

Elektronenmikroskopie II

Yolita Eggeler

Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM),

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 (Raster)Transmissionselektronen- mikroskopie

4.1 Gegenüberstellung Raster- und (Raster)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“

Für dünne (S)TEM Proben zur Berücksichtigung von Ordnungszahl-abhängigen Effekten. Vernachlässigung von Absorption und sekundärer Fluoreszenz in der Probe

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{n_A}{n_B} \frac{a_A \eta_A}{a_B \eta_B}$$

n_A, n_B : Anzahl der erzeugten Röntgenphotonen für die Atome der Sorte A und B

η_A, η_B : Detektoreffizienz für die Energie der charakteristischen Röntgenlinien der Atomsorten A und B; pauschale Berücksichtigung von Fenster, Kontaktmetallschichten und Effizienz der Diode, die Anzahl der erzeugten Elektron/Loch Paare beeinflussen

a_A, a_B : Anteil der Intensität der betreffenden K- (L- oder M-) Linien, die zur Analyse benutzt werden, z.B. bei K-Linien

$$a_K = \frac{I_{K\alpha}}{I_{K\alpha} + I_{K\beta}}$$

ω : Fluoreszenzausbeute
 Q : Ionisierungsquerschnitt
 i : Strahlstrom

N_A : Anzahl der A Atome

$$n_{E,A} = Q_A \omega_A N_A i$$

$$n_{E,B} = Q_B \omega_B N_B i$$

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

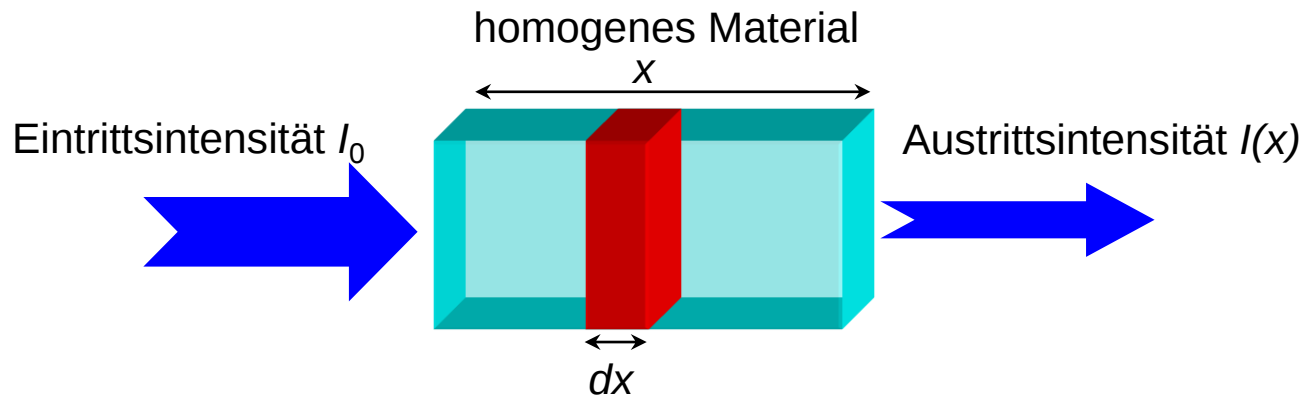
- Absorption von Röntgenstrahlung in der Probe abhängig vom Massenabsorptionskoeffizienten des Probenmaterials
- Effekt ist ausgeprägt in Proben, die leichte und schwere Elemente enthalten (weiche Röntgenstrahlung wird absorbiert)
- Muss bei der EDXS Analyse von massiven Proben immer berücksichtigt werden

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

$$dI = -\mu I dx$$



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

μ : Absorptions-
koeffizient

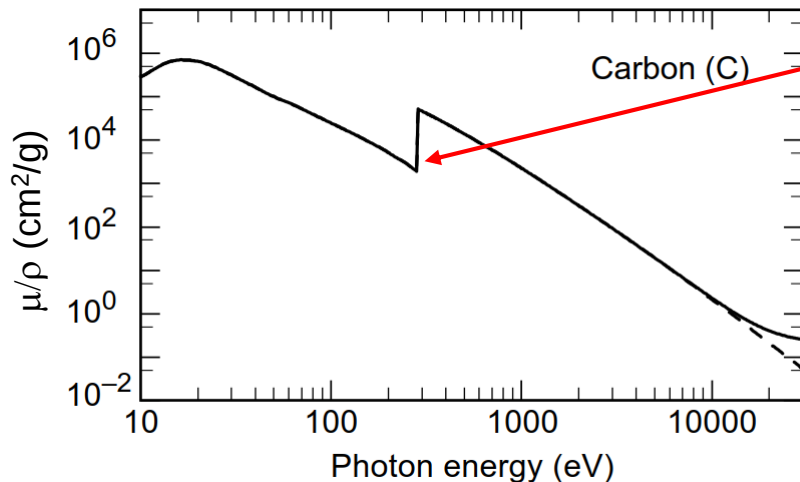
- Absorption hängt ab von der Energie der Röntgenstrahlung sowie von der chemischen Zusammensetzung und Materialdichte der Probe
- Absorptionskoeffizienten werden mit der Materialdichte ρ normiert
→ Massenabsorptionskoeffizienten μ/ρ



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

4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

Massenabsorptionskoeffizienten



Bindungsenergie von C-K Elektronen: 284 eV

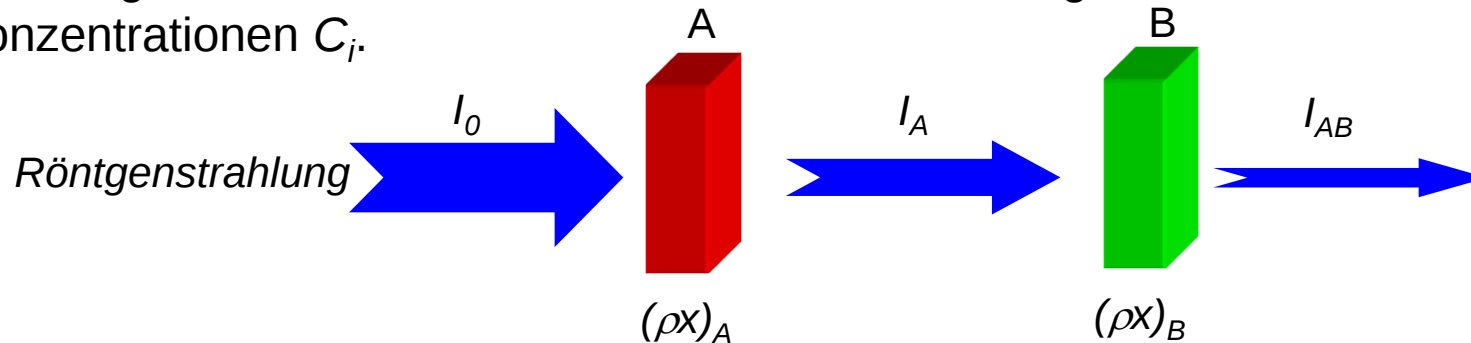
Daten aus
X-RAY DATA BOOKLET
Center for X-ray Optics and Advanced Light Source
Lawrence Berkeley National Laboratory
<http://xdb.lbl.gov/>

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: CuAl₂-Probe mit den *Gewichtsprozenten* C_i der Elemente 0,54 für Kupfer und 0,46 für Aluminium

Energie von Cu_{K α} Röntgenstrahlung 8,04 keV

Energie von Al_{K α} 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

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

ϕ_A - Verteilungsfunktion für die Erzeugung von Röntgenstrahlung

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

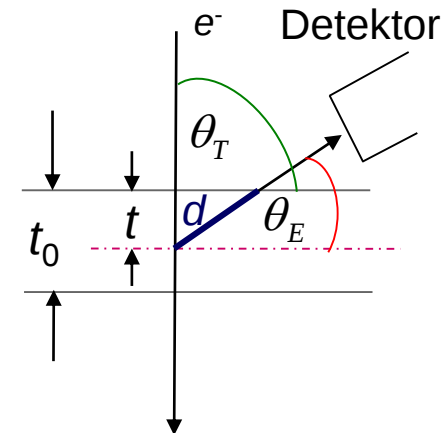
t_0 - Dicke der Probe in Strahlrichtung

θ_E - Abnahmewinkel

θ_T - Probenkippwinkel

ρ_{AB} - Dichte der Verbindung

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

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

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

4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

Abnahmewinkel

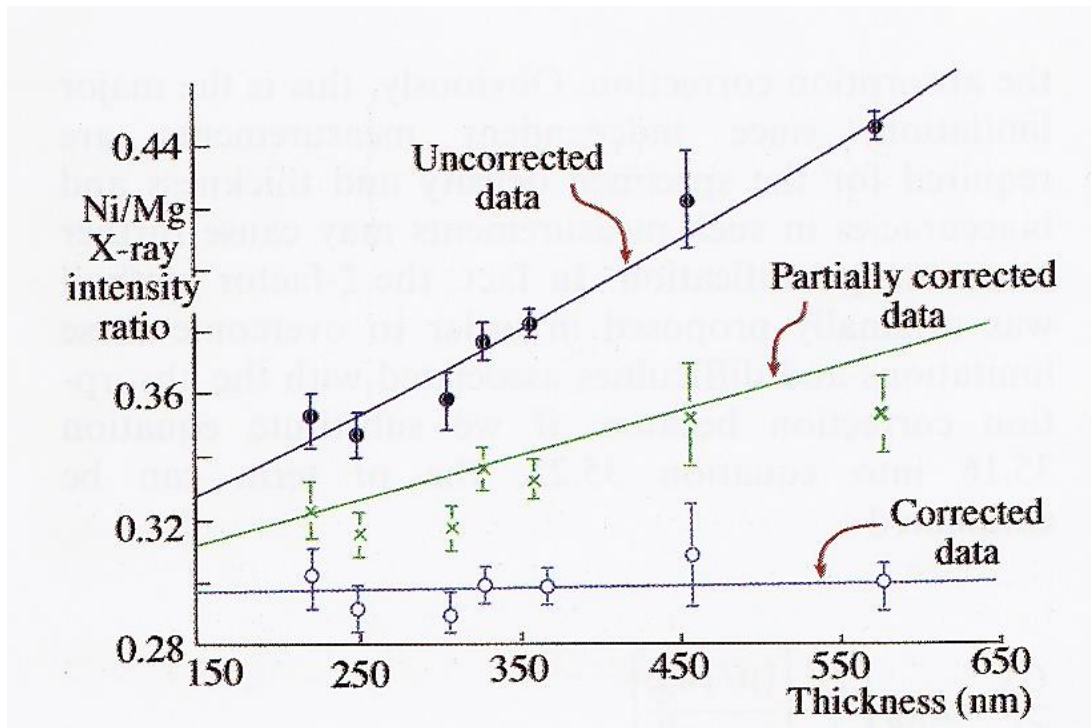
Table 3.1. *The fraction of K ~~X~~ rays absorbed in specimens of three thicknesses with detectors at a low take-off angle ($\theta = 7^\circ$) with the specimen tilted ($\phi = 30^\circ$ towards detector) and at high ($\theta = 60^\circ$) with the specimen untilted ($\phi = 0$). The mass absorption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

System	Density	Thickness 10nm		Thickness 50nm		Thickness 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 Cr_{23}C_6	6.7	0.05	0.04	0.23	0.17	0.60	0.49
O in Al_2O_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 absorbierter 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_{α} /Mg K_{α} intensity ratio as a function of thickness in a homogeneous specimen of NiO-MgO. The slope indicates strong absorption of Mg K_{α} X-rays. The middle curve shows the effect of correcting for absorption of the Mg K_{α} X-rays by Ni and the bottom line shows the effect of a further correction for absorption of the Mg K_{α} 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

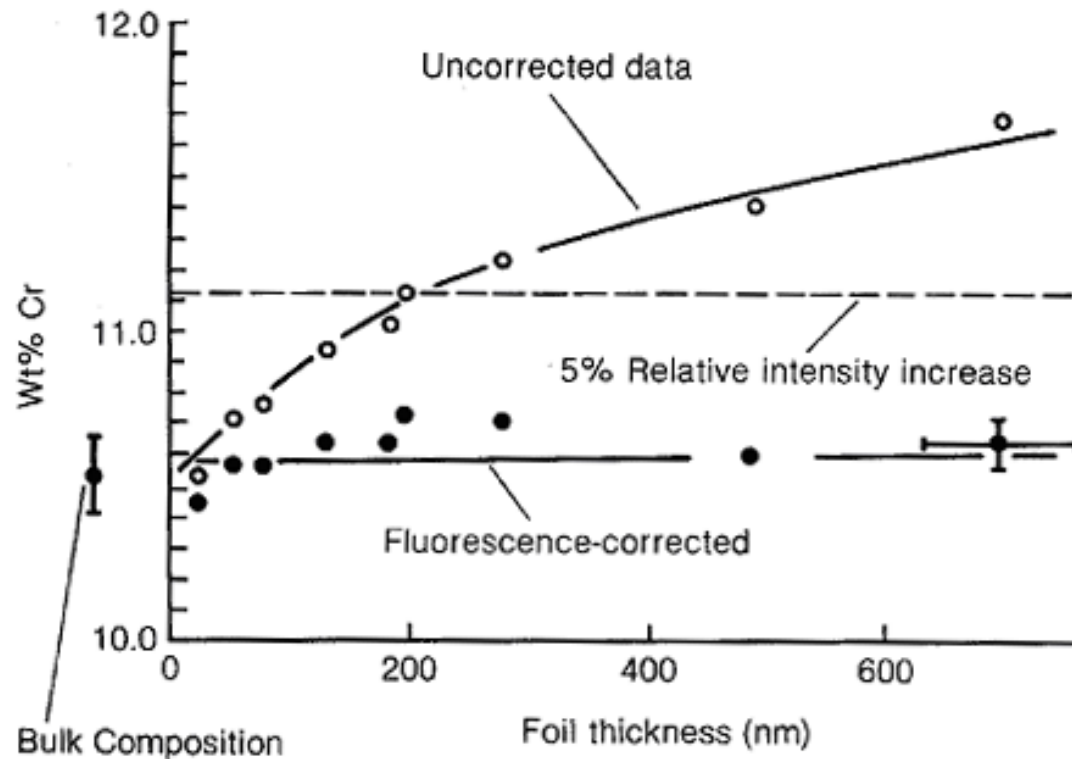
- Besonders bei Legierungen, in denen die charakteristische Röntgenstrahlung des einen Elementes nur eine geringfügig höhere Energie aufweist als die Absorptionskante eines der anderen Legierungspartner
(*Elementkombination mit den Ordnungszahlen Z und $Z+2$*)
- deutliche Verfälschungen nur dann, wenn die charakteristische Röntgenstrahlung des anregenden Elementes stark ist, d.h. für K_{α} -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_{α} -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 Probendicke
- relative Abweichung von 5 % von der tatsächlichen Konzentration bei 200 nm Probendicke
- 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

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

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

I_A - Röntgenintensität ohne Fluoreszenz

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

ω_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)

θ_T - Kippwinkel der Probe in Richtung des Detektors

ρ - Dichte der Legierung

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

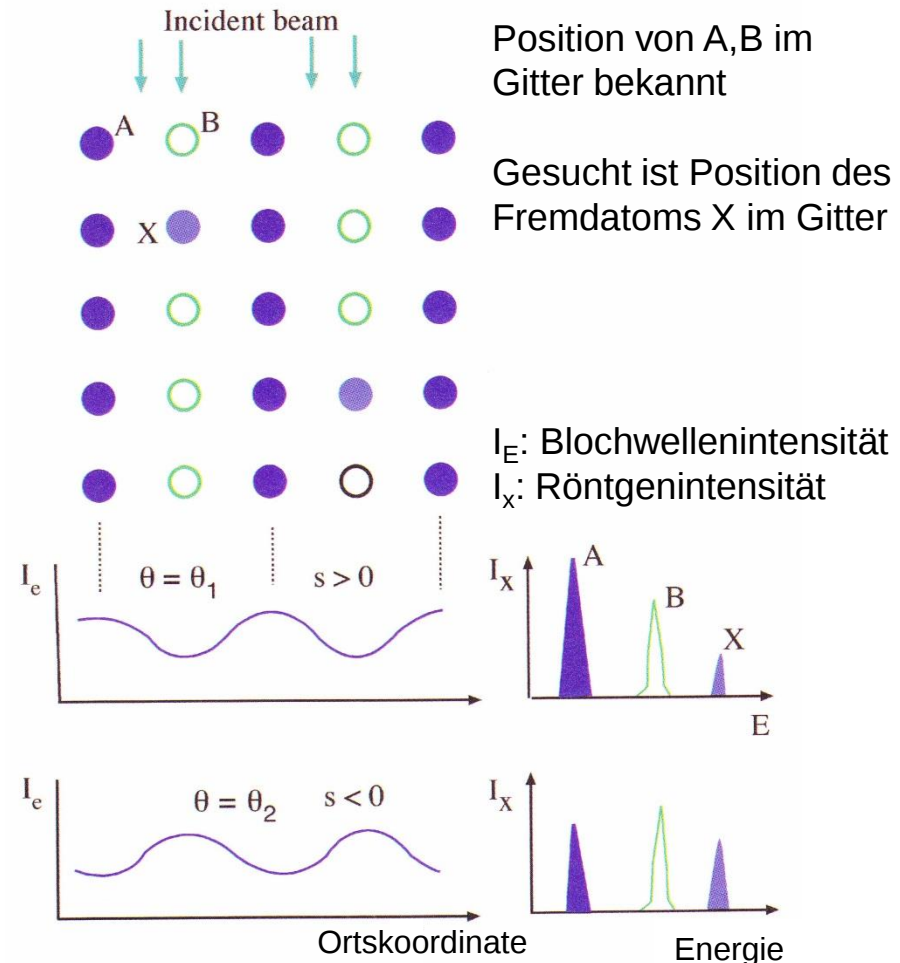
Zusätzliche Literatur: Nockolds et al., Micron 11, 325 (1980)

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 $s \neq 0 \rightarrow$ 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

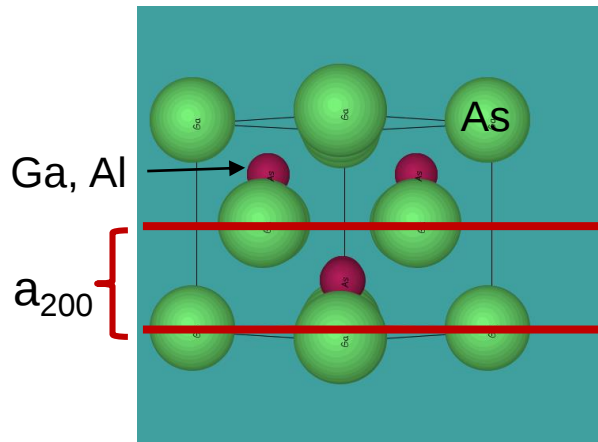
4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

ALCHEMI

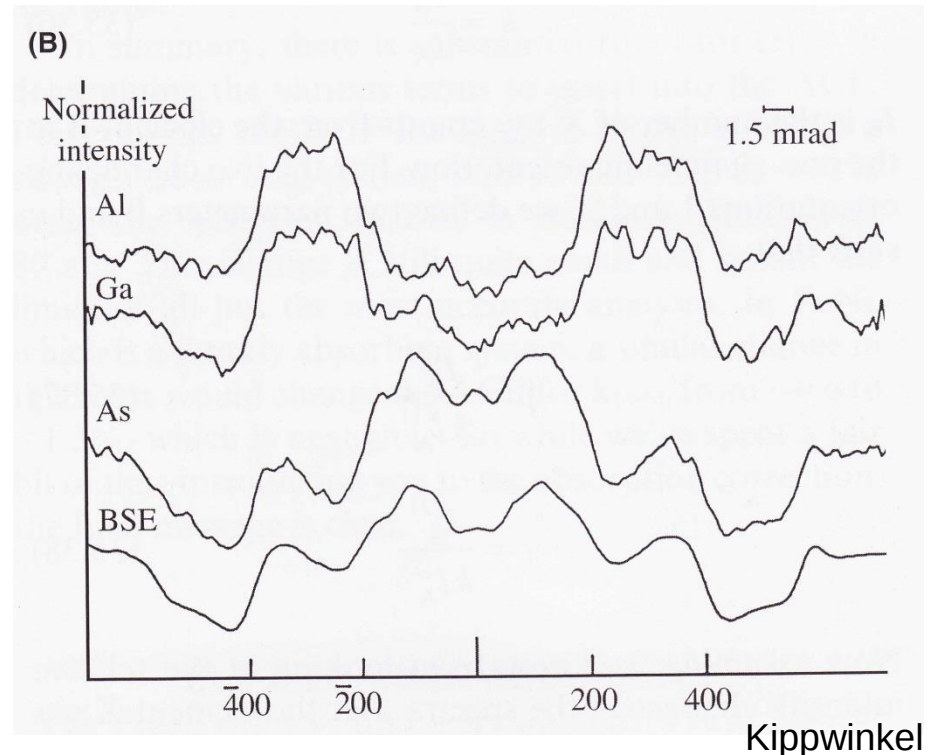
Wo befinden sich die Al-Atome
im Kristallgitter von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$?

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

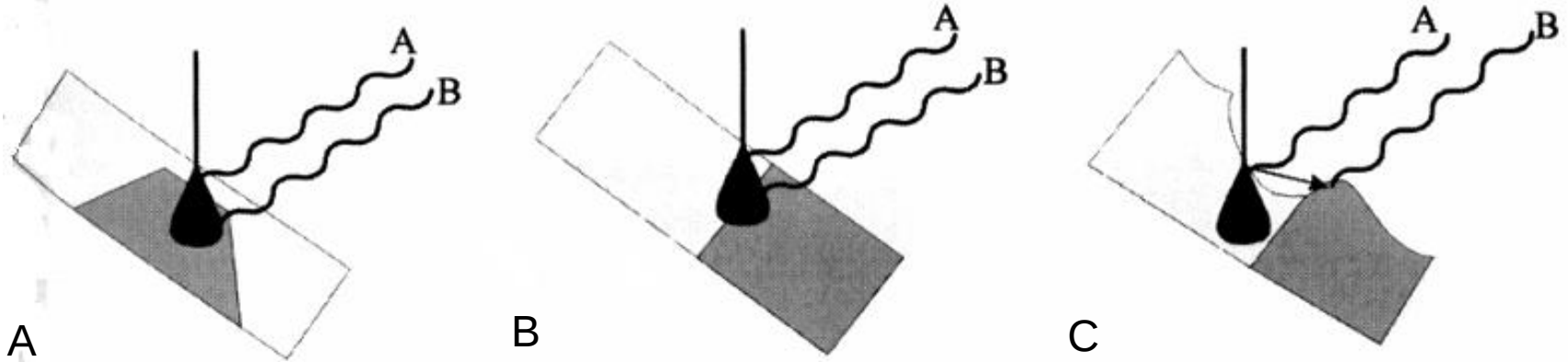


Fig. 6.13 Drei Situationen, bei denen ein falscher Eindruck von der lokalen Zusammensetzung entsteht. A) Analyse eines Gebietes A, unter dem ein Bereich B vergraben liegt. B) Untersuchung eines Grenzbereiches zwischen zwei Phasen A und B: in beiden Gebieten werden Röntgenquanten angeregt, obwohl die 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



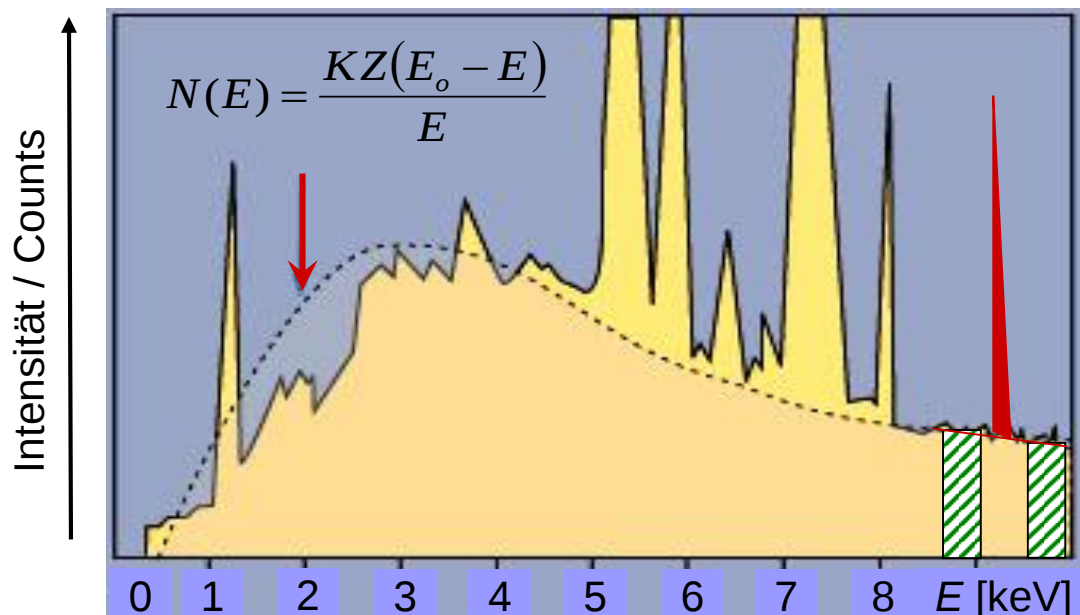
Einige Problemlösungen

- 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 η
 - 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_3O_4), SrTiO_3 , stöchiometrische Mineralien, GaAs , ...
- Reinelement-Standards for ζ -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 σ

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

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

- 67%iges Konfidenzintervall für eine Einzelmessung, dass der Wert N innerhalb von einem σ des wahren N -Wertes liegt
- Wahrscheinlichkeit erhöht sich auf 95% für 2σ und auf 99% für 3σ
- 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 $\rho=8\text{ g/cm}^3$)

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

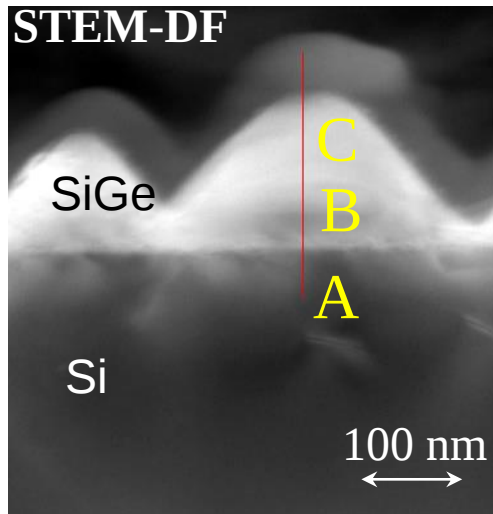
A_{Cr} : Atomgewicht
 n : Anzahl der Atome

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

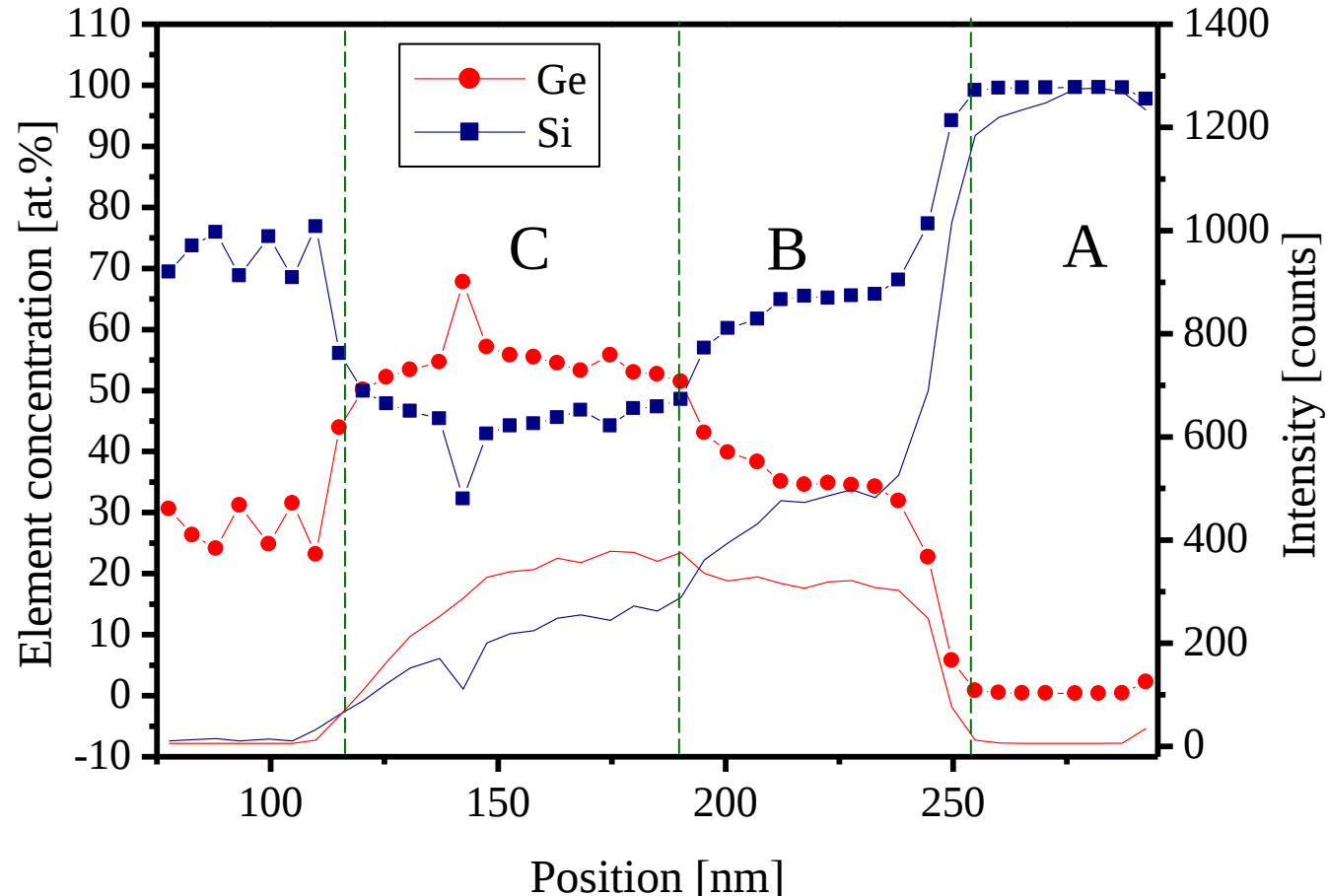
Anzahl der analysierten Chrom-Atome ist in der Größenordnung von 10^9 und kann in dünner TEM-Probe noch wesentlich geringer sein, da analysiertes Volumen deutlich kleiner ist.

4.3.2 Quantitative chemische Analyse auf Basis von EDXS

EDXS Linienprofilanalyse



R. Schneider, LEM

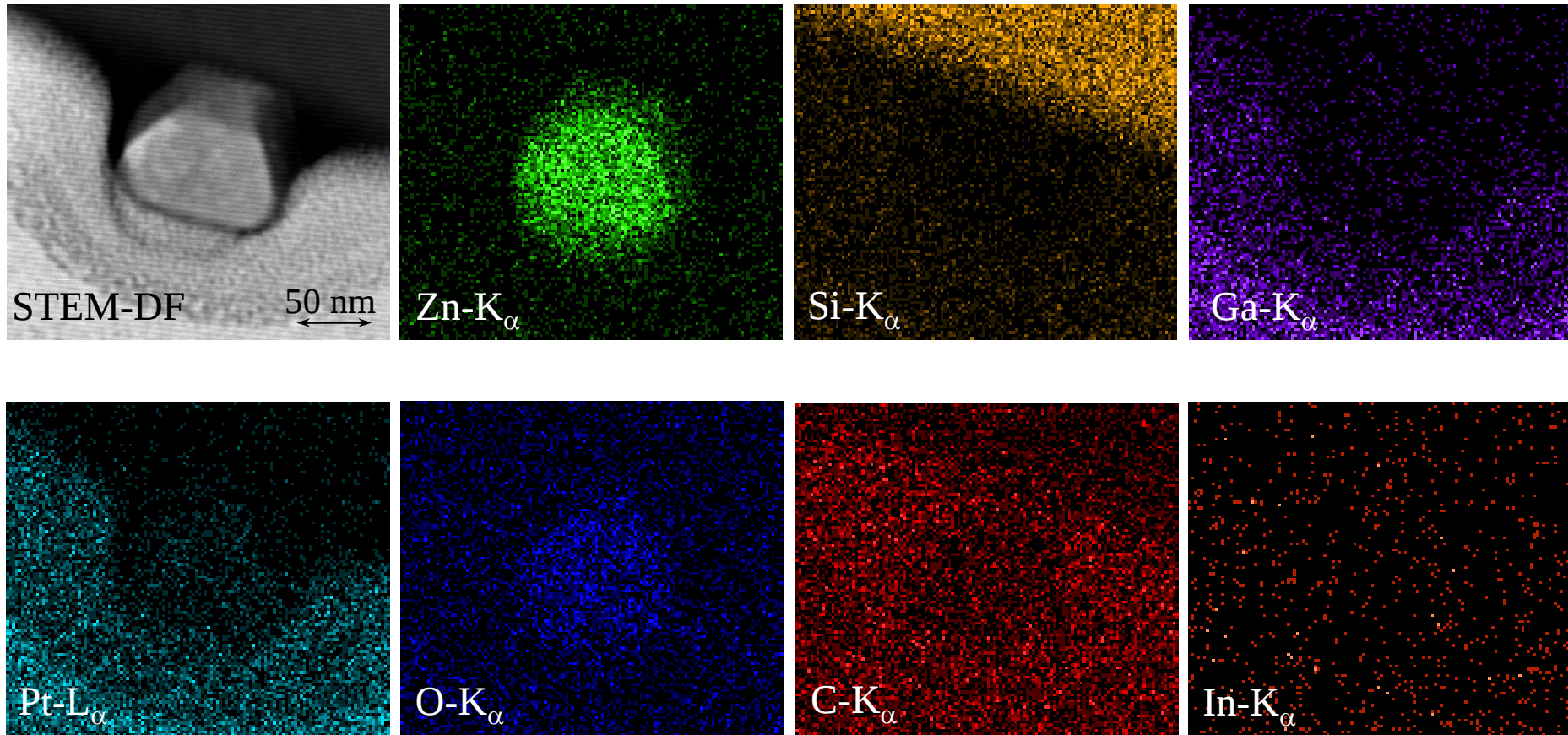


Bestimmung der chemischen Zusammensetzung im Bereich einer Epitaktisch gewachsenen (Si,Ge)-Insel durch EDXS-Linienprofilanalyse

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.