

Analiza napak, ki vplivajo na točnost nestandardne metode energijsko disperzijske mikroanalize vzorcev v REM

Henrik Kaker*

UDK: 620.187:543.063
ASM/SLA/ M21e, S11e

Opisani so dejavniki, ki vplivajo na točnost energijsko disperzijske mikroanalize vzorcev v raster elektronskem mikroskopu z metodo brez uporabe standardov (nestandardna metoda).

1. UVOD

Metoda energijsko disperzijske analize (EDS) vzorcev brez uporabe standardov (nestandardna metoda) je danes že dobro uveljavljena mikroanalizna metoda. Pogosto pa se vprašamo, kakšna je praktična točnost nestandardne metode mikroanalize in kako posamezne napake vplivajo na točnost dobljenih kvantitativnih rezultatov. V članku so obravnavani vplivi posameznih napak na točnost kvantitativne nestandardne metode mikroanalize v raster elektronskem mikroskopu (REM).

2. PRIPRAVA VZORCEV

V preiskavi smo uporabili vzorce zlitine Nimonic 80 A. Kemična sestava vzorcev je bila določena z rentgensko fluorescenčno analizo in je 0,03 % C, 1,26 % Al, 0,19 % Si, 0,002 % S, 2,28 % Ti, 19,40 % Cr, 0,07 % Mn, 1,21 % Fe, <0,01 % Cu, 0,003 % Zr in <0,002 % Pb. Vzorce smo pripravili na klasičen način, to je z brušenjem in poliranjem.

3. EKSPERIMENTI

Vse preiskave so bile opravljene z rastrskim elektronskim mikroskopom JEOL 35-CF in energijsko disperzivnim spektrometrom EDAX PV 9100/40 z računalnikom DIGITAL LSI-11/02 in operacijskim sistemom RT-11.

Analitični pogoji so bili naslednji:

Pospoševalna napetost: 25 kV

Nagibni kot vzorca: 27,8°

Odvzemni kot: 45,1°

Ločljivost detektorja: 150 eV na Mn α

Vhodna pogostost sunkov: 2000–3000 s⁻¹

Čas zbiranja spektra: 160 sekund

Debelina Be okna: 10,89 μ m (izmerjena po metodi A. O. Sandborga¹⁾)

Debelina mrtvega Si: 0,15 μ m

Debelina Au kontaktne plasti: 0,01 μ m

Uporabljeni standardi: Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, SiO₂, FeS₂

V analizi smo uporabili programsko opremo firme EDAX. Od vsakega zbranega spektra smo odšteli »escape« vrhove, ozadje in prekrivajoče se vrhove ter izračunali k-razmerja po nestandardni metodi analize. Izračunana k-razmerja smo nato uporabili kot vhod v ZAF izračun (korektura zaradi razlik v atomskem številu, absorpciji in fluorescenci med vzorcem in standardom) (računalniški program FRAME²⁾).

4. REZULTATI

Za oceno rezultatov kvantitativne EDS mikroanalize brez uporabe standardov smo opravili 50 površinskih analiz na naključno izbranih mestih vzorca zlitine Nimonic 80 A. Tako dobljene rezultate smo primerjali s 50 dobljenimi rezultati po metodi z direktno uporabo standardov. Vse te rezultate smo nato primerjali z določeno kemično sestavo zlitine Nimonic 80 A, izračunali povprečne vrednosti, standardne odklone in relativne napake meritve. **Tabela 1** prikazuje rezultate mikroanalize zlitine Nimonic 80 A.

Celotna napaka kvantitativne EDS mikroanalize je vsota posameznih napak in jo prikazuje naslednja enačba:

$$\sigma_c = \sqrt{\sigma_s^2 + \sigma_v^2 + \sum_{i=1}^n \sigma_i^2} \quad (1)$$

kjer je σ_s prispevek zaradi števne statistike, σ_v je prispevek zaradi nehomogenosti vzorca in $\sum \sigma_i$ je vsota vseh drugih možnih napak v kvantitativni EDS mikroanalizi³⁻⁷, katere lahko razdelimo v:

- 1) Napake, ki izvirajo iz nestabilnosti REM in EDS:
 - nestabilnost sistema,
 - točnost nastavitve pospeševalne napetosti,
 - napaka zaradi kontaminacije,
 - napaka zaradi vzbujanja notranjih delov vzorčne komore REM.
- 2) Napake zaradi operaterja:
 - priprava vzorcev,
 - geometrijska napaka,
 - napaka zaradi netočne kalibracije EDS.
- 3) Napake zaradi obdelave spektra in ZAF modela:
 - napaka zaradi slabe statistike,
 - napaka v izračunu relativnih čistih elementnih intenzitet,
 - napaka v ZAF modelu.

* Henrik Kaker, mag. dipl. inž. met., Železarna Ravne

Tabela 1: Primerjava rezultatov kvantitativne EDS mikroanalize po metodi brez uporabe standardov in s standardi z rezultati kemijske analize.

Elem.	EDS								
	Brez standardov				S standardi				
	C	Ĉ	σ	AN	RN	Ĉ	σ	AN	RN
Al	1,26	0,89	0,16	0,37	29,36	1,04	0,10	0,22	17,46
Si	0,19	0,21	0,19	0,02	10,52	0,23	0,39	0,04	21,05
S	0,002	0,07	0,009	0,068	3400	0,06	0,009	0,06	2900
Ti	2,28	2,15	0,009	0,13	5,70	2,19	0,009	0,09	3,94
Cr	19,40	19,27	0,16	0,13	0,67	19,31	0,14	0,09	0,46
Mn	0,07	0,63	0,08	0,56	800	8,55	0,09	0,48	686
Fe	1,21	1,06	0,06	0,15	12,39	1,13	0,07	0,08	6,61
Ni	75,53	75,83	0,35	0,30	0,40	75,69	0,34	0,16	0,22

C — sestava vzorca, določena s kemijsko analizo (ut. %)

Ĉ — sestava vzorca, določena z EDS analizo (ut. %)

σ — standardna deviacija meritve

AN — absolutna napaka meritve (%)

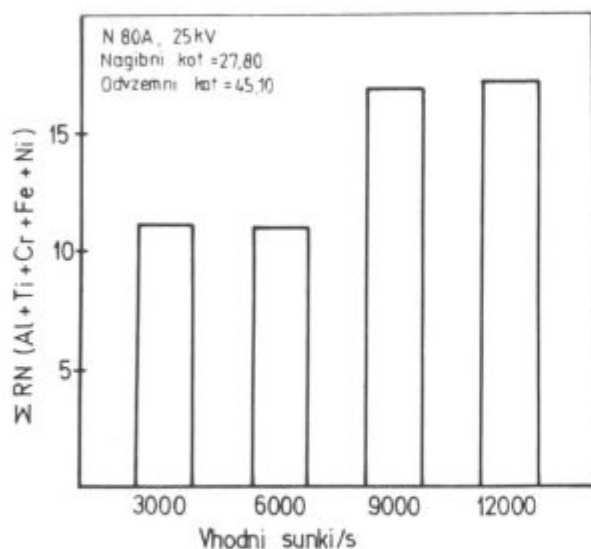
RN — relativna napaka meritve (%)

NAPAKA ZARADI NESTABILNOSTI SISTEMA

Te napake so posledica nestabilnosti elektronske opreme (prispevek zaradi elektronskega šuma v ozadje spektra), drift in dolgi mrtvi čas sistema.

Za ugotovitev vpliva nestabilnosti REM elektronike smo opravili 10 površinskih analiz na vzorcu, tako da smo vsakokrat izklopili in vklopili pospeševalno napetost pri meritvi in $\sum RN$ (Al + Ti + Cr + Fe + Ni) primerjali z rezultati analize brez uporabe standardov v tabeli 1. Dobljena $\sum RN$ je 10,77 ali 11,04 % več kot pri analizi brez izklopa/vklopa pospeševalne napetosti.

Za ugotovitev vpliva mrtvega časa sistema smo opravili 10 analiz pri različni pogostosti vhodnih sunkov. Ta vpliv je prikazan na sliki 1. Z nje vidimo, da $\sum RN$ naraste, ko preidemo optimalno območje v diagramu vhodni sunki — shranjeni sunki (to območje leži med 3000 — 6000 pulzov/s).



Slika 1:

Vpliv pogostosti vhodnih pulzov na $\sum RN$ (Al + Ti + Cr + Fe + Ni).

Fig. 1

Influence of the frequency of input pulses on $\sum RN$ (Al + Ti + Cr + Fe + Ni)

V napake zaradi nestabilnosti štejemo tudi napake, ki izvirajo iz fluktuacije toka elektronskega curka. Te fluktuacije v toku se pri analizi s standardi kompenzirajo z meritvijo tokovnega faktorja⁸.

NAPAKA ZARADI NASTAVITVE POSPEŠEVALNE NAPETOSTI

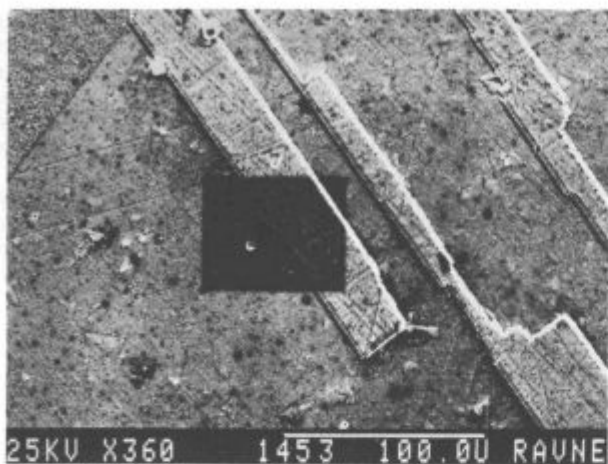
Napaka v predpostavljene energiji elektronov v elektronskem curku nekaj sto eV je posledica razlike med označenim in dejanskim katodnim potencialom. Za ugotovitev tega vpliva smo najprej vzorce analizirali pri 25 kV, nato pa z 1 kV napako, to je pri 26 kV. Rezultati 10 analiz so prikazani v tabeli 2. Relativne napake za posamezne elemente so izračunane glede na kemično sestavo vzorcev v tabeli 1; iz rezultatov vidimo, da se je relativna napaka povečala za vse analizirane elemente.

Tabela 2: Vpliv spremembe pospeševalne napetosti na točnost EDS mikroanalize.

Elem.	25 kV		26 kV	
	Ĉ (ut. %)	RN (%)	Ĉ (ut. %)	RN (%)
Al	0,85	32,54	0,69	45,24
Ti	2,13	6,58	2,07	9,21
Cr	19,16	1,23	18,96	2,27
Fe	1,07	11,57	1,05	13,22
Ni	76,18	0,86	76,57	1,38

NAPAKA ZARADI KONTAMINACIJE

Prisotnost rezidualnih plinov in par v REM elektronsko-optičnem stebru povzroča značilno depozicijo ogljikovodikov na vzorčni površini. Slika 2 prikazuje kontaminacijsko sled na vzorčni površini zlitine Nimonic 80 A. Ogljikova plast na površini vzorca absorbira vstopajoče primarne elektrone in tako zmanjšuje efektivno E_0 , absorbira emitirano rentgensko sevanje in poveča intenziteto sevanja CK_{α} . Ta pojav je seveda časovno odvisen. Slika 3 prikazuje vpliv časa kontaminacije na relativno napako določitve vsebnosti posameznih elementov v zlitini Nimonic 80 A, iz česar vidimo, da se s časom kontaminacije relativna napaka v splošnem povečuje. Relati-

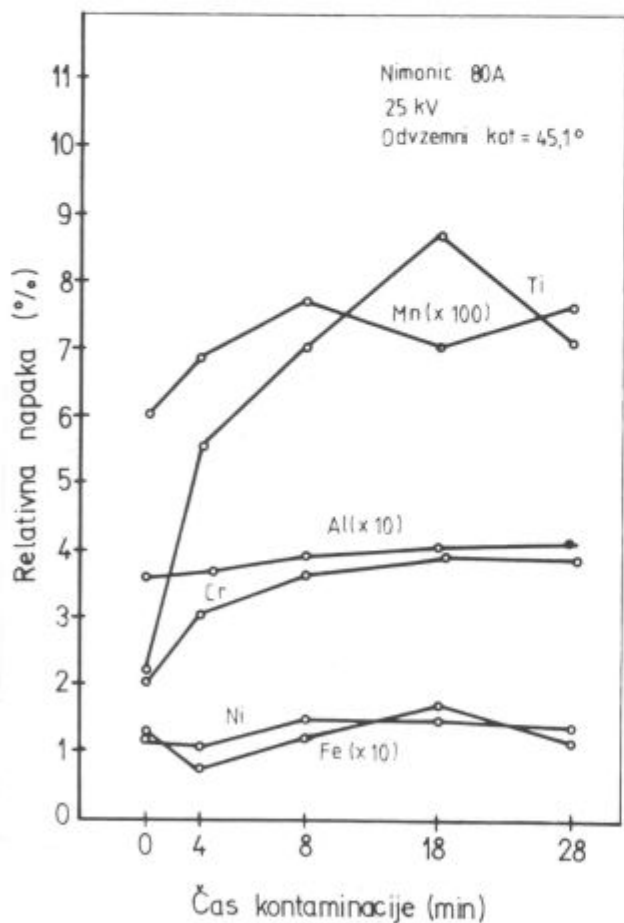


Slika 2:

Kontaminacijska sled na površini vzorca. Pov. 360 x, posneta s sekundarnimi elektroni.

Fig. 2

Contamination trace on the surface of the sample. Magn. 360 x, recorded with secondary electrons



Slika 3:

Vpliv časa kontaminacije na relativno napako posameznih elementov v zlitini Nimonic 80 A.

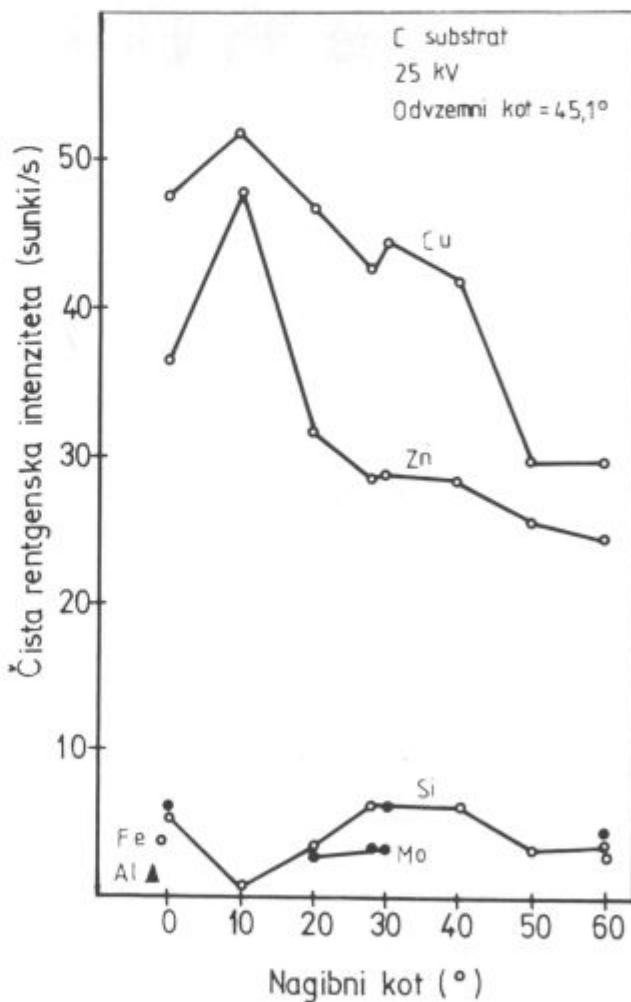
Fig. 3

Influence of the time of contamination on the relative error of single elements in the Nimonic 80 A alloy

vne napake so izračunane glede na kemično sestavo vzorca. Vpliv kontaminacije na rezultate meritev je zelo težko prikazati in najboljši ukrepi za zmanjševanje kontaminacije so delo s čistimi vzorci, vzorčnimi nosilci, redno čiščenje REM in uporaba antikontaminacijskih naprav (cold fingers and liquid nitrogen trap).

NAPAKA ZARADI VZBUJANJA NOTRANJIH DELOV VZORČNE KOMORE REM

Vrhove v spektru, ki izvirajo iz vzbujanja notranjih delov vzorčne komore REM, določimo na vzorcu iz spektroskopsko čistega grafitu. Meritve smo izvedli pri delovni dolžini 15 mm. Od vsakega zbranega spektra smo po identifikaciji odšteli ozadje in izmerili čiste rentgenske intenzitete. Slika 4 kaže rezultate meritve. Vidimo, da dobimo v spektru lažne vrhove od Mo, Si, Cu in Zn. Najboljši način za eliminiranje teh lažnih vrhov v spektru je zaščita notranjih delov vzorčne komore (npr. s premazom iz prevodnega cementa Leit — C).



Slika 4:

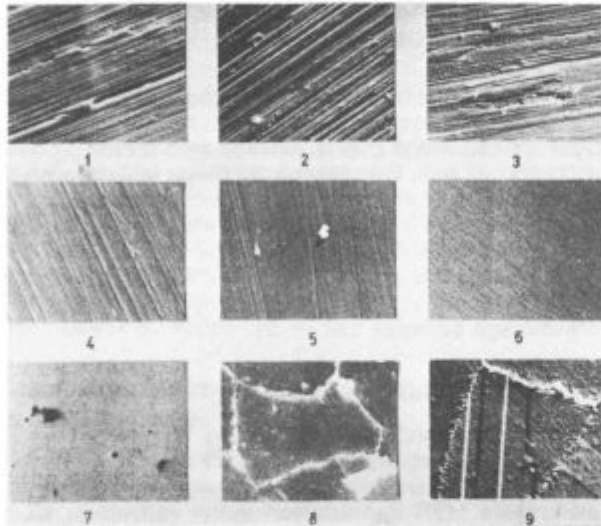
Lažni vrhovi v spektru zaradi vzbujanja notranjih delov vzorčne komore REM pri delovni dolžini 15 mm.

Fig. 4

False peaks in spectrum due to induction of internal parts of the SEM sample chamber in the working distance of 15 mm

NAPAKA ZARADI PRIPRAVE VZORCEV

Površinski relief vzorca povzroča napako v kvantitativni mikroanalizi³. Te napake so zanemarljive, če je vzorec dobro poliran in če za analizo vzamemo dovolj veliko površino vzorca. Da bi ugotovili vpliv priprave vzorčne površine na točnost EDS mikroanalize, smo kvantitativno analizirali vzorce, brušene na SiC brusilnih papirjih,

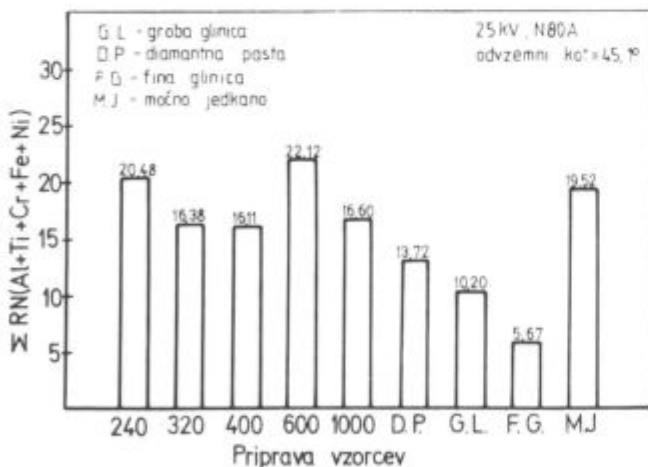


Slika 5:

Različno pripravljene vzorčne površine zlitine Nimonic 80 A. Pov. 200x, posneto z odbitimi elektroni (topografija) (1 — papir 240, 2 — papir 320, 3 — papir 400, 4 — papir 600, 5 — papir 1000, 6 — 4 — 7 μm diamantna pasta, 7 — 3 — 6 μm groba glinica, 8 — 1 — 3 μm fina glinica, 9 — 5 minut jedkano v Fry-jevem jedkalu).

Fig. 5

Surfaces of samples prepared in various ways. Alloy Nimonic 80 A. Magn. 200x, recorded with reflected electrons (topography) (1 — paper 240, 2 — paper 320, 3 — paper 400, 4 — paper 600, 5 — paper 1000, 6 — 4...7 μm diamond paste, 7 — 3...6 μm coarse alumina, 8 — 1...3 μm fine alumina, 9 — 5 minutes etched in Fry reagent)



Slika 6:

Vpliv različne priprave vzorčne površine na Σ RN (Al+Ti+Cr+Fe+Ni).

Fig. 6

Influence of various surface preparation of samples on the Σ RN (Al+Ti+Cr+Fe+Ni)

gradacije 240 (~50μm), 320 (~35μm), 400 (~26μm), 600 (~17μm), 1000 (~10μm), polirali z diamantno pasto (4—7 μm), grobo glinico (3—6 μm), fino glinico (1—3 μm) in močno jedkali (5 minut). Na vsakem vzorcju smo opravili 10 analiz na naključno izbranih mestih. **Slika 5** prikazuje topografijo preiskovanih vzorčnih površin, posneto z odbitimi elektroni (topografski način).

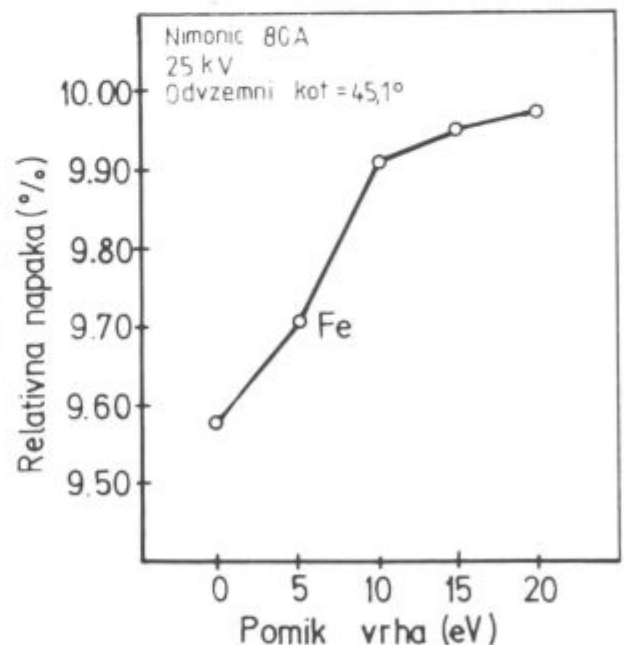
Slika 6 prikazuje rezultate meritev; iz tega se vidi, da se najboljše rezultati glede točnosti kvantitativne EDS mikroanalize dobijo pri minimalnem površinskem reliefu vzorca in z uporabo sredstva za poliranje s čim finejšo gradacijo zrn.

NAPAKA ZARADI GEOMETRIJE

Netočna meritev nagibnih kotov in odvzemnih kotov povzroča napako v EDS mikroanalizi. Za ugotovitev velikostnega reda teh napak smo analizirali vzorce na 10 naključno izbranih mestih pri različno nagibnih kotih. **Tabela 3** kaže rezultate analize z 1° napako (razliko) v nagibnem kotu; posamezne relativne napake so bile izračunane glede na kemično sestavo vzorca.

Tabela 3: Napaka zaradi geometrije

Elem.	RN brez napake v nagibnem kotu vzorca (%)	RN z napako v nagibnem kotu vzorca (%)	Razlika
Al	45,51	41,71	0,20
Ti	1,75	1,79	0,04
Cr	0,40	0,41	0,10
Fe	6,94	7,02	0,08
Ni	1,03	1,04	0,01



Slika 7:

Vpliv netočne kalibracije EDS na relativno napako določitve vsebnosti Fe v zlitini Nimonic 80 A.

Fig. 7

Influence of the inaccurate calibration of EDS on the relative error in determining the content of Fe in the Nimonic 80 A alloy

NAPAKA ZARADI NETOČNE KALIBRACIJE

Za ugotovitev vpliva netočne kalibracije EDS na točnost kvantitativne EDS mikroanalize smo analizirali Fe v zlitini Nimonic 80 A, tako da smo kalibrirali spektrometer z napako v kalibraciji 5, 10, 15 in 20 eV. Rezultati tega vpliva so prikazani na **sliki 7** in kaže, da napaka v kalibraciji 20 eV poveča absolutno vrednost relativne napake za Fe za 0,38 %.

NAPAKA ZARADI REVNE STATISTIKE

Za ugotovitev tega vpliva smo analizirali vzorce na 10 naključno izbranih mestih. Od vsakega zbranega spektra smo po identifikaciji najprej izračunali čiste rentgenske intenzitete za karakteristične vrhove z ocenjeno standardno deviacijo 2σ nad ozadjem, nato pa z ozadjem, povišanim za 20%. Rezultati meritve so podani v **tabeli 4** in kažejo, da se je točnost analize zmanjšala za faktor 1,2.

Tabela 4: Napake zaradi slabe statistike

Elem.	Normalno ocenjeno ozadje		20 % višje ocenjeno ozadje	
	\bar{C} (ut. %)	RN (%)	\bar{C} (ut. %)	RN (%)
Al	0,98	22,22	0,46	63,49
Ti	2,13	6,58	2,02	11,40
Cr	19,15	1,28	18,64	3,92
Fe	1,09	9,92	1,01	16,52
Ni	76,11	0,77	77,25	2,27

NAPAKE V IZRAČUNU RELATIVNIH ČISTIH ELEMENTNIH INTENZITET

Te napake izvirajo iz netočnosti enačb, ki opisujejo izkoristek spektrometra, samo-absorpcijske koeficiente, efektivni tokovni faktor in fluorescenčne pridelke; njihov vpliv je zelo težko prikazati.

NAPAKE V ZAF MODELU

Izvirajo iz netočnosti uporabljenih enačb in uporabljenih fizikalnih podatkov. Njihov vpliv na točnost kvantitativne EDS mikroanalize bi bilo potrebno podrobneje obravnavati.

5. SKLEPI

Analiza napak v kvantitativni EDS mikroanalizi vzorcev v REM je pokazala, da le-te izvirajo iz nestabilnosti sistema, zaradi netočne nastavitve pospeševalne napetosti, kontaminacije v elektronsko optičnem stebru REM, zaradi vzbujanja notranjih delov vzorčne komore REM, priprave vzorcev, zaradi geometrije, zaradi netočne kalibracije EDS, zaradi revne statistike, iz napak v obdelavi spektra, iz napak v izračunu relativnih čistih elementnih intenzitet in samem ZAF modelu. Pri analizi z uporabo standardov pa se še uvedejo napake zaradi priprave vzorcev, homogenosti in kemične čistosti uporabljenih standardov.

ZAHVALA

Avtor se zahvaljuje prof. dr. Veliboru Marinkoviču iz Inštituta Jožef Stefan za koristne predloge in diskusijo.

Literatura

1. A. O. Sandborg: EDAX EDITor, 12 (1982), 2, 4—5.
2. The FRAME ZAF Program: EDAX EDITor, 5 (1975), 2, 1—2.
3. I. C. Russ: EDAX EDITor, 9 (1979), 2, 22—24.
4. F. J. Wicks, A. G. Plant: X-Ray Spectrometry, 12 (1983), 2, 59—66.
5. A. C. Dunham, F. C. F. Wilkinson: X-Ray Spectrometry, 9 (1980), 1, 8—12.
6. T. O. Ziebold: Analytical Chemistry, 39 (1967), 8, 858—861.
7. A. Hendricks: EDAX EDITor, 5 (1975), 3, 33—39.
8. Beam Current Factor: EDAX EDITor, 12 (1982), 3, 7—9.
9. H. Kaker, Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, VTOZD Montanistika, Ljubljana 1986, 40—64.
10. H. Kaker, Zbornik radova, 5. jugoslovanski simpozij iz elektronske mikroskopije, Plitvice 27.—30. 5. 1986, 61—62.

ZUSAMMENFASSUNG

Methode der energiedispersiven Analyse der Proben ohne Anwendung der Standardproben ist heutzutage schon eine gut durchgesetzte mikroanalytische Methode. Es wird aber oft die Frage gestellt, wie ist die praktische Genauigkeit der nichtstandardisierten Methode, der Mikroanalyse und wie die einzelnen Fehler die Genauigkeit der erhaltenen quantitativen Ergebnisse beeinflussen. Im Artikel werden die Einflüsse der einzelnen Fehler auf die Genauigkeit der quantitativen nichtstandardisierten Methode der Mikroanalyse im Rasterelektronenmikro-

skop gegeben. Fehler, welche die Genauigkeit der EDS Mikroanalyse beeinflussen sind folgende: nichtstabiler System, nichtgenaue Anstellung der Beschleunigungsspannung, die Kontaminierung in der elektronenoptischen Säule REM, die Probenvorbereitung, die Geometrie, nichtgenaue Kalibrierung von EDS, armselige Zahlenstatistik, Fehler in der Spekterbearbeitung, Fehler in der Berechnung der relativen reinen Intensitäten der Elemente und Fehler allein im ZAF Modell.

SUMMARY

The method of energy dispersion analysis of samples without applying standards is today a well established microanalytical method. Often the question appears what an accuracy can be achieved with this method and how single errors influence the accuracy of the obtained quantitative results. The paper presents the influences of single errors on the accuracy of the quantitative non-standard method of microanalysis in the scanning electron microscope. The errors influencing the accuracy

of the EDS microanalysis are the following: instability of the system, inaccurate setting of the accelerating voltage, contamination in the electron optical column of SEM, preparation of samples, geometry, inaccurate calibration of EDS, poor registration statistics, errors in treating the spectrum, errors in calculating relative pure intensities of elements, and errors in the ZAF model itself.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод энергетического дисперсионного анализа образцов без употребления стандартов представляет в настоящее время метод микроанализа. Мы часто спрашиваем о практической точности нестандартизированного метода микроанализа и каким образом отдельные погрешности влияют на точность количественного нестандартизированного метода микроанализа в растровом электронном микроскопе. Погрешности, которые влияют на точность ЭДС микроанализа

следующие: нестабильность системы, неточная настройка ускоряющего напряжения, загрязнение в электронно-оптическом столбце РЭМ, приготовление образцов, форма образцов, неточная калибровка ЭДС, недостаточно усовершенствованная статистика, погрешности при обработке спектра, погрешности при вычислении относительных элементарных интенсивностей и, наконец, также в самой ЗАФ модели.