnásobný oproti stronciu. Ve skutečnosti naopak vrchol stroncia obsahuje dvojnásobek fotonů než vrchol fluoru - obr. 4. Existuje několik faktorů zahrnutých ve vyhodnocovacím SW, které zajistí přesné vyčíslení složení - tyto faktory se označují jako korekční matice.

Obr. 4: Bodová EDS analýza fluoridu strontnatého ukazuje, že intenzity vrcholů stroncia a fluoru neodpovídají poměrnému zastoupení atomů, ačkoliv vyhodnocené prvkové složení je velmi přesné.



ZAF a další korekční matice

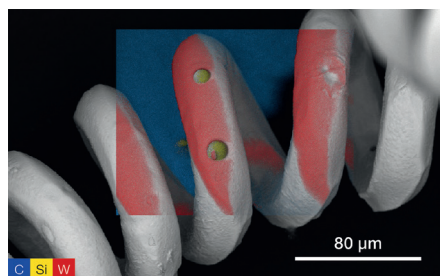
ZAF korekční matice zpřesňují výsledné složení na základě atomového čísla přítomných prvků, absorpce rentgenových paprsků ve vzorku a fluorescence. Rentgenové paprsky vznikající ve vzorku jsou uvolňovány všemi směry a buď jsou ve vzorku absorbovány, nebo vzorkem prochází bez ztráty energie. Absorpce rentgenového záření je nejpravděpodobnější, pokud je energie rentgenového paprsku rovná či mírně vyšší než ionizační energie dalších atomů vzorku. Pokud má rentgenový foton vyšší energii, než je kritická ionizační energie jiného prvku, pak může vyvolat sekundární vyzáření rentgenového fotonu (fluorescenci). Oba tyto efekty jsou svázané s atomovým číslem Z. Prvky s vysokým atomovým číslem silně absorbují rentgenové záření, proto jsou potřeba značné fluorescenční opravy zejména u vzorků obsahujících prvky s nízkým atomovým číslem (lehké prvky) za přítomnosti prvků těžkých. Naopak těžké atomy vytváří více rentgenových fotonů a hloubka průniku elektronů do vzorku se snižuje. Celková oprava

na tyto dva děje se nazývá Z korekce. Korekce Z, opravy na absorpci (A) a fluorescenci (F) (dohromady ZAF) jsou v software Phenomu prováděny automaticky, jak pro bodovou, tak liniovou analýzu. Tak zvané funkce $\phi(\rho z)$ (Phi-Rho-Z) jsou rozšířením ZAF oprav a popisují děje změny transmise rentgenového záření v závislosti na urychlovacím napětí svazku a vzorku, kterým prochází. Algoritmus Phenomu využívá rozšířenou metodu Pouchou a Pichour, která se typicky označuje XPP.

Mapy prvkového složení

Stanovení mapy prvků na velkých oblastech je velmi časově náročná úloha, která může zabrat až sekundu na pixel. To vede k nepříjemně dlouhým dobám analýzy, takže v tomto režimu se obvykle hledá kompromis mezi rychlostí a přesností. Algoritmus stolních elektronových mikroskopů Phenom zaručuje správné rozdělení vrcholů spektra překrývajících se signálů na dva prvky. Výhodou tohoto přístupu je, že prvkové složení oblasti může být stanoveno velmi přesně bez obětování rychlosti vyhodnocení. Zároveň algoritmus umožňuje analýzu na všech pixelech najednou (bez běžných strategií shlukování pixelů) při zachování maximálního dostupného rozlišení EDS map. Pro ukázkou poslouží reálný forenzní vzorek obsahující wolfram a křemík, jejich vrcholy se ve spektru překrývají viz obr. 3. Z mapy prvkového složení na obr. 5 okamžitě rozeznáte wolframové vlákno od kapek oxidu křemičitého. Další vlivy použitých materiálů a konkrétní konstrukce detektoru na vyhodnocení nejsou v tomto článku rozebírány, ale algoritmus s nimi počítá.

Obr. 5: Na EDS mapě prvkového složení můžete jednoznačně určit okraje roztavených kapek skla (SiO_2 - žlutá) na povrchu wolframového vlákna (W - červená).



Vyhodnocení prvkového složení z EDS spekter ve stolních elektronových mikroskopech Thermo Scientific Phenom je zcela automatizované a dosahuje výjimečně přesného vyčíslení zastoupení prvků zásluhou nového algoritmu pro srovnávání umělých spekter s naměřenými v celém rozsahu energií. Tim je využita kompletní dostupná informace o přítomnosti prvků ve spektru a zaručeno dobré rozpoznání překrývajících se signálů. Popsaný algoritmus je vyvíjen přímo značkou Phenom a těží z dlouholetých zkušeností vývojářů firmy Thermo Scientific (FEI). Proto je pro uživatele velmi přívětivý jak z hlediska používání, tak i v případě dalších požadavků či úprav.

*Ing. Michal DUDÁK, Ph.D.,
ANAMET s.r.o., dudak@anamet.cz*