

Elektronsugaras mikroanalízis restaurátoroknak.

II. rész: A röntgensugaras mérés és interpretációja

Tóth Attila Lajos

1. Bevezetés

Jelen cikksorozat első részében megismertük, hogy a különböző kölcsönhatások milyen eredményre vezetnek, ha 10keV nagyságrendű energiára gyorsított elektronokkal bombázzuk a mintánkat, vagy annak egy részét. Tárgyaltuk az analizálandó mikrotérfogot lokalizálásának, vagy ha területi átlagmérést végzünk kijelölésének módját a pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével, és láttuk, hogyan egészítik ki a különböző röntgenspektrométerek a mikroszkópot elektronsugaras mikroanalizátorrá.

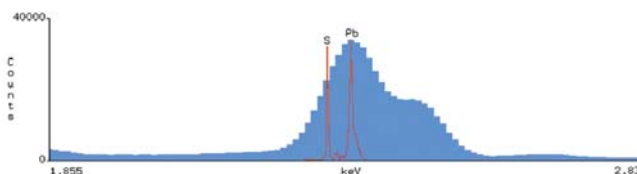
Az évtizedek folyamán többféle röntgendetektort fejlesztettek ki. Az alábbiakban ezek egyikére, az energiadiszperzív spektrométerre (EDS) koncentrálva részletezzük a röntgensugaras mérést. Az EDS nem a legrégebbi, nem a legjobb (1. ábra), viszont teljesítmény/ár arányával kiemelkedően a mezőnyből az optimális megoldás. Ennek megfelelően a restaurátor szakember legnagyobb valószínűséggel ezzel a műszerrel, vagy eredményeivel találkozhat, – ezért a választás.

2. Az EDS mint a SEM optimális kiegészítő elem-analitikai mérő és értelmező egysége

Minden analitikai mérőrendszer (AMR) egyszerű elemekből épül fel. A mérő egység (ME, a „tulajdonképpen” analízátor) gerjeszti a mintát, és a vizsgált térfogatról analitikai jelet szolgáltat, amiből az értelmező egység (ÉE) számolja ki az analitikai információt.

Egy pásztázó elektronmikroszkópra épülő elektronsugaras mikroanalizátor rendszerben (SEM-EMA) a gerjesztést gyakorlati okokból két részre bonthatjuk, lokális és integrális gerjesztésre. Az elsőt a mikroszkóp elektronsugara képviseli, melynek kölcsönhatása az anyaggal csak a gerjesztett térfogatra hat, míg a többit, melyek integrális módon a mintára, mint egészre hatnak, összességükben mintakörnyezetként értelmezzük.

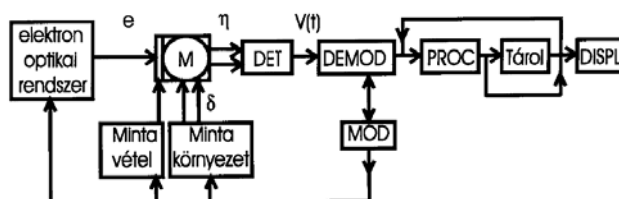
Ebben az értelmezésben az EDS egy adatgyűjtő és feldolgozó láncot képez, a detektortól a képernyőig. 5-10 millió forintos ára nem megfizethetetlen, gyorsasága pedig ötvenszeresen múlja felül a régebbi, érzékenyebb és drágább hullámhosszdiszperzív spektrométert (WDS), ráadásul vele szemben felszerelhető már meglévő SEM-re is, tehát nem igényel egyszeri nagy beruházást.



1. ábra. A PbS kék EDS spektrumában átfedő csúcsok felbontása WDS spektrométerrel (piros).



2. ábra. Az analitikai mérőrendszer (AMR) részei.



3. ábra. A SEM-EMA mint analitikai mérőrendszer.

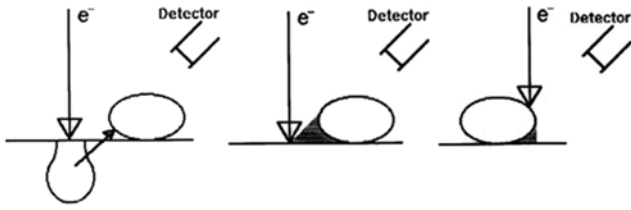
Mindez magyarázza, hogy az EDS miért szorította ki, illetve nem engedte elterjedni a piacon a konkurens módszereket. Mielőtt azonban egy forrasztás keresztcsizolatának vizsgálatán lépésről lépésre ismertetnénk a minőségi és mennyiségi EDS analízist, tekintsük át annak műtermékeit.

2.1. A spektrométer műtermékei

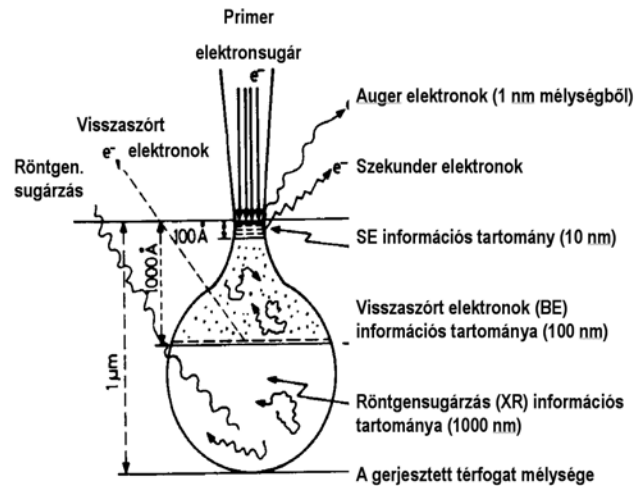
Ezek a detektálás és a jelfeldolgozás során lépnek fel, és a mintában nem létező elemek csúcsait mutathatják.

2.1.1. Szökési csúcs

Ha például a Si(Li) detektor anyagából a 8.04 keV-es beeső Cu KA röntgensugárzás 1,74 keV energiájú Si KA röntgensugárzást kelt, mely „kiszökik” a detektorból, akkor az ehhez szükséges energia nem kelt elektron-lyuk párokat, az elektronika tehát $E = 8.04 - 1.74 = 6.3$ keV-nél csúcsot mutat (ami kis jóindulattal Fe KA1 vonalként (6.4 keV) azonosítható).



4. ábra. Gerjesztési műtermékek: (a) közvetett gerjesztés, (b): detektálási- és (c) gerjesztési árnnyék.



5. ábra. A különféle kimenő jelek gerjesztett térfogatban.

2.1.2. Összegcsúcs

Akkor lép fel, ha például sietünk, és túl nagy intenzitással akarunk hamar túllenni a mérésen. Ilyenkor az Al mintatartó (vagy minta) anyagából kiváltott két egymás után következő 1.48 keV energiájú Al KA1 töltésimpulzusát időnként az elektronika egyként digitalizálja, vagyis a beeső csúcs energiájának kétszeresénél (2.96 keV) megjelenik az összegcsúcs, ami kiválóan azonosítható az Ar KA1 (2,958 keV) csúcsával. Az idevágó Murphy idézet szerint „a detektált Ar mennyisége a tapasztalat arányosan csökken”.

Míg a szökési csúcsokat egyes analizátor rendszerek levonják a spektrumból, addig az összegcsúcsoknál a tapasztalatra és az önmérsékletre kell hagyatkoznunk. A primer sugár-áramot úgy állítsuk be, hogy ne terheljük túl az EDS elektronikát (melynek mértékét az természetesen mutatja), vagy ha mindenáron nagy intenzitást kell használnunk (pl. kvalitatív nyomelemanalízis esetében) akkor legyünk tudatában annak, hogy a nagyintenzitású csúcsok kétszeres energiáinál felléphetnek az összegcsúcsok. A tény, hogy az összegcsúcs energiája meghaladhatja a primer elektronsugár energiáját nem az energiamegmaradás elvének sérülését, hanem saját figyelmetlenségünket mutatja.

2.2. Idegen csúcsok: spektrális kontamináció

Itt kell megemlíteni a mintatartó vagy a mintakamra távoli részeinek indirekt gerjesztésből eredő esetleges műtermékeket, az ún. „rendszer”-csúcsokat. Ezeket

okozhatja a röntgen-fluoreszcencia (amikor a gerjesztett térfogatból kilépő nagyenergiájú röntgensugarak gerjesztik a környezetet) és a többszörös elektronvisszaszórás (mikor a többszörösen visszaszört elektronok teszik meg ugyanezt).

2.2.1. A mintatartó anyagából

A műtermékek már a minta felragasztásánál felléphetnek, ha nem ügyelünk a mintatartó és a ragasztó anyagra és főként méretére, kellemetlen meglepetések érhetnek bennünket.

Ha például egy mm²-nél kisebb mintát több cm² felületű Al tartóra ragasztunk oly módon, hogy a kétoldalas szénszalag a fél mintatartót fedi, jó esélyünk van mintánk bármely pontján százalékos feletti C és Al összetételt mérni. Korábban az EDS csak Na-nál nagyobb rendszámú elemeket detektált, a széntuskó és a karbonszalag tehát „mintha ott se lett volna”. A modern detektorok azonban Be-nál kezdenek, óvatosnak kell tehát lennünk a nagy szén-felületekkel is.

2.2.2. A mintakamra anyagából

Ha nem vigyázunk a pozicionálásra, ehhez a mintaszalag Cu-Zn, és a kamra Fe anyaga is hozzájárulhat pár tized súlyszázalékkal. Az indirekt gerjesztés hatása általában csökkenthető, ha az EDS detektor gyűjtési szögét kollimátor segítségével leszűkítjük a mintafelületre, ha a detektort nem a mintától visszahúzott helyzetben használjuk és ha nem indokolatlanul nagy energiával gerjesztünk.

2.3. Gerjesztési problémák nem sima és nem homogén mintákon

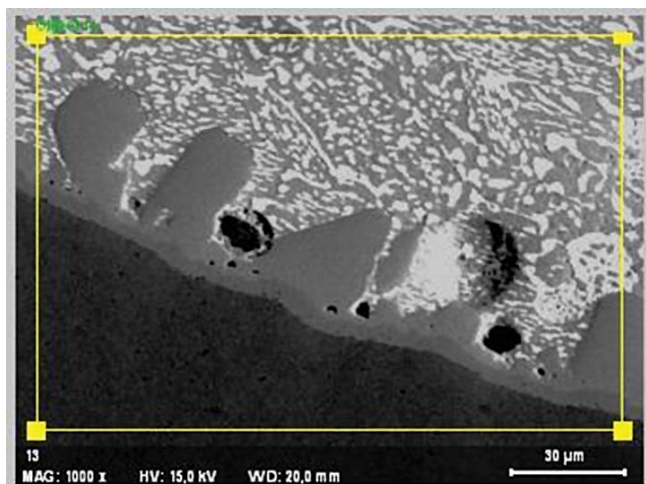
Ne feledjük: az ideális minta felülete sík, az elektronsugárra merőleges, anyagában (a gerjesztett térfogat mérettartományában) homogén és elektromosan vezet. Az EDS „készségesen” spektrumot ad rücskös, szemcsés, porózus felületekről is. A 8. ábra mutatja, mik történhetnek illetve történnek, ha egy gömböcske közelében kell adatot gyűjteni.

2.3.1. Rücskös minta

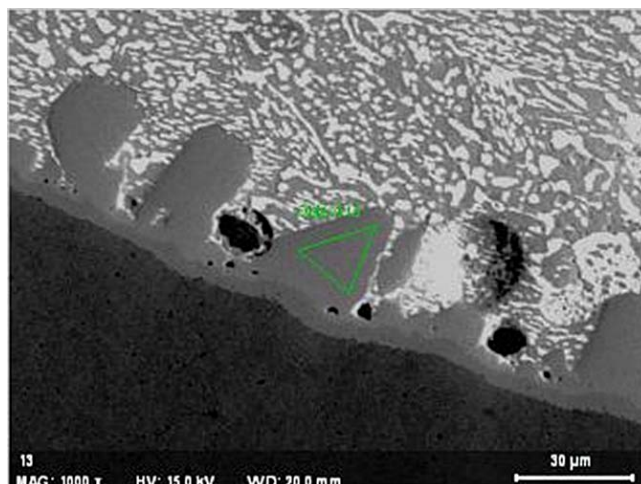
A 4. a. ábrán a szubsztrátból kilépő nagyenergiájú röntgensugárzás gerjeszti a gömböcskét, tehát a gömböcske alkotói „megjelennek” a szubsztrátból (hiszen a gép mindig a sugár pozícióját állítja). Épp ellenkezőleg, elemek „tűnhetnek el” a szubsztrátból, ha a (b) gerjesztett röntgensugarak vagy a (c) gerjesztő elektronsugár kisebb energiájú részét elnyeli a gömböcske.

Ha egy gömböcske ennyi bajt okoz, képzelhetjük mi a helyzet egy szivacsos anyag esetén. Törekedjünk tehát az elektronsugár és a röntgendetektor által „belátható”, tömör minták vizsgálatára.

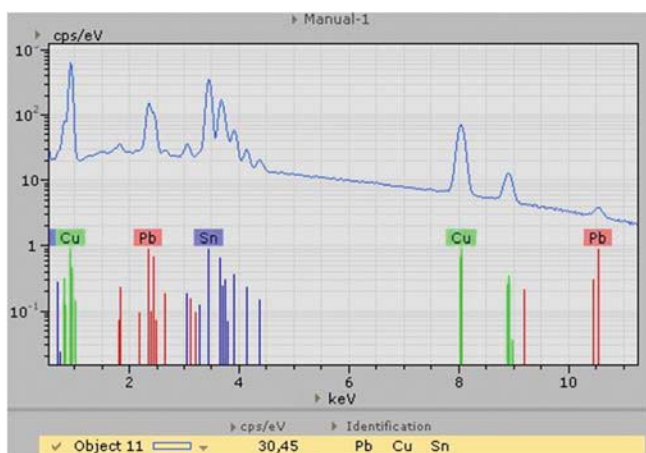
Szintén észben kell tartanunk, hogy a röntgenjel a teljes gerjesztett tartományból jön (5. ábra), az anyagra jellemző abszorpció után.



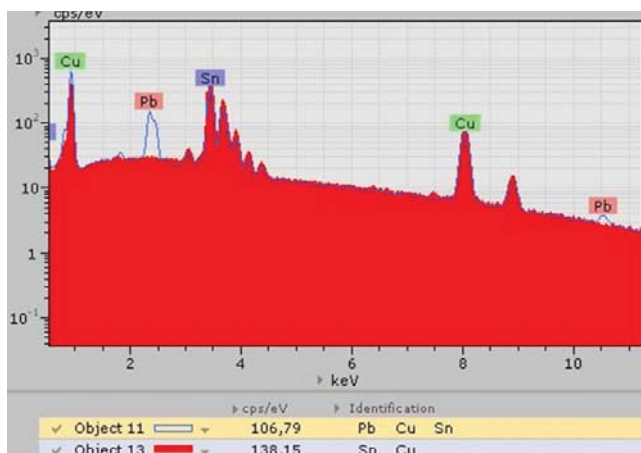
6. ábra. Forrasztás keresztmetszete BEI képen.



8. ábra. Az analizálni kívánt rész kijelölése (háromszög).



7. ábra. A 6. ábra teljes felületének (sárga téglalap) röntgenspektroma elemazonosításhoz.



9. ábra. A 8. ábra háromszögének spektruma (piros).

2.3.2. Rétegzett minta

A mélységében homogén minta esetén – mint ezt a kvantitatív analízisnél látni fogjuk – ezt az abszorpciót korrigálhatjuk. *Rétegzett minta* esetében azonban az EDS rendszerek részét képező programok a gerjesztett térfogat által metszett rétegek vegyes összetételét adják. Ilyenkor az ionsugaras marás, vagy a több energiával végzett pontanalízis segíthet, melyek a sorozat következő részében kerülnek részletezésre.

3. Az analizálandó térfogat kiválasztása – kvalitatív pont-, vonalmenti, és területi analízis

Első lépésként (lehetőleg) visszaszórt elektronképet (BEI COMPO) készítünk a mintafelületről. Mivel a visszaszórt elektronok mennyisége a gerjesztett pont átlagos rendszámától függ, már itt látható az esetleges inhomogén anyagszerkezet (például a 6. ábrán a jobb felső rész).

Ezután spektrumot gyűjtünk a teljes mintafelületről (6. ábra, sárga négyzet).

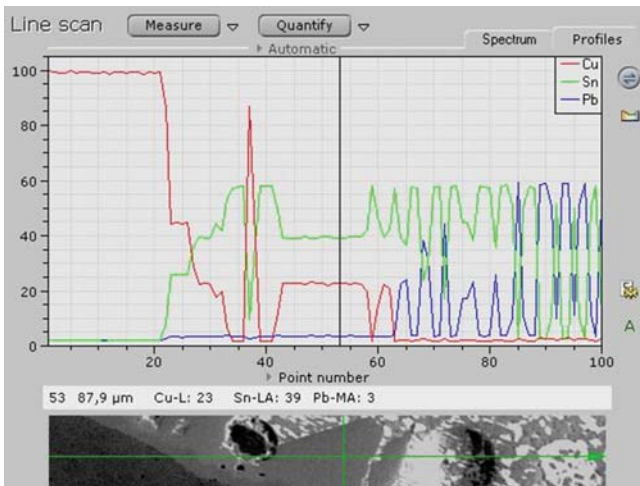
Célszerű olyan E_0 energiát választani, hogy a mintát alkotó elemek mindegyike adjon jól detektálható karakterisztikus röntgensugárzást. Ismeretlen minta esetén

25–30 keV-os sugárral gerjesztjük a mintafelületet, hogy előzetes információt kapjunk az összetételről (7. ábra).

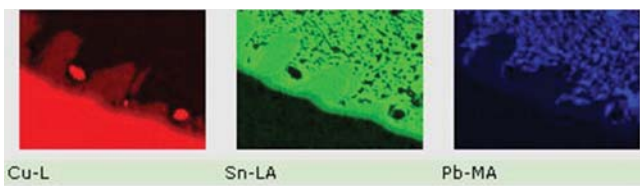
Általában az analizálandó csúcs energiájának három-, de minimum kétszeresével kell a gerjesztést végrehajtani („Overvoltage= 2-3”). Amikor a kisebb csúcsok is kiemelkednek az idővel „kiszimuló” háttérből (ez fő alkotók esetében 1-2, nyomelemknél 20–30 perc is lehet) kezdődhet a csúcsazonosítás.

A csúcsok azonosításánál lehetőleg a nagy intenzitású csúcsokkal kezdünk, a nagy energiáktól lefelé haladva, ugyanis egy adott elem nagyobb energiájú csúcsai jobban elválnak egymástól, mint a kisebbek, így nagyobb a valószínűsége annak, hogy a spektrométer felbontja azokat. Ne elégedjünk meg egy csúcs jelenlétével, – esetünkben a nagyenergiájú Pb LA vonal jelenléte dönti el a PbMA vagy S KA dilemmát (7. ábra).

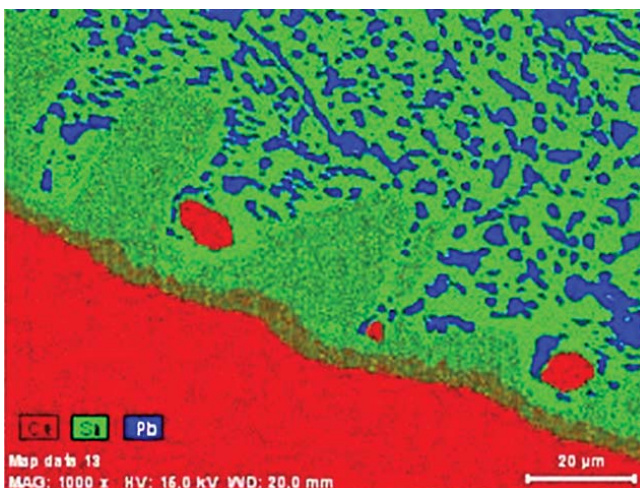
Ezután kiválasztjuk az analizálandó röntgen vonalakat, és ha lehet csökkentjük a primer energiát úgy, hogy a legnagyobb energiájú vonal energiájának 2-3-szorosa legyen. Esetünkben a 15 keV jó választás, hiszen minden elem ad 5 keV alatt jól szétválasztható csúcsot, majd kijelölhetjük az analizálandó területet vagy pontot (esetünkben a zöld háromszög a 8. ábrán).



10. ábra. Vonalmenti elemeloszlás mérése.



11-13. ábra. Röntgen elemtérkép (XRI): elemenként



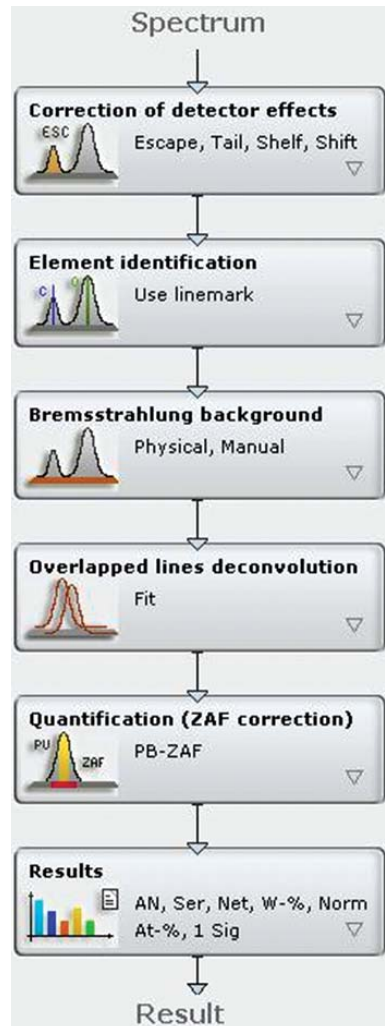
és egymásra montírozva.

A következő spektrumgyűjtés közben a sugár csak a háromszög területét pásztázza. Az eredmény a 9. ábra piros spektruma (melyet az átlagösszetétel kék spektrumára szuperponáltunk).

Látható, hogy a teljes mintafelületen detektálható ólom az általunk vizsgált háromszögletű részből hiányzik.

A számítógépes sugármozgatás és spektrumkiértékelés megkönnyítette a hely szerint felvett intenzitás eloszlások mérését.

Ilyenkor kiválasztott energiaintervallumba eső (csúcs+háttér) röntgenimpulzusok mennyiségét ábrázoljuk egy vonal mentén mérve grafikusán ábrázolva (10. ábra), vagy területen mérve (XRI: röntgenkép) pontintegrálással („mákosztészta”) ábrázolva, (11–13. ábra).



14. ábra.
A kvantitatív
analízis lépései
(Bruker Quantax).

4. Kvantitatív analízis

4.1. Spektrumfeldolgozás

A kvantitatív SEM-EMA esetében végigjárjuk a 2. ábrán felvázolt utat, a mintától az analitikai információig.

Az analitikai információ: az X elem C_X koncentrációja a gerjesztett térfogatban.

Az analitikai jel a mintán, és (etalonokat használó klasszikus esetben) az etalonokon mért röntgenspektrumból származó karakterisztikus röntgenintenzitás.

Nyers adatunk, a numerikus analitikai jel a mintán és az etalonon mért (háttérlevont, spektrális műtermékektől és átfedésektől megtisztított) nettó csúcs-intenzitások hányadosa, a k_X relatív intenzitás:

$$k_X = I_X / I_X^{\text{etalon}} = (P_X - B_X)_{\text{minta}} / (P_X - B_X)_{\text{etalon}}$$

A folyamatot a spektrumtól az eredményig jól mutatja a 14. folyamatábra, mely lehetővé teszi, hogy a felhasználó összeállítsa a problémát legjobban megoldani remélt program-kombinációt.

A kiértékelés mindig a detektorban többé-kevésbé óhatatlanul fellépő spektrális műtermékek kiküszöbölésé-

vel kezdődik. Ide tartozik a csúcsok helyének kiigazítása (peak) az EDS diódában fellépő tökéletlen töltésfelgyűjtés korrekciója (tail és shelf), valamint a szökési csúcs hozzáadás. A program nem foglalkozik az összegcsúcsokkal. A következő modul az elemazonosítás, mely megegyezik a kvalitatív analízisnél tárgyaltakkal. Mód van automatikus azonosításra is, melynek használata ízlés dolga.

WDS esetén a háttérlevonás egyszerű: a csúcs két oldalán szimmetrikusan mért intenzitás számtani közepét kell venni (15. a. ábra).

Az EDS viszonylag rossz felbontása miatt mind a csúcs-dekonvolúciót (15. b.), mind a modellezést (15. d.) be kell vetni, figyelembevéve az abszorpciós éleket is (15. c.).

A programban a háttér kiszámolásánál mód van interpolációt kérni, vagy a Kramers képletből kiszámoltatni és azután illeszteni a háttér-spektrumot olyan pontok felhasználásával, melyek biztosan csúcsmentesek. Korrekt mintán mérve az utóbbi, irreguláris esetben az előbbi célravezető. Mivel teszt-mintánk polírozott, a modellezett háttérrel illesztettük (16. ábra. Illesztés a 3 szürke tartományon).

Miután a mérő egység elvégezte feladatát, és a háttérlevont csúcsintenzitás, vagyis az analitikai jel megvan, következhet az értelmező egység – esetünkben a korrekciós eljárás, melynek végeredménye az analitikai információ, vagyis a mikrotérfogat kvantitatív elemösszetétele lesz.

4.2. Korrekció

A kvantitatív analízis alaphipotézise, hogy

a gerjesztés helyén: $k_x = C_x$

vagyis a relatív intenzitás egyenlő a súlyszázalékban mért koncentrációval.

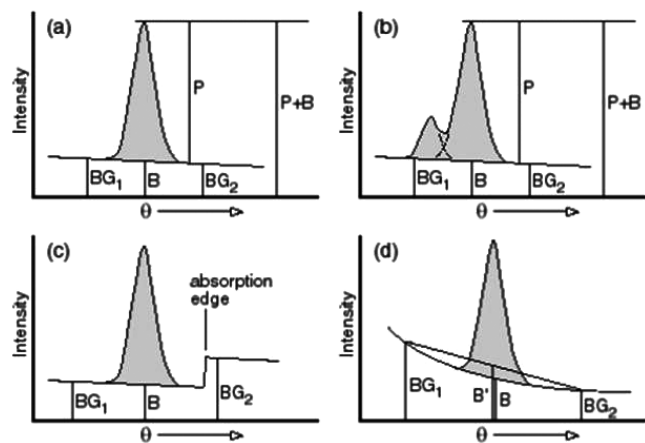
Ami bonyolítja a helyzetet az, hogy a gerjesztés helye bent van az anyagban, míg mérni kint, a spektrométerrel mérünk. Tehát az elektronoknak be kell hatolniuk a mintába, ott ionizálniuk kell az atomokat, majd a (folytonos és karakterisztikus) röntgensugárzásnak ki kell jönni a mintából, miközben abszorbeálódik és esetleg szekunder röntgensugárzást kelt a minta anyagában. A „klasszikus” korrekciós módszerek különválasztották ezeket a hatásokat:

$$C_x = Z * A * F * k_x$$

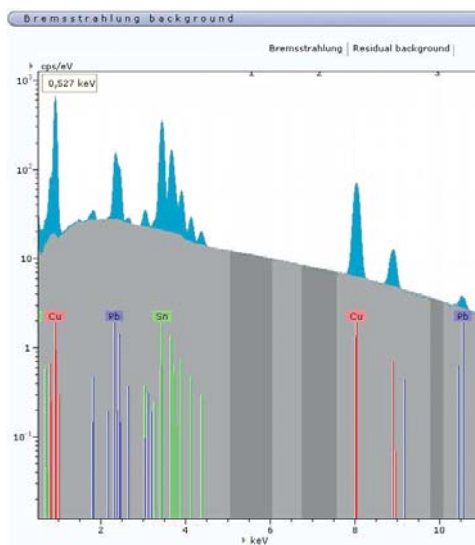
Ahol a Z, a rendszám korrekció (a gerjesztett térfogattól és az ionizációs hatáskeresztmetszetekből), az A, az abszorpciós korrekció (a röntgensugár mintában megtett útján), az F pedig a (belső) fluoreszcenciát veszi korrekcióba.

4.2.1. Etalonsor használata

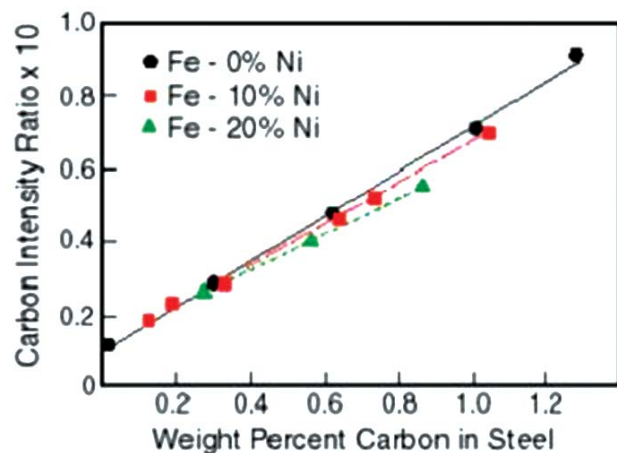
Mivel mindhárom korrekciós faktor függ magától a keresztettségétől, a számítás közelítéseket tartalmaz és iteratív. Figyelembe véve, hogy az első mikroszondák



15. a-d. ábra. Háttérillesztés modellezése.

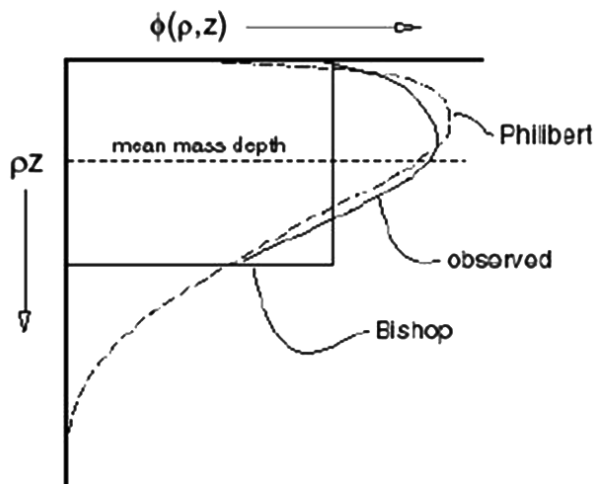


16. ábra. Háttérillesztés mért spektrumra.

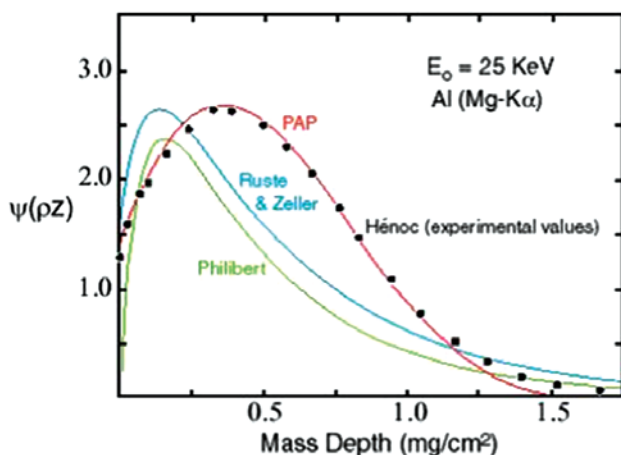


17. ábra. Kalibrációs görbék C meghatározásához Fe-Ni ötvözetekben.

a negyvenes évek végén jelentek meg, a számítástechnika fejlődésével a korrekciós programok alkotói egyre finomabb közelítéseket alkalmaztak, és egyre számolásgényesebb módszereket használtak.



18. ábra. Az ionizációs mélységfüggésének számítása (Bishop és Philibert) a mért görbével.



19. ábra. Az ionizáció és abszorpció együtt-számolása a PAP programban.

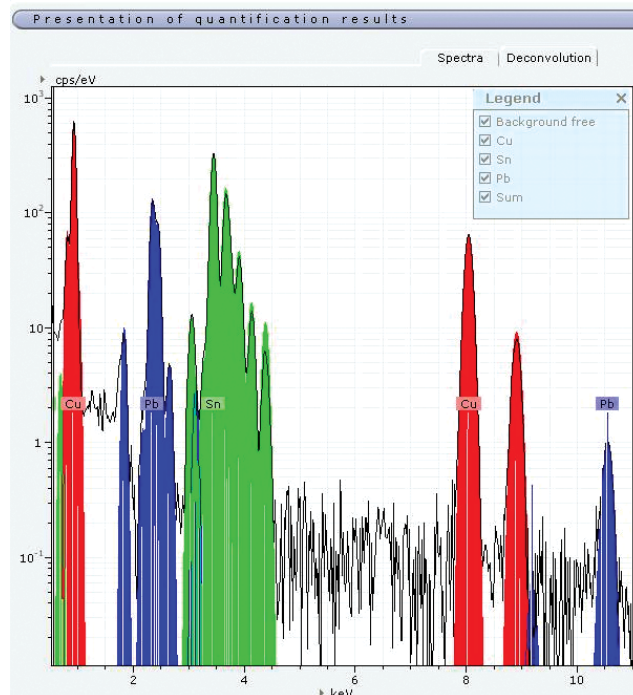
A szuperszámítógépek sem vehetik fel azonban a versenyt magával az anyaggal. Mind a mai napig a minta összetételéhez közeli, ismert koncentrációjú etalonsor a legmegbízhatóbb segítség.

Mivel azonban néhány specializálódott üzem kivételével a minták a legváltozatosabb összetételt mutatják, hamar felmerült az igény általánosan használható korrekciós programokra.

4.2.2. Számítógépes programok a relatív intenzitások korrekciójára

A fejlődés leginkább a behatolás és az ionizáció számolásánál mutatkozott (mivel az abszorpció és fluoreszcencia ezek ismeretében már könnyen számolható volt akkor is).

Bishop – takarékoskodva a számítási kapacitással – egy átlagos behatolási tömegvastagságot definiált, melynek kétszeresége állandó az ionizáció. Később eltolt Gauss görbével, ill. illesztett görbével (Philibert) közelít



20. ábra. Csúcsillesztések a mért spektrumra.

tették az egyébként kimérhető $\phi(\rho, z)$ görbét, mely a karakterisztikus röntgensugárzás keletkezésének függését adja meg a mélység függvényében (18. ábra).

A gyorsabb számítógépek elterjedésével a Z és A komponenst együtt kezdték kezelni, ami a könnyű elemek analízisében hozott áttörést. Itt ugyanis a behatolási mélység, és a lágy röntgensugarak abszorpciója is nagy.

Egy ilyen módszer hatékonyságát bizonyítja az általa használt közelítés egyezése a mért értékekkel Mg KA sugárzásra Al-ban (19. ábra).

Az iteráció menete az, hogy először a relatív intenzitásokat írjuk be a képletekbe a koncentráció helyére. Az így kiszámolt koncentrációt aztán visszahelyettesítjük, és ezt ismétljük mindaddig, míg az egymás után kiszámolt két koncentráció elég közel nem kerül egymáshoz, vagyis az iteráció konvergál.

Ha feltételezzük, hogy a koncentrációk összege 100% (vagyis minden elemet ismerünk, és jól mérünk) mód van egy elem különbségként történő mérésére, vagyis nem kell az összes elemet mérnünk. Ugyanakkor a koncentrációösszeg fontos indikátora az analízis jóságának, úgy hogy ha lehet, célszerű mindent mérni.

4.2.3. Etalon nélküli kvantitatív analízis

Mivel az EDS berendezések nem tartalmaznak mozgó alkatrészeket, a geometria és a fizika állandó a mérések folyamán. Ez azt jelenti, hogy az etalonokon történő intenzitásmérések kalibrálással és számítással kiválthatók, majd a végén 100%-ra normalva a koncentrációkat un. no-standard, etalon-nélküli kvantitatív analízis válik lehetségessé.

A Bruker-Quantax P/B ZAF programja elég pontosan számolja a fékezési sugárzás spektrális eloszlását ahhoz, hogy egyszerű levonandó háttér helyett a csúcsintenzitások mellé plusz egy független mérési adatként bevegye a korrekcióba. Ily módon etalon-nélküli mérés esetén is számolhatunk különbségből, illetve nem veszítjük el a koncentráció összeg ellenőrző lehetőségét. Ezt illusztrálандó fejezzük be teszt mintánk 6 ábrán kijelölt területén az átlagösszetétel meghatározását:

A program, csúcs-pozíció könyvtár és kalibrált csúcsalakok segítségével felépít egy szintetikus spektrumot, melyet illeszt a mért spektrumra. A 20. ábra azt mutatja (logaritmikus skálán) hogy illeszkednek a számított spektrum csúcsai a mért fekete vonalra, és van-e mért csúcs, melyet nem vettünk figyelembe (nincs kiszínezve).

Ha elfogadjuk a mérést, akkor a 21. ábrán látható összetételt kapjuk. A 106% nem normalizált koncentráció összeg egy rücskös mintán elmegy, de esetünkben, egy polírozott mintán hibát jelez.

A hiba oka az, hogy a korrekciós faktorok természetesen nem lineárisak, vagyis az átlagintenzitás korrekciójával kapott összetétel nem egyenlő a pontonként elvégzett intenzitásmérések korrekciójának átlagával. A területi pásztázással kapott eredmények nem állják ki az igazi „full quantitative analysis” próbáját.

5. Konklúzió

Hogy lássuk, mit tud a P/B ZAF (vagy egy másik modern program) gondosan optimalizált mérési körülmények között, nézzünk meg egy pontanalízist (22. ábra) ugyanezen minta homogén részén.

A 22. ábra közepén, egy pontban mért intenzitások P/B ZAF korrekciója a 23. ábrán látható eredményt adja.

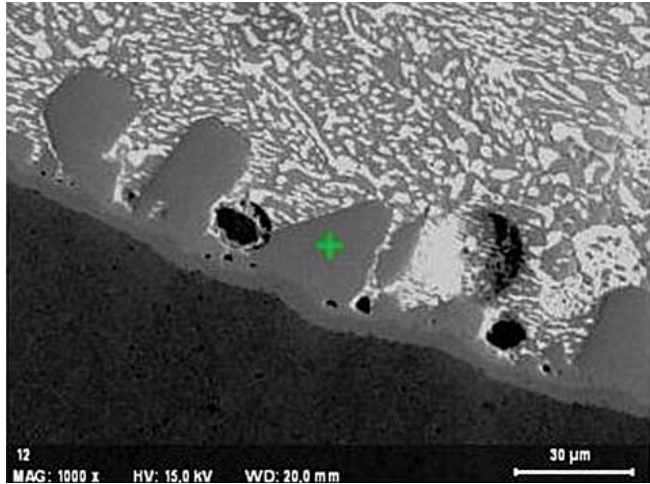
A 100.12% normalizálatlan koncentrációösszeg bizonyítja hogy megfelelő mintaelőkészítés után, a módszer sajátosságainak ismeretében és tiszteletben tartásával a SEM-EMA nem csak gyors és szemléletes, de igazi kvantitatív analitikai módszer.

Tóth Attila Lajos, PhD, Csc
fizikus

MTA Műszaki és Anyagtudományi Intézet
H-1121 Budapest, Konkoly-Thege u 29-33.
Tel.: +36-1-392-2691, Mobil: +36-30-984-3763
E-mail: tothal@mfa.kfki.hu

Results		Primary energy		15,0 keV			
		Tilt angle		0,0°			
Element	AN	Series	Net	unn. C [wt.%]	nor. C [wt.%]	Atom C [at.%]	Error [%]
Copper	29	K series	2015325	37,15	34,82	52,47	1,19
Tin	50	L series	11657838	53,88	50,50	40,74	1,63
Lead	82	M series	3634902	15,67	14,68	6,79	0,58
Total				106,70	100,00	100,00	

21. ábra. A 20. ábra illesztéséből kapott kvantitatív összetétel értékek (total: 106.70% !!!).



22. ábra. Egy mérési pont kijelölése (terület helyett).

Results		Primary energy		15,0 keV			
		Tilt angle		0,0°			
Element	AN	Series	Net	unn. C [wt.%]	nor. C [wt.%]	Atom C [at.%]	Error [%]
Copper	29	K series	208550	39,19	39,15	54,58	1,29
Tin	50	L series	1355282	60,93	60,85	45,42	1,85
Total				100,12	100,00	100,00	

23. ábra. A pontanalízis eredménye (total:100.12%).