

# Elektronenmikroskopie II

---

**Yolita Eggeler**

Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM),

[yolita.eggeler@kit.edu](mailto:yolita.eggeler@kit.edu)

**2. Rasterionenmikroskopie und Strukturierung mit fokussierten Ionenstrahlen  
(FIB: focused-ion beam)**

**3. Raster*transmission*selektronenmikroskopie**

**4. Analytische Verfahren in der Raster- und Transmissionselektronen-  
mikroskopie**

4.1 Gegenüberstellung Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie

4.2 Entstehung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung in Festkörpern

**4.3 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDXS: energy-dispersive X-ray  
spectroscopy)**

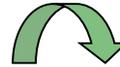
4.4 Wellenlängendispersive Röntgenanalyse  
(WDXS: wavelength-dispersive X-ray spectroscopy)

4.5 Elektronenenergie-Verlustspektroskopie  
(EELS: electron energy loss spectroscopy)

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

### Ordnungszahlkorrektur Z / „Thin-Film Approximation“

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{Q_A \omega_A a_A \eta_A}{Q_B \omega_B a_B \eta_B} \frac{N_A}{N_B}$$



$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{Q_B \omega_B a_B \eta_B}{Q_A \omega_A a_A \eta_A} \frac{I_A}{I_B}$$

$k_{AB}$

Cliff-Lorimer Gleichung

$$\frac{N_A}{N_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

$k_{AB}$ : „k-Faktor“ (Empfindlichkeitsfaktor, auch Cliff-Lorimer Faktor genannt)

- $k$ -Faktoren können berechnet oder experimentell bestimmt werden
- experimentelle Bestimmung von  $k$ -Faktoren anhand von Referenzproben mit bekannter Zusammensetzung führen i.allg. zu genaueren Ergebnissen, da **k-Faktoren keine Konstanten** sind, sondern abhängen von
  - Detektoreigenschaften (Gesamtanordnung bestehend aus Fenster und Detektor)
  - Elektronenenergie, Unsicherheiten bei den berechneten Ionisierungsquerschnitten und Fluoreszenzausbeuten
  - Datenbearbeitung (Peak Integrationsmethode, Untergrundabzug, ....)

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

---

### Sensitivitätsfaktoren $k_{AB}$

Absolutkonzentrationen in binären Systemen

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad \text{und} \quad C_A + C_B = 100\%$$

$C_A$ : Absolutkonzentration an A-Atomen

$C_B$ : Absolutkonzentration an B-Atomen

Absolutkonzentrationen in ternären Systemen

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad \frac{C_B}{C_C} = k_{BC} \frac{I_B}{I_C} \quad C_A + C_B + C_C = 100\%$$

Zusammenhang von Sensitivitätsfaktoren für unterschiedliche binäre Systeme

$$k_{AB} = \frac{k_{AC}}{k_{BC}}$$

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

---

### Bestimmung der Elementkonzentration durch ZAF-Korrektur

#### Ordnungszahlkorrektur Z / „Thin-film approximation“

- „Fähigkeit“ eines Elementes zur Erzeugung von Röntgenstrahlung
- Berücksichtigung der Detektoreigenschaften (Absorption von Röntgenstrahlung durch Detektor/Fenster und als Funktion der Energie der charakteristischen Röntgenstrahlung)
- Gute Näherung für sehr dünne TEM Proben

#### Absorptionskorrektur A

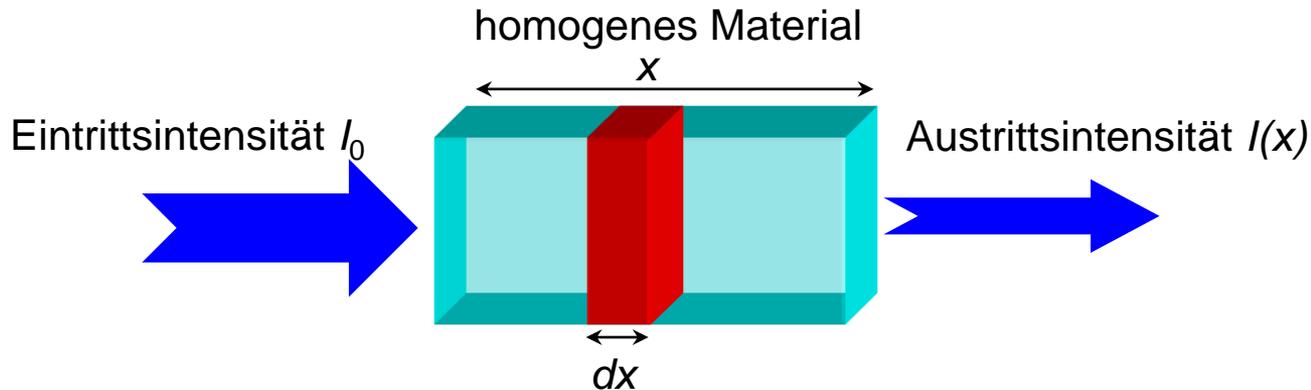
- Absorption von Röntgenstrahlung in der Probe abhängig vom Massenabsorptionskoeffizienten des Probenmaterials
- Effekt ist ausgeprägt in Proben, die leichte und schwere Elemente enthalten (weiche Röntgenstrahlung wird absorbiert)
- Muss bei der EDXS Analyse von massiven Proben immer berücksichtigt werden

#### Fluoreszenzkorrektur F

- Röntgenstrahlung eines Elementes regt Röntgenstrahlung eines weiteren in der Probe vorhandenen Elementes an
- meist schwacher Effekt, aber dann deutlich, wenn mehrere Elemente mit ähnlicher Ordnungszahl enthalten sind
- Es wird höherer Anteil an energiearmer Strahlung erzeugt als es dem Gehalt an leichten Elementen entspricht

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

### Absorptionskorrektur: Quantitative Beschreibung der Absorption von Röntgenstrahlung in einem Festkörper



Abschwächung von  
Röntgenstrahlung

$$dI = -\mu I dx$$



$$I(x) = I_0 \exp(-\mu x)$$

$\mu$ : Absorptions-  
koeffizient

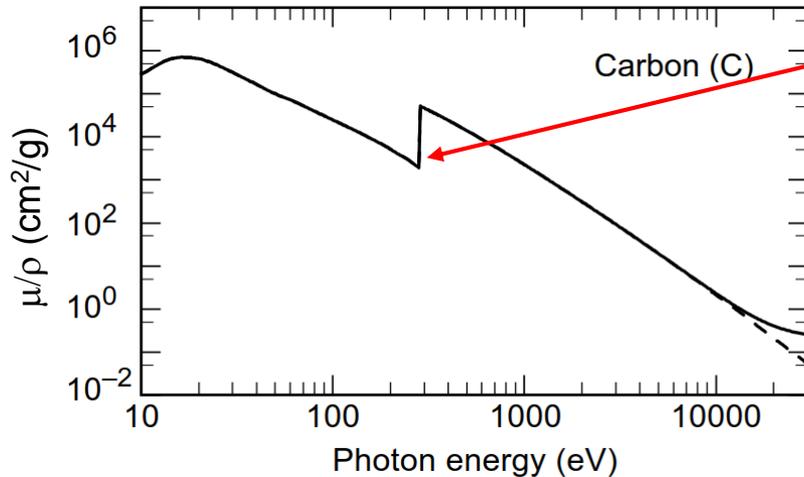
- Absorption hängt ab von der Energie der Röntgenstrahlung sowie von der chemischen Zusammensetzung und Materialdichte der Probe
- Absorptionskoeffizienten werden mit der Materialdichte  $\rho$  normiert  
→ Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu/\rho$



$$I(x) = I_0 \exp\left[\left(-\mu / \rho\right) \rho x\right]$$

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

### Massenabsorptionskoeffizienten



Bindungsenergie von C-K Elektronen: 284 eV

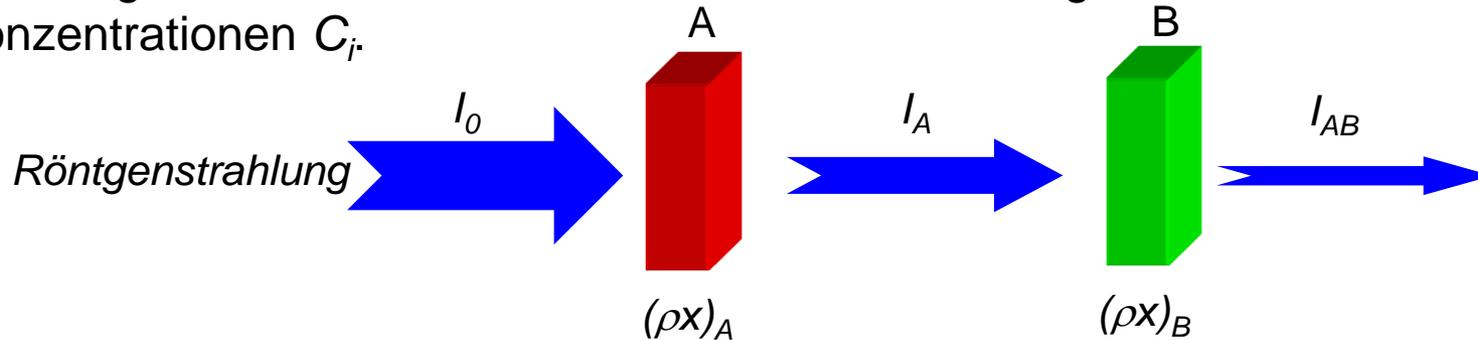
Daten aus  
X-RAY DATA BOOKLET  
Center for X-ray Optics and Advanced Light Source  
Lawrence Berkeley National Laboratory  
<http://xdb.lbl.gov/>

### Massenabsorptionskoeffizienten

- nehmen mit zunehmender Röntgenenergie ab
- nehmen zu bei Energien, bei den die Röntgenenergie Ionisationsenergien von Elektronen auf inneren Schalen entspricht (*vergl. Transmissionskurven von Fenstermaterialien für EDXS Detektoren*)

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

Berechnung von Massenabsorptionskoeffizienten von Verbindungen AB durch Mittelung der Werte der enthaltenen Elemente gemäß ihren entsprechenden Konzentrationen  $C_i$ .



Intensität nach Durchlaufen von A:

$$I_A = I_0 \exp[-(\mu/\rho)_A (\rho x)_A]$$

Intensität nach Durchlaufen von B:

$$I_{AB} = I_A \exp[-(\mu/\rho)_B (\rho x)_B]$$

mit  $(\rho x)_A = C_A (\rho x)_{total}$  usw.  
erhält man

$$I_{AB} = I_0 \exp[-(\mu/\rho)_A (\rho x)_A - (\mu/\rho)_B (\rho x)_B]$$

$$I_{AB} = I_0 \exp[-(\mu/\rho)_A C_A (\rho x)_{total} - (\mu/\rho)_B C_B (\rho x)_{total}]$$

Intensität der Röntgenstrahlung  
von A nach Absorption in AB

$$I_{AB} = I_0 \exp[-(\rho x)_{total} \{C_A (\mu/\rho)_A + C_B (\mu/\rho)_B\}]$$

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

**Näherung bisher:** Absorption von Röntgenstrahlung von A und B kann separat betrachtet werden – Massenabsorptionskoeffizienten beziehen sich auf Materialdichten von reinem A und reinem B und berücksichtigen nicht die Materialdichte von AB  
→ Näherung nicht allgemein gültig

$$I_{AB} = I_0 \exp \left[ - \left\{ C_A (\mu / \rho)_{AB}^A + C_B (\mu / \rho)_{AB}^B \right\} \rho_{AB} x \right]$$

### Berechnung von Massenabsorptionskoeffizienten in Verbindungen AB

Der Massenabsorptionskoeffizient der Röntgenstrahlung eines Elementes A in AB ergibt sich aus den tabellierten Massenabsorptionskoeffizienten des Elementes A (d.h. bei Energie der charakteristischen Röntgenstrahlung von A) in reinem A und A in reinem B gewichtet mit den Konzentrationen  $C_A$  und  $C_B$

- Massenabsorptionskoeffizient von A in AB

$$\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{AB}^A = \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_A^A C_A + \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_B^A C_B$$

- Massenabsorptionskoeffizient von A in einer Verbindung mit  $i$  Elementen

$$\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{Probe}^A = \sum_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i^A C_i \quad \text{mit} \quad \sum_i C_i = 1$$

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

---

Beispiel: CuAl<sub>2</sub>-Probe mit den *Gewichtsprozenten*  $C_i$  der Elemente 0,54 für Kupfer und 0,46 für Aluminium

Energie von Cu<sub>K $\alpha$</sub>  Röntgenstrahlung 8,04 keV

Energie von Al<sub>K $\alpha$</sub>  Röntgenstrahlung 1,9 keV

- gegeben ist:  $(\mu/\rho)_{Cu}^{CuK} = 54 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $(\mu/\rho)_{Al}^{CuK} = 50 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$

$$\curvearrowright (\mu/\rho)_{Probe}^{CuK} = 0,54 \times 54 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} + 0,46 \times 50 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} = 52 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

- analog gilt:  $(\mu/\rho)_{Al}^{AlK} = 386 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $(\mu/\rho)_{Cu}^{AlK} = 5377 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$

$$\curvearrowright (\mu/\rho)_{Probe}^{AlK} = 0,54 \times 5377 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} + 0,46 \times 386 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} = 3081 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

Absorbierte Intensität der Röntgenstrahlung für ein Element A einer Verbindung AB: Einfluss der Detektorgeometrie

$$I_{A,abs} = \int_0^{t_0} I_A \phi_A \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{AB}^A \rho_{AB} d\right) dt \quad \text{mit} \quad d = \frac{t \sin\theta_T}{\cos(\theta_T - \theta_E)}$$

$\phi_A$  - Verteilungsfunktion für die Erzeugung von Röntgenstrahlung

$d$  - Weglänge der Röntgenstrahlung innerhalb der Probe in Richtung des Detektors

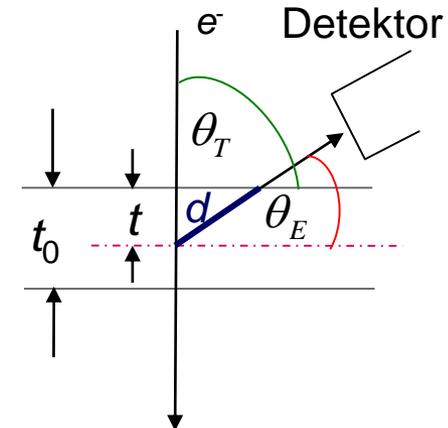
$t_0$  - Dicke der Probe in Strahlrichtung

$\theta_E$  - Abnahmewinkel

$\theta_T$  - Probenkippwinkel

$\rho_{AB}$  - Dichte der Verbindung

$\phi_A = 1$  bei homogener Erzeugung von Röntgenstrahlung  
(ok für TEM Proben, in REM Proben ändert sich  $\phi_A$ )



## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

### Konzentration $C_A$ und $C_B$ in einer Verbindung AB mit Ordnungszahl- und Absorptionskorrektur

Durch Integration der Gleichung auf Folie 10 über die Probendicke erhält man

$$I_{A,abs} = I_A \frac{1 - \exp[-X_A \rho_{AB} t_o]}{X_A} \quad \text{mit} \quad X_A = \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{AB}^A \frac{\sin \theta_T}{\cos(\theta_T - \theta_E)}$$

Ordnungszahl- und Absorptionskorrigiertes Konzentrationsverhältnis  $C_A/C_B$

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{X_B}{X_A} \frac{1 - \exp[-X_A \rho_{AB} t_o]}{1 - \exp[-X_B \rho_{AB} t_o]} \frac{I_A}{I_B} = k_{AB} k_{abs} \frac{I_A}{I_B}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{k_{abs}}$

$I_{A,B}$ : Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung von A und B

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

Abnahmewinkel

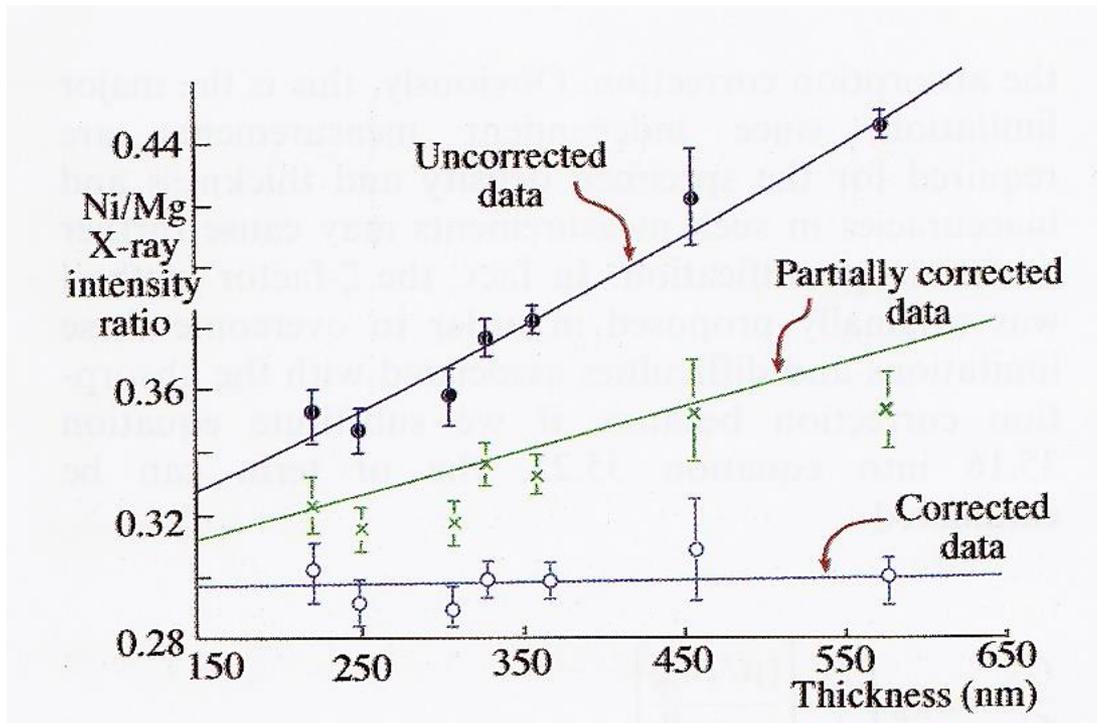
Table 3.1. *The fraction of K X-rays absorbed in specimens of three thicknesses with detectors at a low take-off angle ( $\theta = 7^\circ$ ) with the specimen tilted ( $\phi = 30^\circ$  towards detector) and at high ( $\theta = 60^\circ$ ) with the specimen untilted ( $\phi = 0$ ). The mass absorption coefficients were taken from Henke and Ebisu (see Appendix 2)*

System	Density	Thickness					
		10nm		50nm		200nm	
		low	high	low	high	low	high
B in Fe	7.86	0.15	0.11	0.51	0.41	0.85	0.79
C in polymer	1.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.06	0.04
C in $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$	6.7	0.05	0.04	0.23	0.17	0.60	0.49
O in $\text{Al}_2\text{O}_3$	3.97	0.01	0.01	0.06	0.05	0.23	0.17
O in CdO	8.15	0.11	0.08	0.42	0.32	0.79	0.71
Na in NaCl	2.17	0.00	0.00	0.02	0.01	0.06	0.04

P.M. Budd, P. J. Goodhew, Light-Element Analysis in the Transmission Electron Microscope: WEDXS and EELS, RMS – Microscopy Handbooks 16, Oxford Science Publications, 1988

Abhängigkeit des Anteils absorbiertes Röntgenstrahlung beim Nachweis leichter Elemente von der Probendicke, Zusammensetzung der Probe, Probenkipfung und Abnahmewinkel des Detektors

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS



D.B. Williams, C.B. Carter, „Transmission Electron Microscopy“, Fig. 35.8

**FIGURE 35.8.** The upper curve shows the raw Ni  $K_{\alpha}$ /Mg  $K_{\alpha}$  intensity ratio as a function of thickness in a homogeneous specimen of NiO-MgO. The slope indicates strong absorption of Mg  $K_{\alpha}$  X-rays. The middle curve shows the effect of correcting for absorption of the Mg  $K_{\alpha}$  X-rays by Ni and the bottom line shows the effect of a further correction for absorption of the Mg  $K_{\alpha}$  by O to give the expected horizontal line.

Absorption in einer NiO-MgO Probe

$$E_{\text{NiK}\alpha} = 7,474 \text{ keV}$$

$$E_{\text{MgK}\alpha} = 1,254 \text{ keV}$$

Achtung!  
Leichte Elemente wie O, N, C absorbieren auch Röntgenstrahlung schwererer Elemente in „dicken“ Proben

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

---

### Sekundäre Fluoreszenz

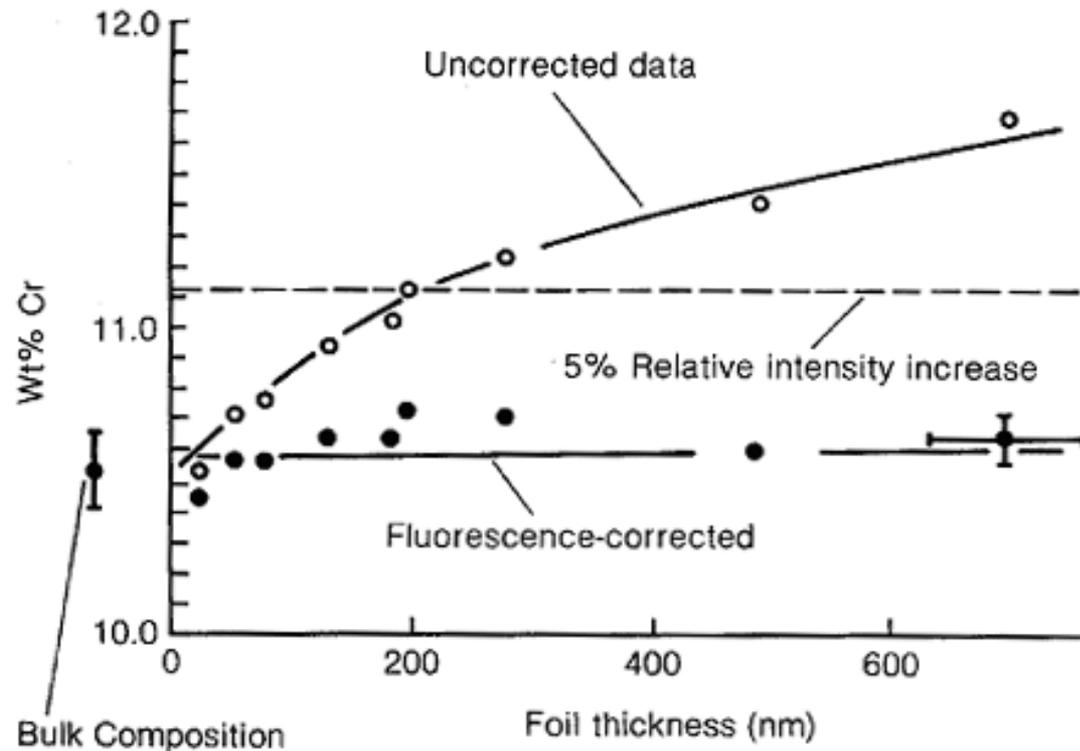
- Besonders bei Legierungen, in denen die charakteristische Röntgenstrahlung des einen Elementes nur eine geringfügig höhere Energie aufweist als die Absorptionskante eines der anderen Legierungspartner  
(*Elementkombination mit den Ordnungszahlen  $Z$  und  $Z+2$* )
- deutliche Verfälschungen nur dann, wenn die charakteristische Röntgenstrahlung des anregenden Elementes stark ist, d.h. für  $K_{\alpha}$ -Linien in Kombination mit einer hohen Elementkonzentration
- besondere Beeinträchtigung der Messgenauigkeit, wenn das betreffende Element im Vergleich zum anregenden Element nur in sehr geringer Konzentration vorliegt
- bestuntersuchte Systeme (auch für die Anwendung wichtig)

### **Fe-Cr** und **Ni-Fe**

(*Fe- $K_{\alpha}$ -Linie bei 6.4 keV, Absorptionskante für die Ionisierung von K-Schalen Elektronen von Cr bei 6 keV*)

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

### Sekundäre Fluoreszenz



D.B. Williams, „Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science“, Fig. 4.31

- Scheinbare Zunahme der unkorrigierten Cr-Konzentration in einer Fe10.5wt%Cr Legierung mit zunehmender Probedicke
- relative Abweichung von 5 % von der tatsächlichen Konzentration bei 200 nm Probedicke
- Korrigierte Werte nach dem Modell von Nockolds et al. (Micron 11, 325 (1980))

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

### Modell von Nockolds zur Korrektur sekundärer Fluoreszenz

- Voraussetzung: dünne Proben, bei denen die (*primäre*) Röntgenstrahlungserzeugung über die Probendicke als konstant angenommen werden kann
- nach einer komplexen Herleitung erhält man für ein Element A, das durch ein Element B in einer binären Legierung zur sekundären Fluoreszenz angeregt wird

$$\frac{I_{A^*}}{I_A} = c_B \omega_A \frac{(r_A - 1) A_A}{r_A A_B} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_A^B \frac{U_B \ln U_B \rho d}{U_A \ln U_A 2} \left\{ 0.923 - \ln \left( \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{AB}^B \rho t \right) \right\} \sec \theta_T$$

$I_{A^*}$  - Fluoreszenz-Röntgenintensität des Elementes A

$I_A$  - Röntgenintensität ohne Fluoreszenz

$r_A$  - Anstieg der absorbierten Röntgenstrahlung an der Absorptionskante (jump ratio)

$\omega_A$  - Fluoreszenzausbeute von A

$c_B$  - Gewichtsanteil des Elementes B

$A_A, A_B$  - Atomgewichte von A und B

$(\mu/\rho)_{A,B}$  - Massenabsorptionskoeffizient von B in A bzw. in der Legierung AB

$U_{A,B} = E_0/E_{c,A;B}$  Verhältnis von Primärelektronenenergie und Ionisationsenergie (Überspannung)

$\theta_T$  - Kippwinkel der Probe in Richtung des Detektors

$\rho$  - Dichte der Legierung

$d$  - Weglänge der Röntgenstrahlung durch die Probe,  $t$  – Probendicke

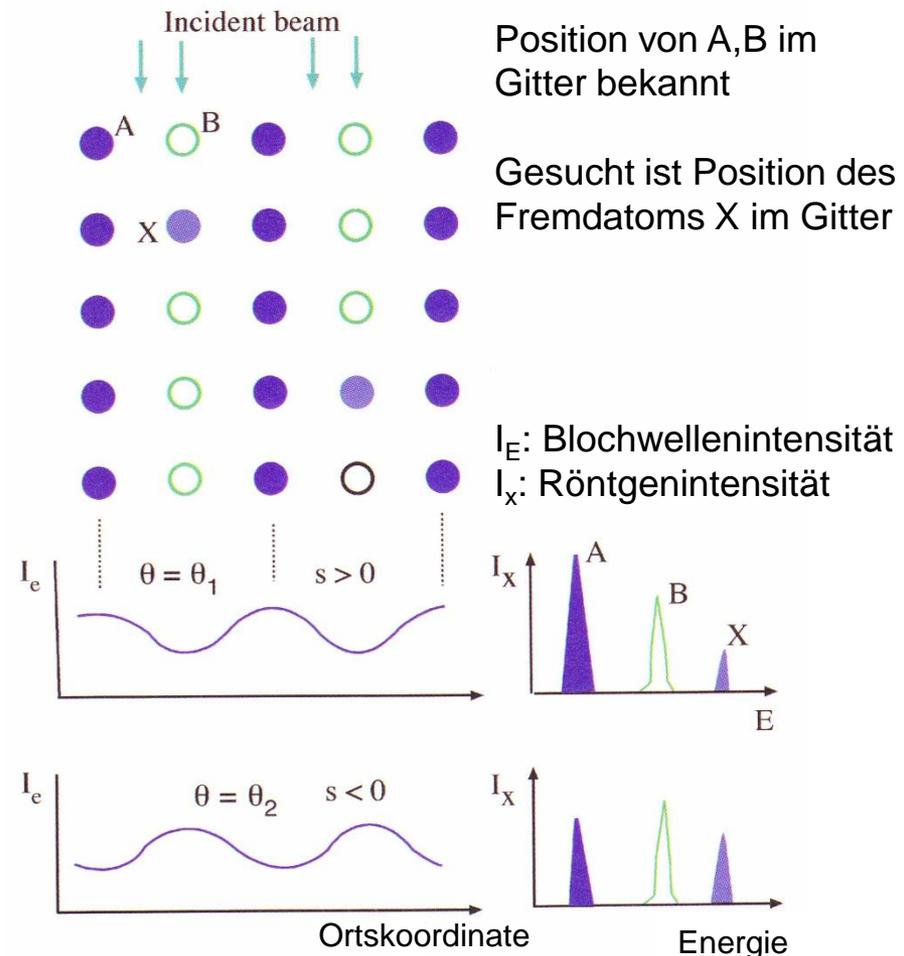
Zusätzliche Literatur: Nockolds et al., Micron 11, 325 (1980)

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

### ALCHEMI: atom location by channeling-enhanced microanalysis in der Transmissionselektronenmikroskopie

J.C.H. Spence, J. Taftø, Journal of Microscopy  
130, 147 (1983)

- Anwendung von ALCHEMI für dünne Proben in einem Transmissionselektronenmikroskop
- Bestimmung der spezifischen Gitterebenen, auf denen sich Fremdatome (z.B. Verunreinigungsatome oder Dotierstoffe) befinden
- Normalerweise: EDXS Analysen unter kinematischen Beugungsbedingungen (Bragg Reflexe sollten nicht stark angeregt sein)
- ALCHEMI: EDXS unter Zweistrahlbedingungen (nur Nullstrahl und ein Bragg Reflex stark angeregt) mit unterschiedlichen Anregungsfehlern  $s \ll 0$  → Kontrolle der Anregung von Blochwellen im Kristall; Anregung des Reflexes zu der Gitterebene, auf der das zu untersuchende Element vermutet wird



D.B. Williams, C.B. Carter, „Transmission Electron Microscopy“, Abb. 35.10

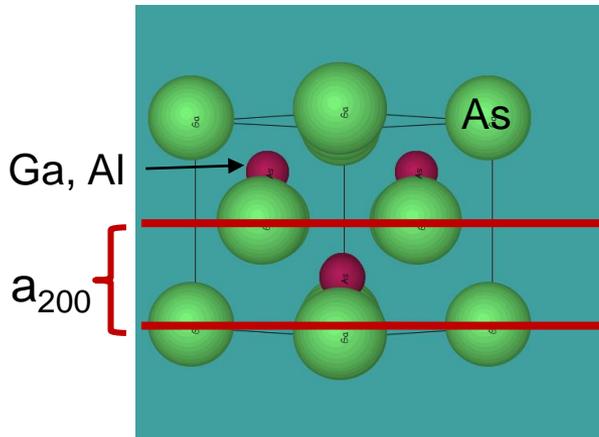
## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

### ALCHEMI

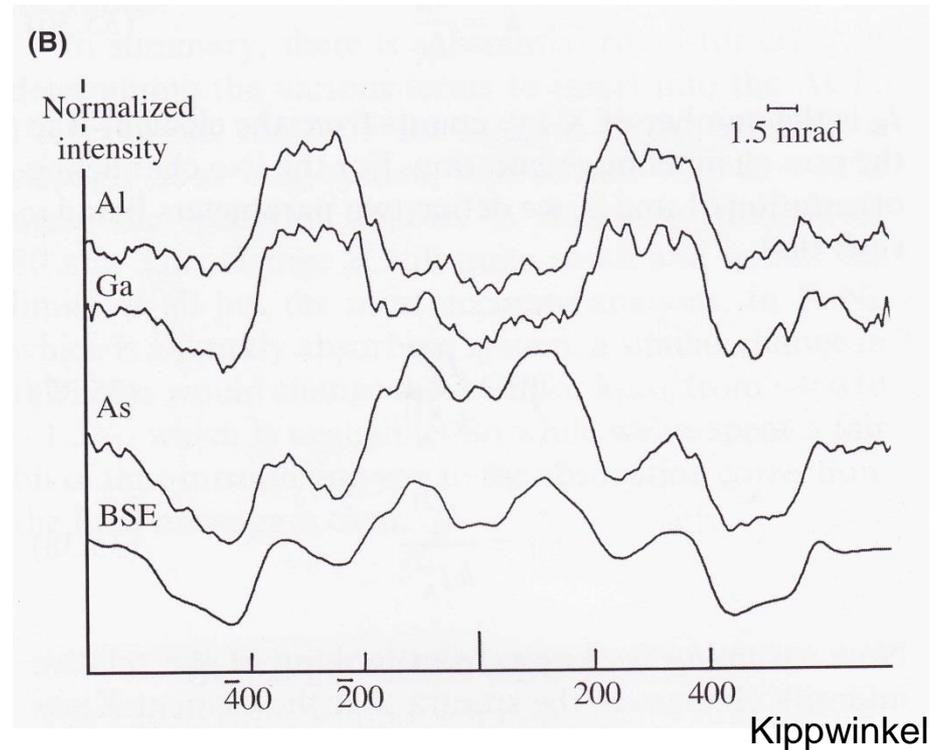
Wo befinden sich die Al-Atome im Kristallgitter von  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ?

Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung von Al, Ga und As in Abhängigkeit von Probenorientierung

Elementarzelle der Zinkblendestruktur  
[110] projection



D.B. Williams, C.B. Carter,  
„Transmission Electron Microscopy“, Abb. 35.10



Al-Atome befinden sich auf den gleichen Gitterebenen wie Ga-Atome in der Zinkblendestruktur von  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

### Quantifizierung / Praktische Aspekte

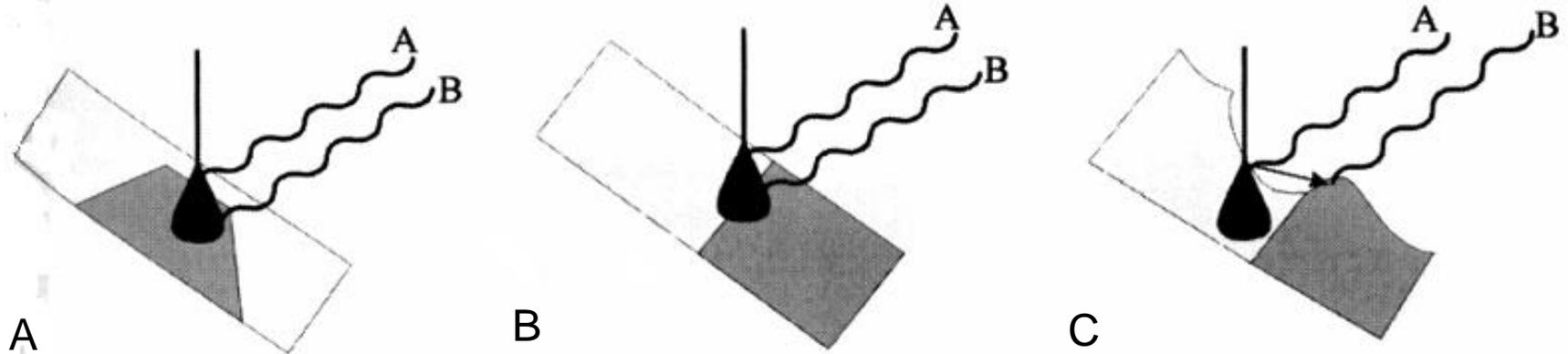


Fig. 6.13 Drei Situationen, bei denen ein falscher Eindruck von der lokalen Zusammensetzung entsteht. A) Analyse eines Gebietes A, unter dem ein Bereich B vergraben liegt. B) Untersuchung eines Grenzbereiches zwischen zwei Phasen A und B: in beiden Gebieten werden Röntgenquanten angeregt, obwohl die Elektronensonde Bereich A bestrahlt. C) Möglichkeit der Fluoreszenzanregung in B durch aus A stammende Röntgenstrahlung (*von links nach rechts*). Goodhew, Humphreys, Beanland, „Electron Microscopy and Analysis“, Abb. 6.13



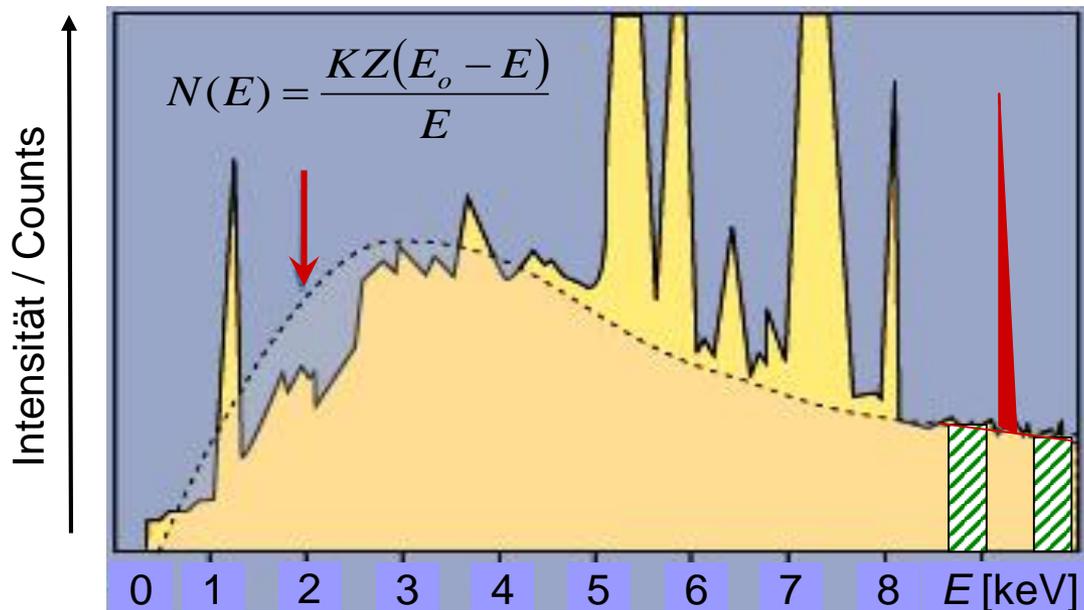
### Einige Problemlösungen

- Änderung der Orientierung der Probe
- Änderung der Primärelektronenenergie (im Rasterelektronenmikroskop)
- Erhöhung der Messzeit (bessere Statistik)
- bei Linienüberlappung andere Übergänge nutzen

## 4.3.2 Quantitative chemical analysis based on EDXS

### Quantifizierung / praktische Aspekte: Messung der Intensität von Röntgenlinien

- Untergrundabzug: mehrere Möglichkeiten
  - Kramers Regel
  - Bethe-Heitler Eq.  $N(E) = \left( \frac{a_0}{E} + a_1 + a_2 E \right) \eta$  Mit Fit-Parametern  $a_i$ , Detektoreffizienz  $\eta$
  - lineare Interpolation unter der Röntgenlinie
- Integration der „counts“ in der Linie (z.B. rot gekennzeichnete Linie)



## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

---

### Quantifizierung / praktische Aspekte

- Glatte Probenoberflächen notwendig (insbesondere für EDXS und wellenlängen-dispersive Röntgenspektroskopie in Rasterelektronenmikroskopen)
- größerer Fehler bei der Quantifizierung der Zusammensetzung von Proben mit erheblichem Anteil von leichten Elementen in Kombination mit schweren Elementen
- wenn möglichen, K-Linien zur Analyse verwenden
- für EDXS an TEM Proben kinematische Beugungsbedingungen verwenden, d.h. keine stark angeregten Bragg Reflexe im Beugungsbild

### Standards für die experimentelle Bestimmung von Sensitivitätsfaktoren

- Verwendung von stöchiometrischen Verbindungen: Karbide (SiC..), Nitride (CoN, GaN...), Oxide (CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), SrTiO<sub>3</sub>, stöchiometrische Mineralien, GaAs, ...
- Reinelement-Standards for  $\zeta$ -Faktor Methode (Watanabe et al., J. Microsc. **221**, 89 (2006))



Messung von Sensitivitätsfaktoren in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie, Kippwinkel, etc.)

Alternativ Quantifizierung auf Basis von **berechneten Sensitivitätsfaktoren**  
weniger zeitaufwändig  weniger genau

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

---

### Statistischer Fehler

- Bei Gauß'scher Linienform gilt für die Standardabweichung  $\sigma$

$$\sigma = \sqrt{N}$$

N - Anzahl der Zählimpulse („counts“) der Röntgenlinie nach Untergrundabzug

- 67%iges Konfidenzintervall für eine Einzelmessung, dass der Wert  $N$  innerhalb von einem  $\sigma$  des wahren  $N$ -Wertes liegt
- Wahrscheinlichkeit erhöht sich auf 95% für  $2\sigma$  und auf 99% für  $3\sigma$
- relativer statistischer Fehler innerhalb eines 99%igen Konfidenzintervalls ist gegeben

$$\text{Fehler in \%} = \frac{3\sqrt{N}}{N} \cdot 100$$

Für eine *statistische* Genauigkeit von 2% sind 22500 (!) counts notwendig, d.h. mit 99%iger Wahrscheinlichkeit ist der Fehler innerhalb von 2%.  
Der Fehler wird reduziert mit zunehmender Anzahl von counts oder Mehrfachmessungen.

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

---

### Systematische Fehler und Nachweisgrenzen

- Abschätzung systematischer Fehler durch Fehlerfortpflanzung mit Cliff-Lorimer Gleichung (siehe Williams und Carter, Transmission Electron Microscopy, Kap. 35)
- **Relative Fehler von weniger als 5-10% sind mit quantitativer EDXS nur schwer erreichbar**

### Detektierungslimits

- Absolute Detektierungslimits in der Größenordnung von  $10^{-13}\text{g} = 0,1\text{pg}$  in der Raster-elektronenmikroskopie bei massiven Proben
- relative Detektierungslimits sind zwischen 0,1% bis 3% mit einer Genauigkeit in der Größenordnung von 1% bis 5% (im besten Fall)

Beispiel Stahlprobe mit 2 Gewichts% Chrom in einem Volumen von  $1\mu\text{m}^3$  (Materialdichte  $\rho=8\text{ g/cm}^3$ )

$$\frac{C_{Cr} \cdot \rho \cdot V}{100} = 0,02 \cdot 8 \cdot 10^{-12} \text{ g} = 0,16 \text{ pg}$$

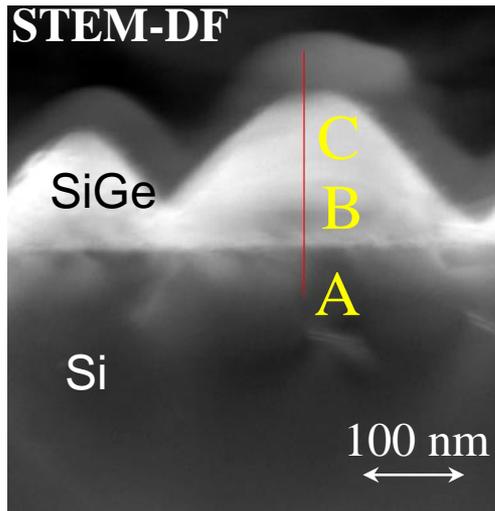
$A_{Cr}$ : Atomgewicht  
n: Anzahl der Atome

$$n = \frac{0,16 \text{ pg} \cdot N_A}{A_{Cr}} = \frac{0,16 \cdot 10^{-12} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{52} \approx 2 \cdot 10^9$$

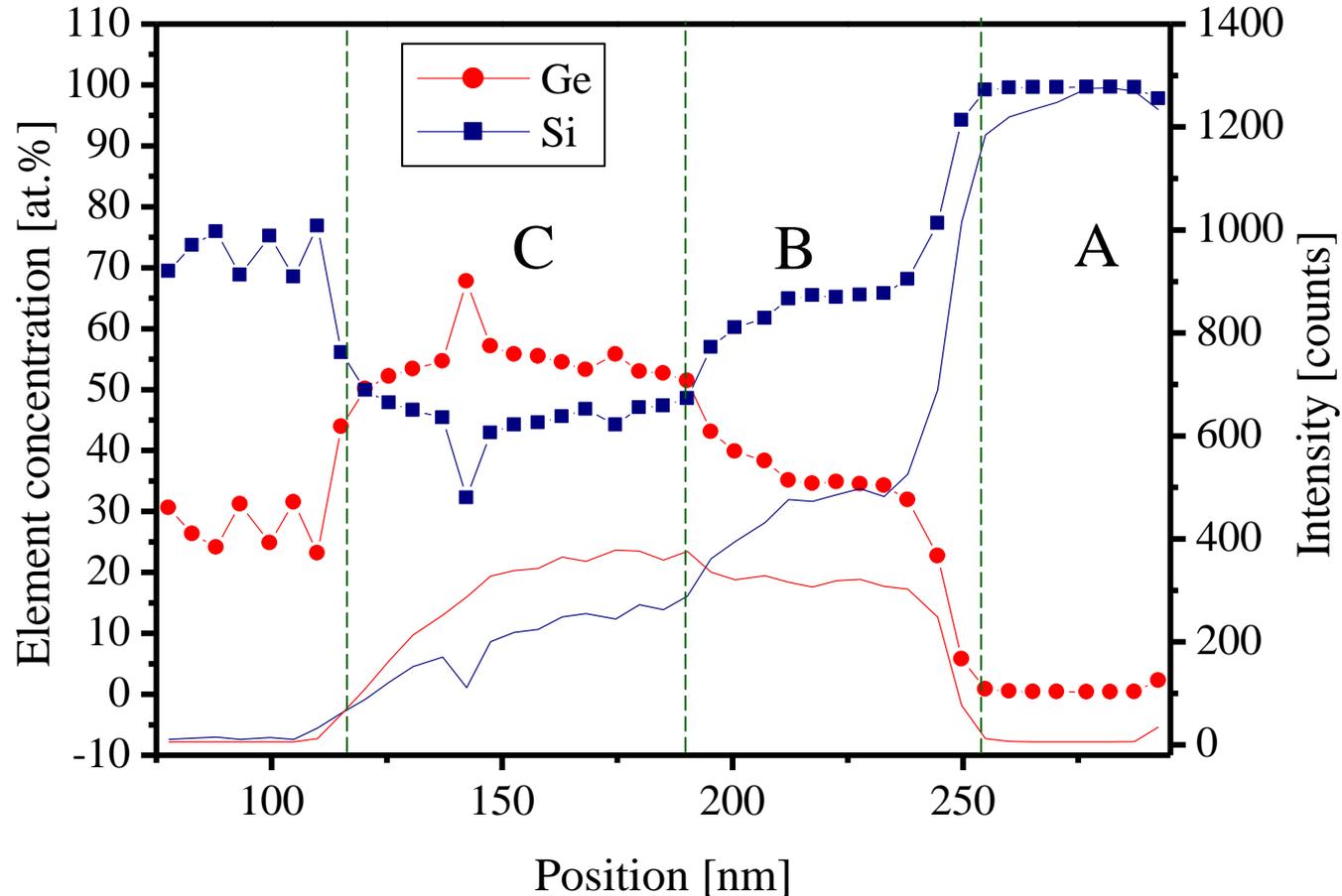
Anzahl der analysierten Chrom-Atome ist in der Größenordnung von  $10^9$  und kann in dünner TEM-Probe noch wesentlich geringer sein, da analysiertes Volumen deutlich kleiner ist.

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

### EDXS Linienprofilanalyse



R. Schneider, LEM

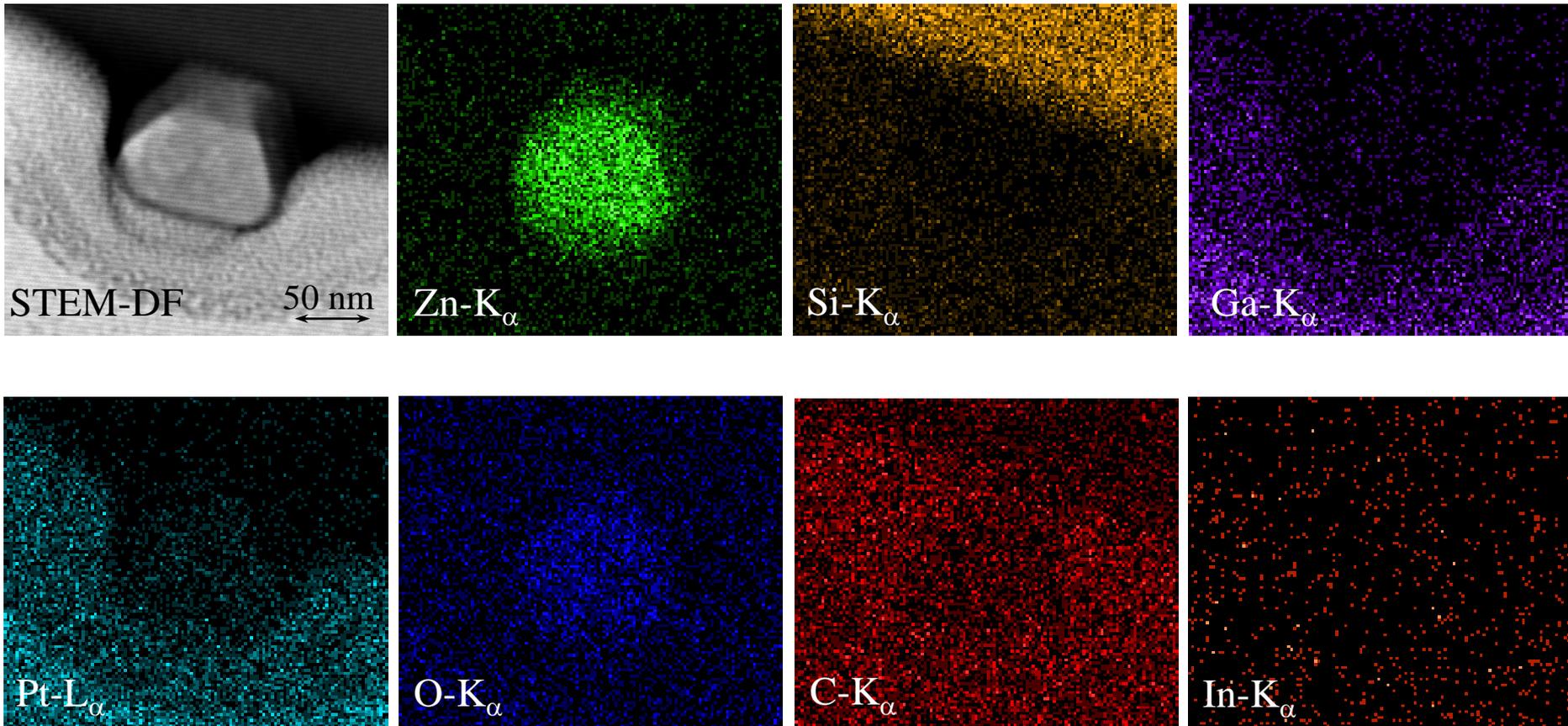


Bestimmung der chemischen Zusammensetzung im Bereich einer Epitaktisch gewachsenen (Si,Ge)-Insel durch EDXS-Linienprofilanalyse

## 4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

### Röntgenverteilungsbilder unterschiedlicher Elemente im Bereich eines ZnO-Nanodrahtes auf Si-Substrat

Lokale Intensität der Röntgenlinie wird durch Bildhelligkeit dargestellt



R. Schneider, LEM

# Zusammenfassung

---

## ***Quantitative chemische Analyse auf der Basis von EDXS***

- Die Korrektur von Ordnungszahleffekten ist für nur sehr dünne TEM Proben bei der EDXS Analyse im Transmissionselektronenmikroskop ausreichend
- Die Absorption charakteristischer Röntgenstrahlung muss auch bei dünnen TEM Proben korrigiert werden, wenn leichte und schwere Elemente in einer Probe vorhanden sind
- Bei EDXS von massiven Proben im Rasterelektronenmikroskop muss Absorption immer korrigiert werden
- Sekundäre Fluoreszenz ist dann zu berücksichtigen, wenn Elemente mit Ordnungszahlen  $Z$  und  $Z+2$  vorliegen
- Der Bremsstrahlungsuntergrund muss vor der Quantifizierung von EDXS abgezogen werden
- Bei der quantitativen Analyse sind statistische und systematische Fehler zu berücksichtigen. Relative Fehler von weniger als 5% erfordern zwingend eine genügend hohe Anzahl von counts.
- Die Nachweiswahrscheinlichkeit für geringe Elementkonzentrationen liegt Ordnungszahl-abhängig zwischen 0,1 und ca. 3%
- Neben „Punkt“-analysen können auch EDXS Linienprofilanalysen durchgeführt werden. Elementverteilungsbildern können aus EDXS „maps“ extrahiert werden.