

Standardfreie Elektronenstrahl Mikroanalyse

kontra
Standardvergleich

?

Frank Eggert, RÖNTEC GmbH, 12489 Berlin, Rudower Chaussee 6 / 19.1

1. Einleitung

Das Ziel jeder Standardvergleichsanalyse ist die Messung einer unbekannt Probe und der Vergleich mit Messungen wohldefinierter Standards oder bereits charakterisierter Proben. Bei einer genügend großen Referenzdatenbasis wird das Spektrum ermittelt, das dem Spektrum der unbekannt Probe am nächsten kommt (pattern recognition).

In der (energiedispersiven) ESMA kann der gesamte Elementbereich zwischen den Ordnungszahlen 5 und 92 in beliebiger Anzahl und Kombination zwischen 0.1 und 100% in einer Probe gleichzeitig analysiert werden. Wenn man annimmt, daß zur Charakterisierung 300 Konzentrations-Abstufungen pro Element ausreichend sind, nur eine primäre Elektronenenergie benutzt wird und man nur binäre Kombinationen der 88 Elemente betrachtet, ergibt sich schon eine notwendige Datenbasis von über 2 Millionen Spektren oder Röntgenlinien-Impulsdaten. Die physikalischen Zusammenhänge sind in der ESMA nichtlinear und oft nichtkontinuierlich. Eichkurven für jedes Einzelelement oder binärer Kombinationen können die komplexen Wechselwirkungen nicht einmal annähernd abbilden, die Methodik ist praktisch nicht durchführbar.

Die praktische *standardbezogene ESMA* versucht die Zahl der Stützstellen (und damit Referenzmessungen) möglichst drastisch zu reduzieren. Wenn die gemessene Röntgenstrahlungs-Impulsrate nicht identisch zur Referenzprobe ist, wenn andere Elemente oder die gleichen Elemente in anderer Zusammensetzung die Matrix bilden oder wenn die Anregungsbedingungen unterschiedlich sind (Strahlstrom, primäre Elektronenenergie, ...), müssen die 'weißen' Flecken durch physikalische Modelle über die Wechselwirkungsmechanismen der Elektronen und der Röntgenquanten in der Probe interpoliert werden. Dafür benötigt man die Matrix-Korrektur (ZAF-Korrektur oder $\phi(\rho z)$ -Modell). Je mehr sich die gesuchte Konzentrationen eines oder mehrerer Elemente von den Konzentrationen der gemessenen Referenzen entfernen (je weiter man sich in das 'Niemandland' begibt) um so größer wird der Einfluß der Fehler des Modellsystems auf das Endergebnis.

Die *standardfreie ESMA* benötigt keine Vergleichsmessungen. Eine echte standardfreie Analyse arbeitet mit 'Fundamentalparametermodellen'. Die Konzentrationen werden ausschließlich über ein Matrix-Korrekturmodell berechnet.

2. Unterschiede in der Methodik / Vor- und Nachteile

Die quantitative Auswertung gemessener Röntgenlinien- Impulsraten geht in der ESMA auf CASTAING /1/ zurück, der die Messung eines Elementes in der unbekannt Probe mit einer Referenzmessung des 100%-Standards desselben Elementes in ein Verhältnis setzte. Vollständig gleiche Meßbedingungen (Anregung, Geometrie, Detektor) werden vorausgesetzt. Die Unterschiede in Anregung und Absorption werden durch die ZAF-Korrektur berücksichtigt:

$$C_{pr} = C_{st} \frac{N_{pr}}{N_{st}} \frac{(ZAF)_{st}}{(ZAF)_{pr}}$$

C Konzentration
N Netto-Impulszahl
pr Probe
st Standard

2.1. Konventionelle Methoden

Wenn das Modell perfekt alle Elementkombinationen und Anregungsverhältnisse berücksichtigt, braucht man eigentlich keine gemessenen 'Stützstellen'. Mit den Jahren wurden die Korrekturmodelle immer weiter verbessert, so daß man annehmen könnte, daß heute Standards nicht mehr benötigt werden. Dem stehen aber prinzipielle Vor- und Nachteile beider Methodenansätze gegenüber:

	Standardvergleich	'konventionell standardfrei'
Hauptvorteile	Absolute Bestimmung der c_i (Normierung auf Referenz) Einflüsse der Korrekturrechnung auf die Ergebnisse verschwinden, wenn $C_{pr} \approx C_{st}$ (bei ähnlicher Matrix)	Messung nur der Probe selbst
Hauptnachteile	mind. 2 Messungen notwendig (Statistik, Fehlereinflüsse) Ermittlung der Konzentrationen erfolgt meistens in einer 'black box'	Relative Bestimmung der c_i ($\sum c_i = 100\%$) Parameter (E_0 , Efficiency) müssen bekannt bzw. stabil sein

Der Hauptnachteil der Standardvergleichsanalyse wird zunehmend mit der Möglichkeit umgangen, daß die Programme optional auf eine verdeckt gespeicherte Datenbasis zugreifen können ('pseudo standardfrei'). Bei der Installation wird die Datenbasis am Detektor eingeeicht. Es bleibt, daß eine Standardvergleichsanalyse mit Bezug auf bereits gemessene Standards durchgeführt wird. Der Analytiker muß keine Standards mehr messen oder auf eine von ihm zu schaffende Standardbibliothek zugreifen. Das macht die Programme wesentlich freundlicher, setzt aber ebenfalls eine hohe Stabilität der Parameter (E_0 , Efficiency) voraus.

Die Nachteile der konventionellen standardfreien Analyse haben diese oft in Miskredit gebracht. Der Zwang zur Normierung der Ergebnisse führt dazu, daß Fehler bei der Messung oder Berechnung eines Elementes der Probe sich auf alle anderen Elemente auswirken. Die Instabilität von Detektorparametern, die direkt auf die Ergebnisse der weit verbreiteten 'pseudo standardfreien' Analysen wirken, ist eine weitere Ursache in der Fehlbeurteilung.

2.2. Standardfreie Analyse mit PUzaf

Sowohl die 'konventionelle standardfreie' Analysenmethode als auch der klassische Standardvergleich benötigen ebene und polierte Proben. Proben und Standards müssen die gleiche Konsistenz besitzen.

Im Gegensatz dazu ist die Analyse mit dem PUzaf-Modell /2, 4, 6/ relativ unabhängig von der Selbstabsorption in der Probe und beseitigt weitgehend die beiden Nachteile der 'konventionellen standardfreien' Analyse.

Die Auswertung der charakteristischen Strahlung der Elemente und deren Bezug auf die mit dem EDX gleichzeitig gemessenen Bremsstrahlung (P/U) bietet die Möglichkeit der absoluten Bestimmung der Elementkonzentrationen auch ohne Vergleichsstandards. Aus der energetischen Verteilung der Bremsstrahlung können die während der Spektrenaufnahme real vorhandenen Absorptionsverhältnisse ermittelt werden /6/. Charakteristische Strahlung und Bremsstrahlung gleicher Energie werden gleichermaßen absorbiert. Das Analyseergebnis wird relativ unabhängig von der Selbstabsorption der Röntgenstrahlung innerhalb der Probe, rauhe Oberflächen, Partikel und andere unregelmäßig geformte Objekte, alles was der Analytiker bei der Inspektion der Proben im Elektronenmikroskop "entdeckt", kann analysiert werden.

Damit verändert sich die Bewertungstabelle:

	Standardvergleich	standardfrei mit PUzaf
Hauptvorteil	<p>kleinerer statistischer Fehler der Netto-Impulszahlen (nur bei großen Konzentrationen)</p> <p>Einfluß der Korrekturrechnung auf die Ergebnisse verschwindet, wenn $C_{pr} \approx C_{st}$ (bei ähnlicher Matrix)</p>	<p>Messung nur der Probe selbst</p> <p>Spektrenauswertung transparent, Kontrolle der Einzelschritte und Möglichkeit zum Korrigieren durch den Analytiker (Bremsstrahlung, Entfaltung, Rekonstruktion)</p>
Hauptnachteile	<p>mind. 2 Messungen notwendig (Statistik, Fehlereinflüsse)</p> <p>Ermittlung der Konzentrationen erfolgt meistens in einer 'black box'</p> <p>nur Analyse polierter Proben</p>	<p>größerer statistischer Fehler der P/U-Verhältnisse (nicht bei kleinen Konzentrationen)</p> <p>akurate Bestimmung des Bremsstrahlungsuntergrundes erforderlich</p>

Das Meßspektrum des analysierten Probenvolumens wird bei der echten standardfreien Analyse mit PUzaf zum "Fingerabdruck". Die qualitative und quantitative Elementzusammensetzung kann (absolut und ohne Zuhilfenahme zusätzlicher Messungen und Informationen) allein aus einem einzigen unikalen Meßspektrum bestimmt werden. Lediglich die energieabhängige Effektivität des Detektors (Fenstertyp) muß bekannt sein und regelmäßig überprüft werden.

Das Analyseergebnis wird bei der standardfreien Analyse weitgehend unabhängig vom Detektor, vom Elektronenmikroskop, vom Zeitpunkt der Analyse und letztendlich auch vom Analytiker selbst.

Eine echte "standardfreie quantitative Analyse" ist nur ein Korrekturverfahren, das folgenden Kriterien genügt:

- Auswertung aller mit dem EDX meßbaren Elemente von Bor bis Uran
- Berechnung der Elementzusammensetzung nur aus den dem Meßspektrum entnommenen Informationen und der Effektivität des Detektors unter Verwendung physikalischer Modelle
- Unnormierte Konzentrationsberechnung
- Bei Bedarf automatische Bestimmung der Absorption aus der Bremsstrahlungsverteilung (rauhe Oberflächen und Partikel)
- Bei Bedarf automatische Bestimmung der primären Elektronenenergie aus der Bremsstrahlungsverteilung (Aufladungen der Probe)
- Bei Bedarf Abzug des Einflusses einer Kohlenstoffbedampfung vom Meßspektrum
- Berechnung des Analysenfehlers unter Berücksichtigung aller Fehlereinflüsse

3. Fehlereinflüsse auf die Analysenergebnisse

Die standardfreie quantitative Analyse kann mit relativen Fehlern von typisch 5 % (2σ) durchgeführt werden. Eine größere Genauigkeit ist durch die Einbeziehung der Bremsstrahlung (Statistik, Bremsstrahlungsmodellierung) kaum erreichbar. Der Vorteil ist, daß diese Ergebnisse ohne Vorkenntnisse über die Probe bei beliebiger Zusammensetzung erreicht werden können. Auch Einschlüsse, Partikel, raue Oberflächen, Bruchkanten und andere Objekte können mit vergleichbarer Genauigkeiten analysiert werden!

3.1. Fehlerquellen in der Standardvergleichsanalyse

Was sind die Gründe dafür, daß in der täglichen Praxis auch die Resultate in der standardbezogenen Analyse oft nicht besser sind?

Der Vergleich zweier Messungen erfordert gleiche Meßbedingungen. Gute Korrekturprogramme können mit unterschiedlichen primären Elektronenenergien umgehen. Die Standards müssen aber eine zur Probe adäquate Beschaffenheit besitzen. Die Effektivität des Detektors muß zwischen beiden Messungen stabil sein. Der Strahlstrom darf sich während der Messung nicht ändern oder muß präzise bestimmt werden.

Fehlereinflüsse, die zusätzlich zur standardfreien Analyse auftreten:

- zwei Messungen, erhöhter Einfluß zufälliger Fehler (z.B. Statistik)
- Schwankungen im Strahlstrom, Fehler bei der Ermittlung der Strahlstromreferenz
- Positionierung der Standards bzw. Probenoberfläche
- Unebenheiten der Oberflächen
- Verfügbarkeit passender bzw. geeigneter Standards
- Richtigkeit der Standardkonzentrationen (Inhomogenitäten)
- Aufladungen während der Messung
- Ungleichmäßige Bedampfung nichtleitender Proben und Standards

Besonders die letzten beiden Punkte sind ein Problem bei der Analyse leichter Elemente und nichtleitender Proben. Bei einer **Kohlenstoffbedampfung** zur Vermeidung von Aufladungen kommt es zu erhöhten Absorptionseffekten. Die Impulszahlen von charakteristischen Linien im Energiebereich von 300 bis 600 eV schwanken stark mit der Bedampfungsdicke. Mit jeder Probenpräparation müssen auch neue Standards bedampft werden (Homogenität der gleichzeitigen Bedampfung vorausgesetzt). Auch bei einer reproduzierbaren Bedampfungstechnik kann man sich nicht der Illusion hingeben, daß einmal bedampfte Standards ihre Kohlenstoffdicke über längere Zeit homogen und stabil halten. Es ist ein prinzipielles Problem, bei bedampften Proben adäquate Standards bereitzustellen.

Wenn auf eine Bedampfung verzichtet wird, kann es zu kleinen **Aufladungen** kommen, die ebenfalls das Meßergebnis verfälschen. Hier sind die Netto-Impulsraten wesentlich empfindlicher als die P/U-Verhältnisse:

$$\Delta N / N = 1.67 * \Delta E_0 / (E_0 - E_C)$$

$$\Delta P/U / P/U = 0.67 * \Delta E_0 / (E_0 - E_C)$$

Beispiel:

Da die primäre Elektronenenergie am Bremsstrahlungsabbruch bestenfalls mit ± 100 eV ermittelt werden kann, wird eine Aufladung von 100 eV nicht bemerkt. Es ergeben sich folgende Fehler:

Zn-K Strahlung / $E_0 = 15$ keV:

$$\begin{aligned} \mathbf{DN/N} &\gg \mathbf{3 \%} \\ (\mathbf{DP/U / P/U} &\gg \mathbf{1.2 \% !}) \end{aligned}$$

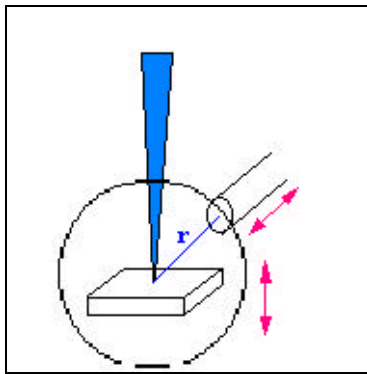
O-K Strahlung / $E_0 = 5$ keV:

$$\mathbf{DN/N} \gg \mathbf{3.7 \%}$$

3.2. Die Probenpositionierung

Meist wird bei der Anordnung des Röntgenstrahlungsdetektors zur Probe eine möglichst große Effektivität angestrebt. Der Detektor wird so nahe wie möglich an die Probe gebracht, um minimale Meßzeiten auch bei empfindlichen Proben bzw. im Feldemissions-REM zu erreichen. Beim Wechsel der Arbeitsaufgaben (andere Proben, andere Techniken) wird der Detektor in eine andere Position gefahren. Die Reproduzierbarkeit der Arbeitsposition beeinflusst das Analyseergebnis empfindlich!

Die strahlungsempfindliche Detektorfläche empfängt einen Teil der in alle Richtungen emittierten Röntgenquanten. Sie bestimmt die absolute Effektivität, wenn man sie mit der Kugeloberfläche entsprechend des Abstandes Probe - Detektor in ein Verhältnis setzt.



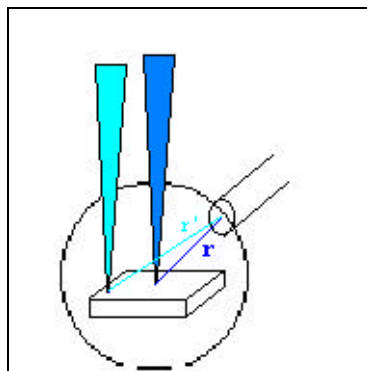
Die Kugeloberfläche A , durch die alle emittierten Röntgenquanten im Abstand von r fließen beträgt:

$$A = 4\pi r^2$$

Beispiel:

Ein Detektor mit ca. 16 mm Fingerdicke kann etwa auf $r \gg 11$ mm bei 35° Abnahmewinkel gegenüber der Probe positioniert werden. Eine Ungenauigkeit in der Positionierung von 0.1 mm führt zu einer Änderung der absoluten Effektivität und damit zu einem Analysenfehler von ca. 1.8%.

Wenn man nur eine Genauigkeit von ± 0.1 mm bei der Höhenpositionierung der Probenoberfläche erreicht (viel besser geht das wohl nur mit einem integrierten optischen Mikroskop), werden bei gleicher geometrischer Anordnung zufällige Fehler von $\pm 1\%$ erzeugt.



Selbst die Wahl des Analysenortes bringt empfindliche Änderungen der Effektivität. Bei einer Vergrößerung von $V = 1000$ hat die gerasterte Probenoberfläche eine Kantenausdehnung von ca. 150 nm. Ein Analysenobjekt in dem Bereich auf der Oberfläche, der vom Detektor am weitesten entfernt ist, hat eine um ca. 1.5% geringere Impulsrate als ein Objekt gleicher Konzentration auf der gegenüberliegenden Seite.

Wird während der Analyse der gesamte Bereich gerastert, ergibt sich ein Mittelwert aller Detektoreffektivitäten.

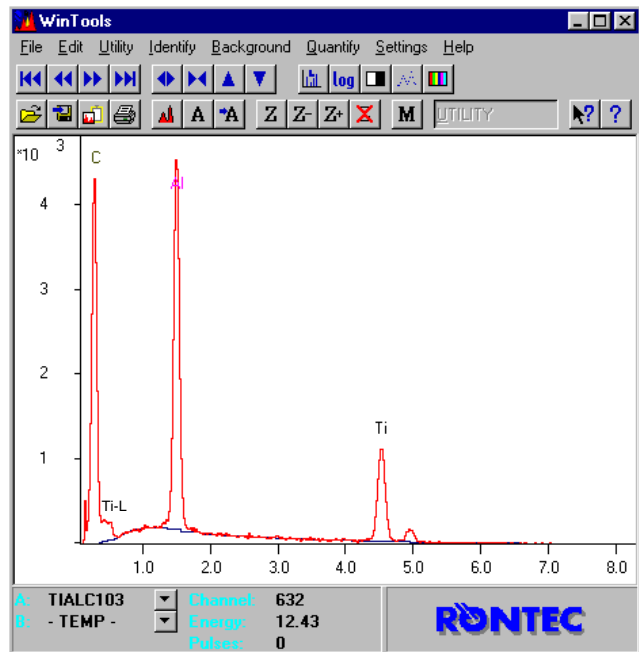
Probe und Standard müssen streng genommen sogar bei gleicher Vergrößerung und identischer Objektposition bzw. Einstellung des Raster-Modus aufgenommen werden!

3.3. Die Auswahl der Standards

Eine große Bedeutung hat bei der Standardvergleichsanalyse die Auswahl passender Standards. Hier gilt, Probe und Standards möglichst in Zusammensetzung und Eigenschaften ähnlich auszuwählen.

Beispiel:

Analyse einer TiAlC-Probe, ein eigentlich normales Analysenproblem ($E_0 = 10 \text{ keV}$)



(% Atom-anteil)				
Probe	Element	Mittel	s_n	Fehler 1σ
TiAlC	Ti	13.8	0.27	± 1.6
	Al	14.7	0.38	± 1.2
	C	71.5	0.42	± 6

Standardfreie Konzentrationsberechnung mit PUzaf

(Fehler 1σ sind die Angaben der Software für das Vertrauensintervall des Ergebnisses, also der Gesamtfehler des Analysenergebnisses)

(% Atom-anteil)				
Probe	Element	Mittel	s_n	Fehler 1σ
TiAlC	Ti	12.5	0.11	/
	Al	11.9	0.11	/
	C	75.6	0.10	/

Standardvergleich 1 mit MULTIQUAN / F(rz)

Al-Fe-Standard (48% bzw. 49%-Masseanteil) für Al
 Ti-Standard (100%-Masseanteil) für Ti
 C-Standard (100%-Masseanteil) für C

(% Atom-anteil)				
Probe	Element	Mittel	s_n	Fehler 1σ
TiAlC	Ti	16.3	0.13	/
	Al	16.1	0.14	/
	C	67.6	0.09	/

Standardvergleich 2 mit MULTIQUAN / F(rz)

Al-Fe-Standard (48% bzw. 49%-Masseanteil) für Al
 Ti-Standard (100%-Masseanteil) für Ti
 CaCO₃-Standard (12%-Masseanteil) für C

Es ergeben sich erhebliche Abweichungen der Standardvergleichsanalysen- Ergebnisse abhängig vom verwendeten Kohlenstoff-Standard. Die Konzentrationen von Ti und Al werden indirekt stark vom ermittelten Kohlenstoffgehalt beeinflusst.

Die Standardabweichung s_n ist bei der standardfreien Auswertung mit P/U-Verhältnissen auf Grund der größeren statistischen Fehler erwartungsgemäß größer als beim Standardvergleich (jeweils 5 Messungen). Die Genauigkeit (precision) der Standardvergleichsanalyse ist deutlich besser. Trotzdem weichen die standardbezogenen Ergebnisse abhängig vom verwendeten Standard stark ab, und das durchaus noch mehr, als von der standardfreien Analyse als absoluter Analysenfehler ausgewiesen wird.

Die Richtigkeit (accuracy) der Analysenergebnisse einer Standardvergleichsanalyse muß nicht besser sein, als im standardfreien Fall. Welches Ergebnis ist nun richtig, welchen Standard sollte man wählen? Standardvergleichsanalysen bieten meist verschiedene Modelle (ZAF, $\Phi(\rho z)$, ...). Wenn der Analytiker ein anderes Modell wählt, bekommt er wieder andere Ergebnisse. Welches Modell soll er wählen?

Korrektur-Rechnung					
Element	k-Wert	Comp.-Fkt	Gew.-%	G%norm	Atom-%
Al	K α 0.4523	0.2618	16.9511	16.9280	11.0367
Ti	K α 0.2700	1.0000	29.8443	29.8036	10.9455
C	K α 0.1458	1.0000	53.3413	53.2685	78.0178
			$\Sigma = 100.1368$		

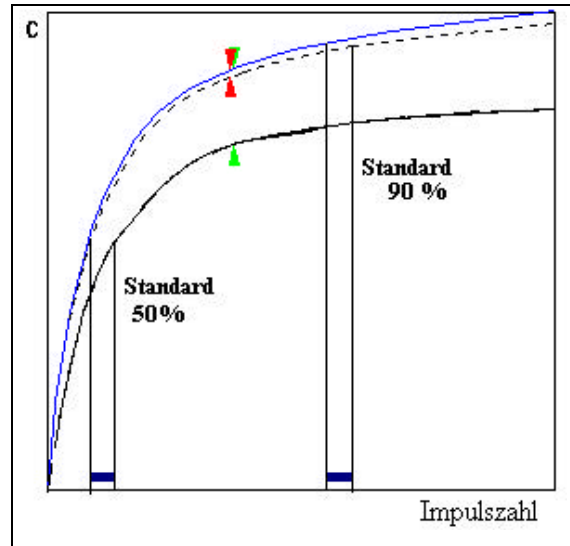
Vergleichsstandard 100%

14% Netto (!) gegenüber Vergleichsstandard

Die Ergebnistabelle (Ausschnitt aus MULTIQUAN) zeigt einen großen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Meßeffect und Kohlenstoffkonzentration. Gegenüber den 100%-Standard fällt das Meßsignal auf ca 14% (k-Wert), wobei der Elementanteil in %-Masseanteil nur auf 53% und in %-Atomanteil sogar nur auf ca 70% fällt.

Das Diagramm verdeutlicht schematisch die Situation.

Fehler (gemessene Impulszahl, systematische Fehler) beim Einmessen eines Standards bei einer Konzentration von immerhin 50% können eine völlige Verbiegung der Konzentrations-Messeffektkurve bei großen Konzentrationen verursachen (untere Konzentrations-Messeffekt Kurve). Derselbe Fehler im hohen Konzentrationsbereich führt nur zu einer kleinen Änderung. Die Verhältnisse können sich auch invers darstellen.



Wählt man für Elemente kleiner Konzentrationen 100%-Standards so hat man riesige Impulsdichtenunterschiede. Pile-up Effekte können Fehler im %-Bereich erzeugen. Fehler im Modell wirken sich stark aus. Wenn man für große Elementgehalte nur Standards mit kleineren Konzentrationen zur Verfügung hat, werden die statistischen Fehler der Standardmessung im Analyseergebnis verstärkt.

Demzufolge ist tatsächlich der 100% C-Standard des Beispiels zur Analyse eines etwa 50%igen Kohlenstoffgehaltes wesentlich besser geeignet als der Standard mit ca. 12% C-Gehalt.

Oft hat der Analytiker nicht die Wahl, einen günstigen Standard auszuwählen.

3.4. Die Zuverlässigkeit der standardbezogenen Ergebnisse

Wenn man nur die schwer vermeidbaren relativen Fehler durch Aufladung, Proben- und Detektorpositionierung zusammenfaßt, erreicht man bereits Analysenfehler, die oberhalb der Fehlergrenzen der standardfreien Analyse liegen. Auch die falsche Wahl von Standards oder des Korrekturmodells führen schnell zu anderen Ergebnissen.

Nur bei sorgfältiger analytischer Arbeit sind mit einer Standardvergleichsanalyse bessere Analysenergebnisse als standardfrei erreichbar.

Da in der täglichen analytischen Praxis sowohl Sorgfalt, Kenntnisse aber auch meist die geeigneten Standards fehlen, und sehr oft nichtpolierte Proben untersucht werden müssen, fallen quantitative Resultate bei Standardvergleichsanalysen oft sogar wesentlich schlechter als mit einer standardfreien Technik aus. Eine reine 'qualitative Arbeitsweise' ist weit verbreitet.

Labors, in denen eine hohe Kultur der Standardvergleichsanalyse betrieben wird (Probenpräparation, Messung und Auswahl des für die Probe geeigneten Korrekturmodells) geben in der Meinungsbildung den Ton an. Für schwierige Fälle in der Materialanalyse führen Standardvergleichsmessungen tatsächlich zu deutlich besseren Ergebnissen, wenn eine gute Basis an Vergleichsmessungen vorliegt. Das führt leider zu einer Diskriminierung der standardfreien Technik, die oft als semiquantitativ disqualifiziert wird, obwohl sie die Bedürfnisse der täglichen Praxis eher trifft.

Standardvergleich:	<u>Vorteile:</u> größere Richtigkeit, wenn ähnliche Standards präzise Bestimmung kleiner Konzentrationsschwankungen <u>Nachteil:</u> viele systematische Fehlermöglichkeiten nicht 'idiotensicher', wenn grobe Fehler (z.B. Standard falsch), da 'black box'
PUzaf / standardfrei:	<u>Vorteile:</u> große allgemeine Richtigkeit relativ 'idiotensicher'; transparente Spektrenauswertung <u>Nachteil:</u> Modellfehler sind immer vorhanden, aber "Einmessen" des Modellsystems bei $C_{Pr} \approx C_{St}$ ist möglich (da absolute Bestimmung der C); statistische Fehler größer (P/U)

In Wirklichkeit ergänzen sich beide Techniken hervorragend in ihren speziellen Eigenschaften. Die standardfreie Analyse als Arbeitspferd ermöglicht dem Analytiker die Charakterisierung unterschiedlichster Proben. Die Richtigkeit der Ergebnisse ist für beliebige Elementkombinationen gut, die Analysenergebnisse sind im Rahmen des ausgewiesenen Fehlers zuverlässig. Total falsche bzw. inverse Analysenergebnisse sind beim P/U-Verfahren mit PUzaf undenkbar. Die Detektoren erfüllen die Stabilitätsanforderungen /6,7/.

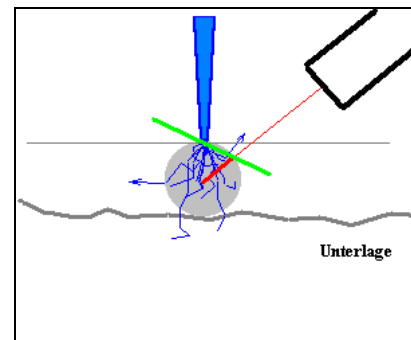
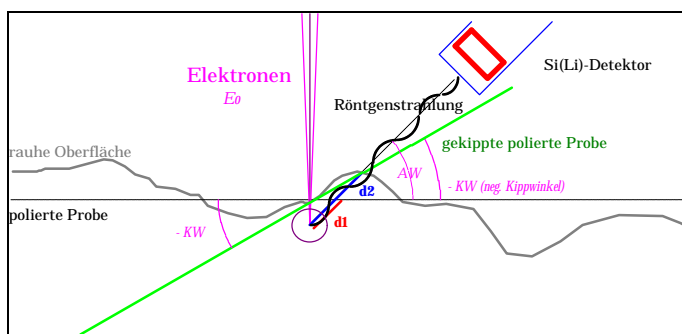
Der Standardvergleich ist wichtig für Präzisionsmessungen und erfordert höheren Aufwand. Speziell wenn immer wiederkehrende Probentypen mit gering schwankenden Konzentrationen untersucht werden sollen, ist eine Standardvergleichsanalyse mit geeigneten Standards in Richtigkeit und Genauigkeit unschlagbar.

4. Die standardfreie Analyse von unregelmäßigen Probenoberflächen

Unregelmäßigen Oberflächen sind die Domäne der standardfreien Analyse, hier versagt das Modellsystem des klassischen Standardvergleichs vollständig. Im REM sind aber genau diese Proben typisch.

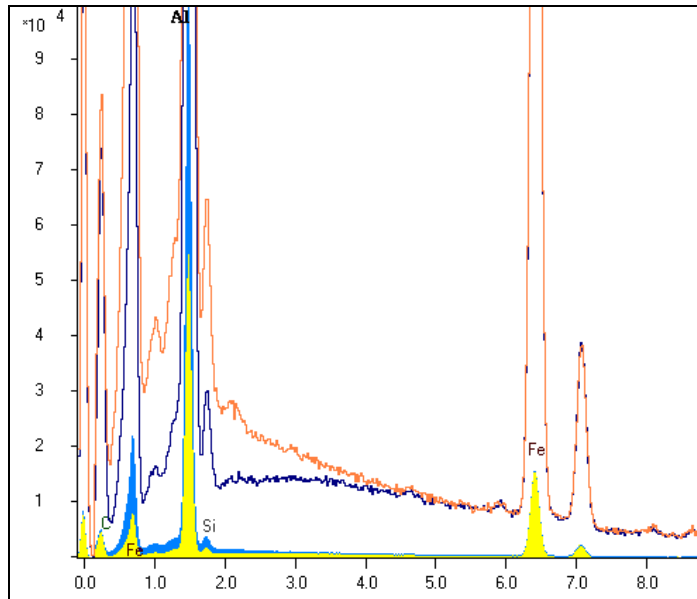
Rauhe Oberflächen, Partikel, Einschlüsse, Ausblühungen, Bruchkanten und andere Strukturen können heute standardfrei genauso quantitativ analysiert werden wie polierte Proben.

Es gibt keine Standards adäquater Beschaffenheit, die unterschiedliche Selbstabsorption der Strahlung innerhalb der Probe ist der dominierende Effekt. Die Standardvergleichsanalyse und deren 'pseudo standardfreien' Varianten durch Nutzung einer Datenbasis sind nicht anwendbar, da die stark variierenden Absorptionsverhältnisse nicht berücksichtigt werden können.



Auch wenn über einen größeren Bereich einer rauhen Probenoberfläche gerastert wird, können die Absorptionsschwankungen nicht ausgeglichen werden (Nichtlinearität der Absorption). Eine rauhe Oberfläche liefert typisch eine größere Absorption, Partikel haben typisch kleinere Absorptionseffekte, verglichen mit einer polierten Probe gleicher Zusammensetzung.

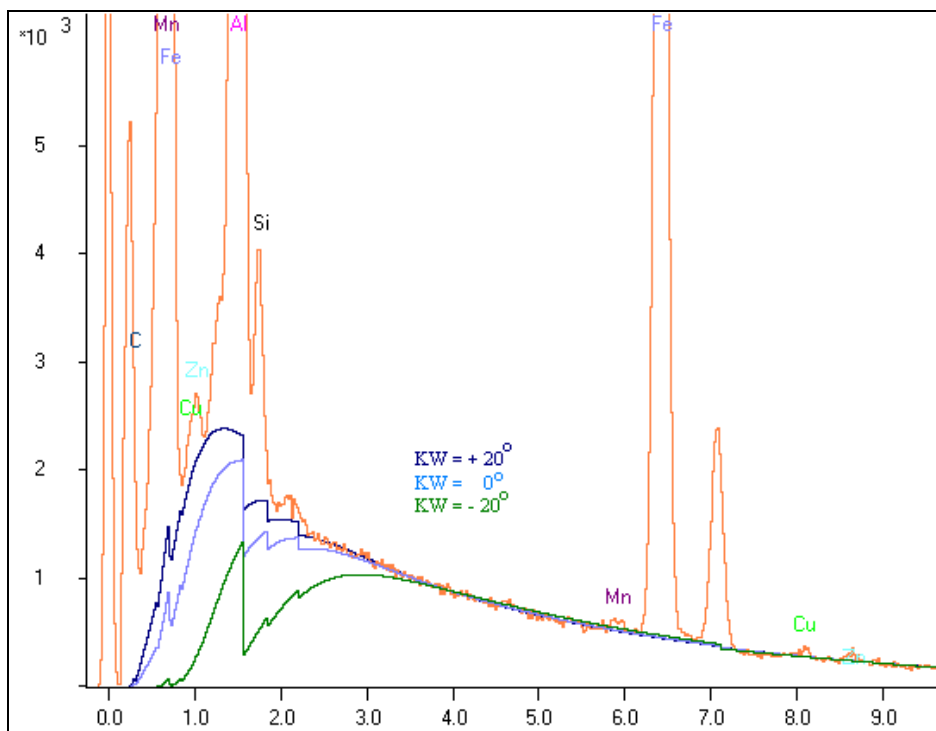
Beispiel:



Es wurden 2 Spektren einer polierten FeAl-Probe aufgenommen. Die Aufnahme des ersten Spektrums erfolgte mit einem Kippwinkel der Probe um 20° zum Detektor. Die zweite Messung mit einer negativen Kippung um 20° vom Detektor weg.

Die Netto-Impulsraten für Al verdoppeln sich bei schwacher im Vergleich zur starken Absorption. Schon verhältnismäßig kleine 'lokale' Oberflächenneigungsunterschiede können quantitative Analysenfehler von 100% erzeugen, wenn die Absorption nicht bekannt ist!

Lassen sich die realen Absorptionsverhältnisse ohne zusätzliche Informationen direkt aus dem Spektrum ermitteln? Wie man im Beispiel sieht, verändern die wechselnden Absorptionsverhältnisse auch die energetische Verteilung des Bremsstrahlungskontinuums.



Mit der Software RÖNTEC Tools /4-6/ kann man die verschiedenen Bremsstrahlungsspektren abhängig von der Absorption modellieren. Ein Computerprogramm, das mit einem solchen physikalischen Modell zur Berechnung der Bremsstrahlungsverteilung ausgestattet ist, kann umgekehrt aus einer Bremsstrahlungsverteilung mit unbekannter Absorption die während der Messung vorliegenden 'effektiven' Absorptionsverhältnisse bestimmen. Als Modell für die 'effektive' Absorption dient eine polierte und gekippte Probe gleicher Zusammensetzung. Die aus der Bremsstrahlungsverteilung ermittelte 'effektive' Absorption (Kippwinkel der polierten

Probe gleicher Zusammensetzung) kann dann in der quantitativen Matrixkorrektur für die charakteristische Strahlung berücksichtigt werden.

Das Analyseergebnis wird unabhängig von der Oberflächengeometrie!

Beispiel:

Ergebnisse nach automatischer Auswertung (RÖNTEC Tools):

```

=====
RÖNTEC EDWIN WinTools          FEAL_N  11. 6.1998 (16:48)
=====
Version: 3.0 deu                Eo:14.0 keV (AW:30.0 KW:-6.0)
=====

*** PUzaf Ergebnisse ***
Elem/Linie  P/U      R      F      c      c(100%)  Vertr.  h_
Fe K-alpha @296.7  1.04865  1.03236  55.75  56.43  +- 6.51
Cu K-alpha @ 3.0  1.05336  1.06022   0.81   0.82  +- 0.53
Zn K-alpha @ 2.7  1.05482  1.07231   0.87   0.88  +- 0.72
Al K-ser   @223.2  1.01855  1.00357  39.51  39.99  +- 4.86 *
Si K-ser   @ 6.1  1.02179  1.00560   0.96   0.97  +- 0.14
Mn K-alpha @ 5.5  1.04696  1.11852   0.91   0.92  +- 0.27
-----
standardfrei                98.79  100.00  [2s]

=====
FEAL_P  11. 6.1998 (16:52)
=====
Eo:14.0 keV (AW:30.0 KW:28.0)

*** PUzaf Ergebnisse ***
Elem/Linie  P/U      R      F      c      c(100%)  Vertr.  h_
Fe K-alpha @273.1  1.04793  1.03421  50.53  52.66  +- 6.62
Cu K-alpha @ 3.5  1.05257  1.06228   0.94   0.98  +- 0.76
Zn K-alpha @ 4.0  1.05401  1.07397   1.28   1.33  +- 0.90
Al K-ser   @234.0  1.01827  1.00347  41.52  43.27  +- 3.88 *
Si K-ser   @ 8.0  1.02146  1.00532   1.25   1.31  +- 0.15
Mn K-alpha @ 2.7  1.04626  1.11912   0.44   0.46  +- 0.24
-----
standardfrei                95.97  100.00  [2s]

```

5. Zusammenfassung

Die standardfreie quantitative ESMA mit energiedispersiven Röntgendetektoren liefert sehr zuverlässige Ergebnisse im Rahmen des erreichbaren Fehlers. Diese Technik ist ausgereift, für den Analytiker gut handhabbar und sehr geeignet, um zukünftig in der täglichen Praxis der Elektronenstrahl-Mikroanalyse eine dominierende Rolle zu spielen. Eine mangels geeigneter Standards oder bezüglich der Art der Proben vorwiegend qualitative oder 'semiquantitative' Arbeitsweise ist in der Zukunft nicht mehr gerechtfertigt.

Auf Grund der besonderen Vorzüge sind Standardvergleichsmethoden besonders in der Materialwissenschaft unverzichtbar. Sie sind die ideale Ergänzung, erfordern aber größeren Aufwand und Sorgfalt bei der Analytik.

Die Analytikergemeinde der ESMA ist gut beraten, keinen Gegensatz beider Methodenansätze zu kultivieren. Ein "Kontra" beider Methoden im Sinne der Überschrift besteht nicht, vielmehr ergänzen sich beide Techniken in ihren Eigenschaften hervorragend.

5. Literatur

- /1/ CASTAING, R.;"Application des sondes electronique a une methode d' analyse ponctuelle chimique et cristallographique", Theses Universität Paris (1951)
- /2/ HECKEL, J.; JUGELT,P.; X-Ray Spectrom. 13 (1984) 159-165
- /3/ EGGERT, F.; Exper. Technik der Physik . 33 (1985), 441
- /4/ EGGERT, F.; HECKEL, J.; Exper. Technik der Physik . 34 (1986) 3, 201-211
- /5/ EGGERT, F.; X-Ray Spectrom. 19 (1990) 97-103
- /6/ EGGERT, F.; Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 27 (1994) 15-20
- /7/ EGGERT, F.; Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 29 (1996) 31-36



© Frank Eggert

<http://www.mikroanalytik.de/>