



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Β. Μπίνας, Γ. Κυριακίδης
Τμήμα Φυσικής



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται στην άδεια χρήσης Creative Commons και ειδικότερα

*Αναφορά – Μη εμπορική Χρήση – Όχι Παράγωγο Έργο 4.0 Ελλάδα
(Attribution – Non Commercial – Non-derivatives 4.0 Greece)*



CC BY-NC-ND 4.0 GR

[ή επιλογή ενός άλλου από τους έξι συνδυασμούς]

[και αντικατάσταση λογότυπου άδειας όπου αυτό έχει μπει (σελ. 1, σελ. 2 και τελευταία)]

- Εξαιρείται από την ως άνω άδεια υλικό που περιλαμβάνεται στις διαφάνειες του μαθήματος, και υπόκειται σε άλλου τύπου άδεια χρήσης. Η άδεια χρήσης στην οποία υπόκειται το υλικό αυτό αναφέρεται ρητώς.

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Κρήτης**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

ΔΡ. ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΜΠΙΝΑΣ

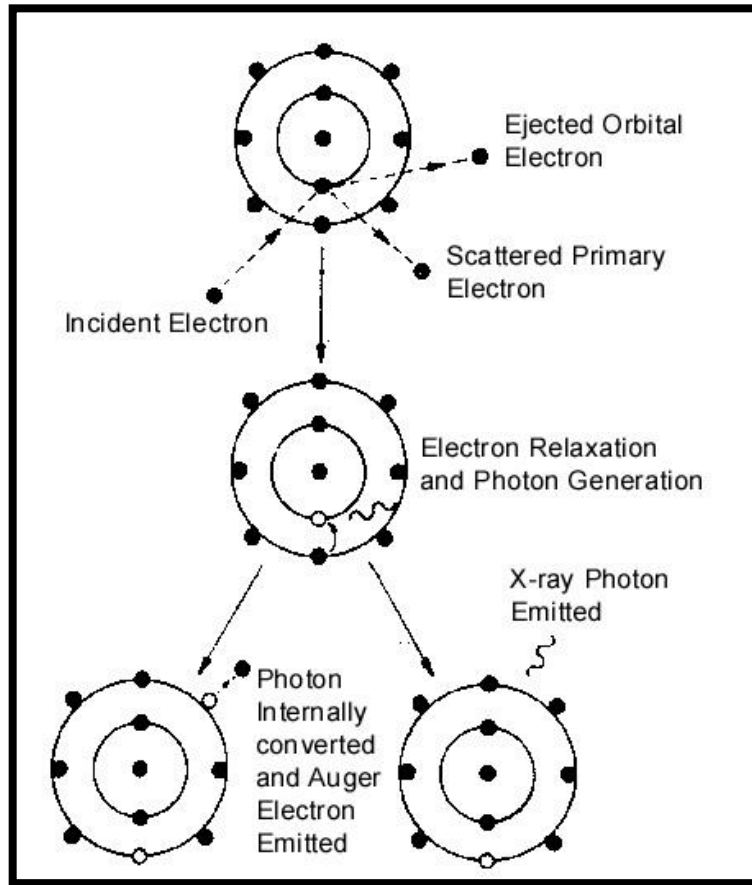
*Post Doc Researcher, Chemist
Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
Email: binasbill@iesl.forth.gr
Thl. 1269*

Crete Center for Quantum Complexity and
Nanotechnology
Department of Physics, University of Crete

Transparent Conductive Materials (Head prof. G. Kiriakidis)
Institute of Electronic Structure & Laser – IESL
Foundation for Research and Technology - FORTH



Εισαγωγή στην Μικροανάλυση Ακτίνων – Χ





Τι είναι η Μικροανάλυση

Το Η.Μ. μας δίνει την δυνατότητα χαρακτηρισμού δειγμάτων με διάφορες τεχνικές ανάλυσης.

Table 1. Summary of some of the characteristics of electron probe microanalysis techniques
(Data derived mainly from Newbury, 1979; Janssen and Venables, 1979)

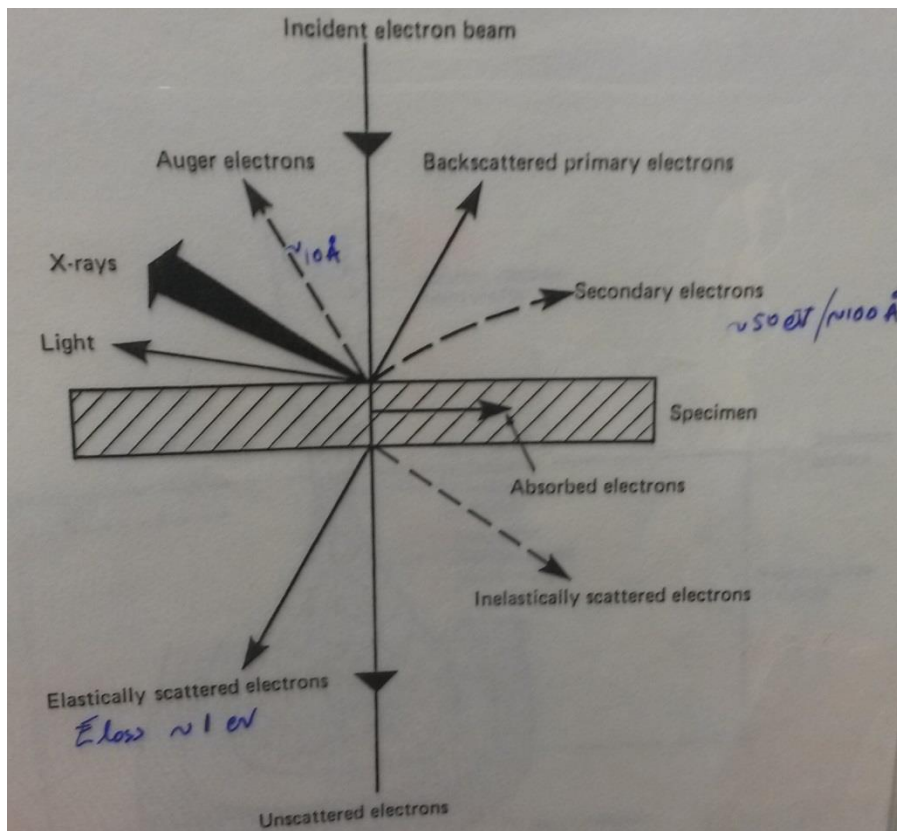
	X-ray analysis	Auger electron spectroscopy	Cathodoluminescence	Electron energy loss spectroscopy
Constituents measured	Elements $Z > 4$ (WDS) $Z > 11$ (EDS) $Z > 5$ (windowless EDS)	Elements $Z > 3$	Molecules	Elements $Z > 3$
Typical detectability limits				
(a) Minimum sample vol. (nm^3)	10^8	4×10^7	—	10^3
(b) Mass (g)	10^{-10}	10^{-10}	—	10^{-10}
(c) Conc. (p.p.m.)	750 (EDS)* 100 (WDS)	1000	1–1000 (varies strongly)	1000
Spatial resolution (nm)	> 10	≤ 30	$1 \mu\text{m}$	≤ 10
Depth resolution (nm)	500	0.5–2	$1 \mu\text{m}$	Specimen thickness 100
Relative quantitative accuracy (%)	1–5 ($Z > 11$; ZAF)	10–25	10	≈ 20
Vacuum requirements (Pa)	$< 10^{-3}$	$< 10^{-6}$	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$
Special sample requirements	—	Usually surface cleaning required	—	Thin film

*This quoted value is both pessimistic and misleading, since the detectable limit actually varies with X-ray energy and with certain analytical circumstances. For example, Rick, Döge and Thurau (1982) claimed the following detectable limits:
Sodium; $10\text{--}15 \text{ mM kg}^{-1}$ dry weight (i.e. 230–350 ppm) = $2\text{--}3 \text{ mM kg}^{-1}$ wet weight.
Calcium; 5 mM kg^{-1} dry weight (220 ppm) = 1 mM kg^{-1} wet weight, and in the presence of 600 mM kg^{-1} dry weight of potassium. [N.B. the potassium $K\beta$ peak overlaps the calcium $K\alpha$ peak].
Potassium; $< 5 \text{ mM kg}^{-1}$ dry weight.



Τι είναι η Μικροανάλυση

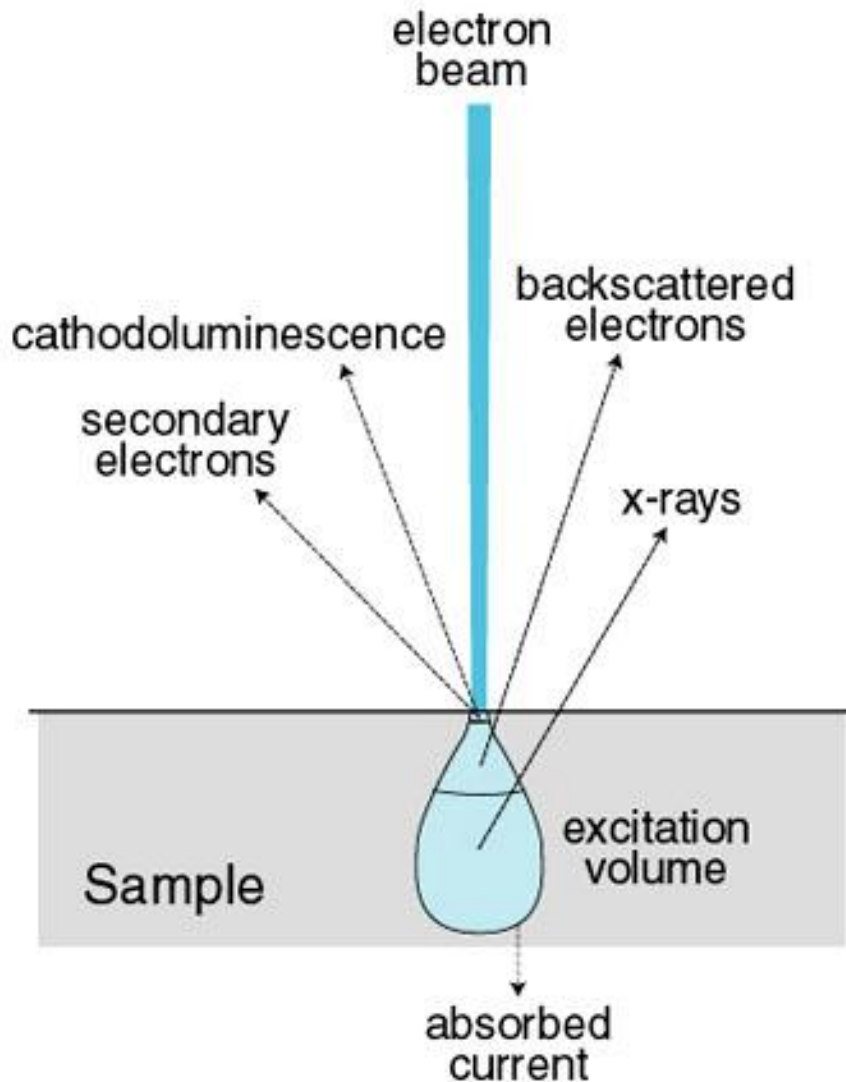
για όλα τα Η.Μ. το γεγονός ότι μπορούμε να πάρουμε μία εικόνα ενός δείγματος ή και άλλες πληροφορίες οφείλεται στα φαινόμενα που ακολουθούν **την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με την ύλη.**



Η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων – δείγματος παρέχει συχνά άλλους τύπους ηλεκτρονίων ως και ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων (όπως ακτίνες X) σαν αποτέλεσμα **ελαστικών ή ανελαστικών σκεδάσεων**



Τι είναι η Μικροανάλυση



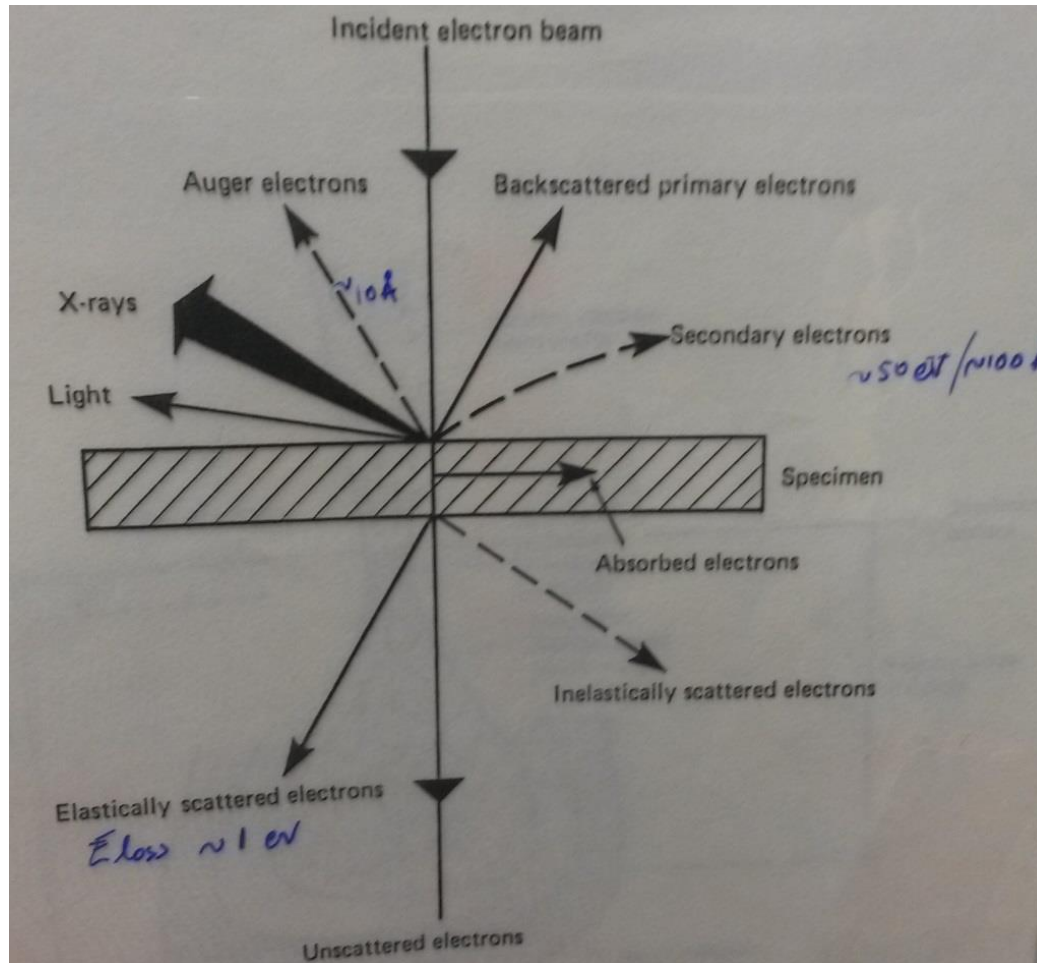
η διάμετρος του όγκου αλληλεπίδρασης είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη απτή διάμετρο της δέσμης εξ' αιτίας της **διάχυσης των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στο δείγμα.**

εντονότερο στα ογκώδη δείγματα σε σχέση με τα λεπτά



Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων - δείγματος

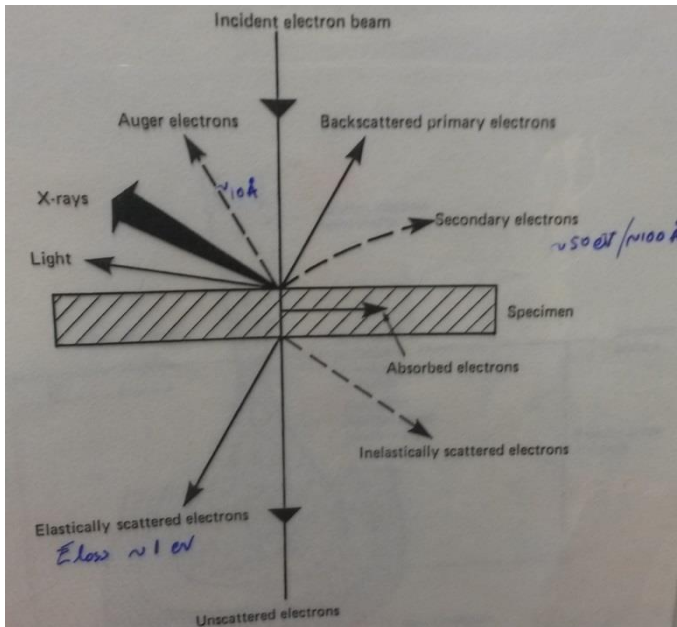
1. Ηλεκτρόνια διαπερνούν το λεπτό δείγμα χωρίς να σκεδαστούν





Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων - δείγματος

2. Ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά (αλλάζουν κατεύθυνση με μεγάλη γωνία σκέδασης χωρίς να χάνουν πολύ απτήν κινητική τους ενέργεια, ~περίπου 1eV, μετά από αλληλεπίδραση με τους πυρήνες των ατόμων του δείγματος)



Για ορισμένο πάχος δειγμάτων η πιθανότητα ελαστικών σκεδάσεων έχει άμεση σχέση με το πόσο μεγάλος είναι ο ατομικός αριθμός της ύλης καθώς και πόσο χαμηλό είναι το επιταχυντικό δυναμικό.

οι ελαστικές σκεδάσεις είναι αυτές που καθορίζουν το σχήμα του όγκου αλληλεπίδρασης



Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων - δείγματος

3. Ηλεκτρόνια σκεδάζονται ανελαστικά (αλληλεπιδρούν με τα τροχιακά ηλεκτρόνια των ατόμων καθώς και με τους πυρήνες τους, χάνοντας σημαντικό ποσό απτήν κινητική τους ενέργεια, η οποία μεταφέρεται στο δείγμα)

Αυτά τα γεγονότα δίνουν σαν αποτέλεσμα:

(α) τον ιονισμό των ατόμων που παράγουν χαρακτηριστικές ακτίνες X και Auger ηλεκτρόνια και

(β) συνεχές φάσμα ακτινοβολίας.

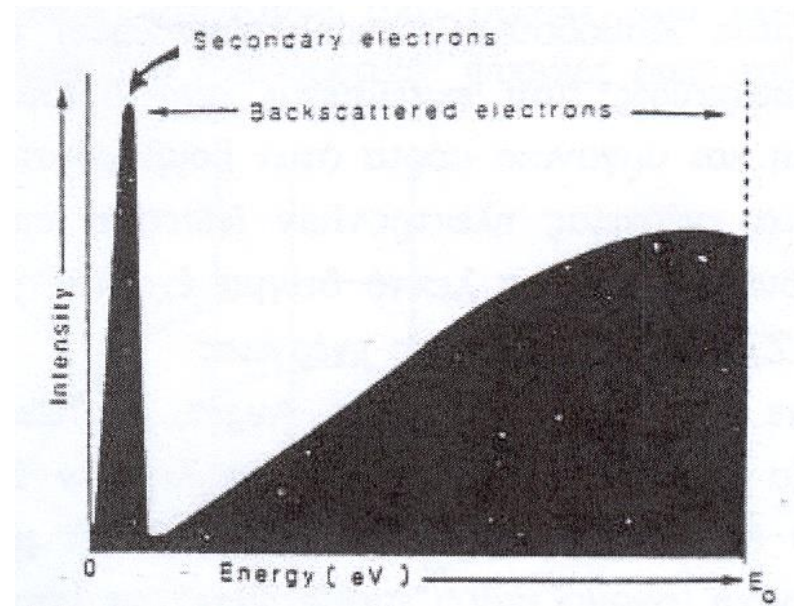
Οι ανελαστικές σκεδάσεις προσδιορίζουν το μέγεθος του όγκου αλληλεπίδρασης



Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων - δείγματος

4. δευτερογενή ηλεκτρόνια που βγαίνουν, από το δείγμα με ενέργειες λιγότερες από 50 eV και παράγονται απτήν αλληλεπίδραση της αρχικής δέσμης ηλεκτρονίων (και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) με τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας των ατόμων.

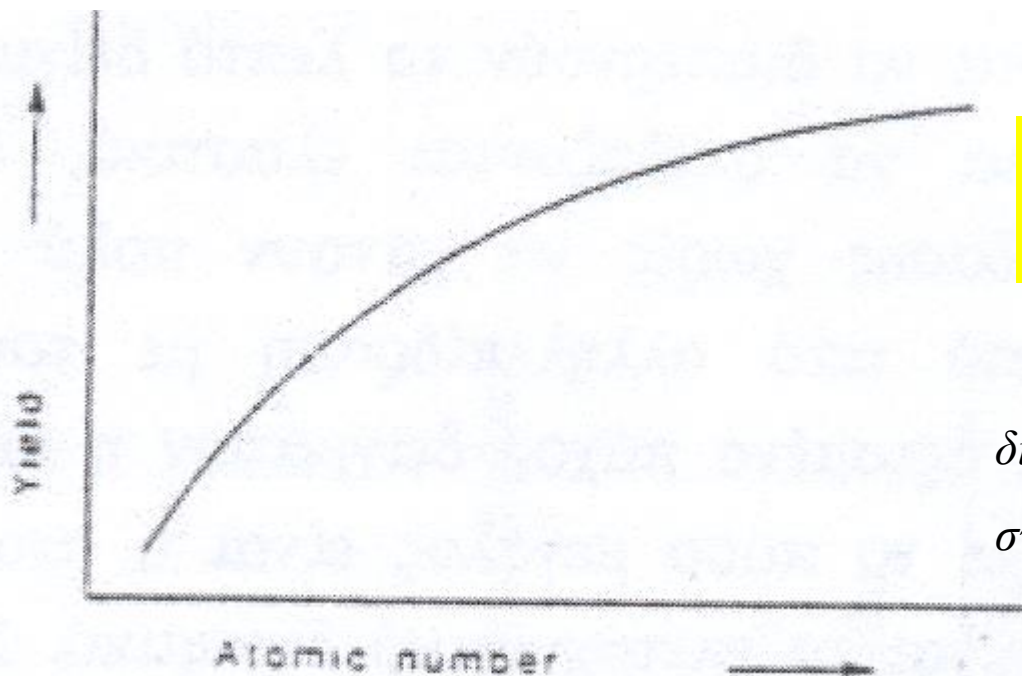
Δίνουν σημαντικές πληροφορίες για την τοπογραφία του δείγματος επειδή βγαίνουν από ένα βάθος $\sim 100\text{\AA}$ απτήν επιφάνεια και ο αριθμός τους εξαρτάται έντονα απτή γωνία που σχηματίζει η δέσμη των ηλεκτρονίων (e^-) με την επιφάνεια του δείγματος





Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων - δείγματος

5. **οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια** είναι πρωτογενή ηλεκτρόνια που σκεδάστηκαν ελαστικά με μεγάλη γωνία. Ο αριθμός τους έχει έντονη εξάρτηση από τον ατομικό αριθμό. γι αυτό και δίνει σημαντικές πληροφορίες για την στοιχειακή δομή του δείγματος.



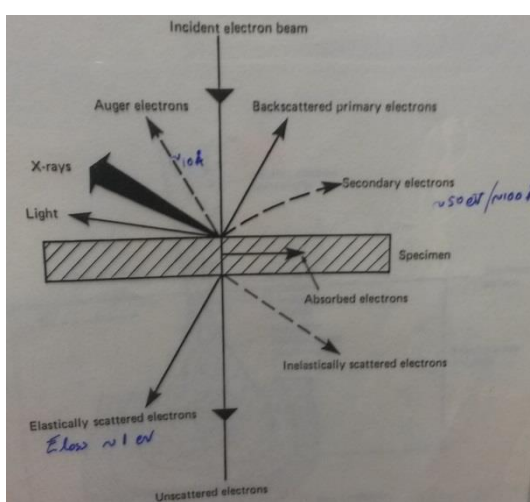
Ο αριθμός τους εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό.

δίνει σημαντικές πληροφορίες για την στοιχειακή δομή του δείγματος



Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων - δείγματος

6. Ηλεκτρόνια Auger (οζέ) e⁻ (οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις σε ένα ιονισμένο άτομο μπορούν να οδηγήσουν είτε στην εκπομπή ακτίνων - X είτε στην εκτόξευση Auger e⁻ από το άτομο)



- στα ελαφρά στοιχεία ένα μέρος των ακτίνων X που δημιουργήθηκαν ξεφεύγουν από το άτομο, ενώ ένα άλλο μέρος απορροφάται από ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην εξωτερική στοιβάδα, τα οποία εκπέμπονται σαν Auger e⁻ αυτά τα ηλεκτρόνια είναι φυσικό να φέρουν χαρακτηριστικές ενέργειες για κάθε άτομο.
- η πιθανότητα εκπομπής Auger e⁻ μεγαλώνει όσο μικραίνει ο ατομικός αριθμός z των στοιχείων
- το βάθος από το οποίο βγαίνουν είναι πολύ μικρό της τάξεως των 10 Å από την επιφάνεια και αυτό γιατί έχουν μεγάλη πιθανότητα ανελαστικών σκεδάσεων δηλ. απώλεια της ενέργειάς τους

Η φασματοσκοπία Auger e⁻, είναι πολύ χρήσιμη για ανάλυση ελαφρών στοιχείων στα στρώματα επιφανείας των χονδρών δειγμάτων. Αυτή όμως η τεχνική απαιτεί πολύ καθαρές επιφάνειες και αρκετά καλό κενό (ultra high vacuum, UHV).



Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων - δείγματος

7. Φθορισμός καθόδου (cathodoluminescence)

η ακτινοβολία από το ορατό έως το υπεριώδες που εκπέμπεται από ορισμένα υλικά όπως μονωτές, ημιαγωγούς ακόμη και οργανικά μόρια όταν βομβαρδιστούν με ηλεκτρόνια



Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων - δείγματος

8. Απώλεια ενέργειας ηλεκτρονίων (electron energy loss) (ηλεκτρόνια που διαπερνούν ένα λεπτό δείγμα έχοντας χάσει χαρακτηριστικά ποσά (άμεση σχέση με Z) της αρχικής τους ενέργειας)

- Σε αντίθεση με την φασματοσκοπία Auger, η electron energy loss μέθοδος ανιχνεύει στοιχεία σε όλο το βάθος αρκετά λεπτών δειγμάτων.
- Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που έχουν χάσει ενέργεια μεταβάλλεται με το πάχος του δείγματος και αυτή η τεχνική ονομάζεται standardless με την έννοια του ότι μετράει απόλυτα την ποσότητα ελαφρών στοιχείων μέσα στην ακτινοβολημένη περιοχή.

Η electron energy loss φασματοσκοπία είναι αρκετά ενδιαφέρουσα γιατί μπορεί να ανιχνεύει ελαφρά στοιχεία σε αντίθεση με την EDX

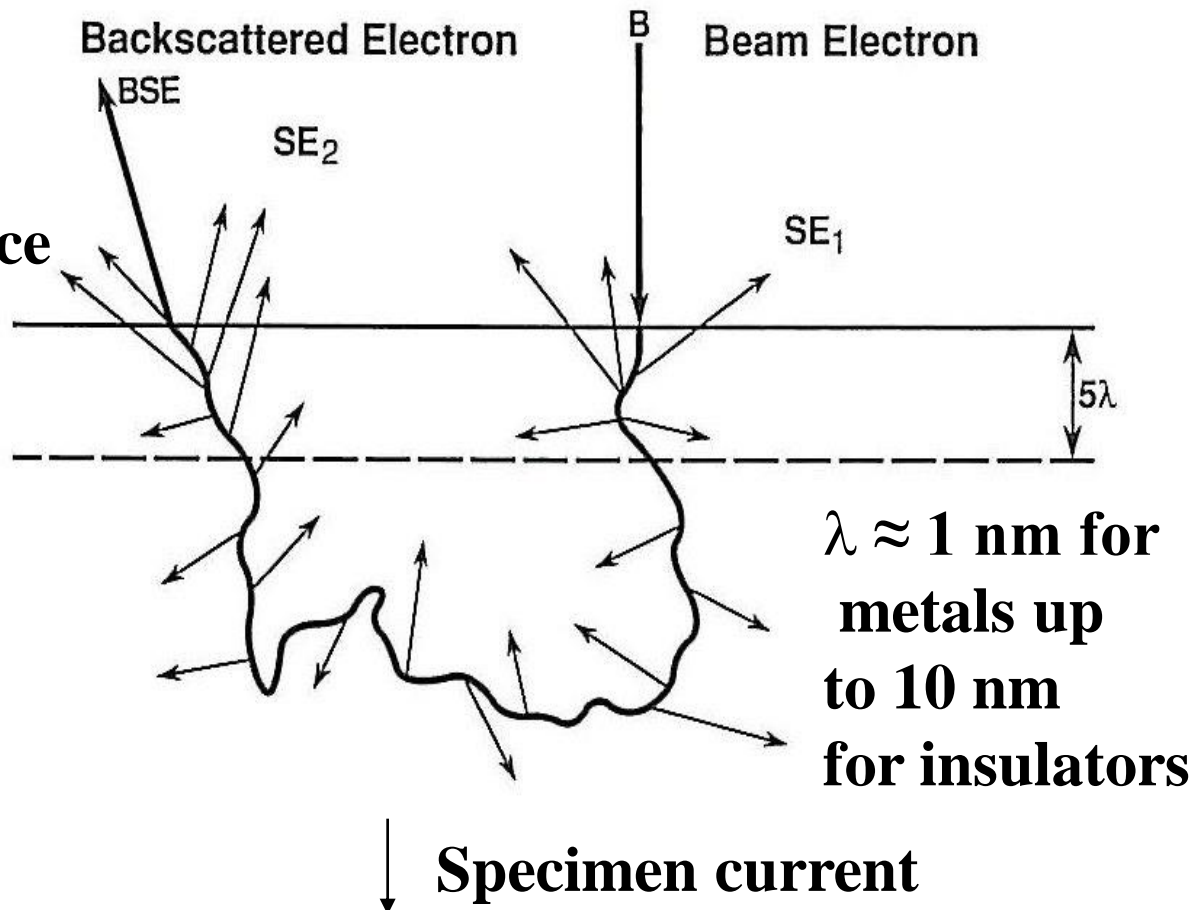
9. Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ακτίνων X.



Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων - δείγματος

X-rays
Cathodoluminescence
Photons!

Figure 3.20. Schematic illustration of the origin of two sources of secondary electron generation in the sample. Incident beam electrons (B) generate secondary electrons (SE_1) upon entering the sample. Backscattered electrons (BSE) generate secondary electrons (SE_2) while exiting the sample. λ is the mean free path for secondary electrons.





Σημαντικές αρχές για την μικροανάλυση ακτίνων -X

1. Η **φασματοσκοπία ακτίνων X ανιχνεύει στοιχεία** (η τεχνική δεν είναι ικανή να κάνει διάκριση μεταξύ ιοντικών και μη ιοντικών ομάδων)
2. Επειδή τα **ηλεκτρόνια και οι ακτίνες X** απορροφούνται σημαντικά απτα μόρια του αέρα, όλα τα δείγματα αναλύονται κάτω από σχετικά υψηλό κενό.
3. Τα στοιχεία ανιχνεύονται και μετριοούνται ***in situ*** επι τόπου με διακριτική ικανότητα από 10 nm έως μερικά μm (Χημικές διεργασίες μπορεί να δημιουργηθούν κατά την έκθεση της δέσμης κάτω από ορισμένες συνθήκες)



Σημαντικές αρχές για την μικροανάλυση ακτίνων -X

4. Επειδή οι ακτίνες X είναι αποτέλεσμα μεταπτώσεων e^- που βρίσκονται στις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων και δεν έχουν καμία σχέση με χημικούς δεσμούς η ανίχνευση με ακτίνες $-X$ είναι ανεξάρτητη απτη χημική κατάσταση των στοιχείων.
5. **Το όριο ανίχνευσης για WDS** είναι $Z=3$ ενώ της **EDS (EDX)** όταν χρησιμοποιείται με παράθυρο Be το όριο είναι $Z=11$
6. Η τεχνική θεωρείται **μη καταστρεπτική** για τα δείγματα προς ανάλυση.
7. Η μέθοδος είναι ποσοτική



Παραγωγή Ακτίνων - Χ

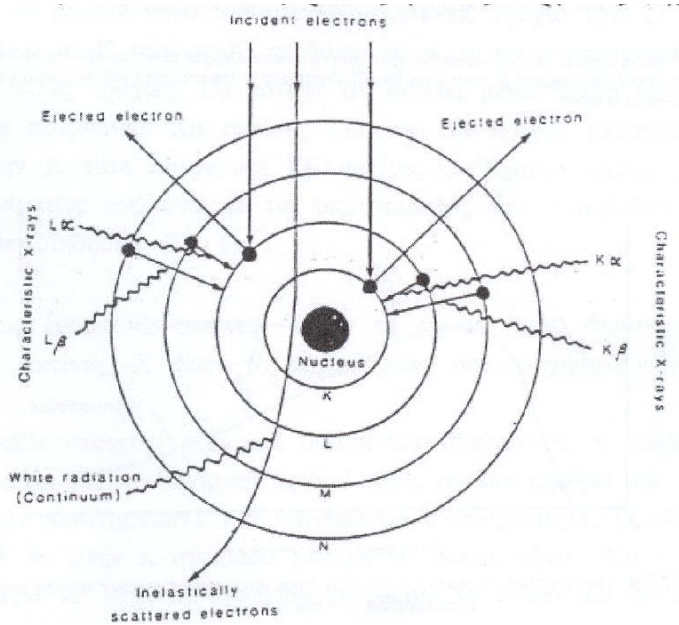
1. Συνεχές φάσμα ακτίνων –Χ
2. Χαρακτηριστικές ακτίνες – Χ
3. Παραγωγή ακτίνων – Χ
4. Πάχος δειγμάτων
5. Τοπογραφία δείγματος και ανίχνευση ακτίνων -Χ



Συνεχές φάσμα Ακτίνων - Χ

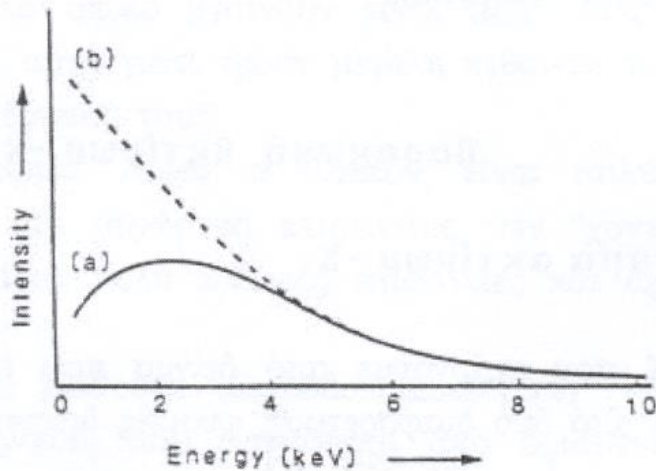
Οι ακτίνες Χ που παίρνουμε από δείγμα που έχει ακτινοβοληθεί με e^- δημιουργούνται μετά από δύο διαφορετικές φυσικές διεργασίες.

1. Οι ακτίνες - Χ δημιουργούνται κατά την *αλληλεπίδραση των πρωτογενών e^- με τα τροχιακά ηλεκτρόνια ενός ατόμου*
2. *Συνεχές φάσμα ή λευκή ακτινοβολία ή *bremsstrahlung* (ακτινοβολία πέδησης): όταν ένα πρωτογενές ηλεκτρόνιο περνά κοντά από το ηλεκτροστατικό πεδίο του ατομικού πυρήνα, αυτό σκεδάζεται ανελαστικά αφήνοντας έτσι ένα μέρος της χαμένης κινητικής ενέργειας του σαν ένα φωτόνιο ακτίνων Χ. (η χαμένη ενέργεια είναι $\sim 1\text{keV}$ παρόλο που η κατανομή των ενεργειών που έχουμε από ένα δείγμα ξεκινάει από το μηδέν και φτάνει την ενέργεια των πρωτογενών ηλεκτρονίων.*



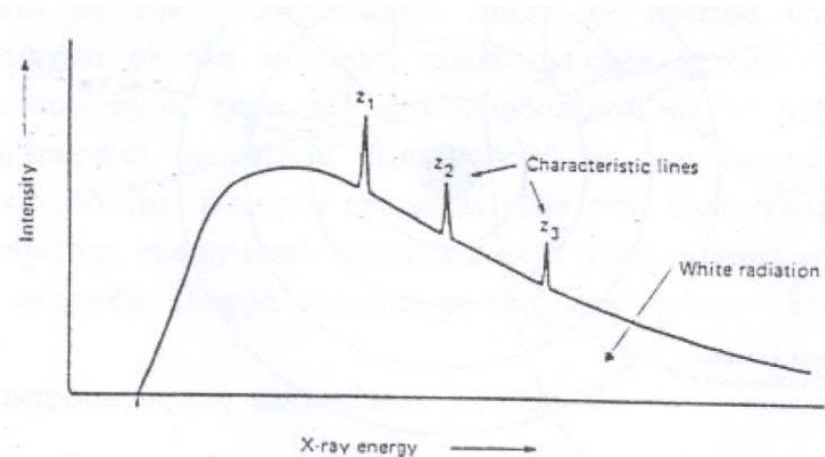


Συνεχές φάσμα Ακτίνων - X



- Η συνεχής ακτινοβολία είναι υπεύθυνη για το background, κάτω από τις χαρακτηριστικές κορυφές ακτίνων X σε ένα συνηθισμένο φάσμα.

- Συνεχής ακτινοβολία χαμηλής ενέργειας απορροφάται μέσα στο ίδιο το δείγμα αλλά και στο παράθυρο του EDS ανιχνευτή έτσι ώστε το σήμα της έντασης σε αυτή την περιοχή ενεργειών να είναι χαμηλό.





Συνεχές φάσμα Ακτίνων - X

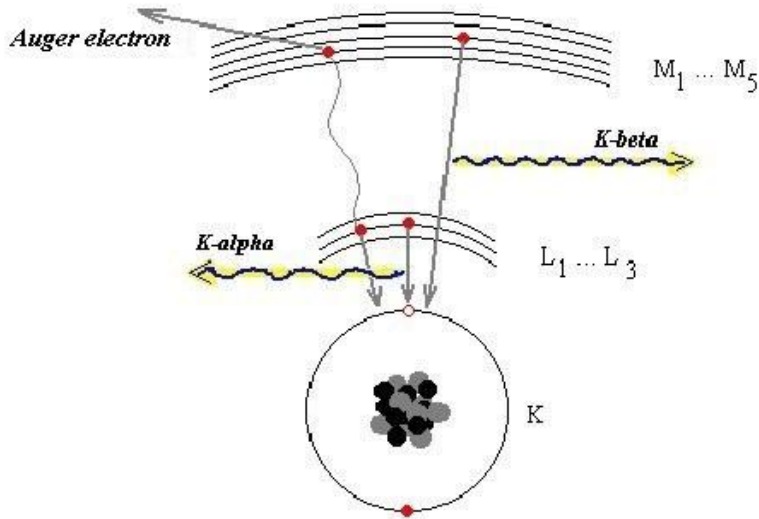
Θεωρία της συνεχούς ακτινοβολίας μας δίνει τις εξής χρήσιμες βασικές αρχές:

- Η ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας ενός στοιχείου χ είναι ανάλογη με τον αριθμό των ατόμων του χ μέσα στην ακτινοβολούμενη περιοχή
- η ένταση της συνεχούς ακτινοβολίας είναι ανάλογη με τον συνολικό αριθμό όλων των ατόμων δηλ. την ολική μάζα, μέσα στην ακτινοβολούμενη περιοχή
- Η ένταση της συνεχούς ακτινοβολίας είναι αντιστρόφως ανάλογη με το επιταχυντικό δυναμικό

Το συνεχές φάσμα μας δίνει ένα χονδρικό προσδιορισμό της τοπικής μάζας του δείγματος που ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων



Χαρακτηριστικές Ακτίνες- X



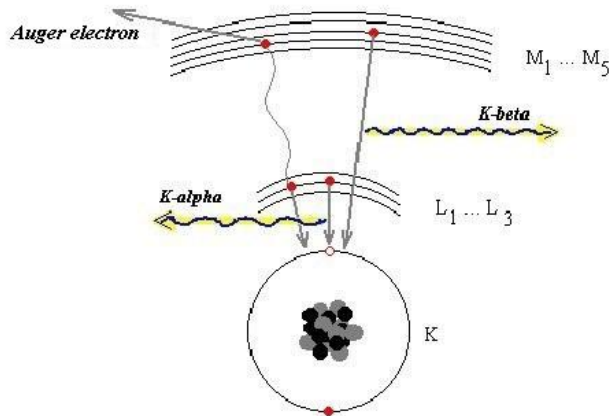
Production of Characteristic Radiation

Όταν ένα πρωτογενές ηλεκτρόνιο μεγάλης ταχύτητας αλληλεπιδράσει με ένα άτομο στοιχείου του δείγματος και ειδικότερα με ένα εσωτερικής τροχιάς ηλεκτρόνιο ατόμου τότε μπορεί αυτό το ηλεκτρόνιο (του δείγματος) να μεταπηδήσει σε υψηλότερες στάθμες ενέργειας ή ακόμα και να εκτοπιστεί τελείως από το άτομο.

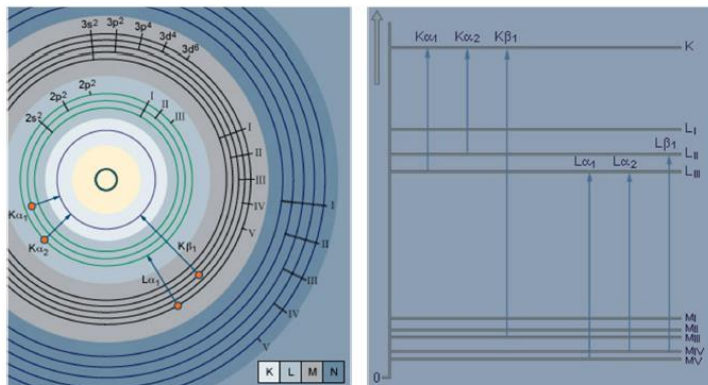
Σε αυτή την περίπτωση όμως έχουμε ένα διεγερμένο άτομο (ή ιονισμένο) το οποίο θα επανέλθει στην θεμελιώδη του κατάσταση καλύπτοντας το κενό του ηλεκτρονίου, από ένα άλλο ηλεκτρόνιο υψηλότερης τροχιακής ενέργειας εκπέμποντας ένα φωτόνιο ακτίνων X ή ένα Auger ηλεκτρόνιο



Χαρακτηριστικές Ακτίνες - Χ



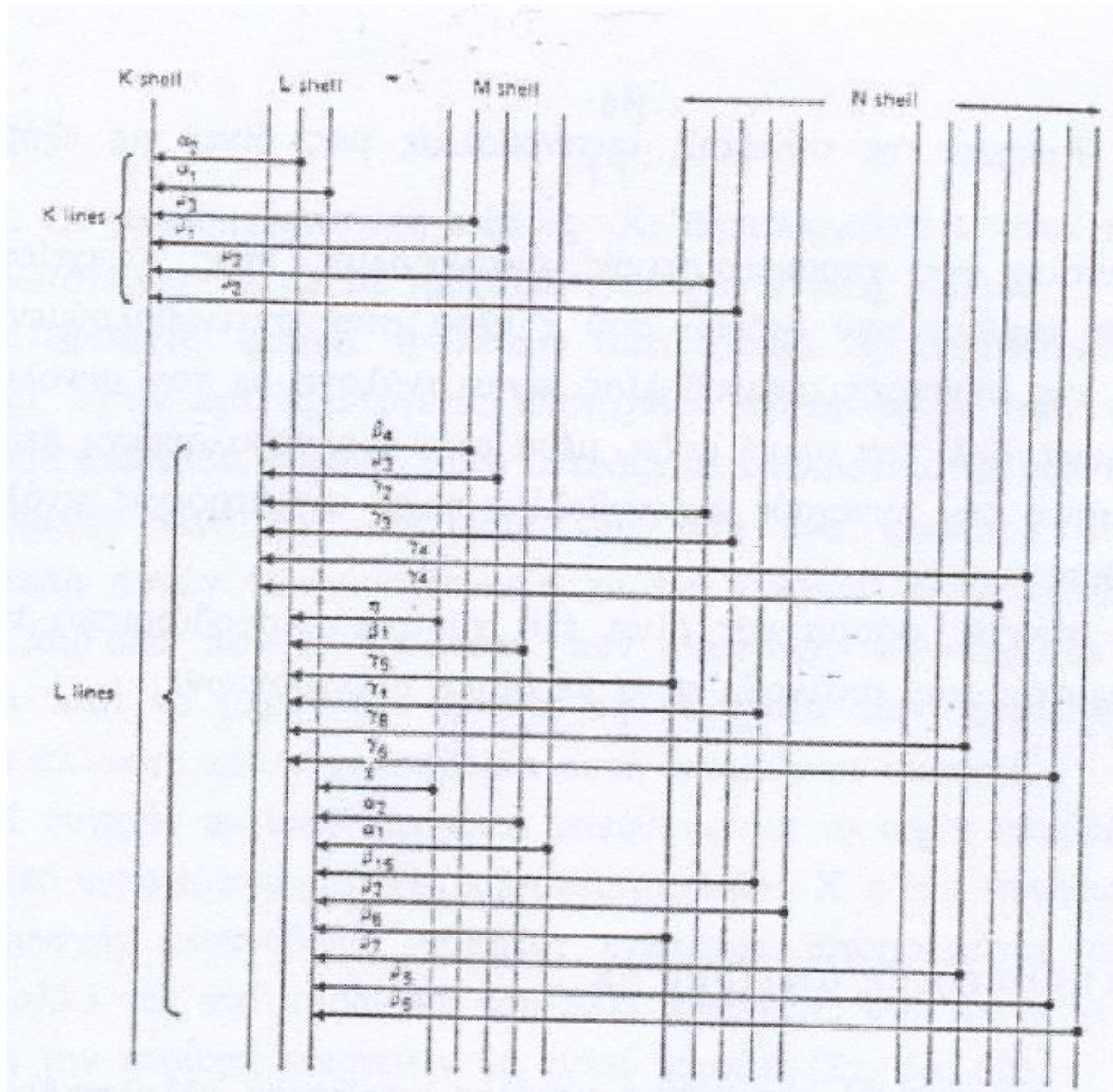
Production of Characteristic Radiation



- Η ενέργεια των φωτονίων είναι η διαφορά των ενεργειών των δύο τροχιακών που πήραν μέρος στις μεταπηδήσεις, που είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο.
- Αν το αρχικό κενό δημιουργήθηκε στην K τροχιά τότε οι ακτίνες X που παίρνουμε είναι οι K ακτίνες -X, ανεξάρτητα με το αν έχουμε μεταπήδηση από την L στοιβάδα στην K τότε παίρνουμε ka ακτίνες -X, ενώ αν έχουμε μεταπήδηση από την M στοιβάδα στην K τότε παίρνουμε Kβ ακτίνες -X. έχουμε ακόμη Ka1, Ka2, Kβ1, Kβ2..... ενέργειες ανάλογα με τις υποστοιβάδες των στοιβάδων που παίρνουν μέρος στις μεταπηδήσεις



Χαρακτηριστικές Ακτίνες - Χ





Χαρακτηριστικές Ακτίνες - X

έχουμε L ακτίνες $-X$ αν το αρχικό κενό δημιουργήθηκε στην L στοιβάδα, M ακτίνες $-X$ όταν το αρχικό κενό δημιουργήθηκε στην M στοιβάδα κ.ο.κ.

κάθε στοιχείο έχει μία οικογένεια ακτίνων $-X$, η πολυπλοκότητα της οποίας εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό (δηλαδή από τον αριθμό και την ταξινόμηση των τροχιακών ηλεκτρονίων).

Για παράδειγμα

ο άνθρακας C ($Z=6$) με $2e^-$ στην K στοιβάδα και $4e^-$ στην L στοιβάδα μπορεί να δώσει μόνο $K\alpha$ - ακτίνες $-X$.

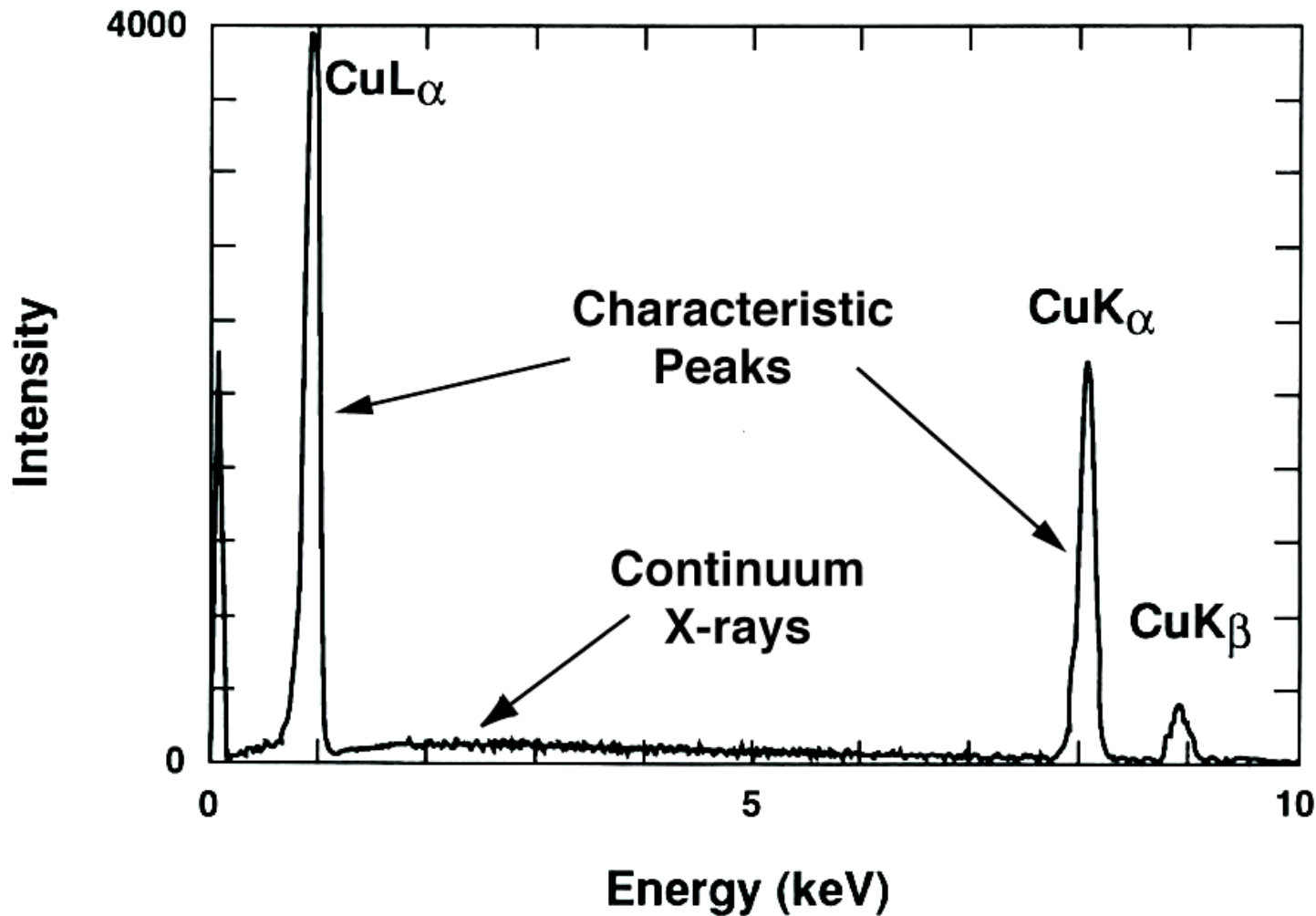
το Na ($Z=11$) έχει $1e^-$ στην M στοιβάδα έτσι ώστε να δώσει $K\alpha$ και $K\beta$ ακτίνες $-X$. επιπρόσθετα η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των στοιβάδων N και M είναι μικρότερη από αυτή των M και L στοιβάδων, που με την σειρά της είναι μικρότερη με την ενεργειακή διαφορά των L και K στοιβάδων.

Για αυτό για ένα συγκεκριμένο στοιχείο, η M ακτινοβολία έχει χαμηλότερη ενέργεια από την L, η οποία έχει μικρότερη ενέργεια από την K ακτινοβολία. ενώ το φάσμα ακτίνων $-X$ γίνεται πολυπλοκότερο καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός, κάθε στοιχείο δίνει ένα συγκεκριμένο φάσμα που το χαρακτηρίζει.



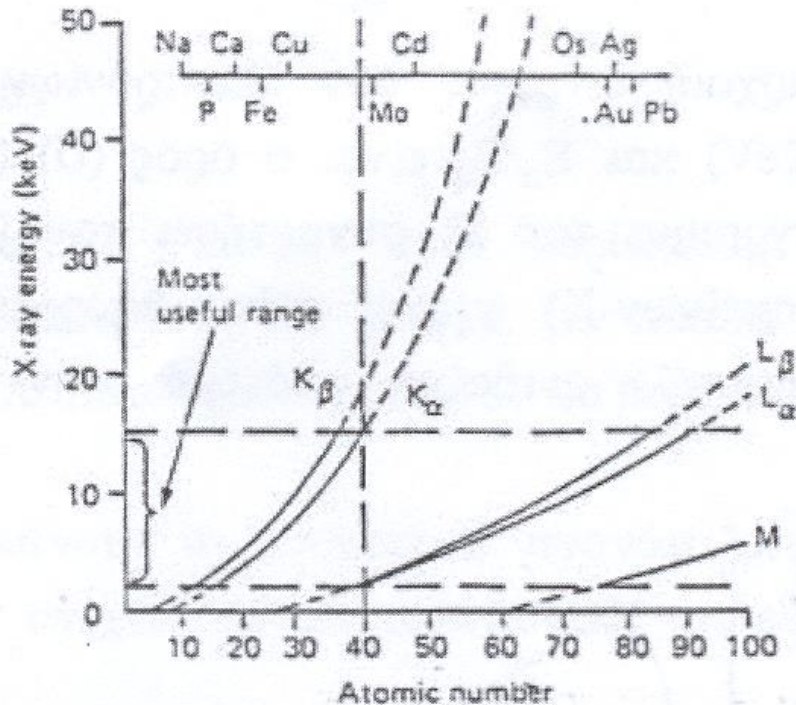
Χαρακτηριστικές Ακτίνες - Χ

Example of Eds spectrum





Παραγωγή Ακτίνων - X

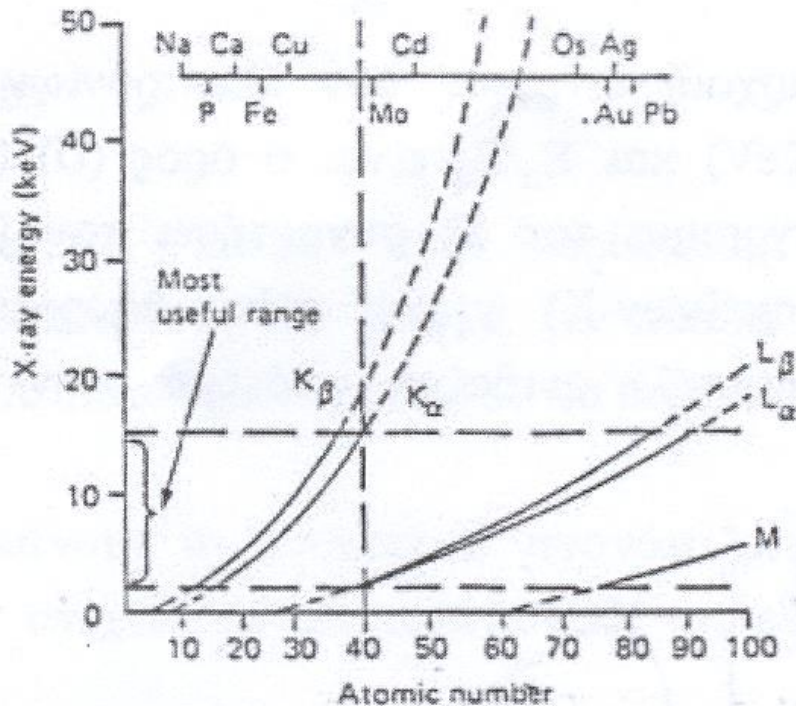


για να παραχθούν ακτίνες $-X$ θα πρέπει η αρχική ενέργεια των πρωτογενών e^- να είναι μεγαλύτερη από την μικρότερη κρίσιμη ενέργεια ιονισμού E_c , έτσι ώστε να υπάρξει ιονισμός.

Επειδή η ενέργεια κάθε στοιβάδας και υποστοιβάδας είναι συγκεκριμένη και μοναδική για κάθε άτομο, κάθε στοιβάδα και υποστοιβάδα απαιτεί διαφορετική κρίσιμη ενέργεια ιονισμού.



Παραγωγή Ακτίνων - X



- η ενέργεια ιονισμού είναι μεγαλύτερη για τα K e⁻ από ότι για τα L e⁻
- μεγαλώνει αναλόγως με τον ατομικό αριθμό (Z).

Η πιθανότητα εκπομπής ακτίνων -X κατά την διάρκεια ακτινοβόλησης ηλεκτρονίων είναι ίση με το αποτέλεσμα των πιθανοτήτων

1. Του ιονισμού των εσωτερικών τροχιακών
2. Της παραγωγής ακτίνων -X από καθορισμένες μεταπηδήσεις στο άτομο.



Ενεργός διατομή ιονισμού (Q)

Ο συντελεστής ιονισμού μιας εσωτερικής στοιβάδας σε ένα άτομο από ένα προσπίπτον ηλεκτρόνιο είναι γνωστός σαν ενεργός διατομή ιονισμού. Είναι συνάρτηση της ενέργειας των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων (E_0) και της κρίσιμης ενέργειας ιονισμού (E_c) της συγκεκριμένης στοιβάδας του στοιχείου που μας ενδιαφέρει

Σε ένα λεπτό στρώμα ενός καθαρού στοιχείου, ο μέσος αριθμός ιονισμών (n , ιονισμοί/ηλεκτρόνιο) που συμβαίνουν από ένα ηλεκτρόνιο καθώς περνά μέσα από αυτό το στρώμα πάχους Δx (cm) δίνεται από την σχέση

$$n = Q \frac{N \rho}{A} \Delta x$$

Όπου Q είναι η ενεργός διατομή ιονισμού [ιονισμοί / ηλεκτρόνιο (cm²/atom)]

N ο αριθμός avogadro (atoms/mole), ρ είναι η πυκνότητα (g/cm³) και A είναι το ατομικό βάρος του στοιχείου.

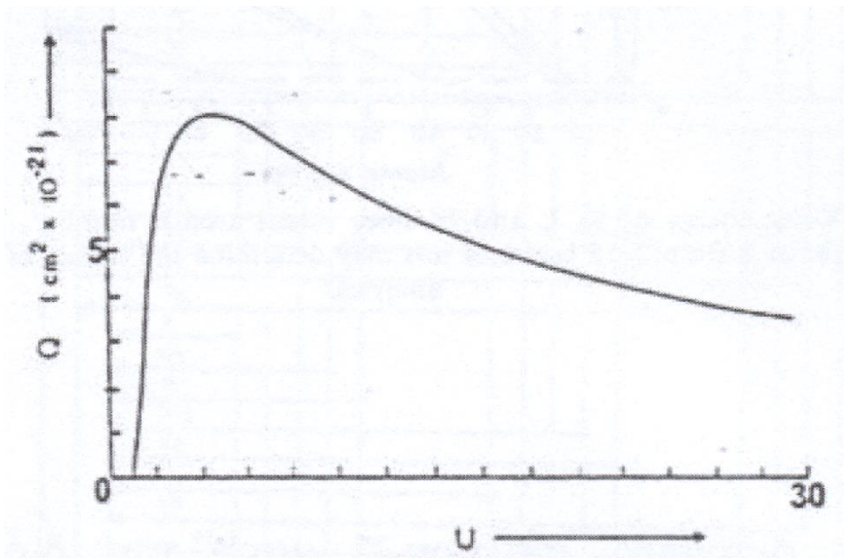


Ενεργός διατομή ιονισμού (Q)

Το Q εκφράζεται ως εξής:

$$Q = \frac{7.92 \times 10^{-14}}{E_o E_c} \ln(E_o / E_c)$$

Όπου E_o είναι η αρχική ενέργεια των ηλεκτρονίων (KV), E_c είναι η κρίσιμη ενέργεια ιονισμού (KeV) και E_o/E_c είναι ο όρος (U) (overvoltage).



Αν πάρουμε το διάγραμμα Q συναρτήσει του U θα δούμε ότι το Q (και συνεπώς η ένταση ακτίνων -X) φθάνει σε ένα θεωρητικό μέγιστο γύρω στο $U=3$ ($E_o > 2.7 E_c$) ενώ η καμπύλη ανεβαίνει απότομα στην περιοχή χαμηλών τιμών του U



Πιθανότητα εκπομπής ακτίνων $-X$

- Μόνο μερικοί ιονισμοί των εσωτερικών στοιβάδων έχουν σαν τελικό αποτέλεσμα την εκπομπή ακτίνων $-X$
- Η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την διάρκεια μεταπηδήσεων μπορεί ακόμη να συμβάλει στο να εκδιωχθεί ένα ηλεκτρόνιο από την εξωτερική τροχιά του ατόμου σαν Auger e^-

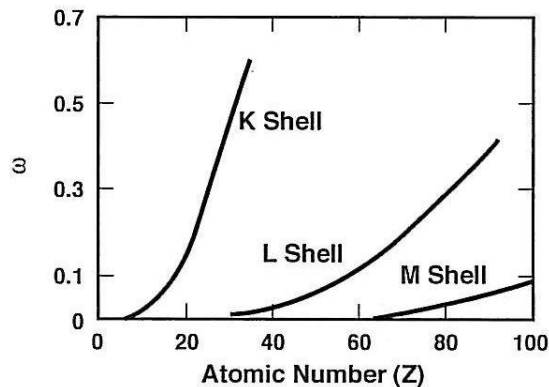
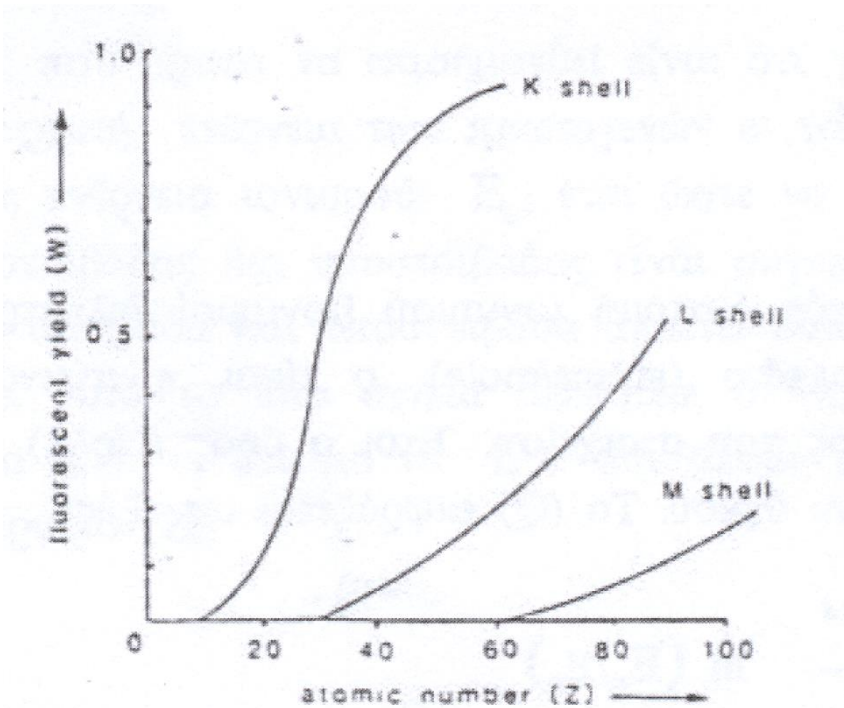


Figure 6.6. Fluorescence yield ω as a function of atomic number for electron ionization within the K, L, and M electron shells.

Η πιθανότητα παραγωγής χαρακτηριστικής ακτίνας $-X$ από μία μεταπήδηση ονομάζεται συντελεστής φθορισμού W (fluorescence yield). Ο συντελεστής (W) έχει έντονη εξάρτηση από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου



Πιθανότητα εκπομπής ακτίνων $-X$



- Η ένταση των χαρακτηριστικών ακτίνων $-X$ που εκπέμπονται εξαρτάται από το αποτέλεσμα της ενεργούς διατομής (Q) και του συντελεστή φθορισμού (W)
- Για ένα βαρύ στοιχείο πρακτικά η ένταση της κορυφής L-line είναι μεγαλύτερη από την ένταση της κορυφής K-line.



Πάχος Δειγμάτων

Ένα δείγμα λέγεται λεπτό στην περίπτωση που τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια της δέσμης διαπερνούν το δείγμα με κάποια απώλεια της ενέργειάς τους. Ακόμη οι ακτίνες $-X$ που δημιουργούνται θα πρέπει να απορροφώνται κατά ένα μηδαμινό ποσοστό.

Όταν λοιπόν συμβαίνουν τα παραπάνω γεγονότα μπορούμε να δώσουμε την έκφραση των ανιχνευομένων ακτίνων $-X$ ως εξής

$$I \propto i \times Q \times n \times W$$

Δηλαδή, η ένταση των ακτίνων $-X$ (I) από ένα ακτινοβολούμενο δείγμα είναι ανάλογη του αριθμού των ατόμων (n) στην μονάδα περιοχής του λεπτού δείγματος, την ενεργό διατομή (Q), τον συντελεστή φθορισμού (W) και το ρεύμα της δέσμης (i).



Πάχος Δειγμάτων

Στην μικροανάλυση ακτίνων $-X$ αυτό που ενδιαφέρει άμεσα δεν είναι το ακριβές πάχος του δείγματος αλλά η μάζα μέσα στην οποία ταξιδεύουν τα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες $-X$.

Όσον αφορά τώρα την ένταση των ακτίνων $-X$ σε χοντρά δείγματα αυτή εξαρτάται από τρεις παράγοντες:

- Την αρχική ένταση (I_0) ακτίνων $-X$ που παράγονται μέσα στο δείγμα
- Την απορρόφηση αυτής της αρχικής έντασης (I_0)
- Και την δευτερογενή παραγωγή άλλων ακτίνων $-X$

Αυτοί άλλωστε οι παράγοντες συνθέτουν την διόρθωση ZAF- γνωστή μέθοδο στην μικροανάλυση για το ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων.

(Z = atomic number, A = Absorption, F = fluorescence correction factors)



Διόρθωση ατομικού αριθμού (Z)

Η διόρθωση ατομικού αριθμού συνδυάζει δύο γεγονότα τα οποία εξαρτώνται από το μέσο ατομικό αριθμό του δείγματος.

- Το ένα έχει σχέση με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια της δέσμης που βγαίνουν από την επιφάνεια ενός χοντρού δείγματος
- ενώ το άλλο έχει σχέση με την ενέργεια πέδησης (stopping power) της μάζας του.

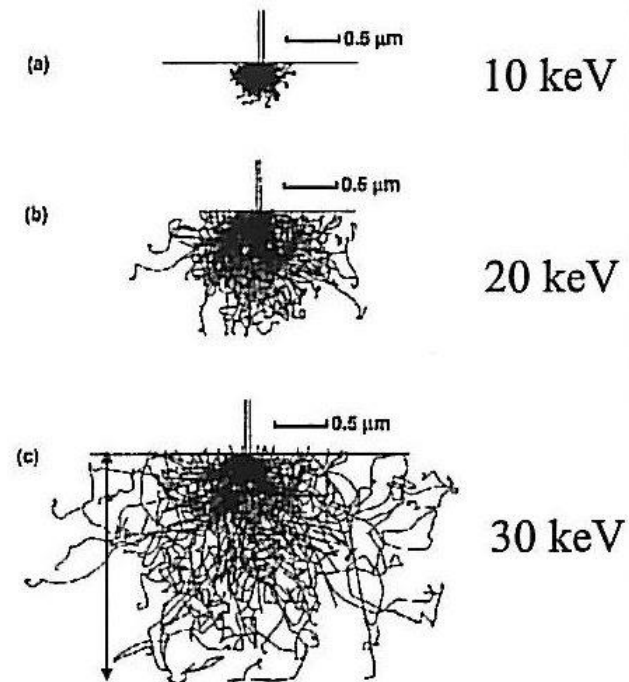
Η ενέργεια πέδησης είναι πολύ σημαντική για την ποσοτική μικροανάλυση γιατί μας δίνει έμμεσα χοντρικώς απάντηση στην ερώτηση πόσες ακτίνες $-X$ μπορούν να παραχθούν έως ότου τα e^- της δέσμης σταματήσουν να ταξιδεύουν μέσα στο δείγμα ($E=0$).



Διόρθωση ατομικού αριθμού (Z)

X-ray Spatial Resolution

- X-ray range is related to, but less than, electron range R
 - » Electron scattering volume and R increases with E_0
 - » R defined as depth where electron $E \sim 0$

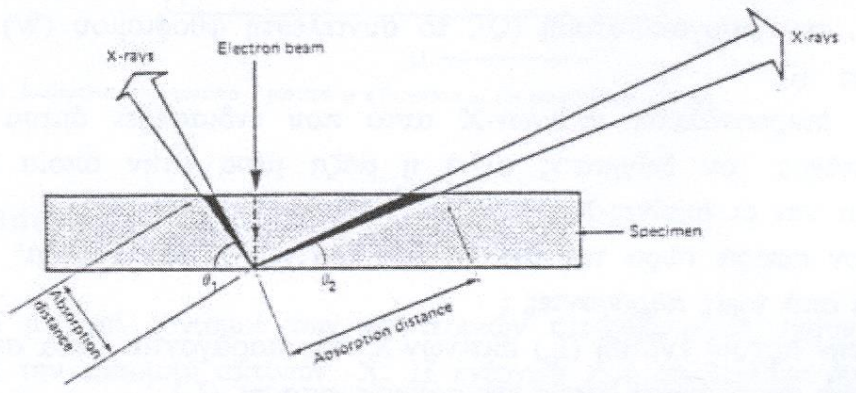




Απορρόφηση αρχικών ακτίνων –X (A)

Οι ακτίνες –X που δημιουργούνται σε μια περιοχή του δείγματος ταξιδεύοντας μέσα στο δείγμα απορροφώνται εκθετικά με την απόσταση. Ο βαθμός απορρόφησης στο δείγμα προσδιορίζεται από τον νόμο του Beer.

$$\frac{I_t}{I_o} = \exp(-\mu_m \times \rho \times t)$$



Όπου I_o αρχική ένταση ακτίνων –X και I_t τελική ένταση ακτίνων –X που διαπερνούν το δείγμα, ρ η πυκνότητα του δείγματος (g/cm^3) μ_m ο συντελεστής απορρόφησης και t το μήκος της διαδρομής απορρόφησης (cm) σχήμα



Δευτερογενώς παραγόμενες ακτίνες $-X$ (φθορισμός F)

Οι αρχικώς παραγόμενες ακτίνες $-X$ περνώντας μέσα από το δείγμα απορροφώνται σημαντικά αν η ενέργειά τους είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την κρίσιμη ενέργεια ιονισμού ενός στοιχείου μέσα στο δείγμα. Τότε οι αρχικές ακτίνες X παράγουν δευτερογενείς ακτίνες $-X$ μικρότερης ενέργειας. Το φαινόμενο λέγεται **δευτερογενής φθορισμός (secondary fluorescence)**

- σε χοντρά δείγματα όπου η συγκέντρωση του απορροφώντος στοιχείου είναι μικρή και του φθορίζοντος στοιχείου μεγάλη: π.χ. το γεγονός φθορισμού είναι σημαντικό σε ένα κράμα Fe 1wt% Cr, ενώ δεν είναι τόσο σε κράμα Fe 25% Cr
- Σε λεπτά δείγματα αυτή η διόρθωση είναι πολύ μικρή γιατί είναι εξίσου μικρή η πιθανότητα αλληλεπίδρασης των αρχικώς παραγόμενων ακτίνων $-X$ με το δείγμα.

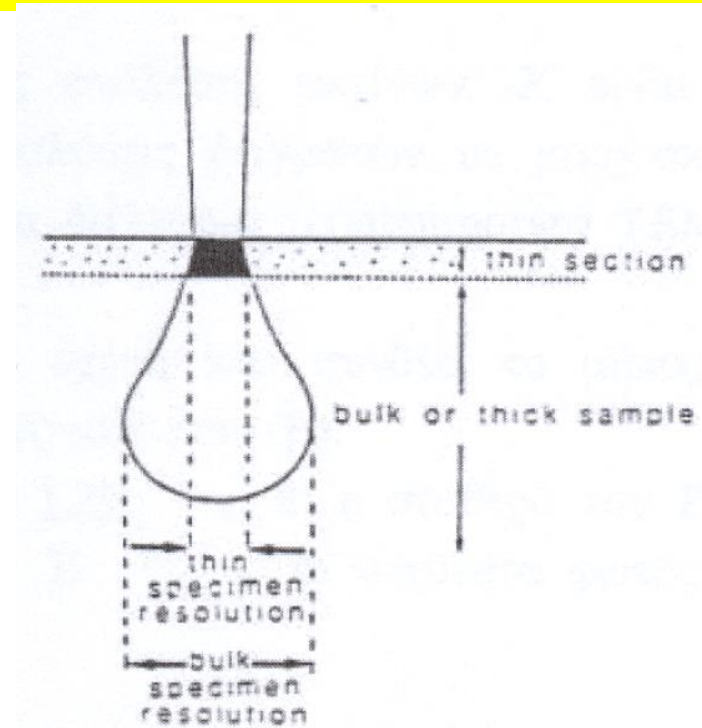


Χωρική διακριτική ικανότητα

Η χωρική διακριτική ικανότητα σε ένα χοντρό δείγμα σαν έννοια, αφορά τον όγκο μέσα στον οποίο τα πρωτογενή ηλεκτρόνια διαχέονται.

στα λεπτά δείγματα η χωρική διακριτική ικανότητα ταυτίζεται με την διαπλάτυνση της δέσμης (b) η οποία υπολογίζεται από την σχέση:

$$b \sim 6.25 \times 10^2 \times \frac{Z}{E_o} \left(\frac{\rho}{A} \right)^{1/2} t^{3/2}$$





Ανίχνευση Ακτίνων - Χ

Υπάρχουν δύο συγκεκριμένες μέθοδοι για την συλλογή και το μέτρημα των ακτίνων γ -Χ που βγαίνουν από ένα δείγμα, που ακτινοβολείται με ηλεκτρόνια.

1. **Wavelength – dispersive analysis (WDS)** είναι η πιο παλιά μέθοδος
2. **Energy – dispersive analysis (EDS)** είναι πλατιά διαδεδομένη και σημαντικά τελειοποιημένη.



X-ray Detector Insertion Gauge



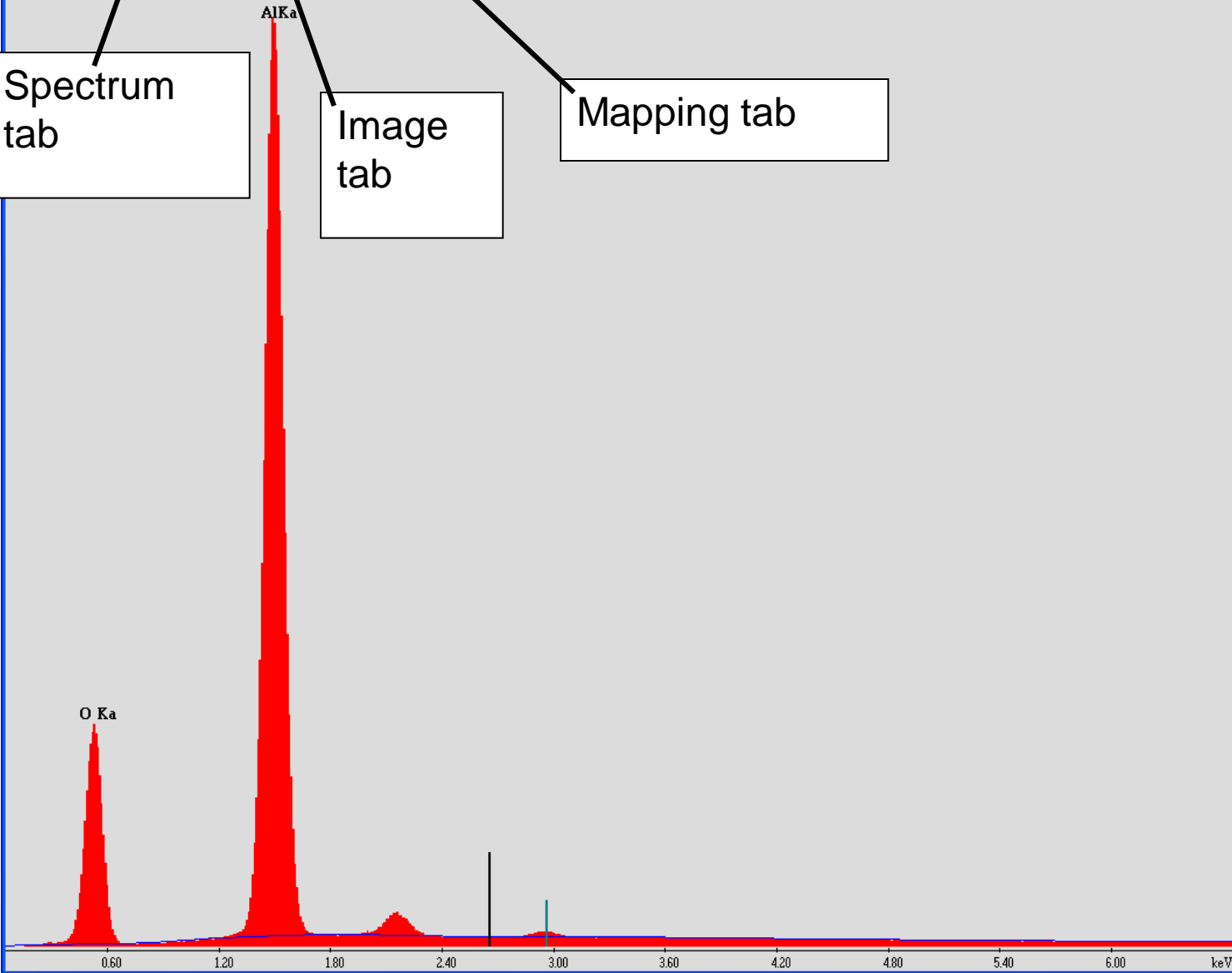
c:\edax32\genesis\genspc.spc

A: Chlorite [Norm.%= 38.86, 20.96, 34.43, 1.14, 3.84, 0.28]

Spectrum tab

Image tab

Mapping tab



kV: 20.0 Tilt: -0.3
Take-Off Angle: 34.79
Collect Clear
EV/Chan: 10.0

Peak ID Fe ClearAll
HPD EPIC

Element: AuM Z- Z+
O K Add Delete
AlK
Possible
ClKa
RnMa
RuLb
TcLb
PbMg
AgLi

Z List
 Alpha Lines Only
 Elem Shell Trans
Marker
 Abs Esc Sum
Advanced...



Standarless Quantitative Data

Matrix Correction: ZAF

Element	Wt%	At%
OK	40.28	53.21
AlK	59.72	46.79

kV: 20.0 Mag: 5942

Collect Image

Reso: 1024x800
Strips: 25
 Conti

BSE 1 0 4095 16

Label Det Smin Smax Reads

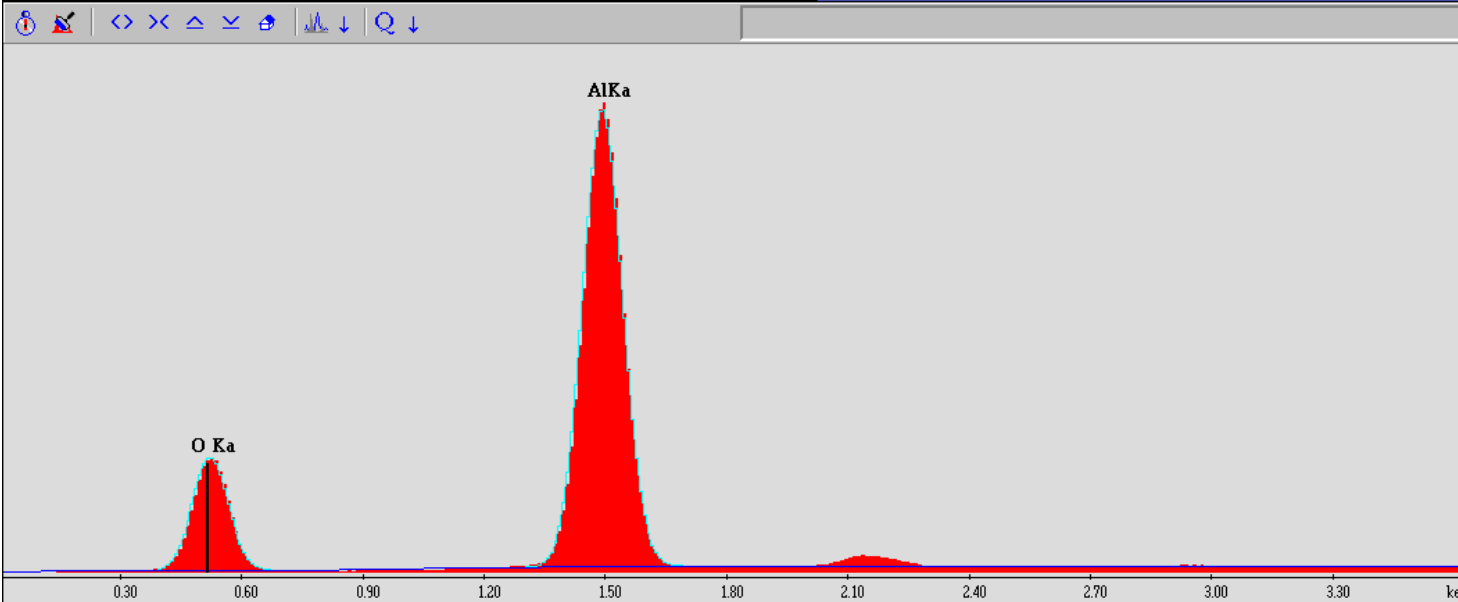
Peak ID Fe HPD

Element: AuM Z- Z+

O K Add Possible
AlK Delete O Ka
I Ma
XeMa
I Mz
XeMz
CrLi
CrLg
V Lb

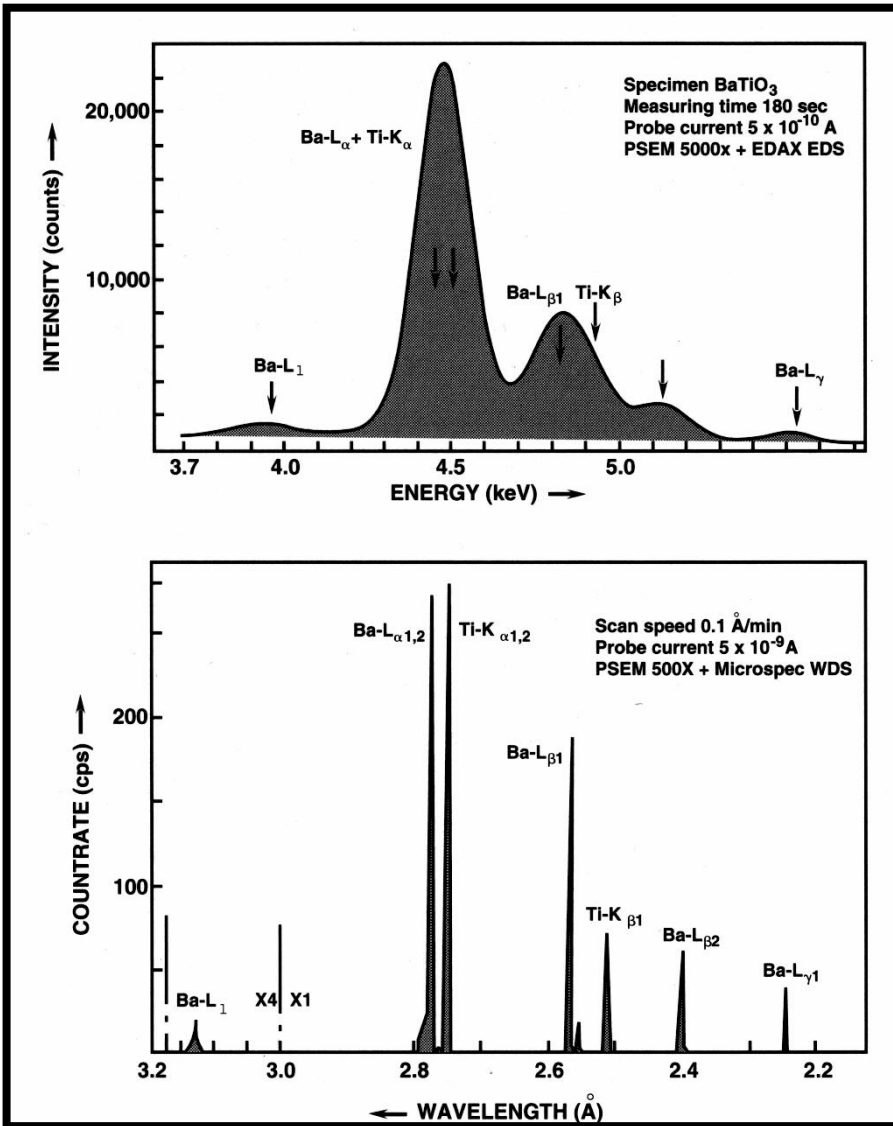
Alpha Lines Only
 Elem Shell Trans
Markers
 Abs Esc Sum

Advanced...





Ανίχνευση Ακτίνων - Χ



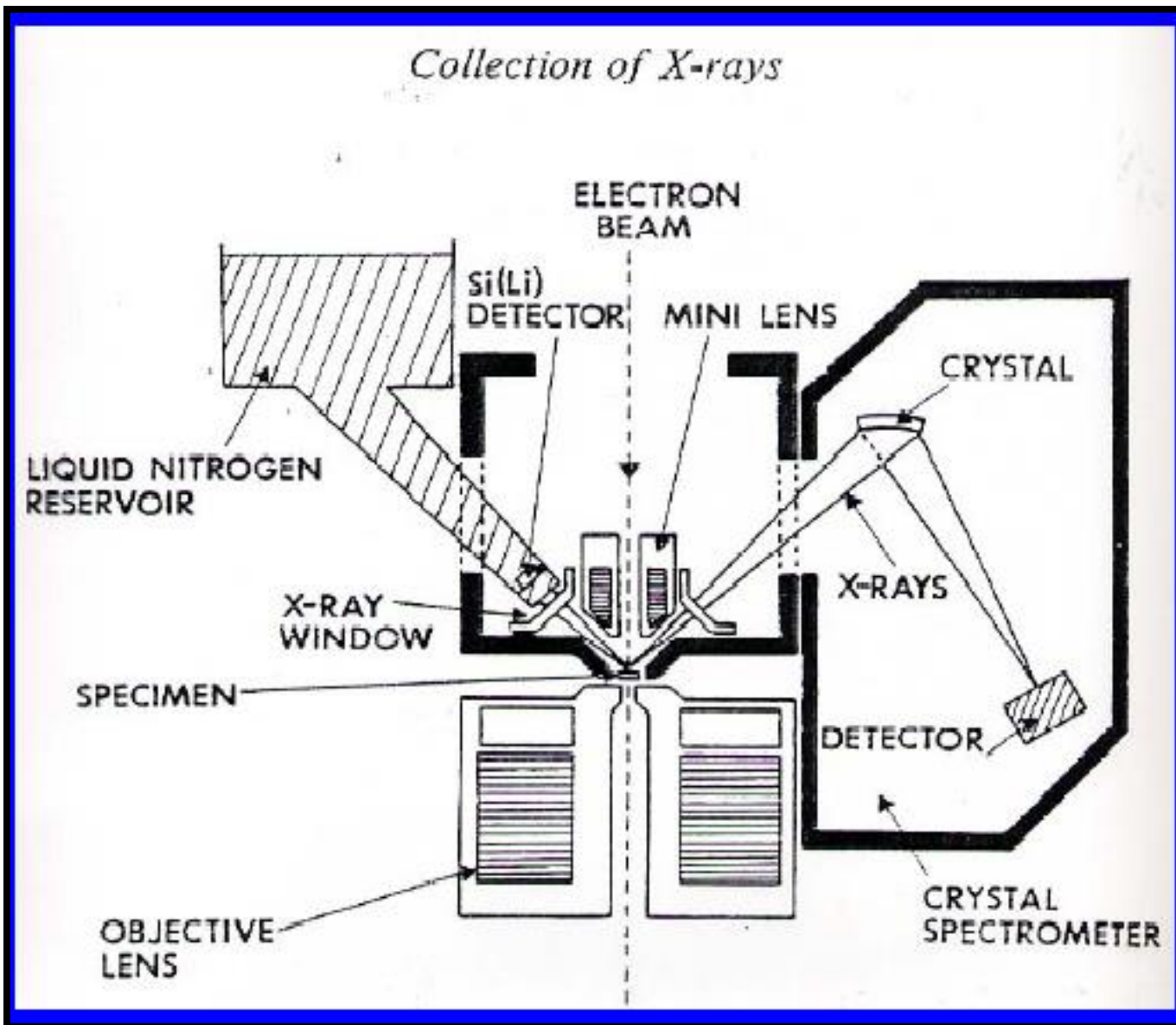
**EDS = Energy
Dispersive
Spectroscopy**

**WDS = Wavelength
Dispersive
Spectroscopy**



Ανίχνευση Ακτίνων - Χ

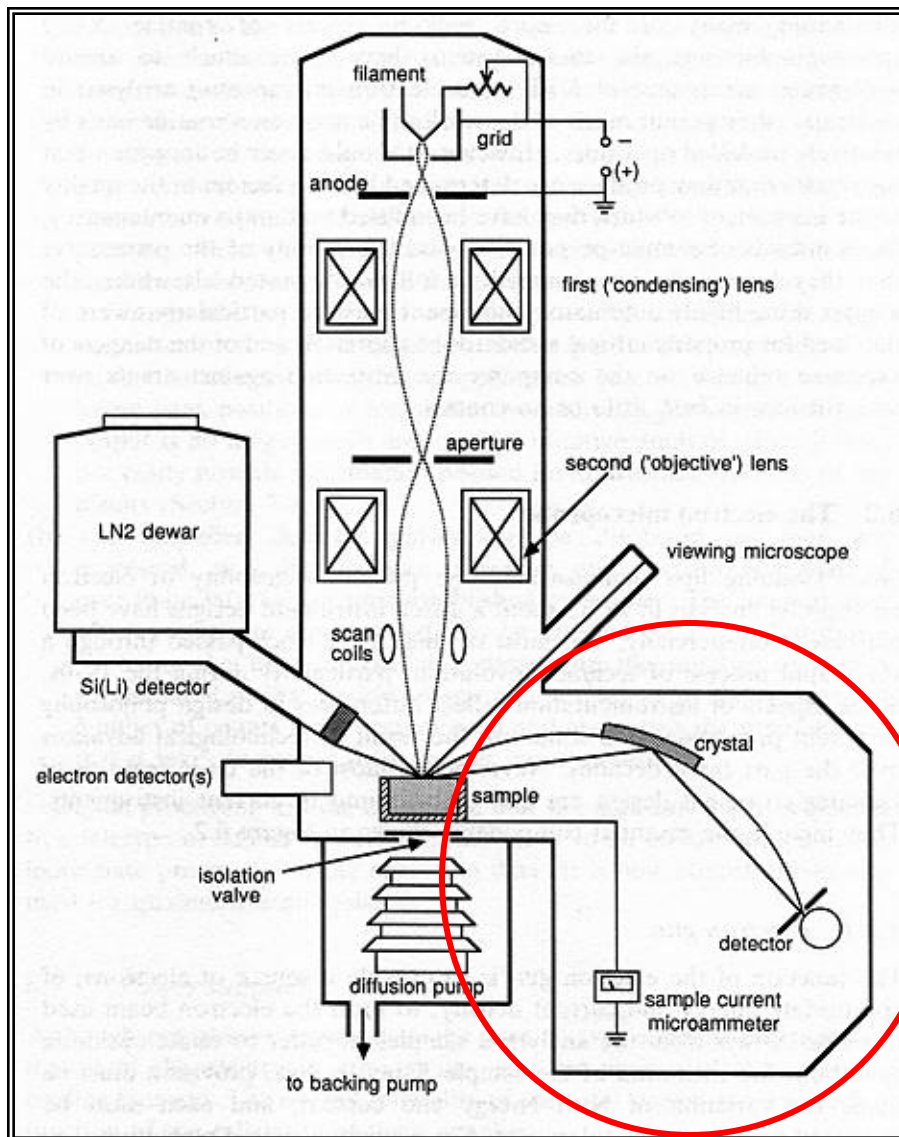
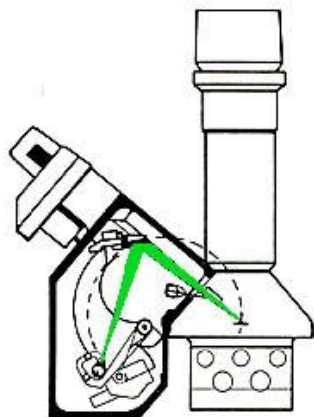
EDS



WDS



Ανίχνευση Ακτίνων - Χ



WDS
spectrometers



Ανίχνευση Ακτίνων - Χ



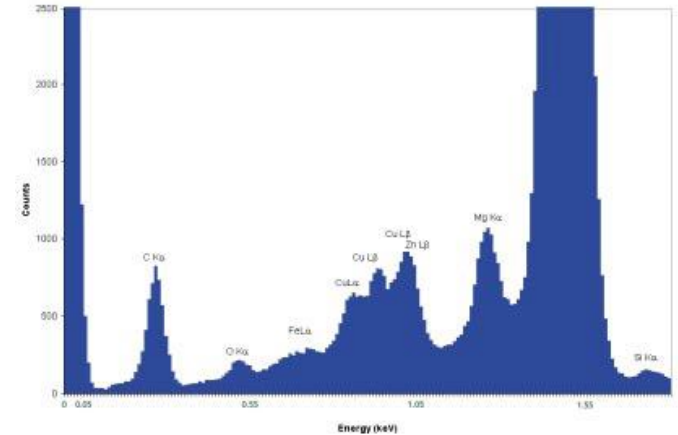
X-ray Detector

Detects and converts X-rays into electronic signals

FORTH / IESL / TCM
@ Vassilios Binas

Pulse Processor

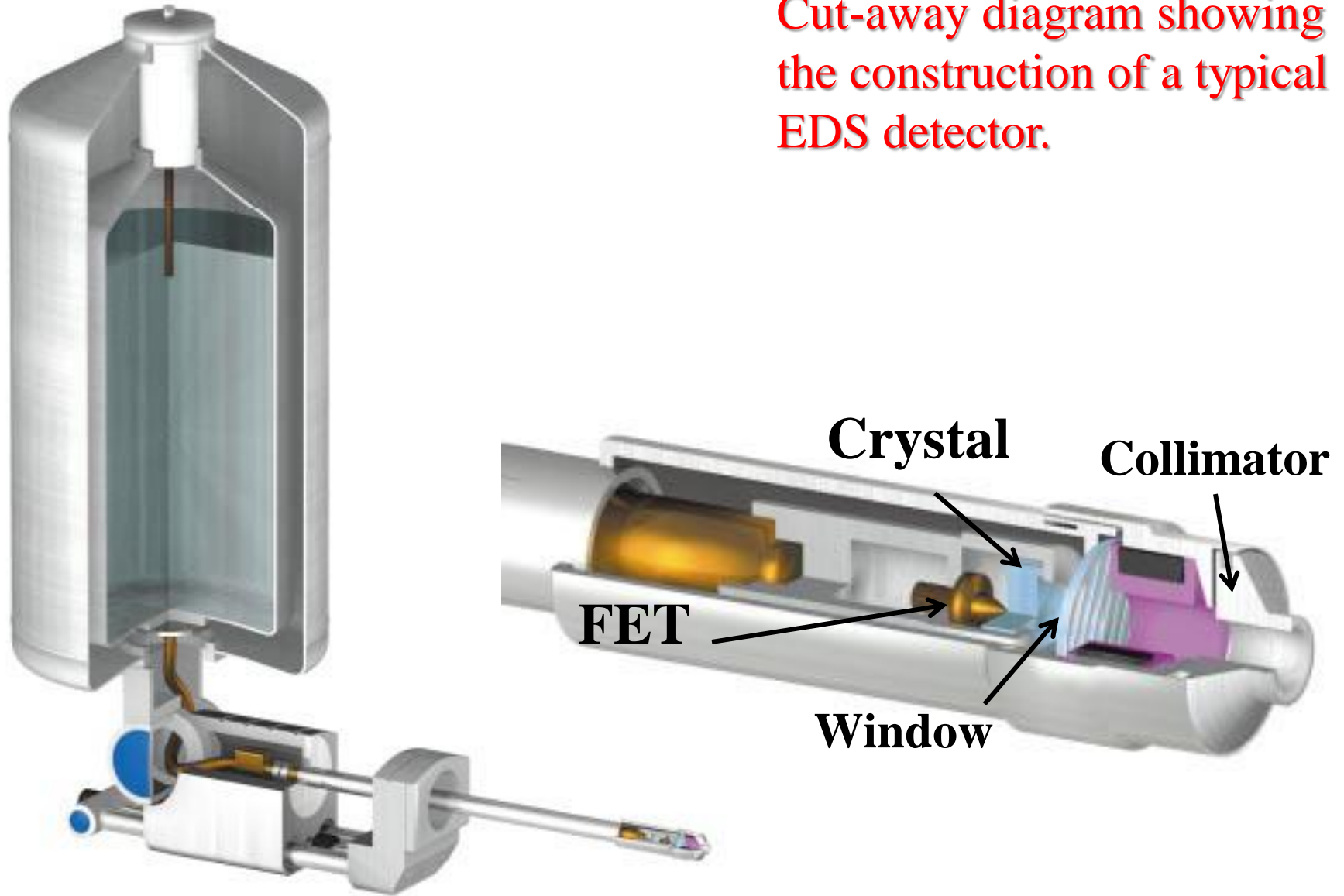
Measures the electronic signals to determine the energy of each X-ray detected



Analyzer

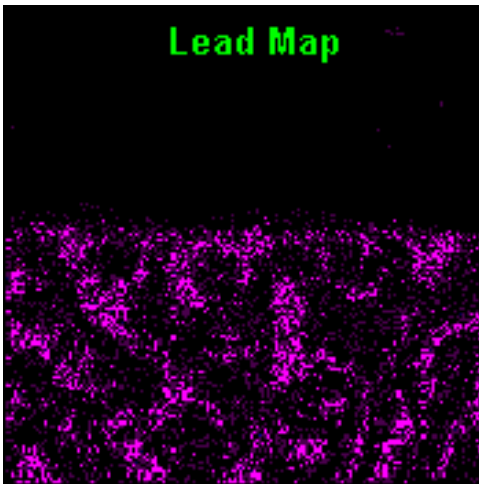
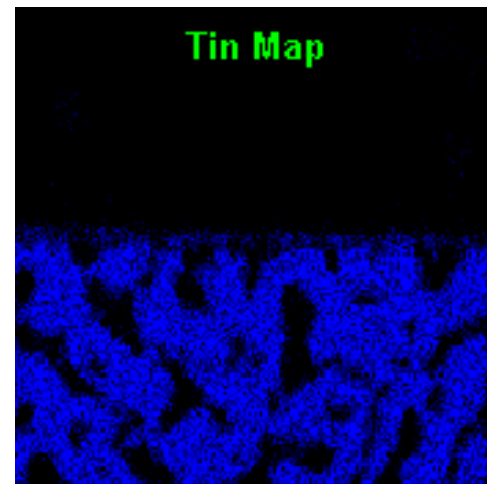
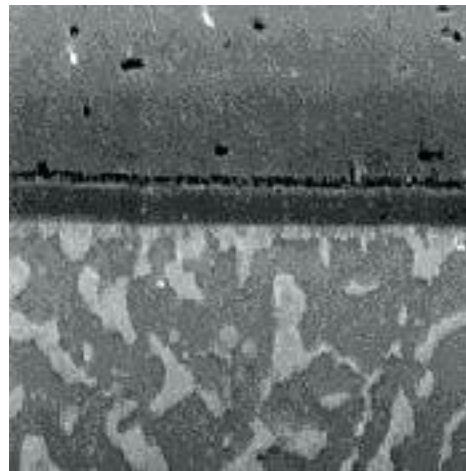
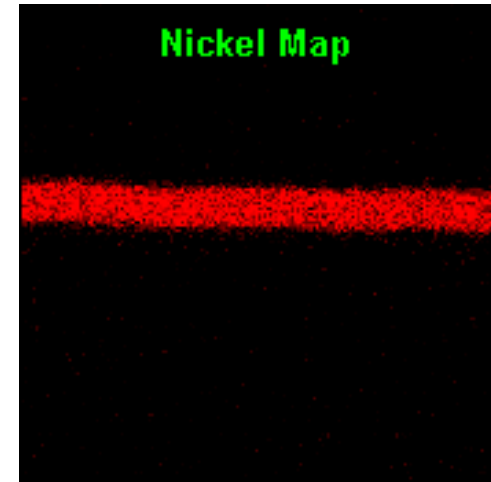
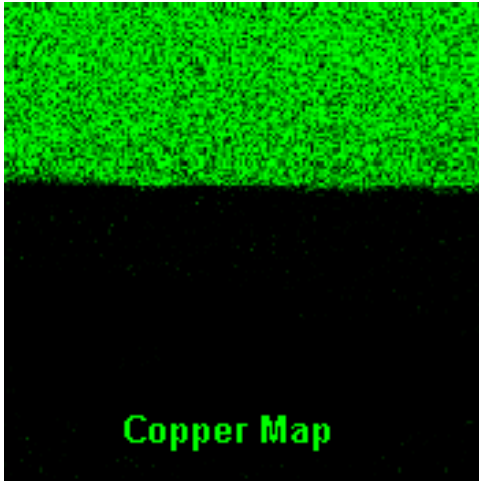
Displays and interprets the X-ray data

Cut-away diagram showing the construction of a typical EDS detector.





Ανίχνευση Ακτίνων - Χ



Secondary
Electron image



Ανίχνευση Ακτίνων - Χ

ED spectrum at each point

