

2020/3/4更新

エネルギー分散型X線 分析装置(EDS) 簡易マニュアル

光電子分光分析研究室

連絡先 坂入正敏 内線7111
鈴木啓太 内線6882

装置使用前に

以下のルールを守って下さい

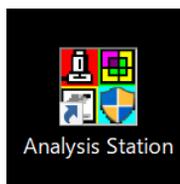
- 研究室内は土足厳禁、飲食厳禁です。ゴミはきちんと片づける
- 装置の故障、不具合を見つけたらすぐにスタッフに連絡
- 装置を乱暴に扱わない
- 研究室の物を勝手に持ち出したり、無くしたりしない
- 貴重品の管理は各自でお願いします。長時間部屋から抜ける場合などは、研究室の施錠も各自で行う事
- ステージの移動操作時、各装置のステージ位置稼働制限を守りましょう。動かし過ぎると試料が検出器にぶつかり、故障します
- ソフトウェア、ハードウェア上のパラメータなどを変更した場合、装置使用後に必ず設定を元に戻す
- 分析装置PCに直接自分のUSBなど記録メディアを差し込まない。当研究室専用のUSBを利用し、解析用PCを経由してデータを取り出す事
- 分析室内に導入するものは全て素手で触らない。備品を利用して汚した場合は自分で洗浄する事
- 使用者が予約を取って、予約時間通り使用して下さい。予約のキャンセルは前日までに行う事
- 深夜早朝祝休日に使用する場合、使用中のトラブルは全て貴研究室の責任で対応。また学生は、装置利用について自分の指導教官に知らせておく事。緊急連絡先は研究室入口ドアの横に記載してあります
- 初めて使う方はスタッフに連絡を取って、講習を受けて下さい
- ガスの出やすい試料、大きすぎる試料、壊れやすい試料など、分析室真空度を劣化させる試料を勝手に入れない。心配な試料は事前にスタッフにご連絡下さい

EDS分析の前に

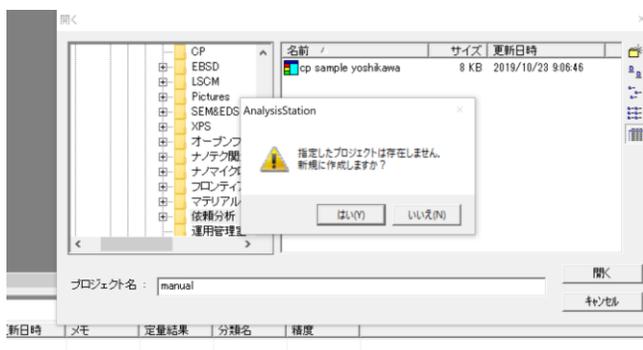
SEMの使用方法については走査電子顕微鏡 (SEM)簡易マニュアルを参照して下さい



EDS分析を始める**10分前**までにEDSの電源をOnにして下さい



EDS電源Onから10分経過後、EDSソフト「Analysis Station」を立ち上げます



新規プロジェクトを作成するか、既存のプロジェクトを呼び出します

EDSのデータはプロジェクトという単位で管理されます。プロジェクトの中にEDSに取り込んだSEM写真と、SEM写真に紐付けされた分析スペクトルのデータが置かれていきます。1サンプルごとに新規プロジェクトを作ってもいいし、複数のサンプル群を一つのプロジェクトで扱ってもいいです。測定後はプロジェクトを必ず保存しましょう。プロジェクトフォルダの中はあまり弄らない方が良いでしょう



解析用PCにAnalysis Stationがインストールされています。保存したプロジェクトを開いてデータを編集出来ます

分析エリアの取り込み

SSM 計数率モニタ [T8]
7% 5823cps

SSM 計数率モニタ [T8]
22% 19730cps

SSM 計数率モニタ [T8]
72% 122956cps

↑上げ過ぎです
水色にして下さい

EDS分析を行いたいエリアをAnalysis Station側へ取り込みます

ソフトウェア立ち上げと同時に出てきた「SSM係数率モニタ」を確認し、cpsの値(X線の量)を必要な値まで上げるよう、ビームの加速電圧・スポットサイズを変更します

目安として、スペクトル分析なら5000cps、マッピングなら20000cpsぐらい

加速電圧20kV, SS65ぐらいがベターです。軽元素系主体なら電圧は10kV, 15kVがベター

cpsの値が低いとS/N比が悪くなり、ノイズが混じります。その場合、測定時間を増やす事である程度解消します



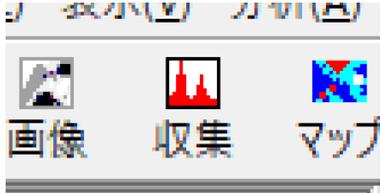
フォーカスやコントラストなどを整えてから「画像」アイコンをクリックしてSEM像を取り込みます



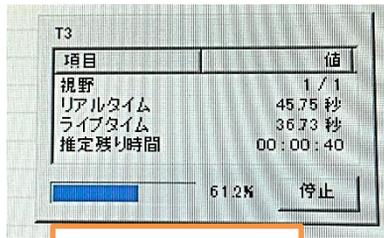
加速電圧の値について

各元素の各特性X線で励起に必要な加速電圧の大きさが決まっています。励起出来ていないとEDS分析出来ないのに注意！ 励起に必要な加速電圧については装置の奥に張ってある周期表ポスターを確認して下さい。測定する特性X線のエネルギーの2~3倍程度の加速電圧が良いです。また、加速電圧の強さは試料の中で電子ビームが透過して広がるサイズに効いてきます。これは特性X線の発生領域と同等です。加速電圧が強いと例えば点分析をしても実際にはその点から深く広くX線を測定している事になります(平均的には1μmほど)。詳しくはポスターのCastaingの式を参照下さい

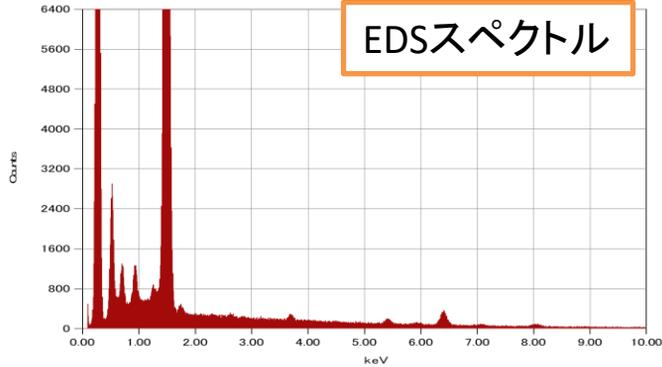
スペクトル分析(収集・定性)



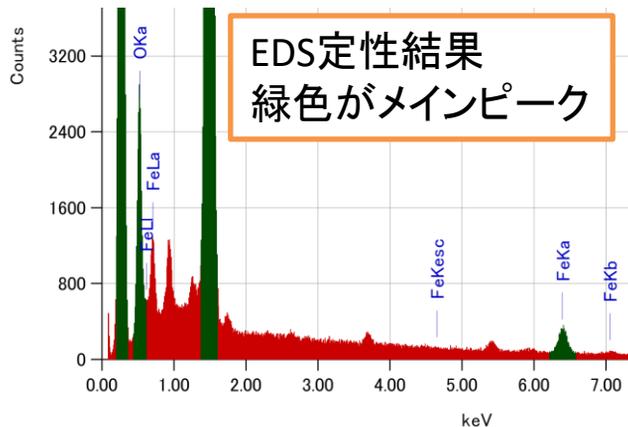
「収集」アイコンで取り込んだSEM像
全域のEDSスペクトルを分析します



停止で終了



スペクトル取得後、スペクトルウィンドウのメニューの「定性」アイコンでピークの自動定性を行います。「周期表」アイコンで定性元素を確認・変更出来ます



ピンク色が定性した元素

元素ラベル編集

元素: [X] W [タンダステン(Tunesten)]

原子量: 183.840 エネルギー:

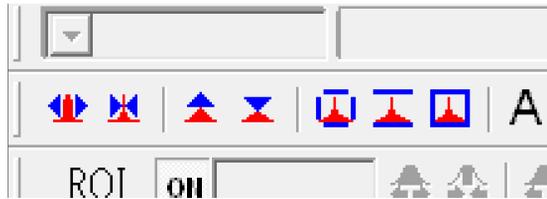
密度: 19.200 質量吸収係数:

64 Gd	<input checked="" type="checkbox"/>	Mz	1.360	1	K	69.525
65 Tb	<input checked="" type="checkbox"/>	La	1.774	100	L1	12.100
66 Dy	<input checked="" type="checkbox"/>	Nb	1.835	45	L2	11.544
67 Ho	<input checked="" type="checkbox"/>	Mr	2.035	1	L3	10.207
68 Er	<input checked="" type="checkbox"/>	Msum	3.548	1	M1	2.820
69 Tm	<input checked="" type="checkbox"/>	Li	7.386	3	M2	2.575
70 Yb	<input checked="" type="checkbox"/>	La	8.396	100	M3	2.281
71 Lu	<input checked="" type="checkbox"/>	Lb	9.671	50	M4	1.872
72 Hf	<input checked="" type="checkbox"/>	Lb2	9.960	20	M5	1.809
73 Ta	<input checked="" type="checkbox"/>	Lr	11.284	10	N1	0.594
74 W	<input checked="" type="checkbox"/>	Lr3	11.672	2	N2	0.490

開じる

周期表の「ラベル」アイコンで、選択した元素の特性X線のラベリング選択が出来ます。全ての種類の特性X線がラベル付けされていないので、必要に応じて変更して下さい。特に強度の小さいピークはラベルを付けないようになっているので不明な微小ピークがあったらここを確認した方がいいです

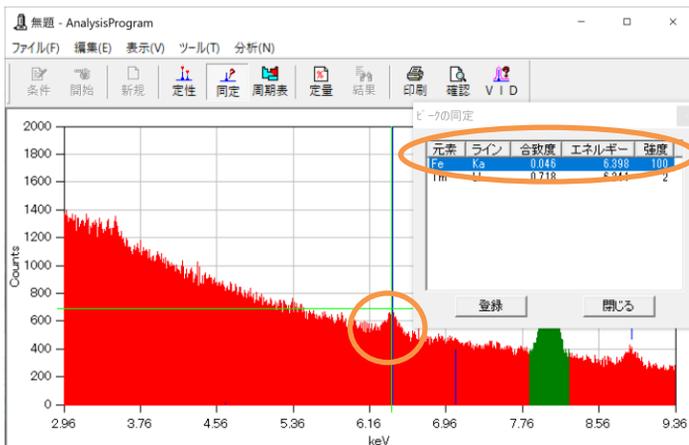
スペクトル分析(同定・定量)



スペクトルウィンドウ左下のアイコン類でスケールを変更出来ます

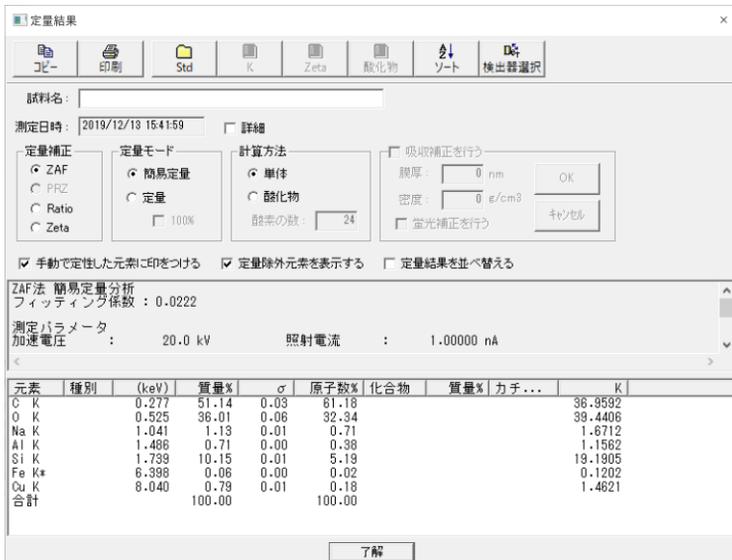


自動定性では判別がつかない微小なピークについては自分でピーク同定を行う必要があります



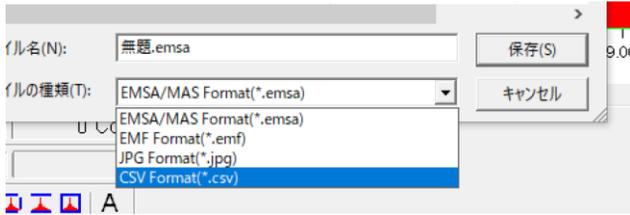
不明なピークの位置をマウスクリックして十字カーソルを呼び出し、「同定」アイコンをクリックするとピークのエネルギー位置に特性X線を持つ元素の候補テーブルが現れます

元素を選んで登録すると定性結果として登録されます



「定量」アイコンで定性した元素の相対定量値の結果を確認出来ます。確認出来たら「了解」をクリックし、スペクトルウィンドウを閉じる際に変更を保存すると定量結果がデータとして登録されます

スペクトル分析(保存・条件)

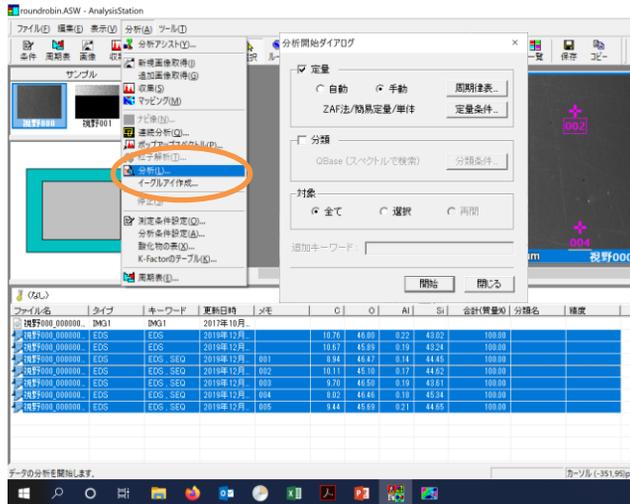


スペクトルウィンドウ内のメニューのファイル→エクスポートでファイルタイプ.csv選択でグラフデータを出力出来ます



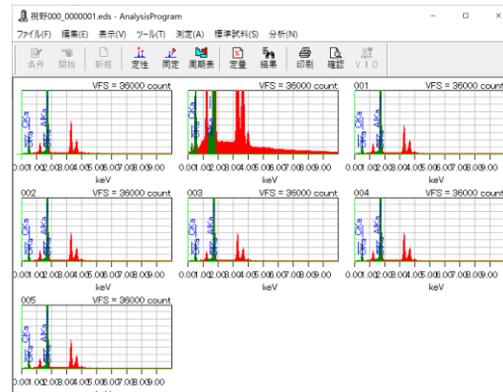
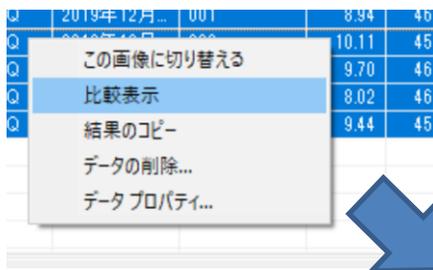
スペクトルデータは取込画像に紐付けされ、画像を選択した時の下のリストに置かれます。定量結果もリストに出ます。表示形式はリスト上の設定ボタンから変更可能です

質量%, 原子%が選べます



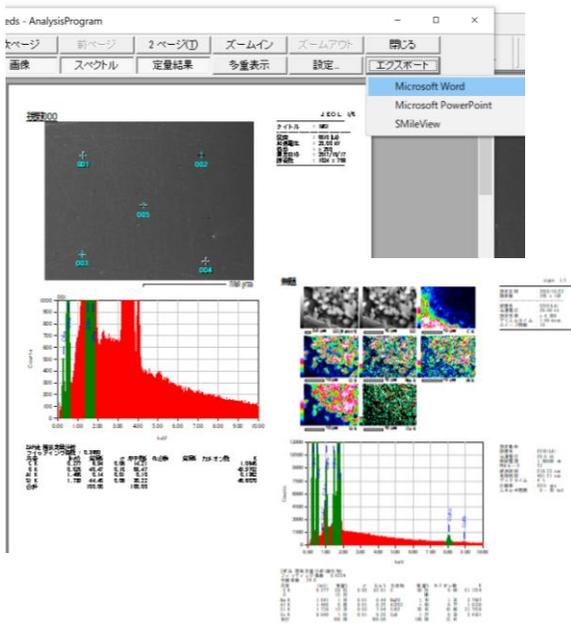
リストから複数のスペクトルデータを選んで分析メニューから分析を選ぶと、一度に複数のスペクトルの定量を行う事が出来ます

また、リストから複数のスペクトルデータを選び、右クリックメニューから比較表示をクリックすると、複数のスペクトルが表示出来ます



複数スペクトルの比較表示

スペクトル分析(保存・条件)



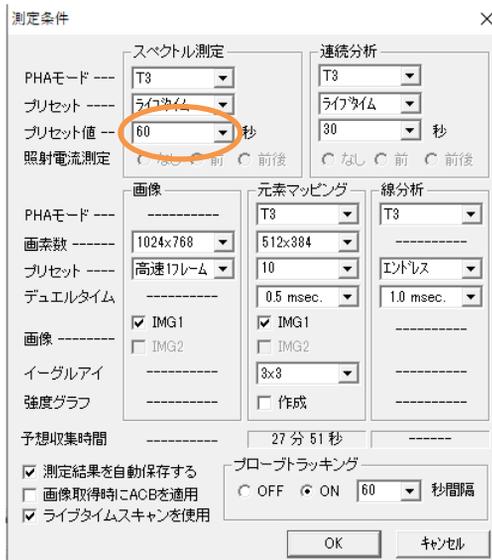
マップの場合

スペクトルウィンドウの**確認**をクリックすると、スペクトル測定時のSEM像、スペクトル画像、定量結果が一枚のレポートにまとまったウィンドウが表示されます

そのウィンドウ内の「エクスポート」からWord, PowerPointを選択するとその形式でデータが出力されます

比較表示を使用すれば一度に複数のレポートを出力出来ます

マッピングデータの場合はマッピングウィンドウメニューから分析→スペクトル表示でスペクトルウィンドウを出し、確認をクリックするとマッピング画像、スペクトル画像、定量結果がレポートにまとまります

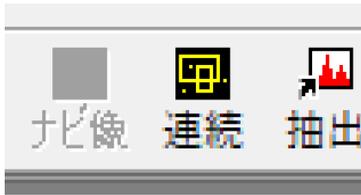


「条件」アイコンでスペクトル測定の積算時間を変更出来ます。X線の強度が小さい時は長く設定します

S/N比は積算時間のルート倍で向上します。時間4倍でS/N比は2倍。時間4倍でS/N比は2倍向上します。ただしどんなにS/N比を上げても0.1atm%程度がピークの検出限界です

条件ではその他、連続分析の積算時間や取込画像・元素マッピングの画素数、マッピングの積算回数、プローブトラッキングの間隔など色々変更出来ます。変更した場合は終了時に元のパラメータに戻して下さい

連続分析



「連続」アイコンでは点分析、エリア分析、ライン分析を連続で自動取得する事が出来ます
スペクトルウィンドウを閉じないと選べません

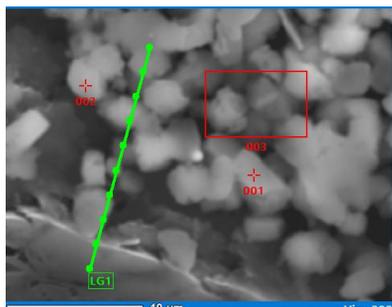


ツールから種類を選択し、取込画像から適当な分析位置を指定します

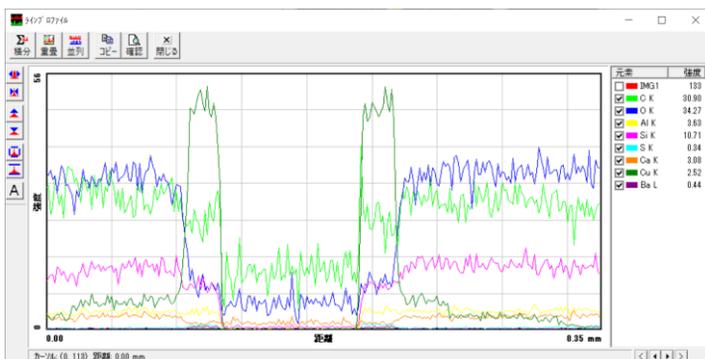
測定が長時間に及ぶ or 画像の倍率が高い場合は、**プローブトラッキング**を有効にしておくで試料の位置ズレに対応出来ます

プローブトラッキングとはEDS測定中にある一定間隔でSEM像を取込み、元の取込画像と比較して位置ズレがあった場合にステージを動かさずビームをシフトさせて元の位置に修正する機能です。利用するには、1. 予め「シフトリセット」アイコンを押してからSEM画像を取り込んでおく(SEMマニュアル参照)。以降、マウスドラッグによる位置移動は行わない。2. 「条件」アイコンでプローブトラッキングの間隔を指定しておく。を行って下さい。大体10 μ m程度のズレなら追っかけられます

定量にチェックを入れておくで予め周期表で登録した元素の定量も自動で行ってくれて便利です



開始をクリックすると測定が順番に行われます



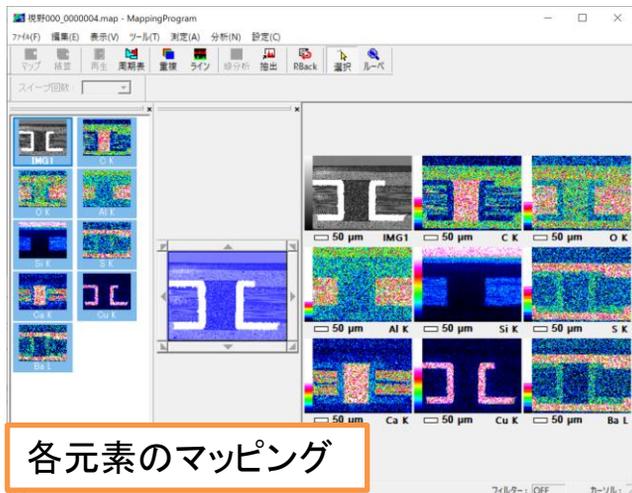
ライン分析では**定量結果**を、横軸を距離として描く事が出来ます。結果をSEM像に重ねる事も出来ます

元素マッピング(測定)

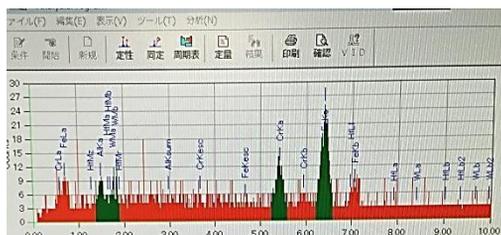


「マップ」アイコンでは取込画像領域で各元素の強度分布を描く事が出来ます

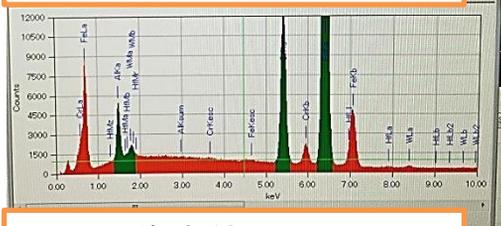
「条件」アイコンで予めマッピング回数やピクセル数を設定しておいて下さい



マッピングをスタートすると周期表に予め登録されていた元素のマッピングが行われます。マッピングする元素を追加したい場合は周期表で登録し(ピンク色にする)、「再生」アイコンをクリックします

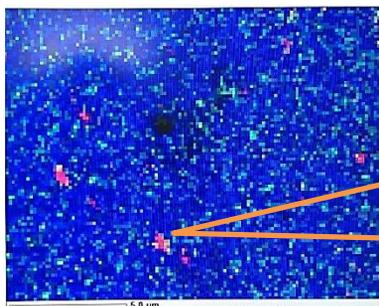


イーグルアイのスペクトル
(カウント数小さい方)



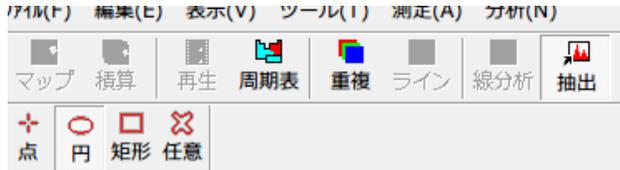
取込画像全体のスペクトル

マッピングが行われるのと同時に2つのスペクトルウィンドウでスペクトル収集が行われます。一つは取込画像全体のスペクトル(「収集」と同じ)です。もう一つは「イーグルアイ」と呼ばれるもので、画像の各ピクセルごとのスペクトルの重ね合わせ結果になります。イーグルアイのスペクトルでは一部の微小領域にしか存在しない元素でもそのピークが全体から埋もれずに現れるので、微小元素の発見に使えます

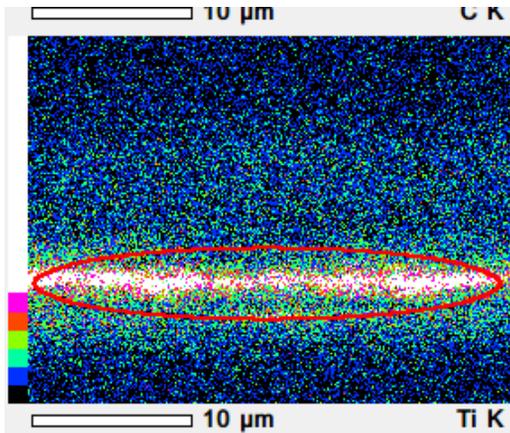


分析範囲の一部にしか存在しない元素は画像全体のスペクトルでは見つけにくいですが、イーグルアイのスペクトルでは見つけやすい

元素マッピング(抽出・ライン)



マッピング測定データから各種の分析を行う事が出来ます



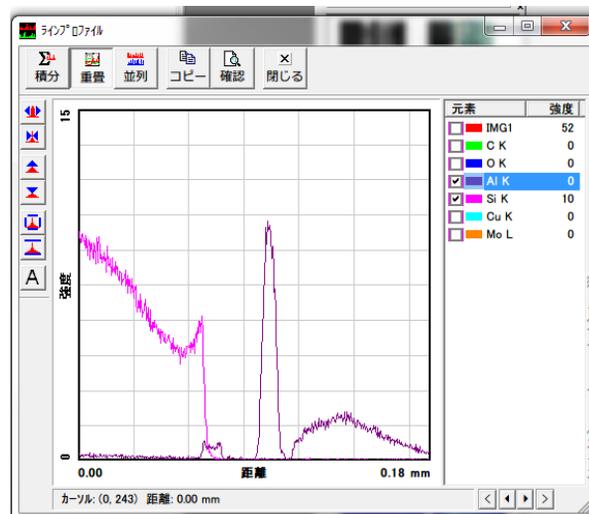
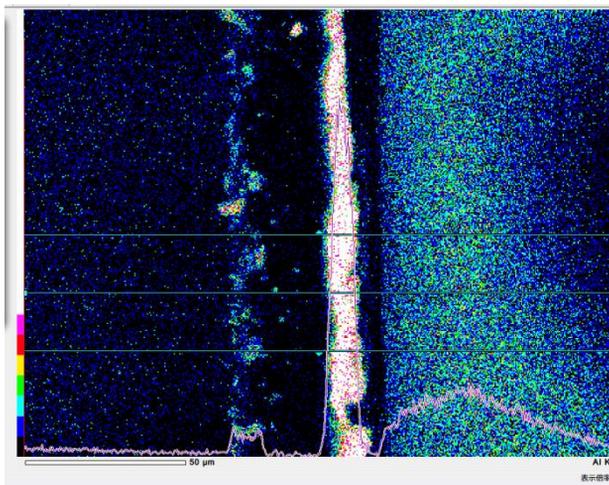
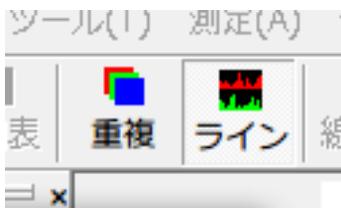
- 抽出

ツールを選んで、画像を囲むと、その領域のスペクトル結果を抽出して表示します

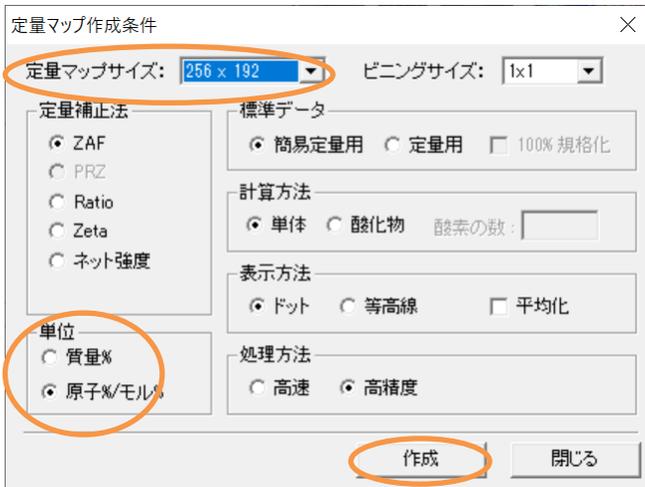
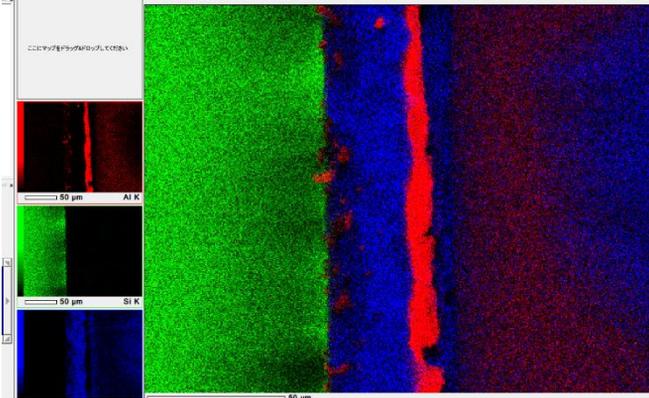
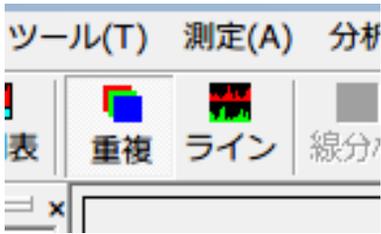
- ライン

画像上の横方向の強度ラインプロファイルを作成します。プロファイルを作るライン幅も変更出来ます

定量値ではなく、強度値のプロファイルしか出せません。定量値のプロファイルを作るには連続でライン測定を行うか、定量マッピングからラインプロファイルを作ります



元素マッピング(重複・定量化)



- 重複

元素ごとにRGBで画の重ね合わせを行えます。画像は右クリックコピーで保存して下さい

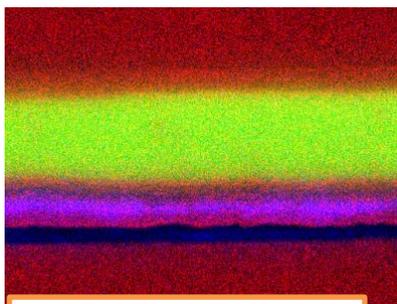
- 定量マップ

強度マッピングのデータから定量マップに変換します

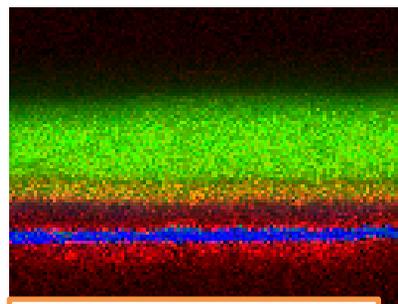
マッピングウィンドウメニューから分析→定量マップ作成で、作成条件を選択し(マップサイズ、単位など)、作成をクリック

計算に少し時間がかかります

強度マッピング結果はあくまで各元素のメインピークの強度分布なので、1元素での分布状況は分かりますが、元素間で分布量を比較する事は出来ません。また、試料表面の凹凸による信号(特性X線)の減衰の影響が画像に現れやすいです。定量マップは信号減衰が多少あっても定量値を計算してから分布を表現するので信号減衰の影響は少なくなります。またピーク被りの影響も定量マップで解消出来る場合があります



強度マップ Au Al Ti



定量マップ Au Al Ti

その他の機能

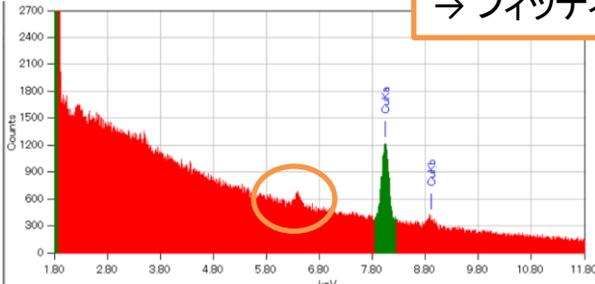


ピークを同定する時、「VID」でスペクトルフィッティング係数を確認する事で同定した元素が正しいかどうか数値的に評価出来ます

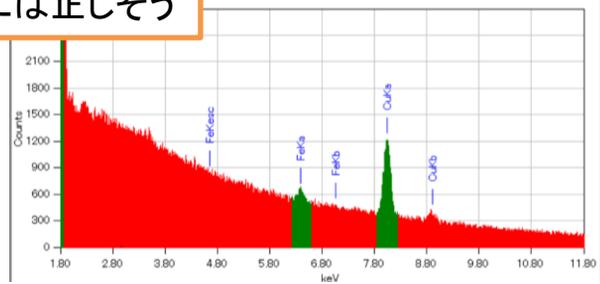


値が小さくなった

不明なピークをFeと考え、定性元素の組に入れるとフィッティング係数の値が下がった
→ フィッティング的には正しそう



定性では判別がつかなかったピーク



Feと識別



残渣表示

他には、定性元素の組で作られる合成スペクトルと実測スペクトルとの残差成分を表示する事が出来、これを見る事で定性の失敗や、定性し損なっているものを発見しやすくなります

その他の機能

ピークが被っていると、簡易定量が上手く行かない場合があります。「周期表」で線種をかぶっていない別の線種に変えて定量計算したり、強度マップの作り直しをすることができます

WとZrのピークが被っている

線の種類を選択後、元素を再登録

ピーク被りのないW-Lα線に変更

線の種類を変えると分布の違いが見える事もある

Fe-Kα map

Fe-Lα map

予め試料の一部の元素で質量%が既知のものがあれば、周期表で質量%を登録して簡易定量の際に固定しておく事が出来ます

測定条件

PHAモード T3

線分析

元素マッピングでX線カウントが稼げない場合、「条件」でPHAモードをT3からT1に変える事で強度を高く測定出来ます。ただし分解能が落ちるのでNa以降の元素分析で使用して下さい。

使用後必ず元に戻して下さい

補足

・定量値について

本装置で例えばEPMA用標準試料の「GaP」と「CaSiO₃」を各加速電圧で測定すると、このようなatm%の比になります

	5kv	10kv	15kv	20kv	25kv
Ga:P	Ga出ない	46(L線):54	47:53	47:53	49:51
Ca:Si	38:62	50:50	49:51	49:51	54:46

本装置のEDSではZAF法を用いて試料組成によるX線の相対強度の影響を、またソフトウェア内の標準データを参照して加速電圧の違いによる影響を補正しています。しかしそれでも定量値にズレが生じてくる訳ですが、特定の加速電圧でそのズレが最小に留まります(上記赤色のところ)。本装置の半定量法で最善を尽くすならば、試料組成と同等の標準試料(組成既知)を用意して測定し、もっともズレの少ない加速電圧の条件を見つけて、その加速電圧でもって試料の測定を試みてください。と言っても絶対定量が行えるEPMAや試料全体を測定出来るXRFなどの方がEDSよりずっと真っ当な定量が行えるので、細かく定量値を評価するなら分析装置から吟味された方がいいです。なお、加速電圧の影響を補正する標準データは10kV,15kV,20kVにしか用意がないため、基本的に他の加速電圧でEDS測定をすると補正が悪くなります

ZAF補正法は基本的に測定箇所(X線発生領域)が均一な組成であり、表面が平坦である事を前提にしています。測定箇所の組織が不均一(層状だったり、局所的な構造物があるなど)であったり、表面に傷や傾きがあるという場合には正確な補正は出来ず、正しい定量値が出ません

・吸収効果について

特にマッピングでは検出器と試料の位置関係が分析結果に影響を及ぼす場合があります。とあるX線の試料内での脱出進路上にそのX線を良く吸収しやすい組成の構造物があると信号が減衰し、本来の量より小さく見積られる場合があります。心配な場合はステージローテーションを回して真逆の向きから測定する事で吸収の影響を確認または解消出来る場合があります。

特性X線は基本的に軽元素ほど吸収されやすいです。また周期表の隣の元素に吸収されやすいです。ZAF法でこの吸収効果は補正しますが、元素の定性が出来ていないとZAF補正に組み入れる事が出来ないので注意して下さい