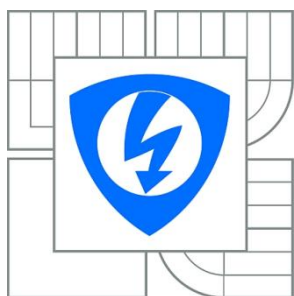




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
TECHNOLOGY

VLIV PRACOVNÍCH PODMÍNEK V NÍZKOVAKUOVÉM RASTROVACÍM ELEKTRONOVÉM MIKROSKOPU NA VÝSLEDKY RENTGENOVÉ ANALÝZY

INFLUENCE OF WORKING CONDITIONS ON THE RESULTS OF X-RAY ANALYSIS IN THE LOW
VACUUM SCANNING ELECTRON MICROSCOPE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

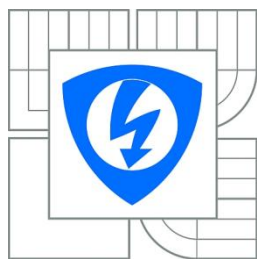
MARTIN HUDZIK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PAVEL ČUDEK

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Martin Hudzik

ID: 146835

Ročník: 3

Akademický rok: 2013/2014

NÁZEV TÉMATU:

Vliv pracovních podmínek v nízkovakovém rastrovacím elektronovém mikroskopu na výsledky rentgenové analýzy.

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte princip funkce nízkovakuového rastrovacího mikroskopu (LV-SEM) a problematiku detekce charakteristického rentgenového záření. Seznamte se s obsluhou mikroskopu VEGA 3 XMU a energiového disperzního rentgenového spektroskopu XFlash 6|10. Provedte kontrolní prvkovou analýzu vzorku obsahujícího známé prvky za optimálních podmínek popsanych v dokumentaci detektoru. Stanovte a vyhodnotte vliv pracovních podmínek na výsledky prvkové analýzy.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucí bakalářské práce

Termín zadání: 10.2.2014

Termín odevzdání: 5.6.2014

Vedoucí práce: Ing. Pavel Čudek

Konzultanti bakalářské práce:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb

Abstrakt

Bakalárska práca sa zaoberá detekciou charakteristického röntgenového žiarenia a energiovo disperznou spektroskopiou v prostredí nízkovákuového rastrovacieho elektrónového mikroskopu. Opisuje detekciu röntgenového žiarenia pomocou silicon drifted detektoru, a tiež princíp kvalitatívnej a kvantitatívnej röntgenovej analýzy. Cieľom tejto práce je predviesť energiovo disperznú spektroskopiou známych prvkov za optimálnych podmienok a sledovať zmeny parametrov a výsledkov spektroskopie počas zmeny pracovných podmienok v nízkovákuovom rastrovacom elektrónovom mikroskope Vega3 XMU s Xflash 6|10 spektroskopom.

Kľúčové slová

rastrovací elektrónový mikroskop, nízkovákuový rastrovací elektrónový mikroskop, charakteristické röntgenové žiarenie, silicon drifted detektor, energiovo disperzná spektroskopia, prvková analýza

Abstract

Bachelor's thesis deals with detection of characteristic X-Ray and energy dispersive spectroscopy in the environment of low vacuum scanning electron microscope. Describes the detection of X-Ray by silicon drifted detector and also describes the principles of qualitative and quantitative X-Ray analysis. The objective of this thesis is to perform energy dispersive spectroscopy of known elements under the optimal conditions and to monitor changes of parameters and results of the spectroscopy during the change of working conditions in low vacuum scanning electron microscope Vega3 XMU with Xflash 6|10 spectroscope.

Keywords

scanning electron microscope, low vacuum scanning electron microscope, characteristic X-Ray, silicon drifted detector, energy dispersive spectroscopy, element analysis

Bibliografická citácia

HUDZIK, M. *Vliv pracovních podmínek v nízkovakuovém rastrovacím elektronovém mikroskopu na výsledky rentgenové analýzy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 57s. Vedúci bakalárskej práce Ing. Pavel Čudek.

Prehlásenie

Prehlasujem, že som svoju bakalársku prácu na tému „*Vliv pracovních podmínek v nízkovakuovém rastrovacím elektronovém mikroskopu na výsledky rentgenové analýzy*“ vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej bakalárskej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto bakalárskej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv, osobnostných a/alebo majetkových. Som si plne vedomý následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich ustanovení zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení § 152 trestného zákona č. 140/1961 Sb.

V Brne dňa 5. júna 2014

.....

podpis autora

Pod'akovanie

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce Ing. Pavlu Čudkovi za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a jeho ďalšie cenné rady pri spracovaní mojej bakalárskej práce.

V Brne dňa 5. júna 2014

.....

podpis autora

Obsah

Úvod	10
1 Rastrovací elektrónový mikroskop	11
2 Nízkovákuový rastrovací elektrónový mikroskop	13
2.1 Vákuový systém.....	14
3 Interakcia zväzku primárnych elektrónov s pevnou látkou	15
3.1 Signály emitované zo vzorky po interakcii so zväzkom primárnych elektrónov.....	17
3.1.1 Spätne odrazené elektróny.....	17
3.1.2 Sekundárne elektróny	17
3.1.3 Spojité röntgenové žiarenie	18
3.1.4 Charakteristické röntgenové žiarenie	19
3.1.5 Augerové elektróny	20
4 Röntgenová spektrálna mikroanalýza	21
4.1 Energiový disperzný röntgenový spektroskop.....	21
4.2 Detektor röntgenového žiarenia na báze polovodiča.....	22
4.2.1 Silicon drifted detektor	22
4.3 Kvalitatívna analýza	23
4.4 Kvantitatívna analýza	25
4.4.1 ZAF faktory	26
4.4.2 Bezštandardová kvantitatívna analýza	26
4.5 Röntgenová spektrálna mikroanalýza za prítomnosti plynu.....	27
5 Praktická časť	28
5.1 Použité prístroje	28
5.1.1 Nízkovákuový rastrovací elektrónový mikroskop Vega3 XMU.....	28
5.1.2 Spektroskop Xflash 6 10.....	28
5.2 Skúmaná vzorka a optimálne parametre merania	29
5.3 Prvková analýza za optimálnych podmienok	30
5.4 Simulácie rozptylu primárnych elektrónov za prítomnosti dusíka a vodnej pary v komore vzorky	31
5.5 Vplyv prítomnosti vodnej pary v komore vzorky na výsledky energiovo disperznej spektroskopie	32
5.6 Vplyv prítomnosti dusíkovej atmosféry v komore vzorky na výsledky energiovo disperznej spektroskopie	35
5.7 Vplyv veľkosti prúdu primárneho zväzku na výsledky energiovo	

disperznej spektroskopie	36
5.8 Vplyv pracovných podmienok na dĺžku trvania energiovo disperznej spektroskopie.....	39
Záver	41
Použitá literatúra	43
Zoznam obrázkov	44
Zoznam tabuliek	46
Zoznam skratiek a symbolov	47
Zoznam príloh	49
A Výsledky mapovacej analýzy za optimálnych podmienok	50
B Tabuľky nameraných hodnôt	51
B.1 Energiovo disperzná spektroskopia pri zmene tlaku plynu v komore vzorky.....	51
B.2 Energiovo disperzná spektroskopia pri zmene veľkosti prúdu primárneho zväzku.....	54
B.3 Časové parametre energiovo disperznej spektroskopie	55
C Obsah CD	57

Úvod

Začiatky rastrovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) siahajú do roku 1935, keď M. Knoll opísal princíp rastrovacieho elektrónového mikroskopu (SEM). Rastrovací elektrónový mikroskop je v dnešnej dobe jedným z najrozšírenejších nástrojov pre skúmanie a diagnostiku povrchu materiálov. Medzi prednosti vedúce k masovejšiemu rozšíreniu patrí nesporne jednoduchosť a nedeštruktívnosť použitia SEM, spolu s množstvom signálov a informácií generovaných pri dopade zväzku primárnych elektrónov (PE) na povrch sledovaného materiálu. Generované signály podávajú, medzi inými, aj informácie o chemickom zložení skúmanej vzorky [3].

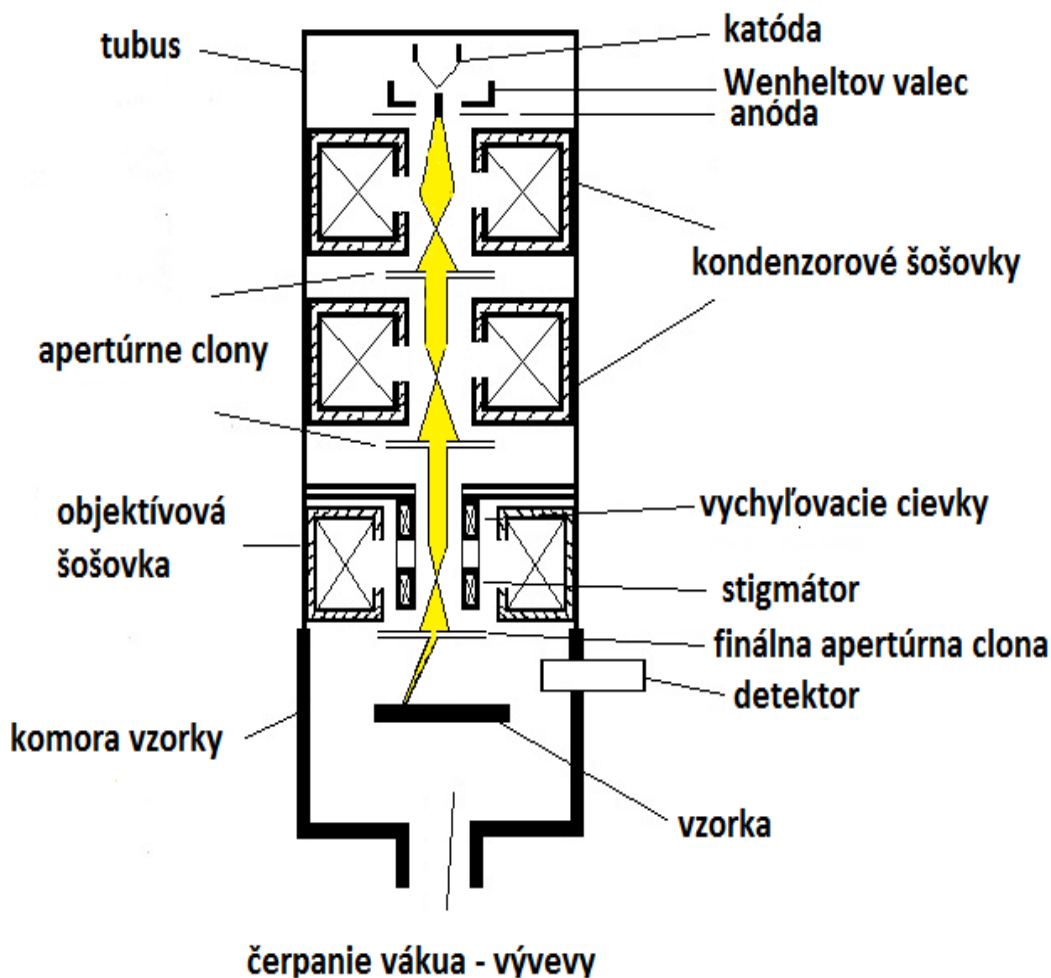
Pre získanie informácií o prvkovom zložení skúmaného materiálu sa uskutočňuje spektrálna analýza charakteristického röntgenového žiarenia (RTG) vzniknutého pri interakcii PE s povrchom vzorky. Metóda analýzy RTG sa nazýva röntgenová spektrálna mikroanalýza. Podľa spôsobu analýzy RTG rozlišujeme energiovo disperznú spektroskopiu (EDS) a vlnovo disperznú spektroskopiu (WDS). Energiivo disperzná spektroskopia sleduje energiu generovaných röntgenových kvánt a vlnovo disperzná spektroskopia sleduje ich vlnovú dĺžku. EDS je v porovnaní s WDS rozšírenejšia kvôli nižšej cene a jednoduchšej analýze energiovej vlastnosti RTG. Jednoduchosť metódy merania ale vedie k horšej spektrálnej rozlíšiteľnosti EDS. Röntgenová spektrálna mikroanalýza podáva informáciu o prítomnosti chemického prvku (kvalitatívna analýza), s použitím správnych diagnostických postupov dokáže informovať aj o hmotnostnom zastúpení chemického prvku v sledovanej vzorke (kvantitatívna analýza) [3].

Optimálne podmienky detekcie RTG súvisia, okrem iného, s potrebou udržiavania vysokého vákuu v komore vzorky mikroskopu. Potreba vysokého vákuu v komore vzorky je v princípe nevyhnutná pre správnu funkciu SEM ale znemožňuje pozorovanie nevodivých alebo biologických vzoriek bez špeciálnych úprav. Opísaný nedostatok odstraňuje nízkovákuový rastrovací elektrónový mikroskop (LV-SEM). Prídavná aparátúra v LV-SEM dovoľuje pripustiť do priestoru vzorky plyn a udržiavať v ňom tlak až niekoľko tisíc pascalov. Prítomnosť plynu v komore vzorky u LV-SEM umožňuje sledovať vzorky, ktorých diagnostika by nebola možná v bežnom SEM [3].

Využitie LV-SEM pri röntgenovej spektrálnej mikroanalýze vzoriek za prítomnosti plynu v komore vzorky a skutočnosť, že detekcia RTG vyžaduje ideálne prítomnosť vysokého vákuu rezultujú k potrebe zistenia vplyvu pracovných podmienok LV-SEM na výsledky röntgenovej spektrálnej mikroanalýzy.

1 Rastrovací elektrónový mikroskop

Rastrovací elektrónový mikroskop, ktorého principiálna schéma je znázornená na Obr. 1.1 sa využíva hlavne na skúmanie a diagnostiku povrchu pevných látok. Medzi hlavné výhody SEM patrí jeho zväčšenie, rozlišovacia schopnosť, hĺbka ostrosti a množstvo signálov vznikajúcich pri interakcii zväzku primárnych elektrónov s povrchom vzorky poskytujúcich dostatok informácii pre diagnostiku [3], [5].



Obr. 1.1: Principiálna schéma rastrovacieho elektrónového mikroskopu [3]

SEM sa skladá z tubusu a komory vzorky. Vo vrchnej časti tubusu sa nachádza zdroj PE. Zdroj PE dokáže generovať elektróny s energiami v rozmedzí od 0,2 keV do 50 keV. Skladá sa z troch častí. Katóda je na zápornom potenciáli a slúži ako zdroj elektrónov. Fokusačná elektróda, tzv. Wenheltovej valem, (obklopujúca katódu) sa nachádza na trochu menšom zápornom potenciáli. Wenheltovej valem sa používa k zostreniu emitovaného zväzku PE a kontrole množstva produkovaných elektrónov. Anóda je na potenciáli zeme a slúži k urýchleniu emitovaných elektrónov na potrebnú energiu. Urýchlenie elektrónov prebieha v dôsledku rozdielu elektrických potenciálov medzi katódou a anódou. V SEM sa používa niekoľko typov zdrojov, líšiacich sa spôsobom emisie PE, prúdovou hustotou, stabilitou a životnosťou. SEM sú vybavované

zdrojmi pracujúcimi na princípe termoemisie alebo autoemisie. Termoemisné zdroje používajú ako katódu rozžhavené vlákno z volfrámu, LaB_6 alebo CeB_6 . Autoemisný zdroj používa katódu z volfrámu a k emisii elektrónov dochádza vďaka pôsobeniu elektrického poľa [3], [4].

V tubuse SEM je pod zdrojom elektrónov umiestnená sústava šošoviek. Funkciou sústavy je niekoľkonásobne zmenšiť priemer zväzku elektrónov emitovaného zdrojom PE pred jeho dopadom na vzorku. U volfrámových termoemisných katód ide o zmenšenie niekoľko tisíckrát. Pre autoemisné katódy ide o zmenšenie niekoľko desiatok až stokrát, pretože zväzok PE je u autoemisných katód emitovaný s veľmi malým priemerom. Na zmenšenie priemeru zväzku PE je potrebné použiť dve kondenzorové šošovky (v niektorých prípadoch stačí aj jedna). Kondenzorová šošovka je nastaviteľná a kontroluje veľkosť prúdu primárneho zväzku. U mikroskopov s viacerými kondenzorovými šošovkami sú šošovky prepojené, aby nastavenie finálnej veľkosti priemeru zväzku prispôbilo všetky šošovky naraz. Objektívová šošovka, posledná šošovka optickej časti tubusu, zabezpečuje zaostrenie zväzku PE na povrch vzorky. Objektívová šošovka vytvára podstatne väčšie elektromagnetické pole ako kondenzorové šošovky, jej závitmi pretekajú väčšie prúdy, čo má za následok, že musí byť chladená vodou. Táto šošovka je konštruovaná odlišne, pretože sa v nej nachádzajú vychyľovacie cievky a stigmátor. Vychyľovacie cievky slúžia k vychyľovaniu zväzku PE, a tak zabezpečujú rastovanie zväzku po celom povrchu vzorky. Rastovanie po povrchu vzorky je uskutočňované synchronne s rastovaním obrazu na monitore, aby bola viditeľná vždy aktuálna poloha zväzku PE na povrchu vzorky. K usmerneniu elektrónov sa používajú elektromagnetické šošovky. Šošovky s elektromagnetickým zaostrovaním sa vyznačujú chybami, ktoré sa nedajú korigovať bez pridania komplikovaných zariadení určených výlučne na korekciu chýb. Napríklad stigmátor je typickou výbavou všetkých SEM a má za úlohu korekciu astigmatickej chyby šošoviek. V tubuse SEM sa ešte nachádza niekoľko apertúrnych clôn starajúcich sa o odtienenie elektrónov príliš sa rozbiehajúcich od osi primárneho zväzku. V tubuse mikroskopu sa v dôsledku prítomnosti clôn zbytočne nepohybuje veľké množstvo neusmernených a nezaostrených elektrónov [3].

Súčasťou SEM je vákuový systém. Pre funkčnosť prístroja musí byť dosiahnutý tlak v priestore tubusu najmenej 10^{-2} Pa u volfrámovej katódy, 10^{-5} Pa u LaB_6 katódy a 10^{-8} Pa pre autoemisnú katódu. So zvyšujúcim sa tlakom rastie absorpcia PE a skracuje sa voľná dráha elektrónov. Pri vyššom tlaku dochádza k silnej korózii katódy ako aj k rýchlej kontaminácii skúmaných vzoriek. Požadované vákuum pre SEM s termoemisnou katódou sa dosahuje pomocou sústavy rotačných, iónových a turbomolekulárnych vývev. Pre prístroje pracujúce s autoemisnou katódou sa potrebné vákuum dosahuje pomocou iónových vývev so schopnosťou dosiahnuť tlak až 10^{-9} Pa [4].

2 Nízkovákuový rastrovací elektrónový mikroskop

Pre správnu funkciu SEM je potrebné udržiavanie vysokého vákuu v tubuse mikroskopu a v komore vzorky. Potreba vysokého vákuu v komore vzorky SEM zamedzuje skúmanie množstva vzoriek v prirodzenom stave bez predchádzajúcej špeciálnej prípravy. Jedná sa o vzorky nezlučiteľné s vákuom alebo vzorky, ktorých prítomnosť by kontaminovala vákuový systém napr. biologické tkanivá, kvapaliny, koloidné roztoky. V dôsledku vysokého vákuu nie je možné v SEM pozorovať aj nevodivé vzorky bez ich prípadného pokovenia, pretože v dôsledku interakcie zväzku PE s povrchom vzorky vzniká na povrchu nevodivej vzorky silný záporný náboj znemožňujúci kvalitné pozorovanie. Nedostatky SEM odstraňuje nízkovákuový rastrovací elektrónový mikroskop (LV-SEM) [3].

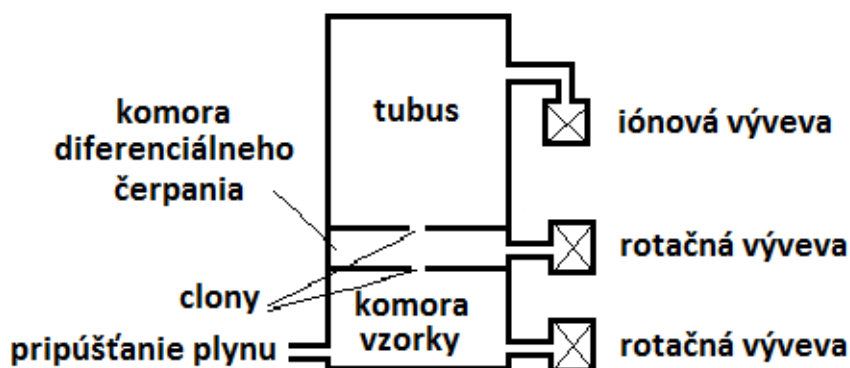
Principiálna odlišnosť medzi SEM a LV-SEM je prítomnosť plynu v komore vzorky. LV-SEM je prístroj, ktorý dokáže pracovať s tlakom až 4000 Pa v priestore komory vzorky. Prítomnosť tlaku v komore vzorky sa dosahuje vytvorením oblastí schopných udržiavať rozdielne tlaky v rôznych častiach mikroskopu [3], [7], [9].

LV-SEM poskytuje zásadné výhody pri pozorovaní elektricky nevodivých vzoriek, umožňuje sledovanie biologických vzoriek a dokonca je pomocou LV-SEM možné sledovať rôzne dynamické procesy ako sú napr. fázové premeny alebo rast bunčných kultúr. Pre tlak v komore vzorky väčší než približne 200 Pa sa v dôsledku ionizačných zrážok molekúl plynu a elektrónov výrazne mení nábojová rovnováha na povrchu elektricky nevodivých vzoriek. Záporný náboj vznikajúci na povrchu vzorky je kompenzovaný kladnými iónmi, priťahovanými ku vzorke elektrostatickým poľom. Kompenzácia záporného náboja iónmi plynu umožňuje pozorovanie elektricky nevodivých vzoriek bez potreby ich pokrytia elektricky vodivou vrstvou. Tlak plynu v komore vzorky LV-SEM a teplota vzorky určuje podmienky pre dosiahnutie stavu termodynamickej rovnováhy medzi prostredím komory a vzorkou samotnou. Pri stave termodynamickej rovnováhy nemá dochádzať k vyparovaniu z povrchu vzorky, ani ku kondenzácii plynu na jej povrchu. Možnosť presnej regulácie tlaku v komore vzorky LV-SEM a využitie Peltierového článku umožňuje pozorovať silne hydratované vzorky v ich prirodzenom stave bez poškodenia vysychaním (jedná sa hlavne o biologické vzorky) [3], [7], [9].

Prítomnosť tlaku v komore vzorky má aj nevýhody. Za podstatnú nevýhodu sa považuje, že v dôsledku vysokého tlaku plynu v komore vzorky narastá počet interakcií zväzku PE s molekulami a atómami plynu. Dochádza k rozptylu primárnych elektrónov vo zväzku. Zväčšenie priemeru zväzku sa prejaví zhoršením pomeru signálu a šumu v detekovanom signáli a má za následok až možné zhoršenie rozlišovacej schopnosti mikroskopu. Prítomnosť plynu v komore vzorky LV-SEM môže viesť z dlhodobého hľadiska ku kontaminácii optických častí mikroskopu, koróznym javom a zvýšenému opotrebeniu vákuového systému LV-SEM [3], [7], [9].

2.1 Vákuový systém

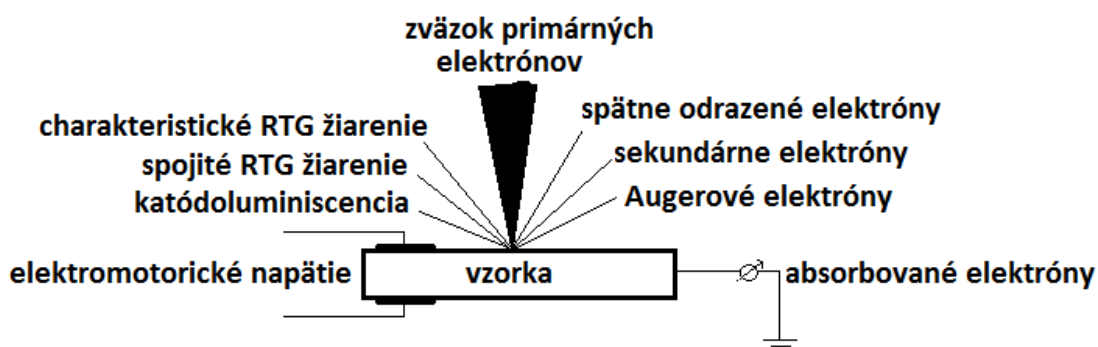
V LV-SEM sa udržiava tlak v komore vzorky až do niekoľko tisíc Pa. Aby sa zabezpečila správna funkcia LV-SEM je ale potrebné udržiavať v tubuse mikroskopu rovnaké podmienky ako u konvenčných SEM. Vákuový systém LV-SEM je teda odlišný od toho v SEM. V LV-SEM sa pridáva ku vákuovému systému tlak limitujúca (diferenciálna) aparátúra. Prídavná aparátúra sa skladá zo spojenia dvoch alebo viacerých tlakových clôn. Priestor medzi clônami sa označuje ako komora diferenciálneho čerpania a zabezpečuje plynulý prechod medzi jednotlivými oblasťami s rôznou úrovňou vákua. V clônach sa nachádzajú otvory pre prechod zväzku PE. Komora diferenciálneho čerpania je odčerpávaná výjevami na čo najnižšiu možnú úroveň, aby bola zabezpečená bezpečná hodnota tlaku plynu vchádzajúceho do priestoru tubusu cez príľahlú clonu. Otvory v clônach majú priemer len niekoľko desiatok mikrometrov (do 100 μm), takže sú dostatočne malé, aby udržali až niekoľko rádový rozdiel tlakov medzi tubusom a komorou vzorky. Zlepšenie izolačných vlastností diferenciálnej komory je možné dosiahnuť zmenšením priemeru otvorov v clônach. Zmenšenie otvorov ale vedie k obmedzeniu zorného poľa kvôli interakcii zväzku PE s clonou. Na Obr. 2.1 je vidieť zjednodušenú schému vákuového systému LV-SEM s dvoma clônami [3].



Obr. 2.1: Zjednodušená schéma vákuového systému LV-SEM [3]

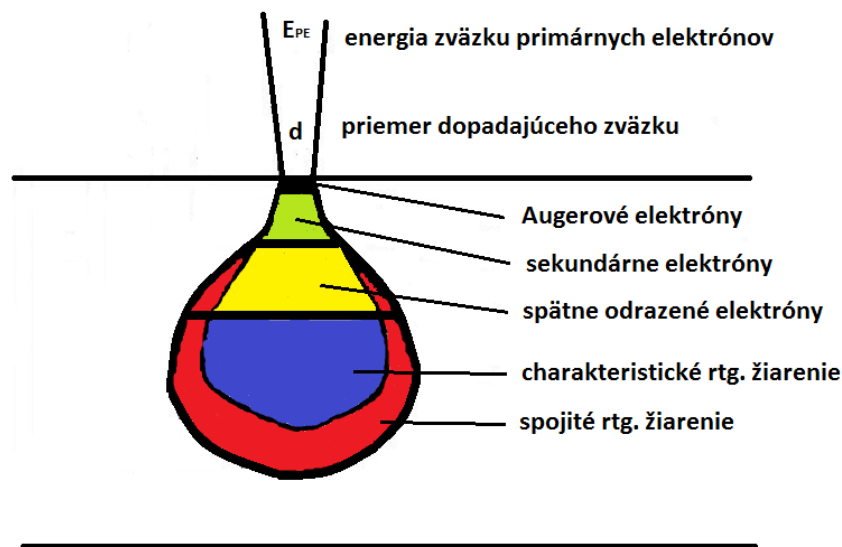
3 Interakcia zväzku primárnych elektrónov s pevnou látkou

Pri interakcii zväzku PE s povrchom pevnej látky dochádza k emitovaniu veľkého množstva signálov, podávajúcich informácie, mimo iného, o topológii a prvkovom zložení pozorovaného materiálu. Medzi emitované signály patria napr. späť odrazené elektróny (BSE), sekundárne elektróny (SE), Augerové elektróny (AE) alebo spojité a charakteristické röntgenové žiarenie. Celkový prehľad uvoľňovaných signálov pri interakcii pevnej látky so zväzkom PE je zobrazený na Obr. 3.1.



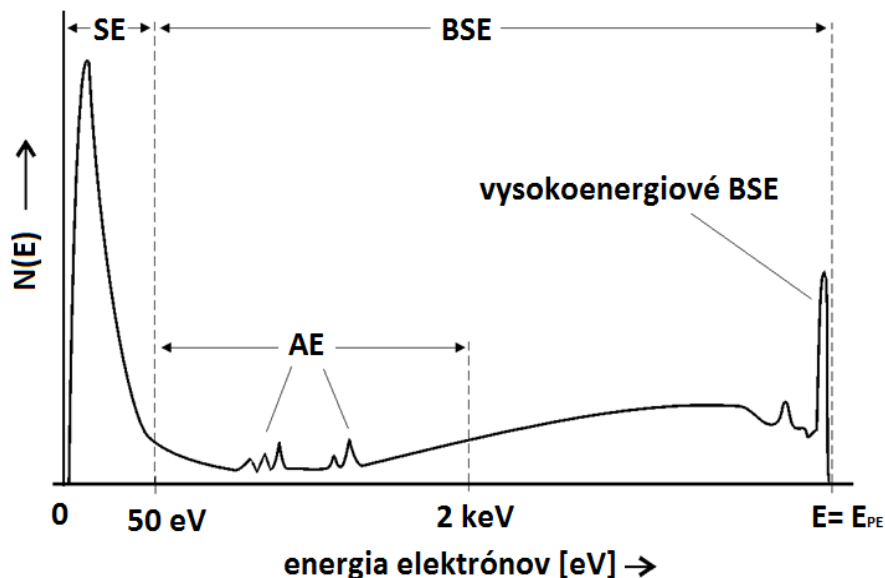
Obr. 3.1: Signály vznikajúce interakciou zväzku primárnych elektrónov s povrchom pevnej látky [6]

Signály sa neemitujú z celého objemu pevnej látky, ale len z časti umiestnenej tesne pod miestom dopadu zväzku PE. Zasiahnutý objem sa označuje ako interakčný objem a je znázornený na Obr. 3.2. Interakčný objem je závislý na veľkosti energie primárnych elektrónov. So zvyšujúcou sa energiou rastie aj interakčný objem. Elektróny sa môžu dostať do väčšej hĺbky, do vzorky vstupujú s väčšou energiou a zároveň ju strácajú s menšou intenzitou. Trajektórie elektrónov blízko povrchu sa stávajú rovnejšie a trvá dlhšie, kým sa elektróny odrazia von z látky mnohonásobnými pružnými rozptylmi. Veľkosť interakčného objemu závisí aj na atómovom čísle sledovaného materiálu. Interakčný objem sa lineárne znižuje so zvyšujúcim sa atómovým číslom, pri stálej energii zväzku PE. Lineárne znižovanie je spôsobené zvýšením pravdepodobnosti pružných rozptylov a rýchlejšou stratou energie elektrónov so zvyšujúcim sa atómovým číslom. Posledným faktorom vplyvujúcim na interakčný objem je sklon povrchu sledovaného materiálu voči primárnym elektrónom. So znižujúcim sa uhlom medzi povrchom a zväzkom PE sa interakčný objem stáva menší a asymetrický. Asymetria a zmenšenie je spôsobené tendenciou elektrónov pokračovať vo vzorke priamo v smere dopadu a tým, že väčšina pružných rozptylov mení smer pohybu elektrónov len minimálne (typický uhol výchylky od pôvodného smeru je 3° až 5°) [3].



Obr. 3.2: Veľkosť interakčného objemu pre vybrané signály [6]

Pri dopade primárnych elektrónov na povrch pevnej látky dochádza k rozptylu primárnych elektrónov a strate energie v dôsledku interakcie s atómami pevnej látky. Pri náraze elektrónu na atóm môžu nastať dva mechanizmy. Prvý mechanizmus sa nazýva pružný rozptyl. Pri pružnom rozptyle dochádza k odchýleniu elektrónu v dôsledku interakcie s elektrickým poľom atómu. Elektrón sa odrazí do iného smeru bez straty energie. Druhý mechanizmus sa nazýva nepružný rozptyl. Pri nepružnom rozptyle dochádza k vybudeniu elektrónov v atóme vzorky na vyššie energetické hladiny alebo nastáva ionizácia atómu. Elektrón časť energie predá atómu a ďalej pokračuje so zmenšenou kinetickou energiou. Na Obr. 3.3 je znázornené schematické energetické spektrum elektrónov emitovaných po dopade primárnych elektrónov na povrch vzorky [4].



Obr. 3.3: Schematické energetické spektrum elektrónov emitovaných po dopade primárnych elektrónov na povrch vzorky. SE - sekundárne elektróny, BSE – spätne odrazené elektróny, AE – Augerové elektróny [9]

3.1 Signály emitované zo vzorky po interakcii so zväzkom primárnych elektrónov

3.1.1 Spätne odrazené elektróny

Spätne odrazené elektróny sú definované ako primárne elektróny odrazené zo vzorky s energiou väčšou ako 50 eV. BSE prejdú množstvom pružných rozptylov, aby akumulovali dostatočnú odchýlku od pôvodného smeru a mohli sa vrátiť späť na povrch, ale existuje aj možnosť, že opustia vzorku už aj po jednom jedinom rozptyle. Množstvo generovaných BSE závisí na energii PE, atómovom čísle atómov pozorovanej vzorky a uhle dopadu zväzku PE. Nesú prevažne materiálóvú informáciu o vzorke, napr. prítomnosť materiálu s iným atómovým číslom alebo prítomnosť dutiny. Spektrum energie BSE má maximum zvyčajne pri 0,65 až 0,85 násobku energie primárnych elektrónov E_{PE} (Obr. 3.3) [3], [9].

BSE sa delia do troch kategórií na: BSE I – nízko stratové spätne odrazené elektróny vzniknuté po pružnom rozptyle PE vo vzorke, BSE II – vysoko stratové spätne odrazené elektróny vzniknuté po nepružnom rozptyle PE vo vzorke, BSE III – generované po odraze BSE I a BSE II od komory vzorky [9].

Pre kvantitatívny popis BSE sa používa koeficient emisie spätne odrazených elektrónov η_{BSE} . Vyjadrený je ako pomer prúdu spätne odrazených elektrónov I_{BSE} ku prúdu primárnych elektrónov dopadajúcich na vzorku I_{PE} [3].

$$\eta_{BSE} = \frac{I_{BSE}}{I_{PE}} \quad (1)$$

3.1.2 Sekundárne elektróny

V oblasti energetického spektra emitovaných signálových elektrónov (Obr. 3.3) pod energiou 50 eV bolo experimentálne zistené, že dochádza k zvýšeniu počtu emitovaných elektrónov na hodnotu väčšiu, akou by prispievali len BSE. Nárast počtu emitovaných elektrónov je spôsobený emisiou sekundárnych elektrónov [3].

SE sú excitované elektróny uvoľnené z vonkajších vrstiev elektrónového obalu atómov vzorky v dôsledku nárazovej ionizácie. SE získali kinetickú energiu nepružným rozptylom zväzku PE a atómov vzorky. SE s dostatkom kinetickej energie môžu uniknúť s povrchu vzorky. SE sú definované len na základe ich kinetickej energie to znamená, že všetky elektróny emitované z povrchu vzorky s energiou menšou ako 50 eV (typicky sú SE emitované s energiami 3 až 5 eV) sú pokladané za SE. Patrí sem i malé množstvo BSE, ale ich počet je zanedbateľný. SE sa emitujú len z malej hĺbky vzorky do 50 nm. V skutočnosti je však táto hĺbka len 2 nm pre kovy a desaťnásobok pre izolanty (Obr. 3.2). SE pre relatívne malú hĺbku, v porovnaní s BSE, nesú informácie o topológii vzorky [3], [9].

SE sa podobne ako BSE delia do kategórií: SE I – sekundárne elektróny generované PE v bode dopadu PE na povrch vzorky, nesú informáciu o topológii vzorky, SE II – sekundárne elektróny generované postupujúcimi BSE, nesú informácie o topológii vzorky a informácie o materiálóvom kontraste, SE III – sekundárne elektróny generované na stenách komory vzorky po dopade BSE, nesú informácie o materiálóvom kontraste ale nie sú vhodné pre pozorovanie. Sekundárne elektróny typu I sú považované za pravé sekundárne elektróny [9].

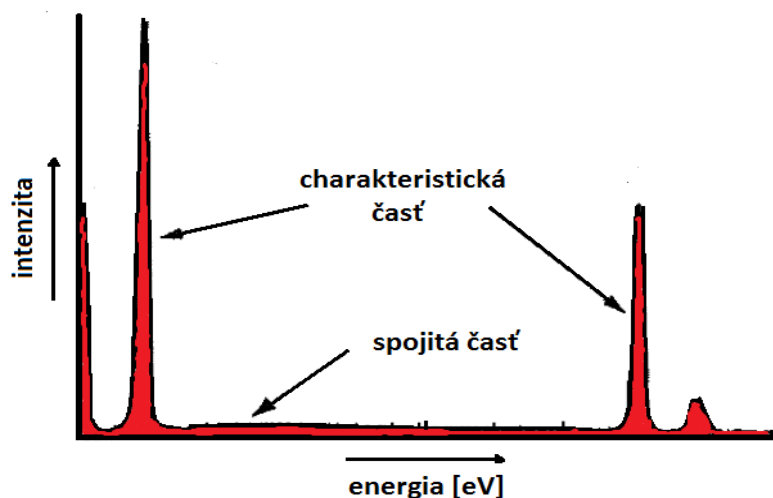
Pre kvantitatívny popis SE sa používa koeficient emisie sekundárnych elektrónov δ_{SE} . Vyjadrený je ako pomer prúdu sekundárnych elektrónov I_{SE} ku prúdu primárnych elektrónov dopadajúcich na vzorku I_{PE} [3].

$$\delta_{SE} = \frac{I_{SE}}{I_{PE}} \quad (2)$$

3.1.3 Spojité röntgenové žiarenie

Spojité RTG vzniká v dôsledku spomaľovania dopadajúcich primárnych elektrónov elektrostatickým poľom atómov vzorky. Elektrostatické pole atómov je zložené z kladného náboja atómového jadra a záporného náboja viazaných elektrónov. Kladný náboj jadra a záporný náboj elektrónov sa vzájomne vyvažujú. Pri vzniku spojitého RTG sa jedná v podstate o nepružné zrážky zväzku PE s atómami vzorky. Pri spomalení elektrostatickým poľom dochádza k strate energie primárnych elektrónov ΔE , vyžiarenej vo forme fotónu elektromagnetického žiarenia. Zmena energie je energia získaná spojitým RTG a určuje frekvenciu (vlnovú dĺžku) žiarenia ako ukazuje rovnica (3). Spojité RTG je nazývané aj brzdné žiarenie, pretože vzniká spomaľovaním PE. Interakcie medzi PE a elektrostatickým poľom atómu sú náhodné. Elektrón môže stratiť ľubovoľné množstvo energie. Znamená to, že brzdné žiarenie môže nadobudnúť akúkoľvek hodnotu energie v rozmedzí od nuly až do originálnej energie spomaľovaného elektrónu a formuje spojitú spektrum. Na Obr. 3.4 je vidieť spektrum röntgenového žiarenia. Spektrum sa skladá z časti odpovedajúcej spojitému RTG a z časti patriacej charakteristickému RTG. Maximálna energia zobrazená v spektre odpovedá primárnemu elektrónu, ktorý stratil všetku energiu pri jednej interakcii s atómom. Intenzita spojitého röntgenového žiarenia je podstatná v röntgenovej mikroanalýze, pretože vytvára pozadie (pôsobí ako šum) pre EDS a prakticky určuje minimálne detekovateľné množstvo pozorovaného prvku. Pre röntgenovú spektrálnu mikroanalýzu by bolo výhodou ak by sa spojitý RTG nedetekovalo [3].

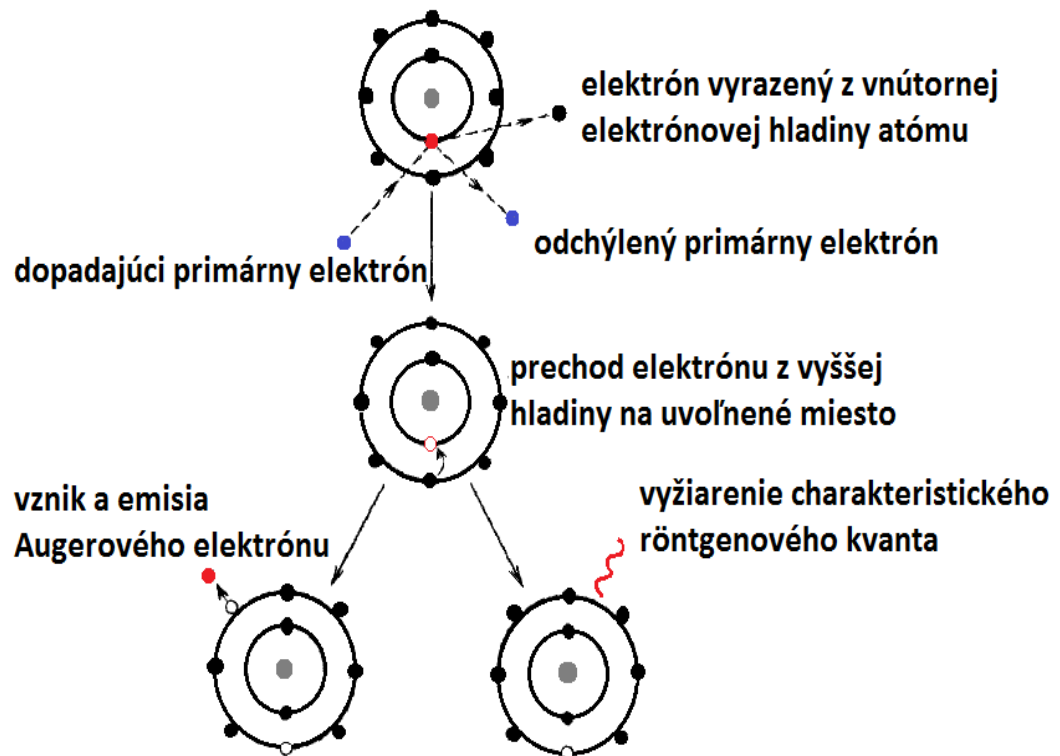
$$E_{spoj} = \Delta E = hf = h \frac{c}{\lambda} \quad (3)$$



Obr. 3.4: Príklad röntgenového spektra [3]

3.1.4 Charakteristické röntgenové žiarenie

Okrem spojitého röntgenového žiarenia vzniká pri interakcii vzorky a primárneho zväzku elektrónov aj charakteristické röntgenové žiarenie. Vznik charakteristického RTG je znázornený na Obr. 3.5.



Obr. 3.5: Princíp vzniku charakteristického röntgenového žiarenia a Augerového elektrónu [6]

Pri nepružnom rozptyle PE s elektrónovým obalom atómu môže dôjsť k uvoľneniu elektrónu z niektorej vnútornej hladiny (K,L,M) elektrónového obalu. Ak PE odovzdá dostatočné množstvo energie, tzv. ionizačné, elektrón opustí obal a dochádza k ionizácii. Atóm sa dostáva do excitovaného stavu s vyššou hodnotou energie. Excitovaný atóm následne prechádza do normálneho stavu, t. j. do stavu s minimálnou možnou energiou. Prechod do normálneho stavu nastáva zaplnením uvoľneného miesta na vnútornej hladine niektorým z elektrónov na vyššej hladine. Pri prechode medzi hladinami dochádza s určitou pravdepodobnosťou k vyžiareniu prebytočnej energie vo forme fotónu elektromagnetického žiarenia. Množstvo vyžiarenej energie je rovné rozdielu väzbovej energie hladín, medzi ktorými nastal prechod elektrónu. Energie elektrónov v hladinách elektrónového obalu, takisto ako rozdiel energií týchto hladín, sú veľmi presne definované a charakteristické pre každý prvok periodickej sústavy, preto hovoríme o charakteristickom RTG. Skutočnosť presného definovania energií pre jednotlivé prvky je podstatná pre princíp röntgenovej mikroanalýzy. Hodnota energie charakteristického RTG je bližšie popísaná rovnicou (4). Z rovnice je vidieť, že rozdiel energií hladín určuje energiu a frekvenciu (vlnovú dĺžku) charakteristického RTG [3], [6].

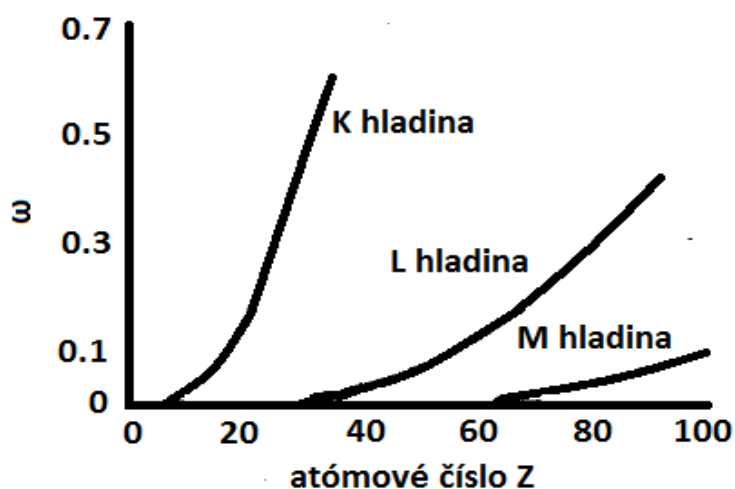
$$E_{char} = E_H - E_V = hf = h \frac{c}{\lambda} \quad (4)$$

Nie všetky prechody medzi hladinami resp. podhladinami elektrónového obalu atómu sú dovolené a vzniká pri nich röntgenové žiarenie. Platí princíp, že so zvyšovaním rozdielu energií medzi jednotlivými podhladinami klesá pravdepodobnosť vzniku charakteristického röntgenového žiarenia a intenzita spektrálnej čiary. Na Obr. 3.4 je znázornené spektrum RTG. Charakteristickú časť spektra tvoria spektrálne čiary [3].

Energia primárneho zväzku elektrónov LV-SEM dokáže emitovať röntgenové žiarenie K série (uvoľnenie elektrónu z K hladiny a jeho nahradenie elektrónom z L hladiny) u ľahkých prvkov, K série a L série u stredne ťažkých prvkov a L série a M série u ťažkých prvkov. LV-SEM emituje PE s energiami typicky dva alebo trikrát väčšími ako ionizačné energie hladín skúmaných prvkov [3].

3.1.5 Augerové elektróny

Mechanizmom podobným vzniku charakteristického röntgenového žiarenia vznikajú aj Augerové elektróny. Spôsob vzniku AE je zobrazený na Obr. 3.5 a nazýva sa Augerov jav. Prebytočná energia pri zaplnení voľného miesta elektrónom z vyššej energetickej hladiny sa nevyžiarí vo forme fotónu röntgenového žiarenia, ale predá sa inému elektrónu na vyššej hladine a ten potom môže opustiť atóm. Energia AE sa rovná rozdielu energií hladín, medzi ktorými nastal prechod, mínus väzbová energia uvoľneného elektrónu. Energie AE sú charakteristické pre každý prvok, a preto môžu byť použité k identifikácii zloženia skúmanej látky (napr. v Augerovej spektroskopii) podobne ako charakteristické RTG [4].



Obr. 3.6: Fluorescenčný zisk pre hladiny K, L a M [3]

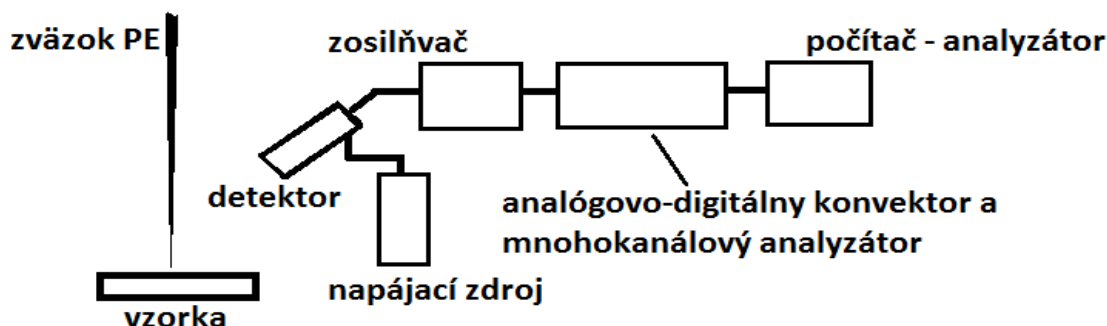
Pri preskoku elektrónu medzi hladinami môžu nastať dva procesy: vznik AE a vznik charakteristického RTG. Tieto procesy sú náhodné a dá sa určiť len pravdepodobnosť ich vzniku. Pravdepodobnosť vzniku charakteristického RTG sa nazýva fluorescenčný zisk a označuje sa ω . Rovná sa pomeru vyprodukovaných fotónov röntgenového žiarenia pri preskoku na jednotlivú hladinu k celkovému počtu elektrónov uvoľnených z danej hladiny elektrónového obalu. Určuje sa pre každú hladinu samostatne. Pravdepodobnosť vzniku AE je jednotkovým doplnkom fluorescenčného zisku. Graf závislosti fluorescenčného zisku pre hladiny K, L a M na atómovom čísle je znázornený na obrázku 3.6. Vznik charakteristického RTG nie je pravdepodobný pre nízke atómové čísla a zvyšuje sa s rastúcim atómovým číslom [3], [4].

4 Röntgenová spektrálna mikroanalýza

Röntgenová spektrálna mikroanalýza je nedeštruktívna mikroanalytická metóda umožňujúca stanovenie prvkového zloženia v objemoch skúmaných látok na princípe detekcie röntgenového žiarenia. V mieste dopadu zväzku PE s dostatočnou energiou sa vybudí charakteristické röntgenové žiarenie pre všetky prvky začínajúce od lítia ($Z = 3$). Vodík a hélium má len jednu energetickú hladinu, k vzniku charakteristického RTG nedochádza. Z technických dôvodov je však možné stanovovať prvky na základe charakteristického RTG, najčastejšie až od bóru ($Z = 5$). Z rovnice (4), vyjadrujúcej hodnotu energie charakteristického RTG, je vidieť, že energia a vlnová dĺžka sú viazané len konštantou. Pre identifikáciu chemického prvku sa dá použiť energia charakteristického röntgenového kvanta, ale aj jeho vlnová dĺžka. Zo znalostí energetických pomerov v elektrónovom obale atómu sú určené a normované hodnoty energií a vlnových dĺžok všetkých spektrálnych čiar pre jednotlivé atómy od lítia až do fermia ($Z = 100$). Metóda röntgenovej spektrálnej mikroanalýzy sa rozlišuje podľa prístupu k analýze RTG na EDS (k detekcii prvku používa energiu kvanta RTG) a WDS (k detekcii prvku využíva vlnovú dĺžku kvanta RTG) [6].

4.1 Energiový disperzný röntgenový spektroskop

Zariadenie priradzujúce namerané spektrálne čiary charakteristického röntgenového žiarenia k príslušným chemickým prvkom na základe ich energie sa nazýva energiovo disperzný spektroskop (EDS). Stručná bloková schéma EDS je zobrazená na Obr. 4.1.



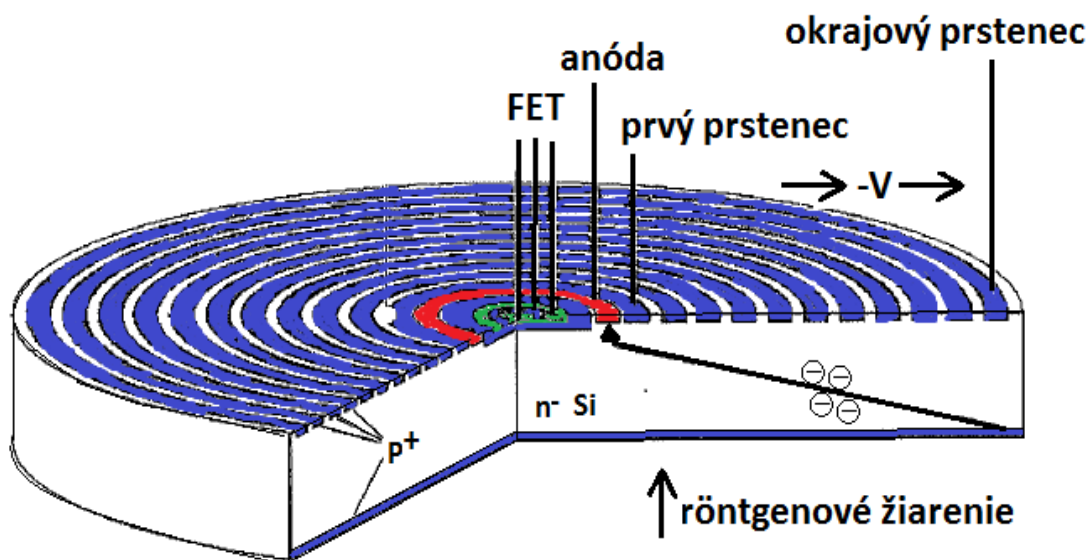
Obr. 4.1: Bloková schéma energiovo disperzného röntgenového spektroskopu [3], [6]

Na povrch vzorky dopadá zväzok PE. V bode dopadu je emitované zo vzorky do priestoru nad ňou spojité a charakteristické röntgenové žiarenie. Nad povrchom je umiestnený detektor premieňajúci dopadajúce röntgenové žiarenie na elektrické impulzy, ktorých amplitúda je úmerná energii dopadajúcich kvant RTG. Impulzy vytvorené detektorom sú zosilnené v zosilňovači a privedené do analógovo-digitálneho konvektora. V konvektore sa analógové impulzy prevedú do digitálnej formy a sú poslané do mnohokanálového analyzátora. Do každého kanálu analyzátora idú len impulzy odpovedajúce určitej energii röntgenového žiarenia. V mnohokanálovom analyzátore dochádza po určitú prednastavenú dobu k načítaniu impulzov. Daný proces sa nazýva zber spektra. V mnohokanálovom analyzátore sa získa kompletne spektrum RTG zložené zo spojitej časti, na ktorú je nasuperponovaná charakteristická časť. Spektrum sa dá kvalitatívne alebo kvantitatívne spracovať pomocou počítača [6].

4.2 Detektor röntgenového žiarenia na báze polovodiča

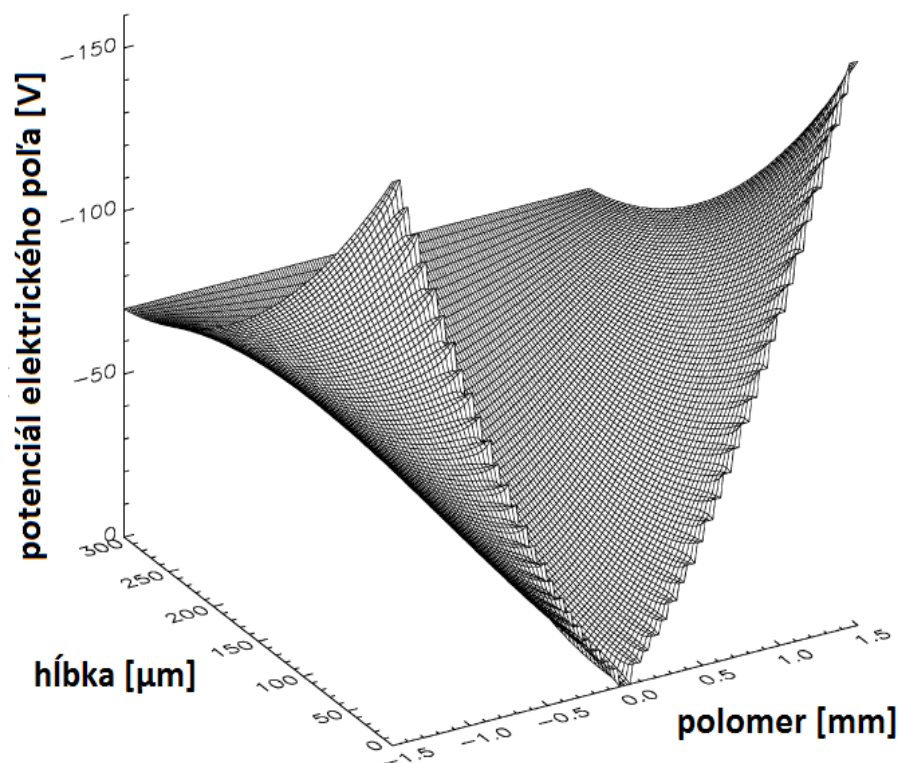
K detekcii röntgenového žiarenia pomocou energiovo disperznej spektroskopie sa používajú prevažne detektory na báze polovodiča. V SEM resp. LV-SEM sa používajú detektory tvorené kremíkom a to: kremíkovo-lítiový (Si(Li)) a silicon drifted detektor (SDD). Okrem polovodičových detektorov pre EDS existujú aj detektory pracujúce na iných fyzikálnych princípoch napríklad röntgenový mikrokalorimeter [3].

4.2.1 Silicon drifted detektor



Obr. 4.2: Princíp funkcie SDD detektora [3], [8]

Názov detektoru pochádza z angličtiny. Princíp funkcie detektoru je ukázaný na Obr. 4.2. Detektor sa skladá z kremikového polovodiča typu N. Na prednej strane N typu polovodiča sú sústredné prstence tvorené materiálom P typu. Prstence začínajú pri anóde blízko stredu detektoru. Na spodnej strane detektoru sa opäť nachádza oblasť P typu, ktorou je ale kremikový N typ pokrytý celý, bez prstencov. Priložením správneho záverného napätia, medzi anódu a oblasť P typu na spodnej strane detektoru, sa v celom N type polovodiča vytvorí depletičná oblasť takmer bez voľných nosičov náboja. V objeme detektoru je vytvorené elektrické pole súbežne s povrchom detektoru. Gradient elektrického poľa je vytvorený potenciálovým rozdielom medzi prvým prstencom P typu, umiestneným pri anóde, a najkrajnejším prstencom. Elektrické pole sa nazýva driftové a je od neho odvodený názov detektora. Napätie na jednotlivých prstencoch je definované integrovaným deličom napätia, iba prvý a okrajový prstenec musia byť napájané externe. V detektore sa nenachádza žiadna oblasť bez prítomnosti elektrického poľa. Celý objem detektoru je citlivý na absorbovanie röntgenového žiarenia a každý vygenerovaný elektrón sa musí dostať do miesta s najnižšou potenciálovou energiou, čo je v podstate anóda na prednej strane detektoru. Obr. 4.3 znázorňuje rozloženie potenciálu elektrického poľa v objeme detektoru. Pole je zobrazené v reze anódou kolmo na povrch. V pozadí grafu vidieť potenciál vstupného okna detektoru tvoreného P typom na spodnej strane detektoru. V popredí grafu je znázornený gradient poľa, ktorý rastie smerom k okraju detektoru s narastajúcim počtom prstencov P typu na prednej strane detektoru [3], [8].



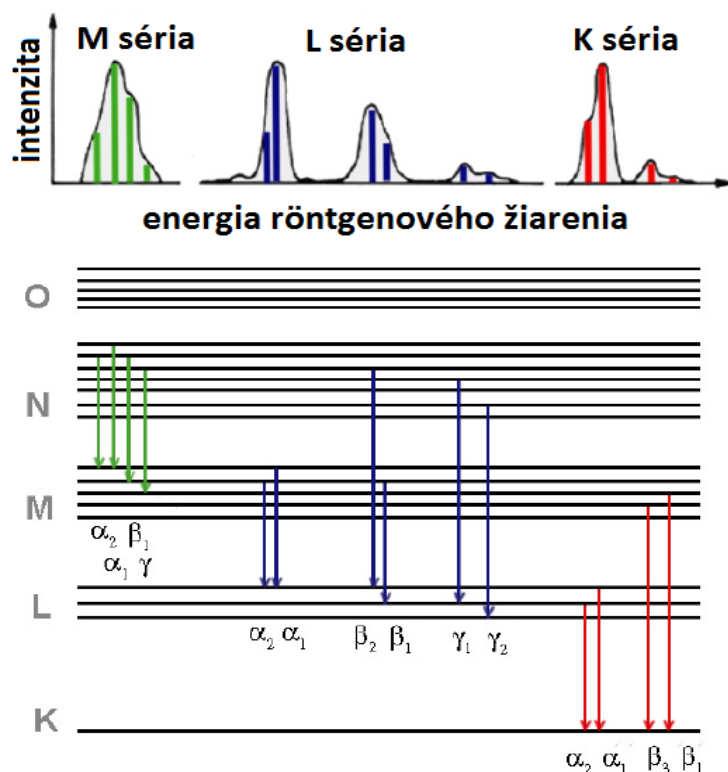
Obr. 4.3: Rozloženie elektrického potenciálu v objeme SDD detektora [8]

Pri vstupe kvanta röntgenového žiarenia do detektora cez vstupné okno, dochádza ku generácii párov elektrón-diera. Elektróny sú pritiažené k anóde elektrickým poľom a diery sú odvedené P oblasťami. Náboj prítomný na anóde je pripojený ku hradlu FET tranzistora. FET tranzistor je vytvorený v strede detektora a zabezpečuje prvotné zosilnenie pulzu vytvoreného dopadajúcim RTG. Amplitúda pulzu odpovedá energii dopadajúceho röntgenového kvanta. Hlavnou výhodou SDD oproti iným typom detektorov je malá hodnota kapacity anódy, ktorá je v podstate nezávislá na veľkosti detektora. Malá hodnota kapacity vyúsťuje do vysokej amplitúdy a krátkej doby nábehu výstupného signálu. Parametre výstupného signálu dovoľujú spracovávať oveľa väčšie množstvá kvánt RTG. Jedná sa o vlastnosť vhodnú napríklad pri mapovaní povrchu (pri mapovaní ide o určenie rozloženia prvkov v ploche počas rastrovania zväzku PE po vzorke a vzniká pri ňom veľké množstvo kvánt RTG). Ďalšou výhodou SDD je jeho schopnosť pracovať spoľahlivo už pri relatívne vysokých teplotách na rozdiel od iných detektorov, pracujúcich pri teplotách blízkych teplote skvapalneného dusíka. Umožňuje to nízka hodnota únikového prúdu SDD. S použitím Peltierového článku do $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ dosahuje spektrálne rozlíšenie SDD hodnoty pohybujúce sa okolo 130 eV. Hlavným obmedzením SDD (ako aj iných detektorov pre EDS) je obmedzená citlivosť pre prvky s atómovým číslom menším ako sodík ($Z = 11$) [3], [8].

4.3 Kvalitatívna analýza

Kvalitatívna analýza slúži na identifikáciu jednotlivých chemických prvkov, nachádzajúcich sa v skúmanej vzorke, na základe získaného röntgenového spektra. Sprevedzaná je jednoduchou klasifikáciou zistených chemických prvkov na majoritné, minoritné a stopové. Identifikácia majoritných prvkov sa dá uskutočniť s vysokou istotou, ale pokiaľ ide o minoritné alebo stopové prvky, môžu sa objaviť chyby v priradení jednotlivých spektrálnych čiar [3].

Presná röntgenová kvalitatívna analýza závisí na niekoľkých základných informáciách. Prvou dôležitou informáciou pre určenie prítomnosti chemického prvku je energia spektrálnej čiary, charakteristická pre každý prvok. EDS musí byť nastavený, aby zobrazil pozíciu spektrálnej čiary v spektre s presnosťou 10 eV pre energie väčšie ako 1keV. Pre energie pod 1keV môže i dobre nakalibrovaný EDS vykazovať určitú nelinearitu. Existujú grafické pomôcky zobrazujúce energie jednotlivých spektrálnych čiar K, L, M série pre chemické prvky s rôznym atómovým číslom. Druhou dôležitou skutočnosťou je existencia sérií alebo skupín spektrálnych čiar pre všetky prvky s atómovým číslom väčším ako deväť. Všetky spektrálne čiary, patriace do skupiny, musia existovať v spektre. Absencia nejakej spektrálnej čiary môže viesť k zisteniu, že súčasťou vzorky sú aj ďalšie prvky. Vybraní predstavitelia jednotlivých skupín spektrálnych čiar, spoločne s ich relatívnymi intenzitami, sú zobrazení na Obr. 4.4 [3].



Obr. 4.4: Skupiny spektrálnych čiar a ich intenzity [1]

Pre energie röntgenových kvánt väčšie ako 3 keV môžeme pozorovať už niektoré jednotlivé spektrálne čiary skupín. K séria sa u EDS skladá z dvoch rozoznateľných spektrálnych čiar a to $K\alpha$ a $K\beta$. Relatívna intenzita čiar K série je približne v pomere 10:1. L séria pozorovateľná v EDS sa skladá zo spektrálnych čiar $L\alpha$ (1), $L\beta_1$ (0,7), $L\beta_2$ (0,7), $L\beta_3$ (0,2) a $L\beta_4$ (0,08). Podobne M skupina sa skladá napr. zo spektrálnych čiar $M\alpha$ (1), $M\beta$ (0,6), $M\gamma$ (0,05). Čísla v zátvorkách pri jednotlivých spektrálnych čiarach udávajú relatívnu intenzitu spektrálnej čiary. V L a M skupine spektrálnych čiar sa nachádzajú aj ďalšie spektrálne čiary ale ich intenzita je zanedbateľná. Pre energie medzi 2 keV a 3 keV splynú celé série spektrálnych čiar do jednej hlavnej spektrálnej čiary. Za každú sériu K, L alebo M bude existovať len jedna spektrálna čiara a nebudú sa v nej dať rozlíšiť jednotliví členovia série. Pre energie menšie ako 1 keV sa používa EDS bez vstupného okna. V tomto rozmedzí energií sú dostupné K spektrálne čiary prvkov ako berýlium, bór, uhlík, kyslík, fluór a neón. Hlavným problém pri energii röntgenových kvánt menšej ako 1 keV je interferencia medzi K sériou prvkov s nízkym atómovým číslom a L a M sériami ťažších prvkov [3].

4.4 Kvantitatívna analýza

Použitím správneho experimentálneho postupu a príslušnej redukcie nameraných dát môžeme získané röntgenové spektrum použiť ku kvantitatívnej analýze, ktorá dosahuje presnosť okolo 1%. Ak sa jedná o plochú leštenú vzorku používame termín konvenčná kvantitatívna analýza. Kvantitatívna analýza v podstate spočíva v stanovení obsahu prítomného prvku vyjadreného v hmotnostných percentách [3], [6].

Prvým krokom pri vykonávaní konvenčnej kvantitatívnej analýzy je vykonanie kvalitatívnej analýzy a určenie prítomných chemických prvkov, neskôr podrobených kvantitatívnej analýze. Kvantitatívna analýza nemá zmysel, ak dôjde pri kvalitatívnej analýze k nesprávnemu priradeniu spektrálnej čiary. Nasledujúcim krokom je výber správnych štandardov. Štandard v mikroanalýze je látka zo známym chemickým zložením, ktorá musí byť homogénna na mikroskopickej úrovni. Štandard, podobne ako skúmaná vzorka, by mal byť odolný a stabilný pri dopade zväzku PE. Ako štandardy sa väčšinou používajú čisté chemické prvky. Pre nestabilné prvky alebo prvky dobre nezlučiteľné s vákuom sa používajú ako štandardy ich jednoduché zlúčeniny. Následne sa prikróčí k meraniu príslušných intenzít spektrálnych čiar röntgenového žiarenia pre kvantitatívnu analýzu. Krok spočívajúci v získaní RTG spektra pre skúmanú vzorku a jednotlivé štandardy pri definovaných a reprodukovateľných podmienkach. Zo získaných röntgenových spektier sa odstráni pozadie tvorené spojitým röntgenovým žiarením. Odstránenie spojitkej časti spektra je potrebné k získaniu čistej intenzity spektrálnej čiary vzorky I_i a intenzity štandardu $I_{(i)}$. Pri EDS sa pre odstránenie pozadia používajú metódy interpolácie, extrapolácie, modelovania pozadia a filtrácie pozadia. Ak sa v spektre objaví prekrývanie spektrálnych čiar, je ho potrebné odstrániť pomocou dekonvolúcie alebo prekrývacích koeficientov. Pre získanie koncentrácie chemického prvku vo vzorke je nutné pomocou získaných čistých intenzít, po odstránení pozadia a prekrývania spektrálnych čiar, vytvoriť tzv. K koeficienty K_i pre každý chemický prvok obsiahnutý v skúmanej vzorke. K_i koeficient sa rovná pomeru čistej intenzity spektrálnej čiary vo vzorke I_i a čistej intenzity spektrálnej čiary v štandarde $I_{(i)}$. K koeficient je určovaný pre každý chemický prvok zvlášť a mal by sa rovnať pomeru koncentracii chemického prvku vo vzorke c_i a jeho koncentracii v štandarde $c_{(i)}$. Vzťah medzi pomerom koncentracii a intenzít RTG je popísaný rovnicou (5) pre ľubovoľný chemický prvok a hovorí sa mu prvé priblíženie kvantitatívnej analýzy [3].

$$K_i = c_i/c_{(i)} = I_i/I_{(i)} \quad (5)$$

Presné merania odhalili existenciu odchýliek medzi pomerom koncentracii a pomerom intenzít röntgenového žiarenia. Vo väčšine kvantitatívnych analýz je potrebné namerané čisté intenzity korigovať v dôsledku rozdielov napr. v odraze elektrónov, strate energie, absorpcii RTG alebo hustote. Javy spôsobujúce potrebu korekcie sa nazývajú maticové alebo medziprvkové. Vznikajú v dôsledku rozdielov v pružných a nepružných rozptyloch, absorpcii RTG a v postupe RTG na povrch vzorky u jednotlivých chemických prvkov. Pri uvážení rozdielov je treba rovnicu (5) korigovať pomocou koeficientu $[ZAF]_i$. Upravený vzťah je vyjadrený pre ľubovoľný prvok v rovnici (6) [3].

$$K_i \cdot [ZAF]_i = c_i/c_{(i)} = I_i/I_{(i)} \cdot [ZAF]_i \quad (6)$$

4.4.1 ZAF faktory

Maticové efekty sa delia na: efekty spôsobené atómovým číslom, efekty spôsobené absorpciou röntgenového žiarenia a efekty spôsobené fluorescenciou röntgenového žiarenia. Všetky prispievajú k potrebe korekcie získaných čistých intenzít spektrálnych čiar. Kombinácia jednotlivých efektov vyústi do celkového korekčného koeficientu $[ZAF]_i$ [3].

Korekcia na atómové číslo eliminuje vplyv rozdielnosti atómového čísla na kvantitatívnu analýzu. Atómové číslo vplýva priamo na parametre ako generácia BSE a strata energie primárneho zväzku elektrónov, ktoré súvisia s množstvom vygenerovaného röntgenového žiarenia. Zo zvyšujúcim sa atómovým číslom rastie počet generovaných BSE, menej elektrónov sa podieľa na tvorbe RTG [3].

Korekcia na absorpciu RTG zahrňuje skutočnosť, že röntgenové žiarenie môže vzniknúť v rôznej hĺbke. Nejaká časť žiarenia, vzniknutá vo väčšej hĺbke, musí prejsť väčším objemom látky kým sa dostane na povrch. Ak sa RTG generuje vo väčšej hĺbke absorbuje sa z neho väčšia časť. RTG je buď absorbované alebo sa dostane na povrch s originálnou energiou charakteristickou pre jednotlivé chemické prvky. Korekcia na absorpciu zahrňuje aj to, že RTG je absorbované každým prvkom rôzne intenzívne. Faktor absorpcie RTG má najväčší vplyv [3], [6].

Korekcia na fluorescenciu vyrovnáva vplyv javu fluorescencie RTG na výsledky kvantitatívnej analýzy. Jav fluorescencie spočíva vo vybudení charakteristického röntgenové žiarenia nielen dopadajúcim zväzkom PE, ale aj kvantami RTG s vyššou hodnotou energie dostačujúcou pre uvoľnenie elektrónu. V niektorých prípadoch dochádza k vybudeniu charakteristického RTG prvku s nižším atómovým číslom charakteristickým alebo spojitým RTG niektorého prvku s vyšším atómovým číslom. Následok fluorescenčného javu je umelé zvýšenie intenzity charakteristického RTG prvku s nižším atómovým číslom na hodnotu vyššiu ako je hodnota pri budení charakteristického RTG len primárnymi elektrónmi. Korekcia na fluorescenciu môže byť zanedbaná ak energie röntgenových kvánt prvku s vyšším atómovým číslom nie sú maximálne o 5 keV väčšie ako ionizačná energia atómu s nižším atómovým číslom [3], [6].

4.4.2 Bezštandardová kvantitatívna analýza

V kapitole 4.4 o kvantitatívnej analýze bola doteraz opísaná tradičná metóda závislá na precíznom meraní vzorky a štandardu pri identických podmienkach. Bezštandardové metódy sa spoliehajú len na spektrum získané zo skúmanej vzorky. Čistá intenzita spektrálnej čiary v štandarde formujúca menovateľ K_i koeficientu, nie je získaná priamym meraním na štandarde, ale výpočtom. Pre bezštandardové metódy sú potrebné len presné hodnoty energie zväzku PE, uhlu pod ktorým opúšťa RTG vzorku a účinnosti detektoru. Eliminácia potreby merania na štandarde a presnej kontroly ďalších parametrov analýzy značne zjednodušuje kvantitatívnu analýzu. Zjednodušenie sa odzrkadľuje na znížení presnosti analýzy v porovnaní s tradičným prístupom. Bezštandardové metódy sa delia do dvoch skupín podľa spôsobu výpočtu čistej intenzity spektrálnej čiary na štandarde. Prvá skupina je tzv. pravá. Pri pravej bezštandardovej metóde je intenzita zo štandardu vypočítaná na základe fyzikálnych princípov a berú sa do úvahy všetky aspekty ovplyvňujúce generáciu röntgenového žiarenia, postup RTG vzorkou a jeho detekciu. Druhá skupina je tzv. prispôbených

štandardov, pri ktorej je intenzita spektrálnej čiary zo štandardu odvodená od súboru experimentálnych štandardových meraní. Súbor štandardových meraní prebehol v laboratóriu výrobcu prístroja alebo softvéru. Výrobcom získané intenzity zo štandardu sú už len prispôsobené parametrom merania na skúmanej vzorke [3].

4.5 Röntgenová spektrálna mikroanalýza za prítomnosti plynu

Rozšírenie priemeru zväzku primárnych elektrónov v dôsledku prítomnosti plynu v komore vzorky má vplyv aj na röntgenovú spektrálnu mikroanalýzu, pretože zväčšuje miesto, z ktorého bude emitované röntgenové žiarenie. V dôsledku odrazu elektrónov od molekúl plynu a ich odchýlenia z pôvodného zväzku, môže dôjsť k zníženiu počtu emitovaných kvánt RTG a vzniku falošných spektrálnych čiar vzniknutých emisiou RTG z ďalších súčastí vzorky ako aj samotnej komory vzorky. Nevýhody sú vybalansované schopnosťou LV-SEM analyzovať nevodivé materiály aj pri vyšších energiách zväzku PE. V dôsledku zvýšenia energie PE sa môžu v spektre objaviť ďalšie použiteľné spektrálne čiary a tiež dôjde k emitovaniu väčšieho počtu kvánt RTG. Väčšina vzoriek, skúmaných v LV-SEM, sú buď izolanty alebo slabé vodiče. Treba si dať teda väčší pozor pri interpretácii nameraných dát. Ak nedôjde k nábojovej rovnováhe na povrchu vzorky, tak to má značný vplyv na výsledky merania. Povrch nabitý záporne zníži efektívnu energiu dopadajúcich PE. Zníženie efektívnej energie môže viesť k zmiznutiu pri nábojovej rovnováhe slabo viditeľných spektrálnych čiar. Kladne nabitý povrch zvyšuje efektívnu energiu PE, čo opäť vedie k chybám a nejasnostiam. Analýzy vykonávané pri vysokom tlaku môžu rezultovať k emisii spektrálnych čiar spôsobených prítomnosťou plynu v komore vzorky, napr. spektrálna čiara kyslíka z vodnej pary. Veľkosť spektrálnej čiary vzniknutej v dôsledku plynu priamo súvisí s tlakom plynu. Prítomnosť plynu nemá žiadny významný vplyv na absorpciu röntgenového žiarenia [3].

5 Praktická časť

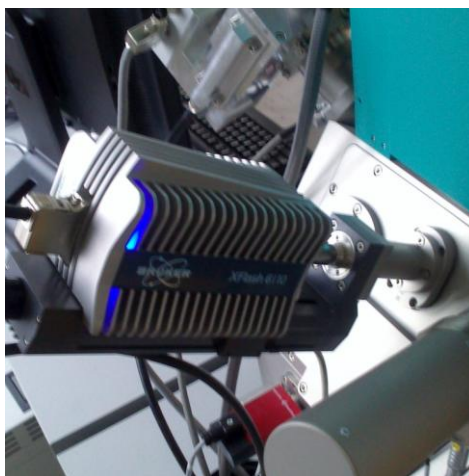
5.1 Použité prístroje

5.1.1 Nízkovákuový rastrovací elektrónový mikroskop Vega3 XMU

Vega3 XMU je nízkovákuový rastrovací elektrónový mikroskop od firmy TESCAN. Vega3 umožňuje prácu vo vysokovákuovom a v nízkovákuovom móde. V nízkovákuovom móde umožňuje prítomnosť vodnej pary alebo dusíka v komore vzorky až do tlaku 2000 Pa. Ako zdroj PE je použitá LaB_6 termoemísna katóda. Rozlíšenie siaha pri vysokovákuovom móde k 2 nm a pri nízkovákuovom móde k 2,5 nm. Urýchľovacie napätie sa pohybuje v rozmedzí od 200 V až do 30 kV s prúdovým rozsahom zväzku 1 pA až 2 μA . Mikroskop pracuje v piatich zobrazovacích módoch. V nízkom vákuu sa dá použiť len mód pre vysoké rozlíšenie a mód z vyššou hĺbkou ostrosti. Pre vysoké vákuum existujú ešte módy s rozšíreným pracovným polom a mód pre určenie kryštalografickej orientácie povrchu. Vo vysokom vákuu je mikroskop vybavený detektorom SE typu Everhart-Thornley s YAG kryštálom a pre nízke vákuum až do 1000 Pa je vybavený LVSTD detektorom. Mikroskop je pre detekciu BSE vybavený vysúvacím anulárnym scintiláčnym detektorom s YAG kryštálom [10].

5.1.2 Spektroskop Xflash 6|10

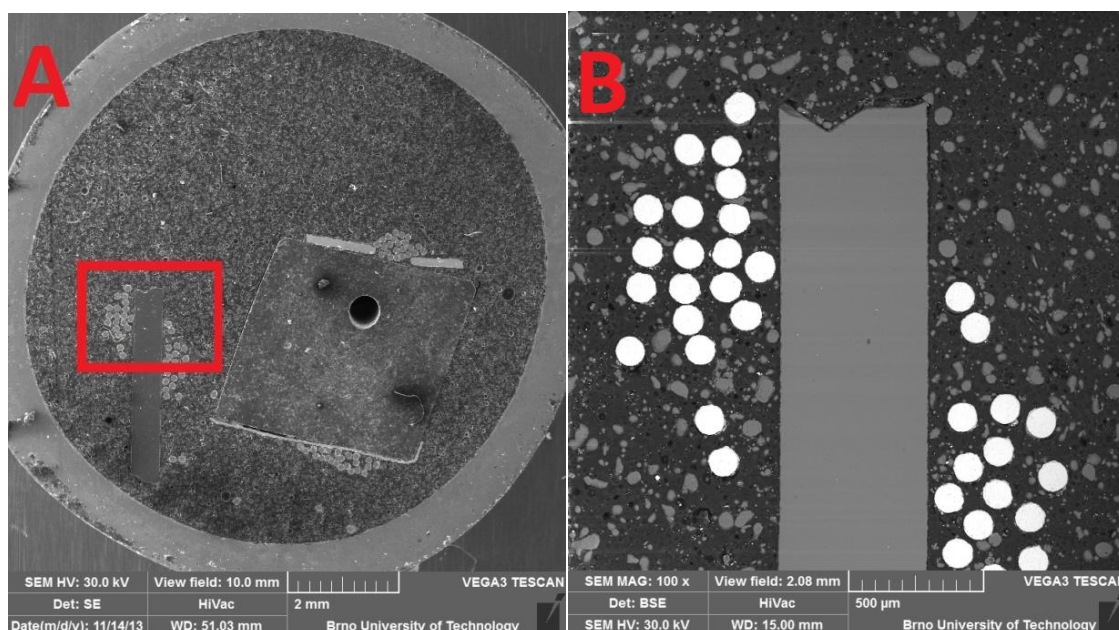
Pre EDS má nízkovákuový rastrovací elektrónový mikroskop Vega3 XMU nainštalovaný systém QUANTAX od firmy Bruker. Xflash 6|10 je spektroskop s detektorom typu SDD. Aktívna plocha detektoru je 10 mm^2 . Xflash 6|10 dosahuje spektrálne rozlíšenie 129 eV. Spektroskopom sa dajú rozlišovať prvky od bóru ($Z = 5$) do amerícia ($Z = 95$). Spektroskop je chladený Peltierovým článkom. Pracovná teplota je $-25\text{ }^\circ\text{C}$ s možnosťou zníženia na $-37\text{ }^\circ\text{C}$. Spektroskop dokáže pracovať ihneď po zapnutí napájania a vyznačuje sa malými rozmermi a hmotnosťou. Xflash 6|10 je zobrazený na Obr. 5.1 [2].



Obr. 5.1: Spektroskop Xflash 6|10 od firmy Bruker.

5.2 Skúmaná vzorka a optimálne parametre merania

Na realizáciu energiovo disperznej röntgenovej spektroskopie bola k dispozícii skúšobná vzorka so známym prvkovým zložením. Vzorka sa skladá zo zŕn a oblastí vykazujúcich prítomnosť len jedného chemického prvku vsadených do zlúčeniny uhlíka, kyslíka a síry. Medzi čisté chemické prvky vyskytujúce sa na povrchu vzorky patrí napr. hliník, kremík, meď alebo zlato. Na skúšobnej vzorke bola vybraná jedna oblasť slúžiaca ku vykonaniu všetkých prvkových analýz za príslušných pracovných podmienok. Na Obr. 5.2 je znázornená skúmaná vzorka spolu s detailom na vytypovanú oblasť na povrchu vzorky. Pre zobrazenie oblasti je použitý BSE detektor, pretože podáva viditeľnejšiu informáciu o materiálovom kontraste.

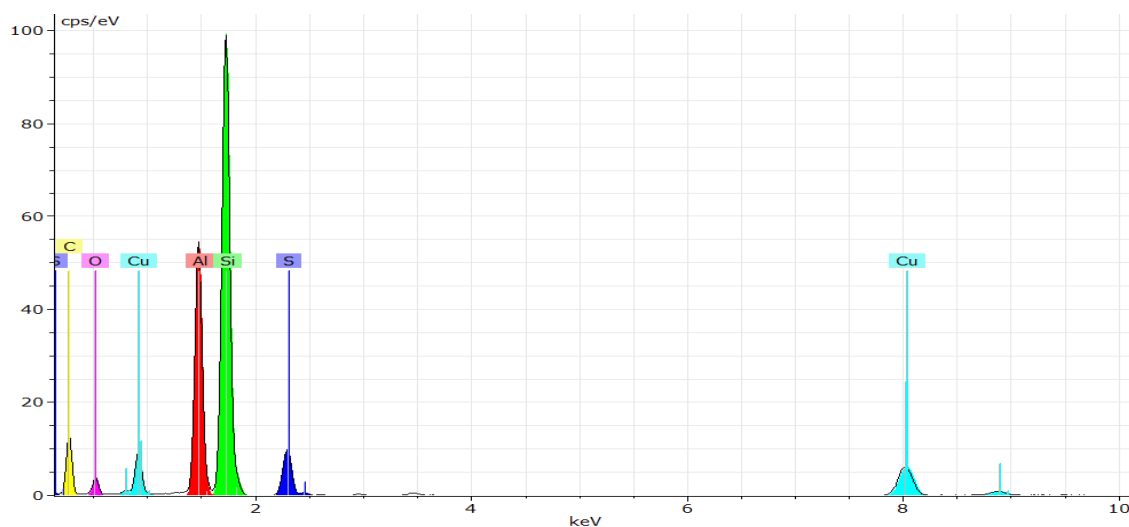


Obr. 5.2: Skúmaná vzorka: A) celá vzorka B) priblíženie vybranej oblasti

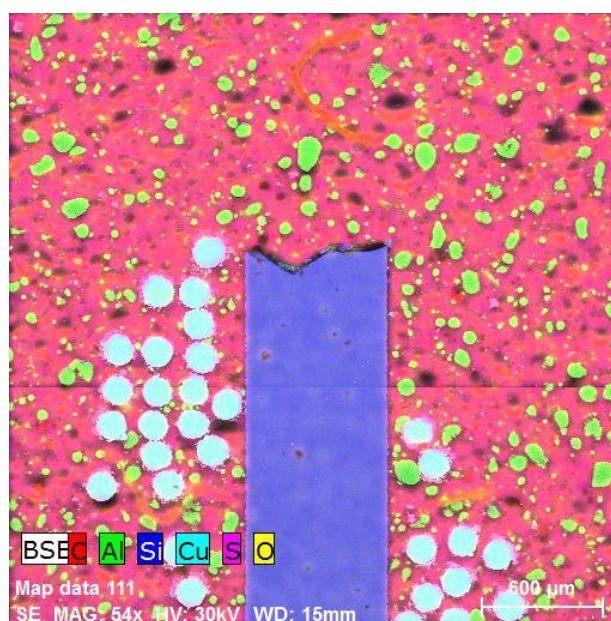
Medzi parametre stanovujúce pracovné podmienky EDS patrí tlak plynu v komore vzorky, pracovná vzdialenosť (WD), veľkosť prúdu primárneho zväzku a urýchľovacie napätie. Prúd primárneho zväzku sa meria pri nasmerovaní zväzku PE do diery na stolčeku v komore vzorky. Optimálny prúd zväzku PE pre spektroskop Xflash 6|10 sa nastavuje pomocou stupnice v programe obsluhujúcom EDS. Množstvo detekovaných kvánt RTG by sa malo nachádzať v správnej (zelenej) časti stupnice. Optimálnym podmienkam odpovedá prúd primárneho zväzku o hodnote 3,2 nA. Ideálna pracovná vzdialenosť je nastavená na hodnotu 15 mm. Tlak plynu v komore vzorky, podobne ako WD a prúd primárneho zväzku, nastavuje pracovné podmienky spektroskopu Xflash 6|10 a pre optimálne podmienky sa v komore vzorky nachádza vákuum. Na výsledky EDS vplyva aj hodnota urýchľovacieho napätia. Pre všetky experimenty je urýchľovacie napätie nastavené na hodnotu 30 kV aby mali PE dostatočné množstvo energie na vybudenie kvánt charakteristického RTG pre jednotlivé chemické prvky (energia PE je typicky dva alebo trikrát väčšia ako ionizačné energie hladín elektrónového obalu skúmaného prvku).

5.3 Prvková analýza za optimálnych podmienok

Pri analýze boli nastavené optimálne podmienky pre EDS. Analýza prebiehala za prítomnosti vákua v komore vzorky, WD bola nastavená na hodnotu 15 mm a veľkosť prúdu primárneho zväzku bola nastavená na hodnotu 3,2 nA. Cieľom analýzy za optimálnych podmienok bolo overiť známe prvkové zloženie vzorky, získať priestorové rozloženie chemických prvkov vo vybranej oblasti (tzv. mapping) a získať výsledky EDS pre porovnanie z analýzami prebiehajúcimi pri iných ako optimálnych podmienkach. Pre overenie prvkového zloženia bola uskutočnená analýza multipoint z celého povrchu vybranej oblasti. Pre získanie priestorového rozloženia prvkov v danej oblasti bola použitá mapovacia analýza pre prvky získane v spektre analýzy multipoint. Následne bola uskutočnená bodová analýza na častiach vybranej oblasti, vykazujúcich v mapovacej analýze výskyt len jedného chemického prvku.



Obr. 5.3: Spektrum röntgenového žiarenia získaného analýzou multipoint za optimálnych podmienok



Obr. 5.4: Priestorové rozloženie chemických prvkov vo vybranej oblasti získane mapovacou analýzou

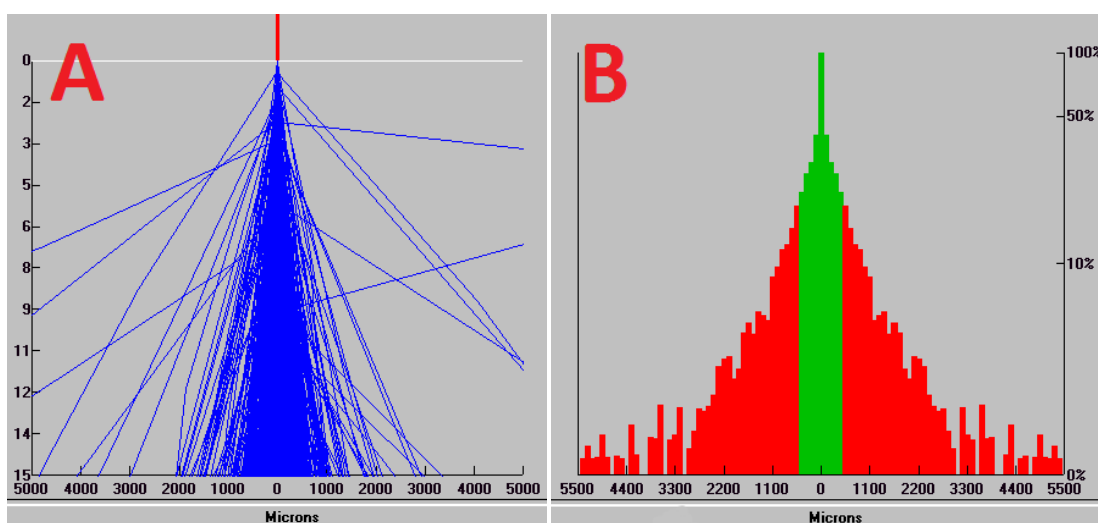
Tab. 5.1: Kvantitatívne výsledky EDS za optimálnych podmienok pre jednotlivé typy analýz

Typ analýzy	Kvantitatívne výsledky EDS za optimálnych podmienok [hmot. %]					
	Al	Cu	Si	C	S	O
analýza multipoint	8,96	5,62	15,56	53,80	3,98	11,72
bodová analýza	100,00	100,00	100,00			

Na Obr. 5.3 je zobrazené filtrované spektrum RTG získané z celej vybranej oblasti. Zo spektra sa dá jednoznačne určiť prítomnosť jednotlivých chemických prvkov. Na povrchu vybranej oblasti sa nachádza kremík, hliník, meď, uhlík, síra a kyslík. Presné rozloženie prvkov v oblasti je znázornené na Obr. 5.4. Mapovacia analýza presne vymedzuje oblasti obsahujúce len jeden chemický prvok. Jedna sa o pásik kremíka, medené drôťky a zrná hliníka. Tieto oblasti sú vložené do zlúčeniny tvorenej uhlíkom, sírou a kyslíkom. Priestorové rozloženie každého prvku vyskytujúceho sa vo vybranej oblasti je zobrazené v prílohe A. Prvková analýza za optimálnych podmienok potvrdila známe zloženie vzorky a poskytla kvalitatívne a kvantitatívne výsledky (Tab. 5.1) EDS, ktoré sú považované za správne a sú použité na porovnanie z výsledkami analýz prebiehajúcich za neideálnych podmienok.

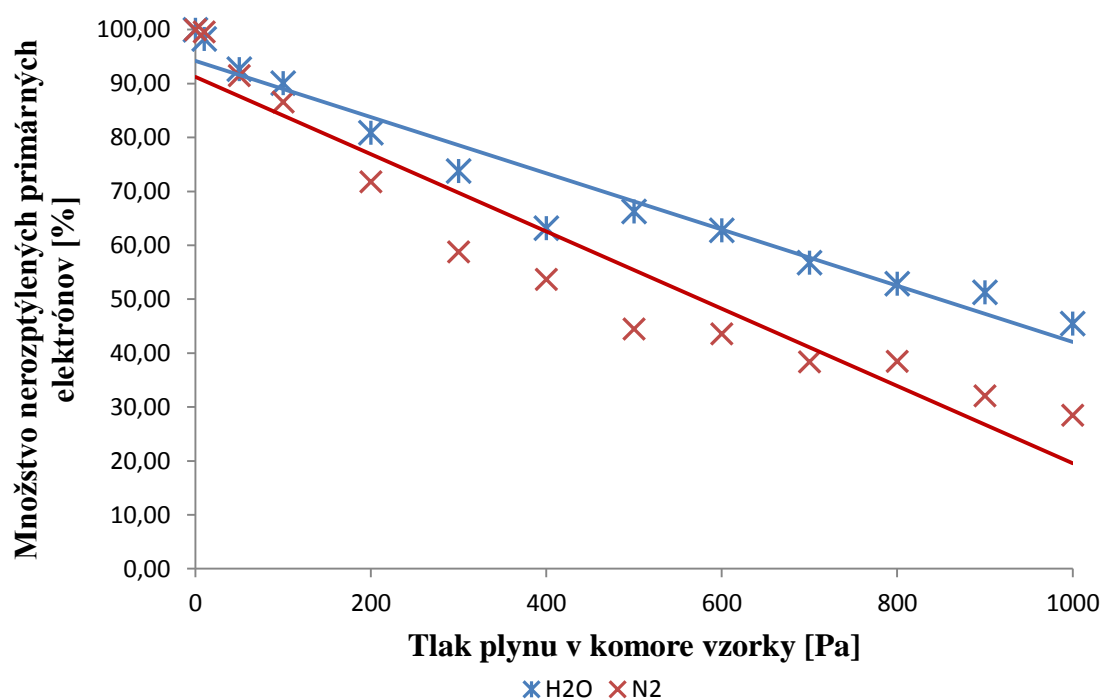
5.4 Simulácie rozptylu primárnych elektrónov za prítomnosti dusíka a vodnej pary v komore vzorky

Pri prvkovej analýze je za optimálnu považovaná prítomnosť vákua v komore vzorky. Nízkovákuový rastrovací elektrónový mikroskop Vega3 XMU umožňuje pripustenie vodnej pary alebo dusíka do komory vzorky až do tlaku 2000 Pa. Cieľom simulácie bolo zistiť vplyv prítomnosti plynu v komore vzorky na zväzok PE. Simulácie boli vykonané pomocou programu Electron Flight Simulator (EFS).



Obr. 5.5: Simulácia rozptýlenia zväzku PE pri tlaku vodnej pary 1000 Pa: A) dráhy PE B) histogram

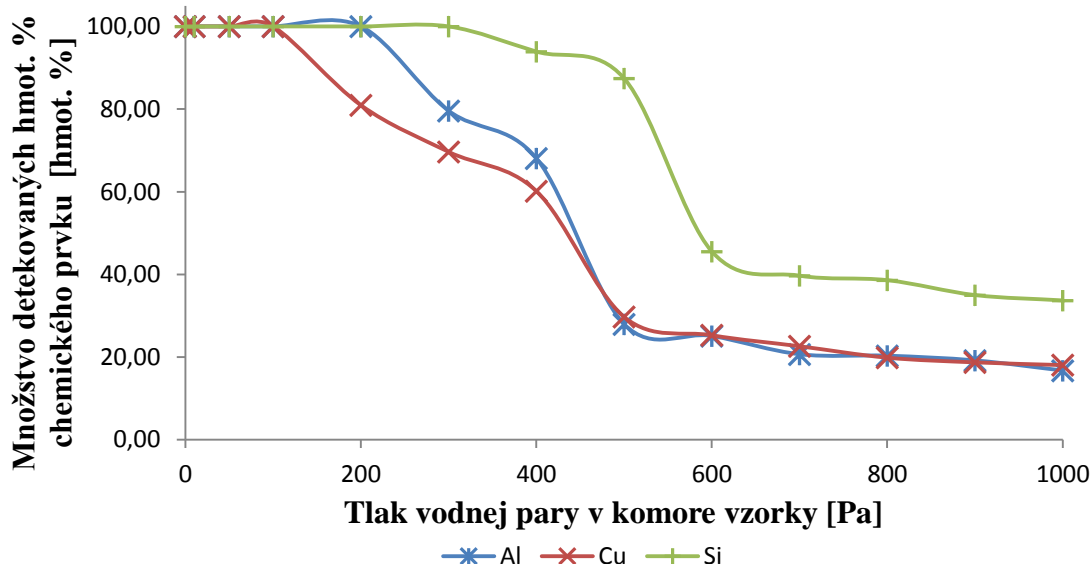
Pre simuláciu boli nastavené parametre odpovedajúce pracovným podmienkam v LV-SEM. Urýchľovacie napätie 30 kV, WD 15 mm a príslušný tlak plynu v komore vzorky. Simulačný počet PE bol zvolený na 10 000. Interakcia molekúl plynu prítomného v komore vzorky a zväzku PE spôsobuje rozptýlenie PE do oblastí v okolí sledovaného miesta na povrchu vzorky. Pri optimálnej WD 15 mm (považovaná za pomerne veľkú) je rozptyl PE značný. Na Obr. 5.5 je znázornená simulácia pre tlak vodnej pary 1000 Pa. Na Obr. 5.6 je ukázaná závislosť množstva nerozptýlených PE na tlaku plynu v komore vzorky pre vodnú paru a dusík. Z výsledkov simulácie je viditeľne, že s rastúcim tlakom plynu v komore vzorky klesá počet nerozptýlených primárnych elektrónov. Za prítomnosti vodnej pary v komore vzorky sa pri tlaku 1000 Pa nerozptýli 45,5 % PE a za prítomnosti dusíka iba 28,5 % PE. Všetky ostatné PE zmenia svoju dráhu po zrážkach s molekulami plynu a dopadajú až do vzdialenosti jednotiek milimetrov od sledovaného bodu. Za prítomnosti plynu v komore vzorky je RTG generované v dôsledku rozptylu zväzku PE nie len zo sledovaného bodu ale aj z jeho okolia.



Obr. 5.6: Závislosť množstva nerozptýlených PE na tlaku plynu v komore vzorky pre vodnú paru a dusík získane programom EFS

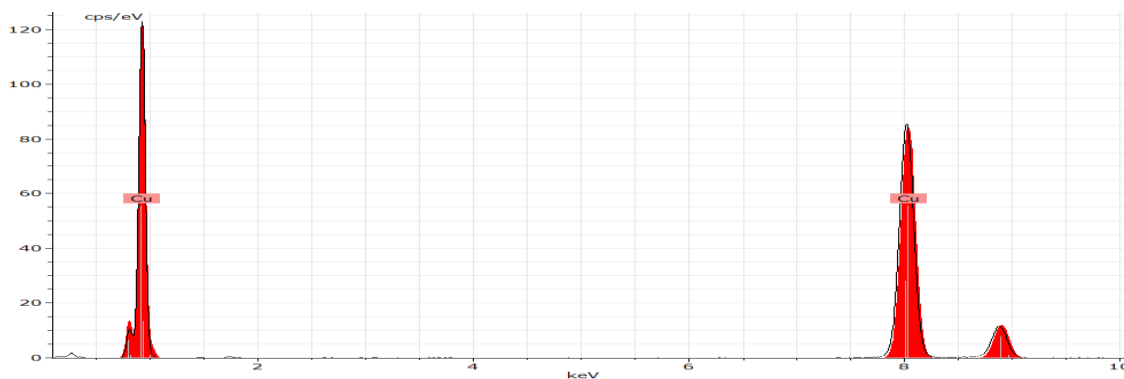
5.5 Vplyv prítomnosti vodnej pary v komore vzorky na výsledky energiovo disperznej spektroskopie

Pri experimente bola do komory vzorky pripustená vodná para do tlaku 1000 Pa. Pracovná vzdialenosť a veľkosť prúdu primárneho zväzku boli ponechané na optimálnych hodnotách. Uskutočnené boli bodové analýzy v mieste výskytu jedného chemického prvku pre kremík, hliník a meď a analýza multipoint z celej vybranej oblasti. Bol sledovaný vplyv tlaku vodnej pary na výsledky EDS.

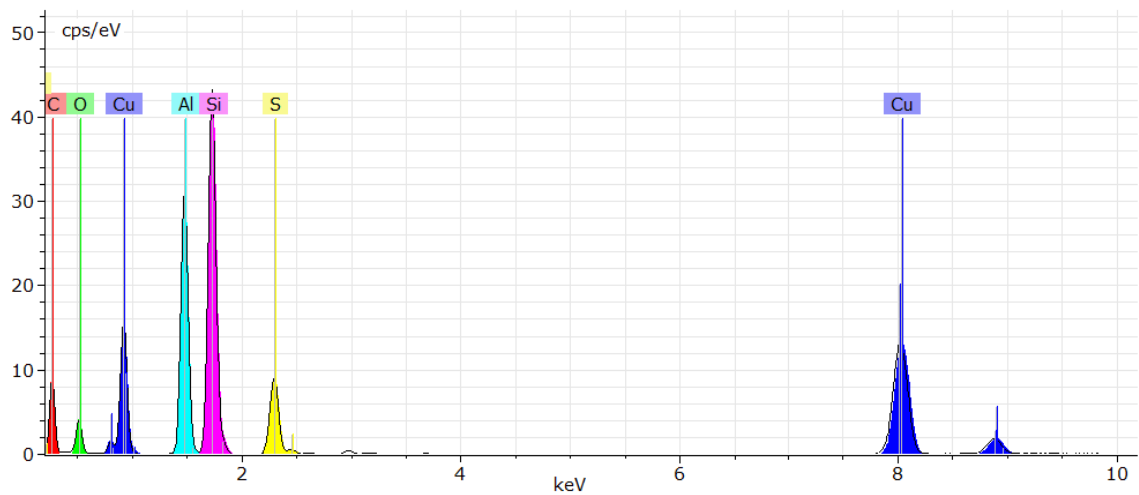


Obr. 5.7: Závislosť výsledkov kvantitatívnej bodovej analýzy jednotlivých prvkov na tlaku vodnej pary v komore vzorky

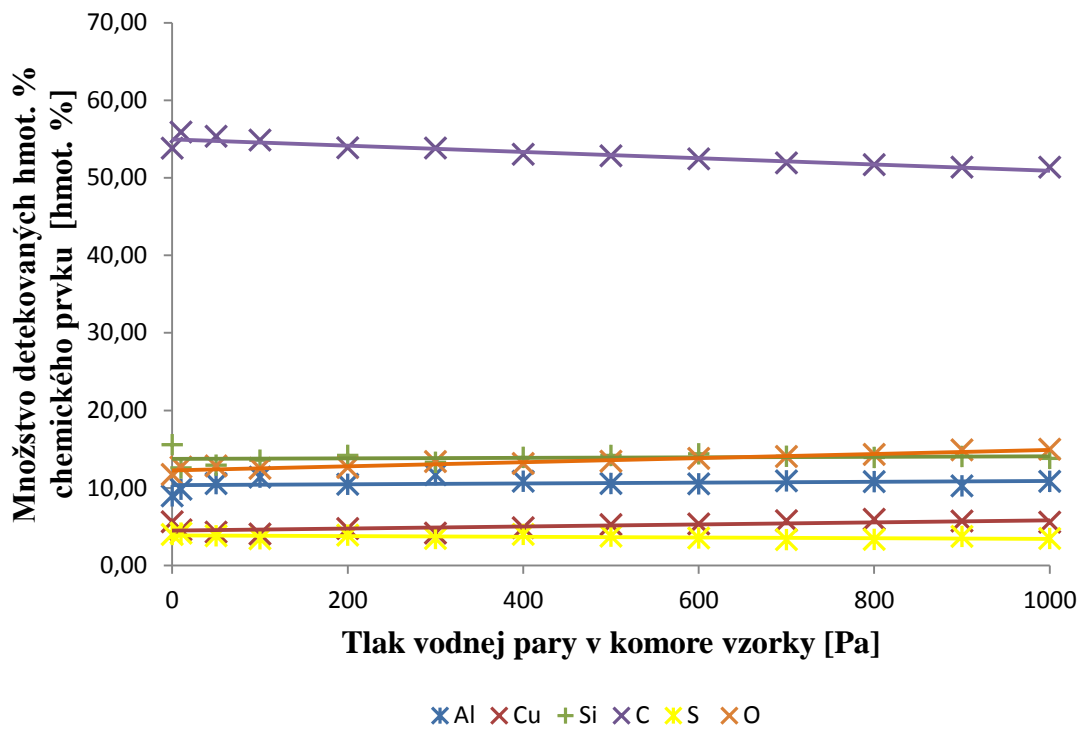
Na Obr. 5.7 je zobrazená závislosť výsledkov bodovej analýzy jednotlivých prvkov na tlaku vodnej pary v komore vzorky. Vo vákuu sa pri bodovej analýze v mieste výskytu jediného prvku objavia v RTG spektre len spektrálne čiary patriace danému prvku. Stanovený výsledok vo vákuu je správny a mal by vychádzať pri akýchkoľvek pracovných podmienkach EDS, pretože napr. pri uskutočnení EDS z bodu, kde sa nachádza jedine meď je samozrejmé, že sa v spektre RTG objavia len spektrálne čiary patriace medi. Ako bolo zobrazené na Obr. 5.6 so zvyšujúcim sa tlakom vodnej pary sa zväzok PE rozptyľuje v dôsledku interakcie z molekulami plynu do okolia sledovaného bodu (do vzdialenosti jednotiek mm). Rozptýlenie PE má za následok, že RTG sa generuje nielen z požadovaného bodu ale aj z jeho okolia. SSD detektor nerozlišuje kde detekované RTG vzniklo a spracúva rovnako RTG zo skúmaného bodu ako RTG generované z okolia tohto bodu. Spracovanie všetkého detekovaného RTG bez rozlíšenia miesta jeho vzniku má za následok, že v spektre röntgenového žiarenia sa objavia aj spektrálne čiary ostatných chemických prvkov vyskytujúcich sa v okolí požadovaného bodu. Nové spektrálne čiary v RTG spektre ovplyvňujú kvantitatívnu analýzu a vo svojom dôsledku vedú k zníženiu zastúpenia hmot. % chemického prvku. Jav pridania spektrálnych čiar patriacich prvkom vyskytujúcich sa v okolí sledovaného bodu je znázornený na Obr. 5.8 a Obr. 5.9.



Obr. 5.8: Stanovené spektrum RTG pri bodovej analýze v mieste výskytu medi za optimálnych podmienok v komore vzorky



Obr. 5.9: Stanovené spektrum RTG pri bodovej analýze v mieste výskytu medi za prítomnosti vodnej pary v komore vzorky pri tlaku 1000 Pa



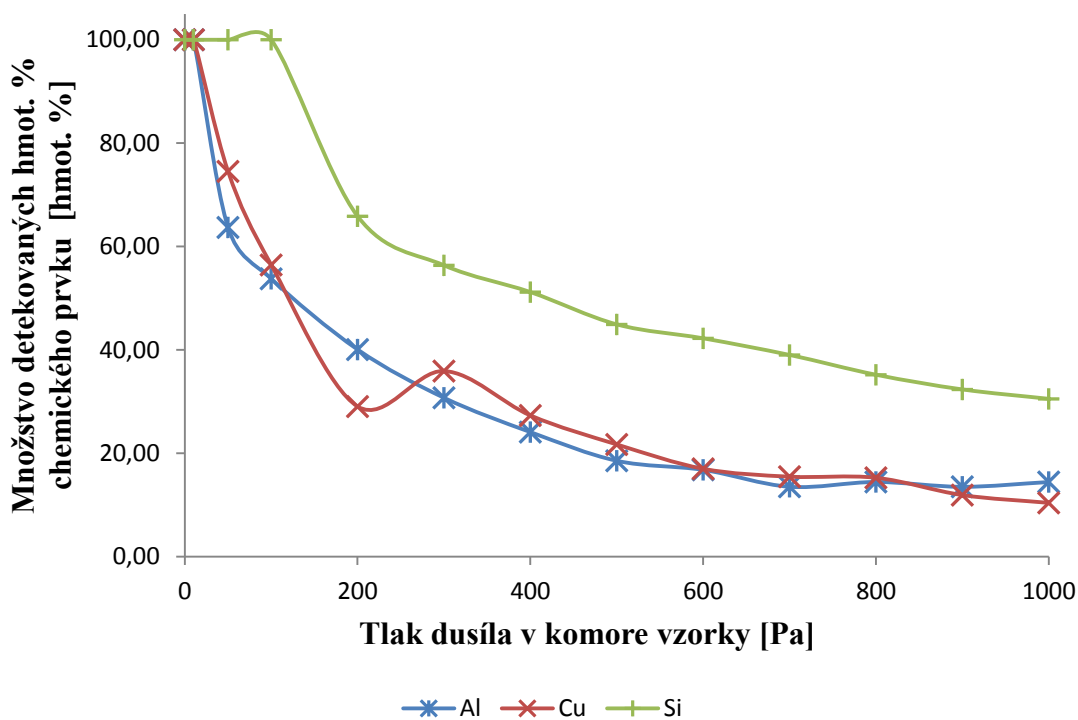
Obr. 5.10: Závislosť výsledkov kvantitatívnej analýzy multipoint na tlaku vodnej pary v komore vzorky

Zo závislosti na Obr. 5.10 vyplýva, že tlak vodnej pary má na analýzu multipoint, na rozdiel od bodovej analýzy (Obr. 5.7), len minimálny vplyv. Analýza multipoint prebieha z celej vybranej oblasti. Zo závislosti je jasné, že rozptyl zväzku PE popísaný na Obr. 5.6 nemá zásadný vplyv na analýzu multipoint. Keďže analýza multipoint prebieha z každého bodu oblasti dochádza k rozptylu zväzku PE pri každom bode a rozptýlené PE generujú RTG opäť v skúmanej oblasti. Pomer hmot. % jednotlivých prvkov sa nemení, pretože rozptyl PE generuje RTG, ktoré zvyšuje zastúpenie všetkých prvkov v oblasti rovnako. Problém nastáva pri okrajových bodoch oblasti, pretože rozptylom zväzku PE sa generuje RTG aj mimo skúmanú oblasť. Na Obr. 5.2 (skúmaná vzorka) je vidieť, že okolie vybranej oblasti má takmer rovnaký charakter ako samotná

oblasť, v dôsledku čoho generácia RTG mimo skúmanej oblasti nemá v danom prípade v podstate žiadny vplyv na výsledky analýzy multipoint a neovplyvní ako kvalitatívne tak aj kvantitatívne výsledky analýzy.

5.6 Vplyv prítomnosti dusíkovej atmosféry v komore vzorky na výsledky energiovo disperznej spektroskopie

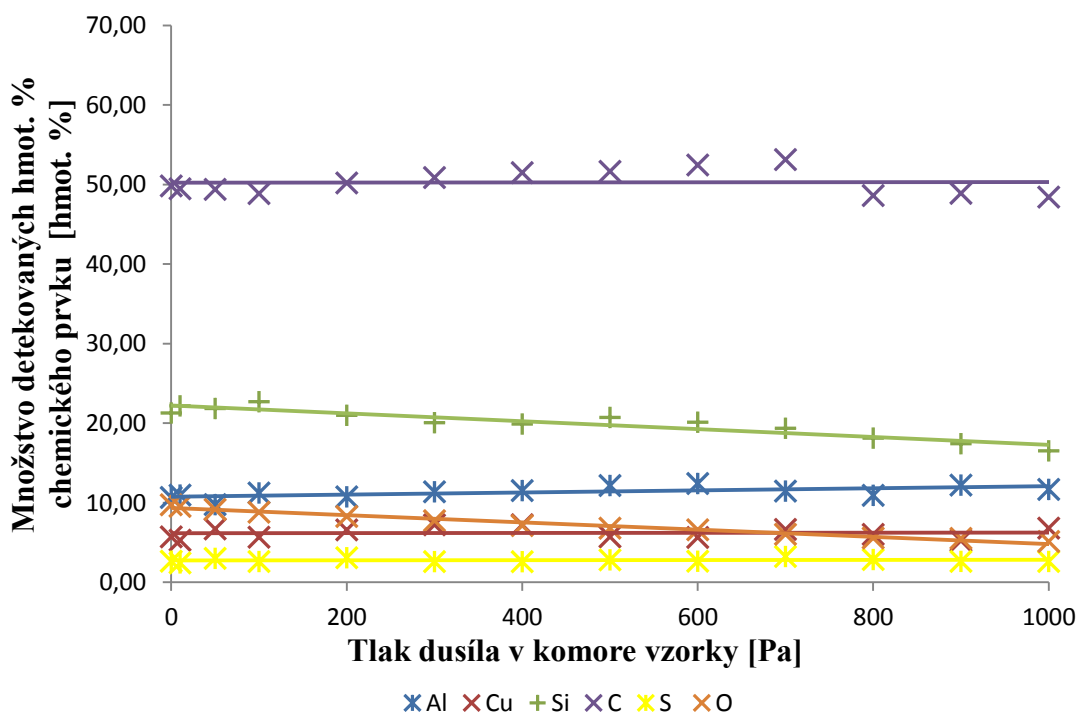
Pri experimente bol do komory vzorky pripustený dusík do tlaku 1000 Pa. Zostávajúce parametre stanovujúce pracovné podmienky EDS boli ponechané na optimálnych hodnotách. Podobne ako pri pripustení vodnej pary bola uskutočnená bodová analýza v miestach výskytu len jedného chemického prvku a analýza multipoint z celej vybranej oblasti. Bol sledovaný vplyv prítomnosti dusíkovej atmosféry v komore vzorky na výsledky EDS. Na Obr. 5.11 je vidieť závislosť výsledkov kvantitatívnej bodovej analýzy pre jednotlivé prvky na tlaku dusíka v komore vzorky. Závislosť má podobný charakter ako pri prítomnosti vodnej pary v komore vzorky (Obr. 5.7). Opäť sa prejavuje efekt interakcie zväzku PE s molekulami plynu v komore vzorky. RTG sa generuje nielen z analyzovaného bodu ale aj z jeho okolia (rozptyl PE) a do spektra sa dostávajú spektrálne čiary chemických prvkov, ktoré sa v analyzovanom bode nenachádzajú. Za prítomnosti dusíka v komore vzorky je podľa Obr. 5.6 jav rozptýlenia PE silnejší ako za prítomnosti vodnej pary. Zo závislosti na Obr. 5.11 je následne viditeľný pokles hmot. % daného chemického prvku už pri nižších hodnotách tlaku.



Obr. 5.11: Závislosť výsledkov kvantitatívnej bodovej analýzy jednotlivých prvkov na tlaku dusíka v komore vzorky

Na Obr. 5.12 je znázornená závislosť výsledkov kvantitatívnej analýzy multipoint na tlaku dusíka v komore vzorky. Závislosť má rovnaký priebeh ako závislosť pri prítomnosti vodnej pary v komore vzorky (Obr. 5.10). Prítomnosť dusíka prakticky neovplyvňuje na výsledky analýzy multipoint. Rozptýlenie zväzku PE nastáva pri každom

bode oblasti. Generácia RTG z okolitých oblastí každého bodu zdanlivo zvyšuje zastúpenie každého chemického prvku rovnako, pričom sa pomer ich hmot. % praktický nemení. Podobne ako pri analýze za prítomnosti vodnej pary generácia RTG mimo skúmanej oblasti nemá na vplyv výsledky analýzy, v dôsledku podobného charakteru skúmanej oblasti a jej okolia.



Obr. 5.12: Závislosť výsledkov kvantitatívnej analýzy multipoint na tlaku dusíka v komore vzorky

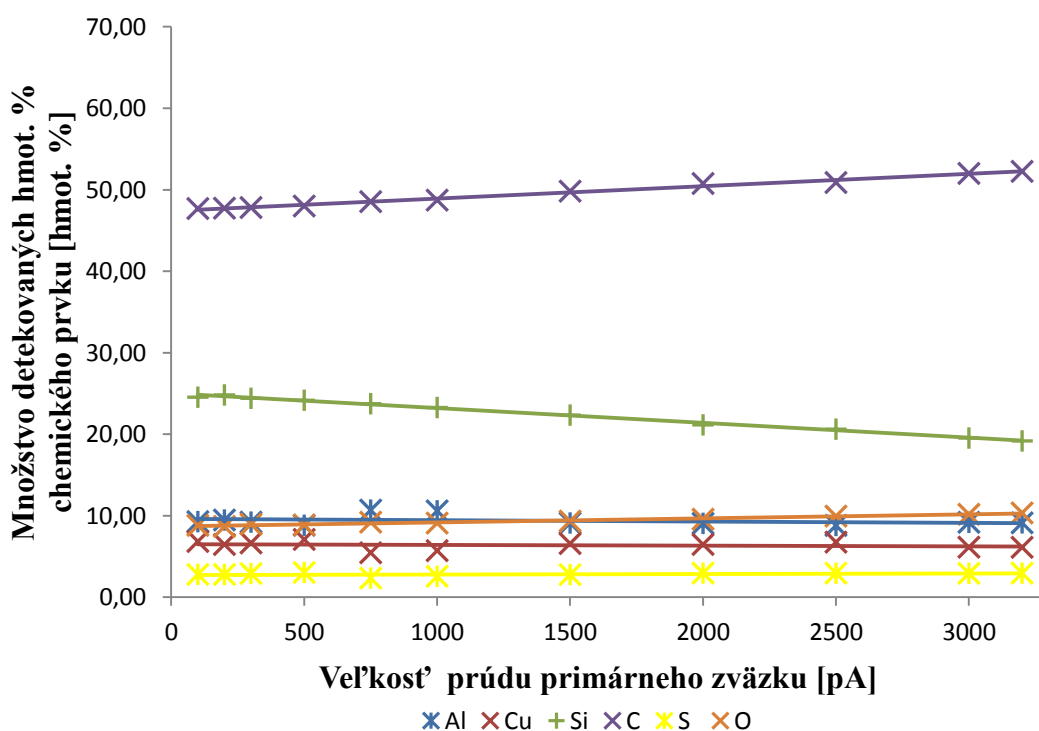
5.7 Vplyv veľkosti prúdu primárneho zväzku na výsledky energiovo disperznej spektroskopie

Veľkosť prúdu primárneho zväzku je parameter stanovujúci pracovné podmienky EDS. Prúd zväzku PE predstavuje v podstate množstvo primárnych elektrónov, s určitou energiou, nachádzajúcich sa v primárnom zväzku. Množstvo PE priamo súvisí s počtom vygenerovaných kvánt RTG. Väčší počet dopadajúcich PE vygeneruje väčšie množstvo kvánt RTG, pretože je väčšia pravdepodobnosť javov vedúcich ku vzniku charakteristického a spojitého röntgenového žiarenia. Optimálna veľkosť prúdu primárneho zväzku je stanovená na 3,2 nA. Táto hodnota prúdu je dosť vysoká a dokáže spoľahlivo poškodiť niektoré menej odolné vzorky, tým že znehodnotí ich povrch. Cieľom experimentu bolo sledovať ako bude vplývať znižovanie prúdu primárneho zväzku na výsledky EDS. Prijateľná veľkosť prúdu zväzku PE sa pohybuje okolo niekoľko stoviek pA. WD bola ponechaná na optimálnu hodnotu 15 mm a v komore vzorky sa nachádzalo vákuum. Boli prevedené rovnaké analýzy ako pri prvkových analýzach pri zmene tlaku plynu v komore vzorky. Bodová analýza pre oblasti z výskytom kremíku, medi a hliníku a analýza multipoint pre celú vybranú oblasť.

Tab. 5.2: Výsledky kvantitatívnej bodovej analýzy jednotlivých prvkov v závislosti na veľkosti prúdu primárneho zväzku

Veľkosť prúdu primárneho zväzku [pA]	Výsledky kvantitatívnej bodovej analýzy pre jednotlivé prvky [hmot. %]		
	Al	Cu	Si
100	100	100	100
200	100	100	100
300	100	100	100
500	100	100	100
750	100	100	100
1000	100	100	100
1500	100	100	100
2000	100	100	100
2500	100	100	100
3000	100	100	100
3200	100	100	100

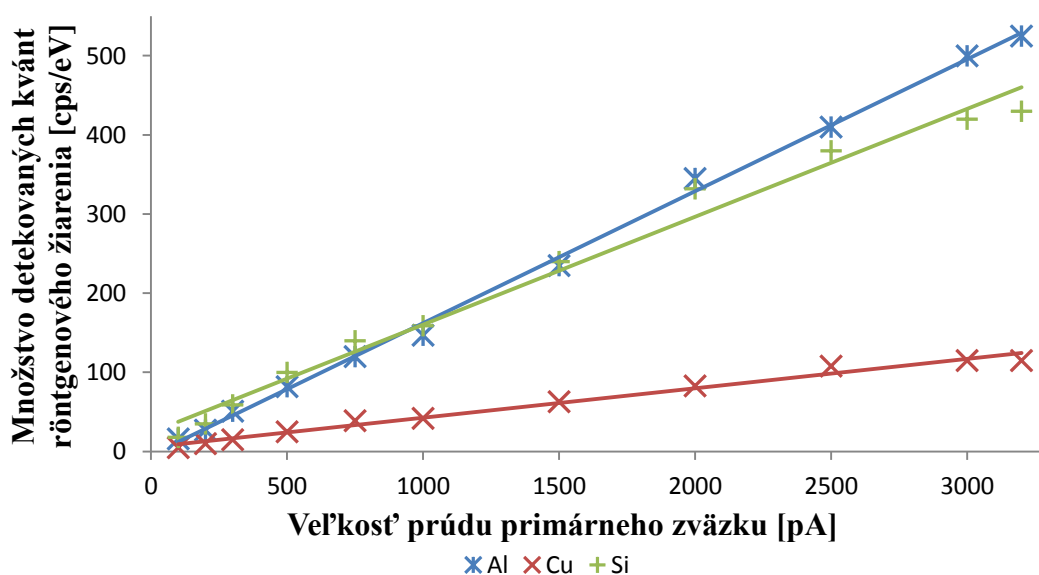
Z výsledkov pozorovania v Tab. 5.2. sa dá usúdiť, že zmena veľkosti prúdu primárneho zväzku (v podstate zmena absorbovaného prúdu vzorkou) nemá žiadny vplyv na bodovú analýzu.



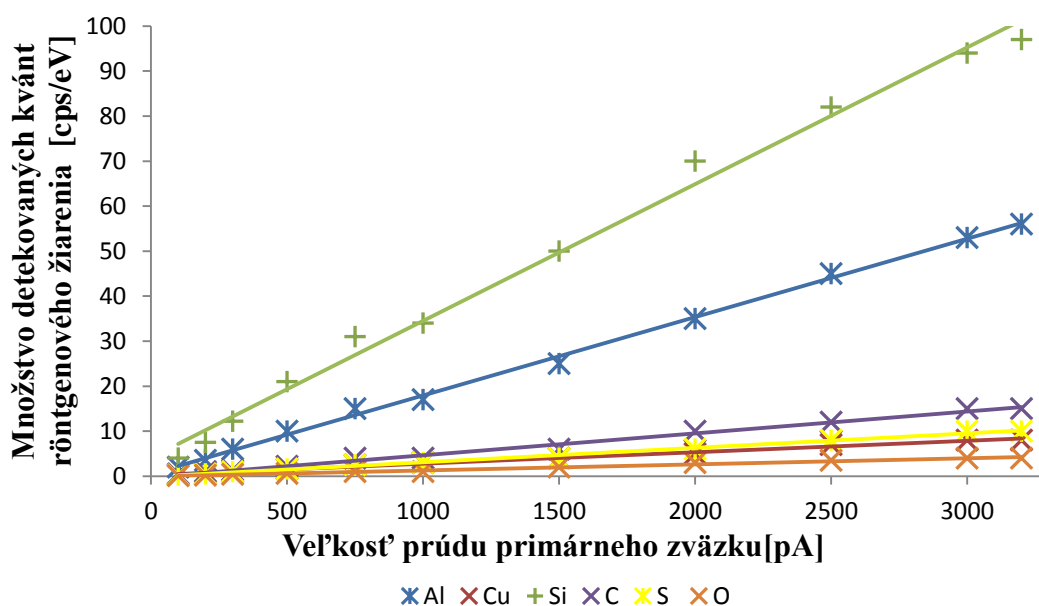
Obr. 5.13: Závislosť výsledkov kvantitatívnej analýzy multipoint na veľkosti prúdu primárneho zväzku

Zo závislosti na Obr. 5.13 je podobne ako pri bodových analýzach jasné, že veľkosť prúdu zväzku PE nemá zásadný vplyv na výsledky analýzy multipoint.

Na Obr. 5.14 a Obr. 5.15 je zobrazená závislosť množstva detekovaných kvánt röntgenového žiarenia na veľkosti prúdu primárneho zväzku pre bodové analýzy a analýzu multipoint. Zo závislosti je jasné, že z klesajúcim prúdom zväzku PE rapídne klesá množstvo detekovaných kvánt RTG. Menší počet PE dopadajúcich na povrch vzorky znamená menšiu pravdepodobnosť vyrazenia elektrónu z niektorej z vnútorných hladín elektrónového obalu atómu a v konečnom dôsledku vznik menšieho množstva kvánt charakteristického röntgenového žiarenia. Zníženie počtu detekovaných kvánt RTG ale neovplyvnilo výsledky prvkovej analýzy ako to je vidieť v Tab. 5.2 a na Obr. 5.13. Problém by mohol nastať pri detekovaní stopových množstiev chemických prvkov, pretože malé cps/eV (množstvo detekovaných kvánt RTG) môže rezultovať do zníženia rozlíšenia detektoru.



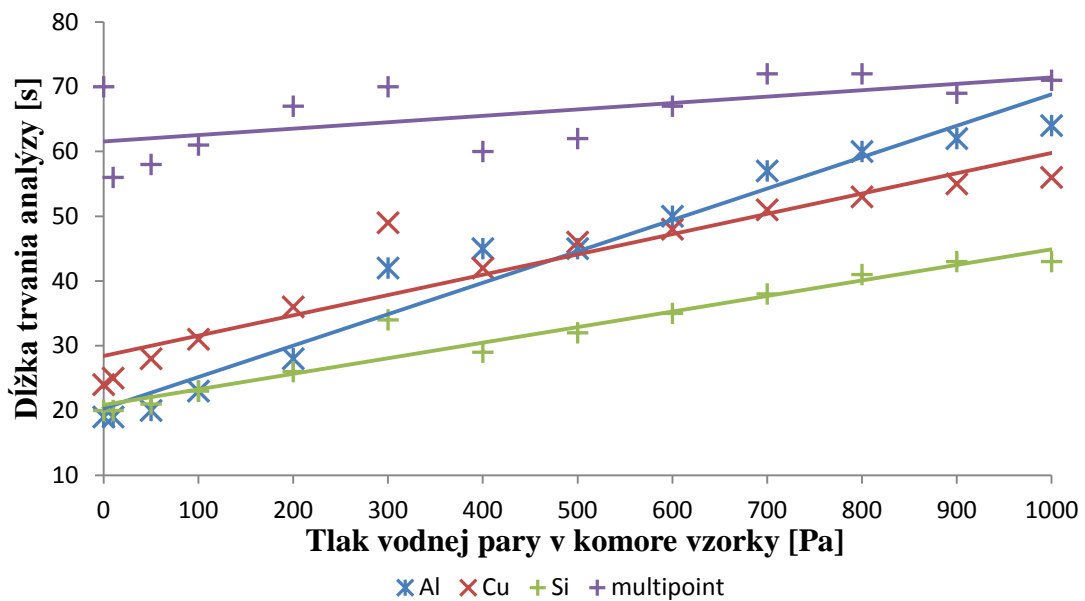
Obr. 5.14: Závislosť množstva detekovaných kvánt röntgenového žiarenia na veľkosti prúdu primárneho zväzku pri bodových analýzach



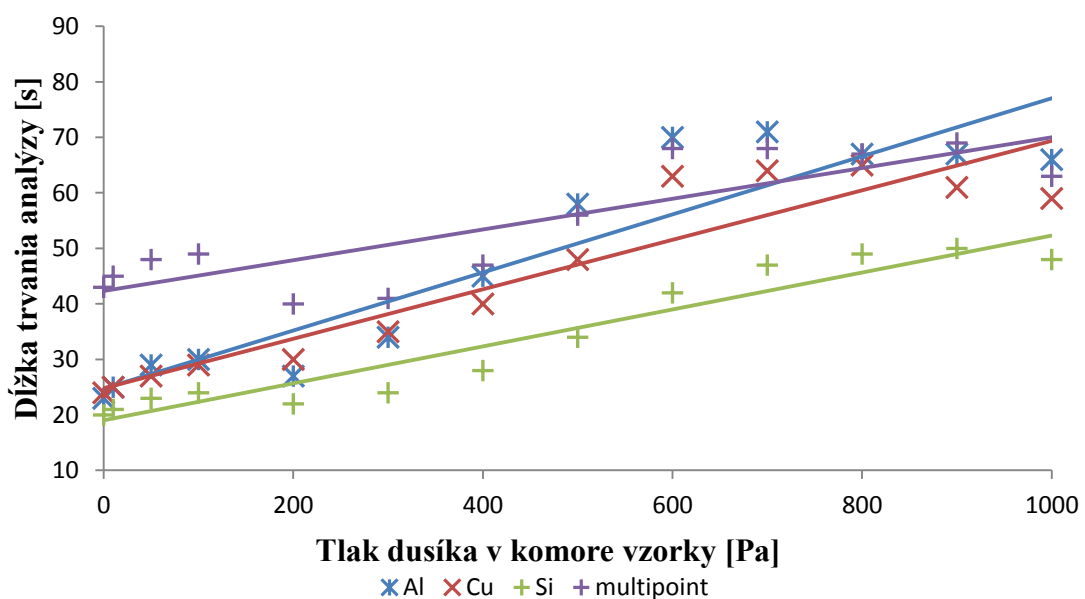
Obr. 5.15: Závislosť množstva detekovaných kvánt röntgenového žiarenia na veľkosti prúdu primárneho zväzku pri analýze multipoint

5.8 Vplyv pracovných podmienok na dĺžku trvania energiovo disperznej spektroskopie

Pri uskutočnených analýzach bol softvér obsluhujúci EDS nastavený na uskutočnenie čo najpresnejšej analýzy bez ohľadu na časové trvanie analýzy. Cieľom experimentu bolo sledovať ako sa menia časové parametre pri zmene pracovných podmienok EDS. Prípadne pri veľkom predĺžení analýzy nastaviť časové obmedzenie. Na Obr. 5.16 a Obr. 5.17 sú znázornené časové závislosti jednotlivých analýz na tlaku plynu v komore vzorky pre vodnú paru a dusík. Zo závislostí je jasné, že trvanie jednotlivých analýz sa predlžuje so vzrastajúcim tlakom plynu v komore vzorky. Závislosti pre dusík a vodnú paru sú si veľmi podobné. Predĺženie trvania analýz nie je kritické. Najdlhšie trvajúce analýzy sa pohybovali okolo 70 s.

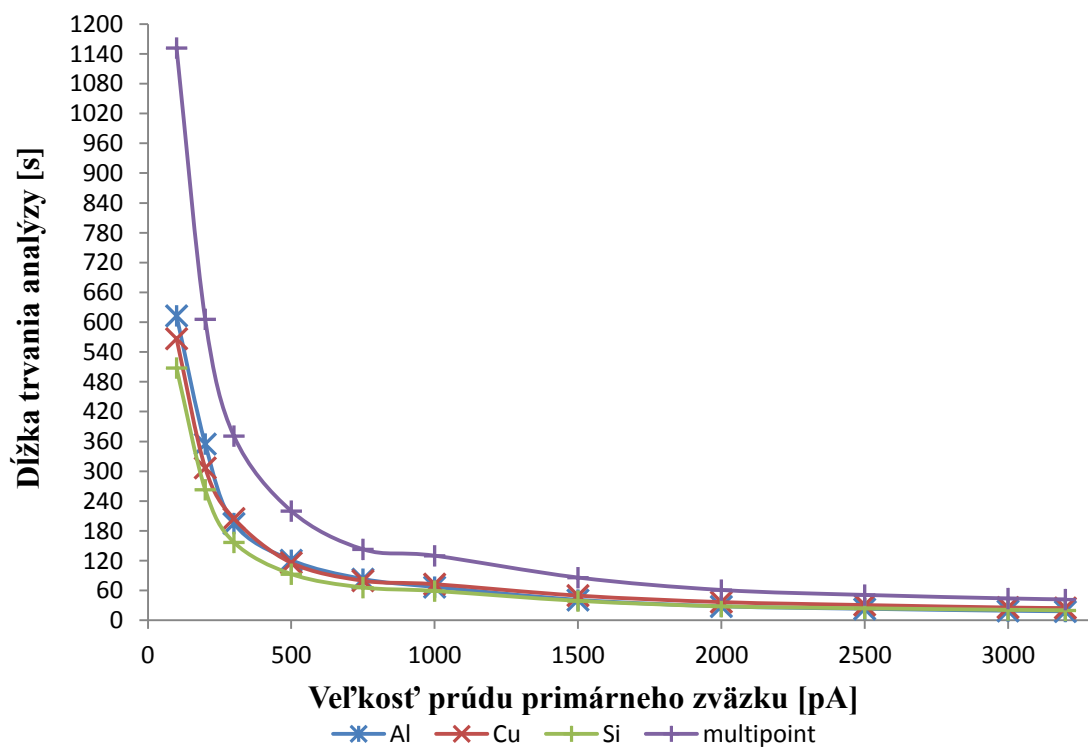


Obr. 5.16: Závislosť dĺžky trvania jednotlivých analýz na tlaku vodnej pary v komore vzorky



Obr. 5.17: Závislosť dĺžky trvania jednotlivých analýz na tlaku dusíka v komore vzorky

Zo závislosti na Obr. 5.18 je jasné, že s klesajúcim prúdom primárneho zväzku sa kriticky predlžuje dĺžka trvania jednotlivých analýz. Zo závislosti na Obr. 5.14 a Obr. 5.15 je zrejmé, že so znižovaním prúdu zväzku PE rapídne klesá množstvo detekovaných kvánt RTG (klesá generácia kvánt RTG). Zber potrebného množstva kvánt RTG pri analýze sa následkom menšej detekcie RTG značne predlží. Analýza multipoint pri prúde primárneho zväzku 100 pA dosiahla dĺžku trvania až 19 minút.



Obr. 5.18: Závislosť dĺžky trvania jednotlivých analýz na veľkosti prúdu primárneho zväzku

Záver

Bakalárska práca sa zaoberá stanovením vplyvu pracovných podmienok nízkovákuového rastrovacieho elektrónového mikroskopu Vega3 XMU na výsledky energiovo disperznej röntgenovej spektroskopie uskutočnenej pomocou spektroskopu Xflash 6|10. Práca pozostáva z teoretickej a praktickej časti.

V teoretickej časti sú popísané základné princípy elektrónovej rastrovacej mikroskopie a spektrálnej röntgenovej mikroanalýzy. Prvá kapitola popisuje funkciu rastrovacieho elektrónového mikroskopu. Druhá kapitola vysvetľuje odlišnosti nízkovákuového rastrovacieho elektrónového mikroskopu od konvenčného rastrovacieho elektrónového mikroskopu spolu s výhodami a nevýhodami jeho použitia. Tretia kapitola popisuje signály vzniknuté pri interakcii zväzku primárnych elektrónov s povrchom vzorky, s dôrazom na charakteristické a spojité röntgenové žiarenie. V štvrtej kapitole je opísaný princíp detekcie röntgenového žiarenia pomocou silicon drifted detektoru ako aj princíp kvalitatívnej a kvantitatívnej röntgenovej analýzy.

Praktická časť sa zaoberá prvkovými analýzami uskutočnenými na skúmanej vzorke zo známym zložením. Prvkové analýzy sú prevedené pri optimálnych podmienkach ako aj pri neideálnych podmienkach aby bolo možné určiť vplyv pracovných podmienok na výsledky analýzy. Na povrchu skúmanej vzorky bola vybraná jedna oblasť obsahujúca chemické prvky ako kremík, hliník, meď, uhlík, kyslík a síra. Pri energiovo disperznej spektroskopii boli uskutočňované dva typy analýz. Bodová analýza bola vykonaná v miestach s výskytom len jedného chemického prvku a prebiehala len v jedinom vybranom bode. Analýza multipoint prebiehala z celého povrchu vybranej oblasti. Ako prvá bola prevedená energiovo disperzná spektroskopia za optimálnych podmienok pre overenie prvkového zloženia vzorky, zistenie presného rozloženia prvkov na povrchu vybranej oblasti (mapovacia analýza) a získanie výsledkov pre porovnanie s analýzami pri neideálnych podmienkach.

Bola prevedená energiovo disperzná spektroskopia za prítomnosti vodnej pary resp. dusíka v komore vzorky do tlaku 1000 Pa. Pri prvkových analýzách za prítomnosti plynu v komore vzorky dochádza k rozptylu zväzku primárnych elektrónov interakciou s molekulami prítomného plynu. Zo zvyšujúcim sa tlakom plynu je interakcia častejšia a dochádza k väčšiemu rozptylu primárnych elektrónov. Jav rozptýlenia zväzku primárnych elektrónov jednoznačne ovplyvňuje výsledky bodovej analýzy, pretože spektroskop Xflash 6|10 nerozlišuje miesto vzniku röntgenového žiarenia a rovnako detekuje röntgenové žiarenie zo sledovaného bodu ako aj röntgenové žiarenie vzniknuté v miestach kam dopadajú rozptýlené primárne elektróny. Vo výsledku tento jav vedie k zmene spektra detekovaného žiarenia, objaveniu spektrálnych čiar chemických prvkov, ktoré sa v danom bode nenachádzajú a zmene kvantitatívnych výsledkov analýzy. Analýza multipoint z celej vybranej oblasti zo zvyšovaním tlaku v komore vzorky svoje výsledky prakticky nemení. Pri analýze multipoint dochádza k rozptýleniu primárnych elektrónov v každom bode oblasti a prakticky sa zvyšuje zastúpenie každého chemického prvku rovnako. Problém nastáva pri okrajoch oblasti kde rozptýlene primárne elektróny zasahujú aj mimo sledovanú oblasť. Okolie vybranej oblasti na vzorke má rovnaký charakter ako oblasť samotná, takže nedochádza ku zmene výsledkov analýzy. Pomer zastúpenia jednotlivých prvkov sa takmer nemení a kvantitatívne výsledky sa príliš od seba nelíšia. Výsledky prvkových analýz majú rovnaký charakter za prítomnosti vodnej pary i za prítomnosti dusíka v komore vzorky.

Prúd primárneho zväzku (resp. absorbovaný prúd vzorkou) je pri optimálnych podmienkach pre množstvo vzoriek deštruktívny a dokáže poškodiť povrch vzorky. Bola uskutočnená energiovo disperzná spektroskopia pri znižovaní veľkosti prúdu zväzku primárnych elektrónov. Analýzy prebiehali vo vákuu, takže nedochádzalo k javu rozptýlenia primárnych elektrónov. Výsledky bodových analýz a analýzy multipoint sa so znižovaným prúdom nemenia. Mení sa ale množstvo generovaných resp. detekovaných kvánt röntgenového žiarenia. Menší počet primárnych elektrónov dopadajúcich na povrch vzorky znamená nižšiu pravdepodobnosť javu vedúceho ku vzniku spojitého alebo charakteristického kvanta röntgenového žiarenia ale neovplyvňuje kvalitatívne a kvantitatívne výsledky energiovo disperznej spektroskopie.

V práci je sledovaný aj vplyv pracovných podmienok na časové parametre energiovo disperznej spektroskopie. Pre uskutočnené analýzy bol program starajúci sa o obsluhu prvkových analýz nastavený na čo najpresnejšiu časovo neobmedzenú analýzu. Za prítomnosti tlaku plynu v komore vzorky dochádza k miernemu predĺženiu trvania analýz. Výsledky sú opäť obdobné pre vodnú paru aj pre dusík. Pri znižovaní veľkosti prúdu primárneho zväzku dochádza ku značnému až kritickému predĺženiu časového trvania analýz v dôsledku zníženia množstva generovaných kvánt röntgenového žiarenia a tým predĺženia časového intervalu zberu spektra.

Použitá literatura

- [1] BRUKER. *Reference manual: Introduction to EDS analysis*. 53 s. Technický manuál firmy Bruker.
- [2] BRUKER. *Technické parametre detektoru Flash 6|10* .[online]. [cit. 2013-11-16]. Dostupné z: <http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/eds-wds-ebds-sem-micro-xrf-and-sem-micro-ct/quantax-eds-for-sem/quantax-hardware/xflashr-6-10-detector.html>
- [3] GOLDSTEIN, Joseph et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 3rd ed. New York: Kluwer, 2003. xix, 689 s. ISBN 0-306-47292-9.
- [4] HULÍNSKÝ, Václav a Karel JUREK. *Zkoumaní látek elektronovým paprskem*. Praha: SNTL, 1982, 401 s.
- [5] JIRÁK, Josef et al. *Diagnostika a zkušebnictví*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 53 s.
- [6] JIRÁK, Josef et al. *Speciální diagnostika*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 79 s.
- [7] KIMSENG, Krisada a Marcel MEISSEL. *Short overview about the ESEM* .[online]. [cit. 2013-10-24]. Dostupné z: <http://www.calce.umd.edu/TSFA/ESEM.pdf>
- [8] LECHNER et al. *Silicon drift detectors for high count rate X-Ray spectroscopy at room temperature*. Nuclear Instruments and Methods In Physics Research A 458, 2001. [online]. [cit. 2013-11-16]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016890020000872X>
- [9] NEDĚLA, Vilém. *Detekce signálních elektronů v prostředí vysokého tlaku plynů environmentálního rastrovacího elektronového mikroskopu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 158 s. Vedoucí doktorské práce Doc Ing. Josef Jiráček, CSc. [online]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=35857
- [10] TESCAN. *Technické parametre mikroskopu Vega3 XMU* .[online]. [cit. 2013-10-30]. Dostupné z: <http://www.tescan.com/cz/produkty/vega-sem/vega3-xm>

Zoznam obrázkov

Obr. 1.1: Principiálna schéma rastrovacieho elektrónového mikroskopu [3].....	11
Obr. 2.1: Zjednodušená schéma vákuového systému LV-SEM [3]	14
Obr. 3.1: Signály vznikajúce interakciou zväzku primárnych elektrónov s povrchom pevnej látky [6]	15
Obr. 3.2: Veľkosť interakčného objemu pre vybrané signály [6].....	16
Obr. 3.3: Schematické energetické spektrum elektrónov emitovaných po dopade primárnych elektrónov na povrch vzorky. SE - sekundárne elektróny, BSE – späťne odrazené elektróny, AE – Augerové elektróny [9].....	16
Obr. 3.4: Príklad röntgenového spektra [3]	18
Obr. 3.5: Princíp vzniku charakteristického röntgenového žiarenia a Augerového elektrónu [6].....	19
Obr. 3.6: Fluorescenčný zisk pre hladiny K, L a M [3].....	20
Obr. 4.1: Bloková schéma energiovo disperzného röntgenového spektroskopu [3], [6]	21
Obr. 4.2: Princíp funkcie SDD detektora [3], [8]	22
Obr. 4.3: Rozloženie elektrického potenciálu v objeme SDD detektora [8]	23
Obr. 4.4: Skupiny spektrálnych čiar a ich intenzity [1]	24
Obr. 5.1: Spektroskop Xflash 6 10 od firmy Bruker.....	28
Obr. 5.2: Skúmaná vzorka: A) celá vzorka B) priblíženie vybranej oblasti.....	29
Obr. 5.3: Spektrum röntgenového žiarenia získaného analýzou multipoint za optimálnych podmienok.....	30
Obr. 5.4: Priestorové rozloženie chemických prvkov vo vybranej oblasti získane mapovacou analýzou.....	30
Obr. 5.5: Simulácia rozptýlenia zväzku PE pri tlaku vodnej pary 1000 Pa: A) dráhy PE B) histogram.....	31
Obr. 5.6: Závislosť množstva nerozptýlených PE na tlaku plynu v komore vzorky pre vodnú paru a dusík získane programom EFS	32
Obr. 5.7: Závislosť výsledkov kvantitatívnej bodovej analýzy jednotlivých prvkov na tlaku vodnej pary v komore vzorky	33
Obr. 5.8: Stanovené spektrum RTG pri bodovej analýze v mieste výskytu medi za optimálnych podmienok v komore vzorky	33
Obr. 5.9: Stanovené spektrum RTG pri bodovej analýze v mieste výskytu medi za prítomnosti vodnej pary v komore vzorky pri tlaku 1000 Pa	34
Obr. 5.10: Závislosť výsledkov kvantitatívnej analýzy multipoint na tlaku vodnej pary v komore vzorky	34
Obr. 5.11: Závislosť výsledkov kvantitatívnej bodovej analýzy jednotlivých prvkov na	

tlaku dusíka v komore vzorky.....	35
Obr. 5.12: Závislosť výsledkov kvantitatívnej analýzy multipoint na tlaku dusíka v komore vzorky	36
Obr. 5.13: Závislosť výsledkov kvantitatívnej analýzy multipoint na veľkosti prúdu primárneho zväzku.....	37
Obr. 5.14: Závislosť množstva detekovaných kvánt röntgenového žiarenia na veľkosti prúdu primárneho zväzku pri bodových analýzach	38
Obr. 5.15: Závislosť množstva detekovaných kvánt röntgenového žiarenia na veľkosti prúdu primárneho zväzku pri analýze multipoint	38
Obr. 5.16: Závislosť dĺžky trvania jednotlivých analýz na tlaku vodnej pary v komore vzorky	39
Obr. 5.17: Závislosť dĺžky trvania jednotlivých analýz na tlaku dusíka v komore vzorky	39
Obr. 5.18: Závislosť dĺžky trvania jednotlivých analýz na veľkosti prúdu primárneho zväzku	40
Obr. A.1: Rozmiestnenie jednotlivých chemických prvkov v skúmanej oblasti: A) hliník B) meď C) kremík D) uhlík E) síra F) kyslík.....	50

Zoznam tabuliek

Tab. 5.1: Kvantitatívne výsledky EDS za optimálnych podmienok pre jednotlivé typy analýz.....	31
Tab. 5.2: Výsledky kvantitatívnej bodovej analýzy jednotlivých prvkov v závislosti na veľkosti prúdu primárneho zväzku.....	37
Tab. B.1: Výsledky kvantitatívnej bodovej analýzy jednotlivých prvkov v závislosti na tlaku vodnej pary v komore vzorky	51
Tab. B.2: Výsledky kvantitatívnej analýzy multipoint v závislosti na tlaku vodnej pary v komore vzorky	52
Tab. B.3: Výsledky kvantitatívnej bodovej analýzy jednotlivých prvkov v závislosti na tlaku dusíka v komore vzorky.....	52
Tab. B.4: Výsledky kvantitatívnej analýzy multipoint v závislosti na tlaku dusíka v komore vzorky	53
Tab. B.5: Množstvo nerozptýlených primárnych elektrónov v závislosti na tlaku plynu v komore vzorky	53
Tab. B.6: Výsledky kvantitatívnej analýzy multipoint v závislosti na veľkosti prúdu primárneho zväzku.....	54
Tab. B.7: Množstvo detekovaných kvánt röntgenového žiarenia pri bodových analýzach v závislosti na veľkosti prúdu primárneho zväzku	54
Tab. B.8: Množstvo detekovaných kvánt röntgenového žiarenia pri analýze multipoint v závislosti na veľkosti prúdu primárneho zväzku	55
Tab. B.9: Dĺžka trvania jednotlivých analýz v závislosti na tlaku vodnej pary v komore vzorky	55
Tab. B.10: Dĺžka trvania jednotlivých analýz v závislosti na tlaku dusíka v komore vzorky	56
Tab. B.11: Dĺžka trvania jednotlivých analýz v závislosti na veľkosti prúdu primárneho zväzku	56

Zoznam skratiek a symbolov

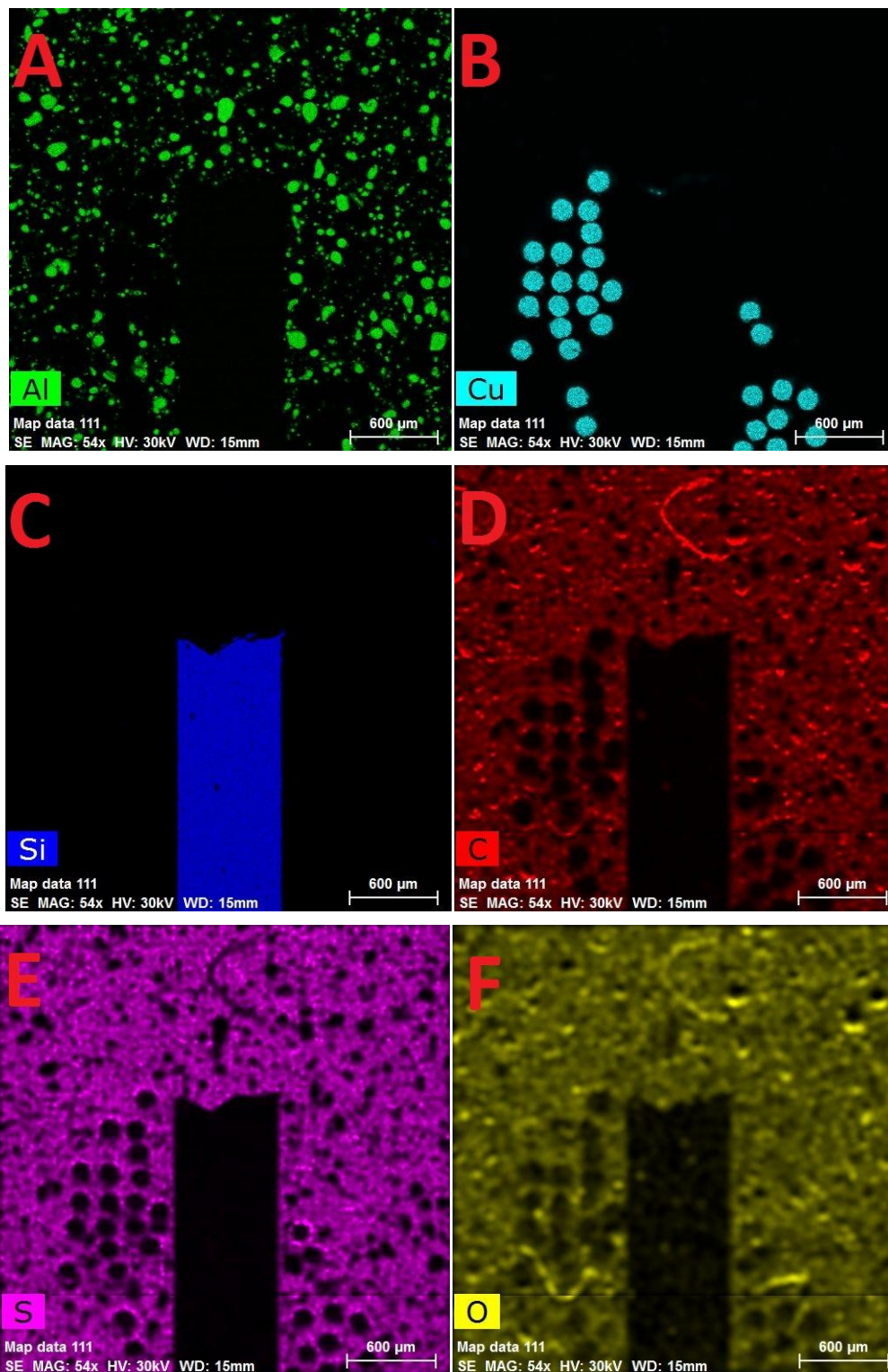
SEM	scanning electron microscopy
SEM	scanning electron microscope
RTG	röntgenové žiarenie
EDS	energy dispersive spectroscopy
EDS	energydispersive spectroscope
WDS	wavelength dispersive spectroscopy
WDS	wavelength dispersive spectroscope
LV-SEM	low vacuum scanning electron microscopy
LV-SEM	low vacuum scanning electron microscope
PE	primary electrons
SE	secondary electrons
BSE	backscattered electrons
AE	Auger electrons
eV	elektronvolt – jednotka energie $1eV = 1,602 \cdot 10^{-19}J$
E_{PE}	energia zväzku primárnych elektrónov
η_{BSE}	koeficient emisie spätne odrazených elektrónov
δ_{SE}	koeficient emisie sekundárných elektrónov
h	Planckova konštanta $6,626 \cdot 10^{-34}J \cdot s$
f	frekvencia
E_{spoj}	energia spojitého röntgenového žiarenia
λ	vlnová dĺžka
c	rýchlosť svetla 300 000 km/s
ω	fluorescenčný zisk
E_{char}	energia charakteristického röntgenového žiarenia
E_H	energia vyššej elektrónovej hladiny, z ktorej príde elektrón na voľné miesto
E_V	energia nižšej elektrónovej hladiny, z ktorej sa emituje elektrón
Z	atómové číslo
Si(Li)	silicon Lithium detector
SDD	silicon drifted detector
FET	field-effect transistor
I_i	čistá intenzita spektrálnej čiary chemického prvku vo vzorke

$I_{(i)}$	čistá intenzita spektrálnej čiary chemického prvku v štandarde
c_i	koncentrácia chemického prvku vo vzorke
$c_{(i)}$	koncentrácia chemického prvku v štandarde
$K_{(i)}$	K koeficient
$[ZAF]_i$	koeficient korekcie maticových javov
YAG	monokryštál yttrito hlinitého granátu
LVSTD	low vaccum secondary electron TESCAN detector
WD	working distance
EFS	Electron Flight Simulator
hmot. %	hmotnostné percentá
cps/eV	counts per second per electronvolt

Zoznam príloh

A	Výsledky mapovacej analýzy za optimálnych podmienok	50
B	Tabuľky nameraných hodnôt	51
	B.1 Energiovo disperzná spektroskopia pri zmene tlaku plynu v komore vzorky.....	51
	B.2 Energiovo disperzná spektroskopia pri zmene veľkosti prúdu primárneho zväzku.....	54
	B.3 Časové parametre energiovo disperznej spektroskopie	55
C	Obsah CD	57

A Výsledky mapovacej analýzy za optimálných podmienok



Obr. A.1: Rozmiestnenie jednotlivých chemických prvkov v skúmanej oblasti: A) hliník B) meď C) kremík D) uhlík E) síra F) kyslík

B Tabuľky nameraných hodnôt

B.1 Energiovo disperzná spektroskopia pri zmene tlaku plynu v komore vzorky

Tab. B.1: Výsledky kvantitatívnej bodovej analýzy jednotlivých prvkov v závislosti na tlaku vodnej pary v komore vzorky

Tlak v komore vzorky [Pa]	Výsledky kvantitatívnej bodovej analýzy pre jednotlivé prvky [hmot. %]		
	Al	Cu	Si
vakuum	100,00	100,00	100,00
10	100,00	100,00	100,00
50	100,00	100,00	100,00
100	100,00	100,00	100,00
200	100,00	80,95	100,00
300	79,57	69,66	100,00
400	68,07	60,15	93,90
500	27,92	29,72	87,43
600	25,07	25,29	45,52
700	20,63	22,62	39,67
800	20,28	19,85	38,58
900	19,14	18,72	34,97
1000	16,69	18,06	33,67

Tab. B.2: Výsledky kvantitatívnej analýzy multipoint v závislosti na tlaku vodnej pary v komore vzorky

Tlak v komore vzorky [Pa]	Kvantitatívne výsledky analýzy multipoint [hmot. %]					
	Al	Cu	Si	C	S	O
vakuum	8,96	5,62	15,56	53,80	3,98	11,72
10	9,82	4,58	12,57	55,89	4,16	12,68
50	10,55	4,29	12,92	55,34	3,81	12,83
100	11,38	4,05	13,56	54,85	3,43	12,52
200	10,46	4,75	14,18	53,86	3,90	12,63
300	11,70	4,16	13,29	53,82	3,47	13,39
400	10,85	4,86	13,93	53,02	4,00	13,14
500	10,56	5,25	14,18	52,82	3,76	13,43
600	10,52	5,34	14,39	52,43	3,53	13,79
700	10,90	5,76	14,07	51,91	3,32	14,04
800	10,80	5,94	13,92	51,68	3,35	14,31
900	10,25	5,72	14,04	51,35	3,73	14,89
1000	10,83	5,57	13,80	51,35	3,47	14,98

Tab. B.3: Výsledky kvantitatívnej bodovej analýzy jednotlivých prvkov v závislosti na tlaku dusíka v komore vzorky

Tlak v komore vzorky [Pa]	Výsledky kvantitatívnej bodovej analýzy pre jednotlivé prvky [hmot. %]		
	Al	Cu	Si
vakuum	100,00	100,00	100,00
10	100,00	100,00	100,00
50	63,68	74,52	100,00
100	53,75	56,42	100,00
200	40,06	29,04	65,84
300	30,73	35,90	56,35
400	24,10	27,31	51,17
500	18,55	21,70	44,92
600	16,80	16,99	42,22
700	13,53	15,46	39,00
800	14,45	15,25	35,17
900	13,52	11,91	32,33
1000	14,44	10,40	30,51

Tab. B.4: Výsledky kvantitatívnej analýzy multipoint v závislosti na tlaku dusíka v komore vzorky

Tlak v komore vzorky [Pa]	Kvantitatívne výsledky analýzy multipoint [hmot. %]					
	Al	Cu	Si	C	S	O
vakuum	10,68	5,73	21,30	49,85	2,67	9,77
10	10,98	5,31	22,20	49,49	2,46	9,56
50	9,78	6,72	21,87	49,41	3,03	9,19
100	11,25	5,68	22,72	48,88	2,63	8,83
200	10,76	6,61	21,01	50,22	3,11	8,29
300	11,40	7,24	20,08	50,90	2,62	7,76
400	11,55	7,26	19,92	51,52	2,61	7,15
500	12,19	5,73	20,74	51,68	2,84	6,82
600	12,44	5,66	20,14	52,48	2,67	6,62
700	11,48	6,66	19,38	53,16	3,26	6,05
800	10,95	6,04	18,14	48,64	2,88	5,58
900	12,24	5,25	17,44	48,91	2,65	5,53
1000	11,70	6,82	16,54	48,44	2,64	5,15

Tab. B.5: Množstvo nerozptýlených primárnych elektrónov v závislosti na tlaku plynu v komore vzorky

Tlak v komore vzorky [Pa]	Množstvo nerozptýlených PE pre jednotlivé plyny [%]	
	H ₂ O	N ₂
vakuum	100,00	100,00
10	98,30	99,60
50	92,70	91,50
100	90,10	86,60
200	80,90	71,80
300	73,80	58,80
400	63,20	53,70
500	66,30	44,50
600	62,80	43,60
700	56,80	38,40
800	52,90	38,50
900	51,30	32,10
1000	45,50	28,50

B.2 Energiovo disperzná spektroskopia pri zmene veľkosti prúdu primárneho zväzku

Tab. B.6: Výsledky kvantitatívnej analýzy multipoint v závislosti na veľkosti prúdu primárneho zväzku

Veľkosť prúdu primárneho zväzku [pA]	Kvantitatívne výsledky analýzy multipoint [hmot. %]					
	Al	Cu	Si	C	S	O
100	9,28	6,84	24,55	47,70	2,80	8,82
200	9,48	6,48	24,83	47,74	2,80	8,68
300	9,22	6,67	24,41	47,82	2,91	8,96
500	8,83	7,09	24,17	48,01	3,03	8,87
750	10,69	5,46	23,75	48,55	2,34	9,21
1000	10,60	5,72	23,28	48,73	2,57	9,10
1500	9,11	6,59	22,35	49,83	2,78	9,34
2000	9,06	6,48	21,15	50,77	2,96	9,58
2500	8,81	6,76	20,63	50,90	2,95	9,95
3000	9,20	6,14	19,54	52,01	2,93	10,18
3200	9,13	6,13	19,18	52,26	2,96	10,34

Tab. B.7: Množstvo detekovaných kvánt röntgenového žiarenia pri bodových analýzach v závislosti na veľkosti prúdu primárneho zväzku

Veľkosť prúdu primárneho zväzku [pA]	Množstvo detekovaných kvánt RTG pri bodovej analýze [cps/eV]		
	Al	Cu	Si
100	16	5	18
200	27	10	35
300	51	15	59
500	82	25	100
750	120	39	140
1000	147	42	159
1500	235	63	240
2000	345	83	332
2500	410	108	380
3000	500	115	420
3200	525	115	430

Tab. B.8: Množstvo detekovaných kvánt röntgenového žiarenia pri analýze multipoint v závislosti na veľkosti prúdu primárneho zväzku

Veľkosť prúdu primárneho zväzku [pA]	Množstvo detekovaných kvánt RTG pri analýze multipoint [cps/eV]					
	Al	Cu	Si	C	S	O
100	2	0	4	1	0	0
200	4	1	8	1	1	0
300	6	1	12	1	1	0
500	10	2	21	2	2	1
750	15	3	31	4	3	1
1000	17	3	34	4	3	1
1500	25	4	50	6	4	2
2000	35	5	70	10	6	3
2500	45	7	82	12	8	4
3000	53	8	94	15	10	4
3200	56	8	97	15	10	4

B.3 Časové parametre energiovo disperznej spektroskopie

Tab. B.9: Dĺžka trvania jednotlivých analýz v závislosti na tlaku vodnej pary v komore vzorky

Tlak v komore vzorky [Pa]	Dĺžka trvania bodovej analýzy pre jednotlivé prvky [s]			Dĺžka trvania analýzy multipoint [s]
	Al	Cu	Si	
vakuum	19	24	20	70
10	19	25	20	56
50	20	28	21	58
100	23	31	23	61
200	28	36	26	67
300	42	49	34	70
400	45	42	29	60
500	45	46	32	62
600	50	48	35	67
700	57	51	38	72
800	60	53	41	72
900	62	55	43	69
1000	64	56	43	71

Tab. B.10: Dĺžka trvania jednotlivých analýz v závislosti na tlaku dusíka v komore vzorky

Tlak v komore vzorky [Pa]	Dĺžka trvania bodovej analýzy pre jednotlivé prvky [s]			Dĺžka trvania analýzy multipoint [s]
	Al	Cu	Si	
vakuum	23	24	20	43
10	25	25	21	45
50	29	27	23	48
100	30	29	24	49
200	27	30	22	40
300	34	35	24	41
400	45	40	28	47
500	58	48	34	56
600	70	63	42	68
700	71	64	47	68
800	67	65	49	67
900	67	61	50	69
1000	66	59	48	63

Tab. B.11: Dĺžka trvania jednotlivých analýz v závislosti na veľkosti prúdu primárneho zväzku

Veľkosť prúdu primárneho zväzku [pA]	Dĺžka trvania bodovej analýzy pre jednotlivé prvky [s]			Dĺžka trvania analýzy multipoint [s]
	Al	Cu	Si	
100	613	567	508	1152
200	355	307	263	606
300	195	205	157	371
500	121	116	93	220
750	83	80	66	143
1000	67	73	59	130
1500	41	50	39	86
2000	28	37	28	61
2500	23	31	24	51
3000	19	26	21	44
3200	18	25	20	42

C Obsah CD

Priložené CD obsahuje tieto zložky :

- Bakalárska práca – obsahuje elektronickú verziu práce vo formáte .pdf
- Simulácie v EFS – obsahuje výstupy z programu Electron Flight Simulator
- Kvantitatívne výsledky EDS – obsahuje výstupy kvantitatívnych analýz z programu obsluhujúcom EDS vo formáte .xls
- Spektrá RTG získane EDS – obsahuje výstupy kvalitatívnych analýz z programu obsluhujúcom EDS vo formáte .pdf (86 strán)