

## Laborvergleich EDX 2020 (LV20)

Editor

Martin Bühner  
(Laborleiter REM/EDX)

**nano***A*lytics

Heisenbergstraße 11  
48149 Münster  
HRB 6051,  
Amtsgericht Münster

fon: 0251.53406.300  
fax: 0251.53406.310  
info@nanoanalytics.de  
www.nanoanalytics.de

Geschäftsführung:  
Dr. Boris Anczykowski  
Dr. Andreas Schäfer

## Zielsetzung

Dieser Laborvergleich soll den Teilnehmern ermöglichen, die Ergebnisse ihrer EDX-Systeme miteinander zu vergleichen. Dadurch wird hauptsächlich eine Selbsteinschätzung hinsichtlich Gerät und/oder Operateur möglich. Zudem können die Teilnehmer gegenüber Dritten, z. B. im Rahmen einer Zertifizierung oder Akkreditierung nach ISO 9001 oder 17025 belegen, dass sie sich um die Validierung, Prüfmittelüberwachung usw. kümmern. Die Probe bleibt im Besitz des Teilnehmers, so dass er eine langlebige, sehr genau untersuchte Probe im Labor behält.

## Zusammenfassung

Angesichts des Umstandes, dass es sich bei der Probe um eine sehr *reale* und damit keineswegs *ideale* Probe handelt, befinden sich die Ergebnisse doch etlicher Teilnehmer in der Nähe der stöchiometrisch zu erwartenden Zusammensetzung. Vor allem die stark schwankenden geometrischen Verhältnisse dürften für die große Streuweite der Ergebnisse sorgen, die sich diesmal weniger deutlich als in vergangenen Jahren durch die Wahl einer oder mehrerer hoher Beschleunigungsspannungen und die Kombination verschiedener Auswertemethoden reduzieren ließ.

## Probenmaterial und Präparation

In einem Lichtbogenofen wurden Germanium, Nickel und Yttrium aufgeschmolzen. Dabei entstand eine intermetallische Phase mit dem stöchiometrischen Verhältnis  $\text{Ni}_2\text{Ge}_2\text{Y}$ . Der harte und spröde Klumpen wurde in einem Achatmörser zu kleinen Krümeln zerstoßen, deren längste Ausdehnung meist unter einem Millimeter lag. Jeder Teilnehmer erhielt mindestens einen dieser Krümel, fixiert auf einem „12 mm PLANO Leit-Tab“.

## Aufgabe

Die Aufgabe für die Teilnehmer lautete, die unbekannte Zusammensetzung<sup>1</sup> des Krümelns zu bestimmen, also sowohl die darin enthaltenen Elemente anzugeben als auch deren Massegehalt. Die Wahl der Analyseparameter wie z. B. Beschleunigungsspannung und Messzeit wurde den Teilnehmern überlassen. Auf beispielhaften REM-Bildern wurden lediglich prinzipiell zu wählende Messpositionen markiert, und der Hinweis gegeben, Anhaftungen und Störstellen auszuweichen.

Neben den Elementen und deren Konzentration wurden noch bestimmte Angaben zum verwendeten EDX-System und den Messbedingungen erfragt. Jeder Teilnehmer sollte genau *ein* auf 100% normiertes Ergebnis über ein Formular auf unserer Website übermitteln, egal, ob es sich tatsächlich um eine einzige Messung handelte oder um einen Mittelwert aus mehreren Messungen. Allerdings konnten Teilnehmer mehrere Teilnehmernummern erhalten und dadurch Messdaten von verschiedenen Geräten oder Operateuren im selben Betrieb getrennt einreichen.

---

<sup>1</sup> Es sollten ausdrücklich nur Elemente ab Natrium, Ordnungszahl 11, berücksichtigt werden, also keine ‚Leichtelemente‘.

## Darstellung der wichtigsten Ergebnisse

Von der intermetallischen Phase liegen 88 Analyseergebnisse vor, davon 84 EDX-Ergebnisse und 4 ( $\mu$ )RFA-Ergebnisse.

### Qualitative Elementidentifikation

Die drei Hauptelemente (Nickel [Ni], Germanium [Ge] und Yttrium [Y]) wurden von allen Teilnehmern identifiziert.

Weiterhin nannten viele Teilnehmer, dass u. a. Eisen, Mangan und Silizium in der Probe vorhanden sind. Diese Elemente sind in der Tat als Verunreinigungen auf/in der Probe vorhanden, was ein Mapping gut zeigt (auf Seite 23).

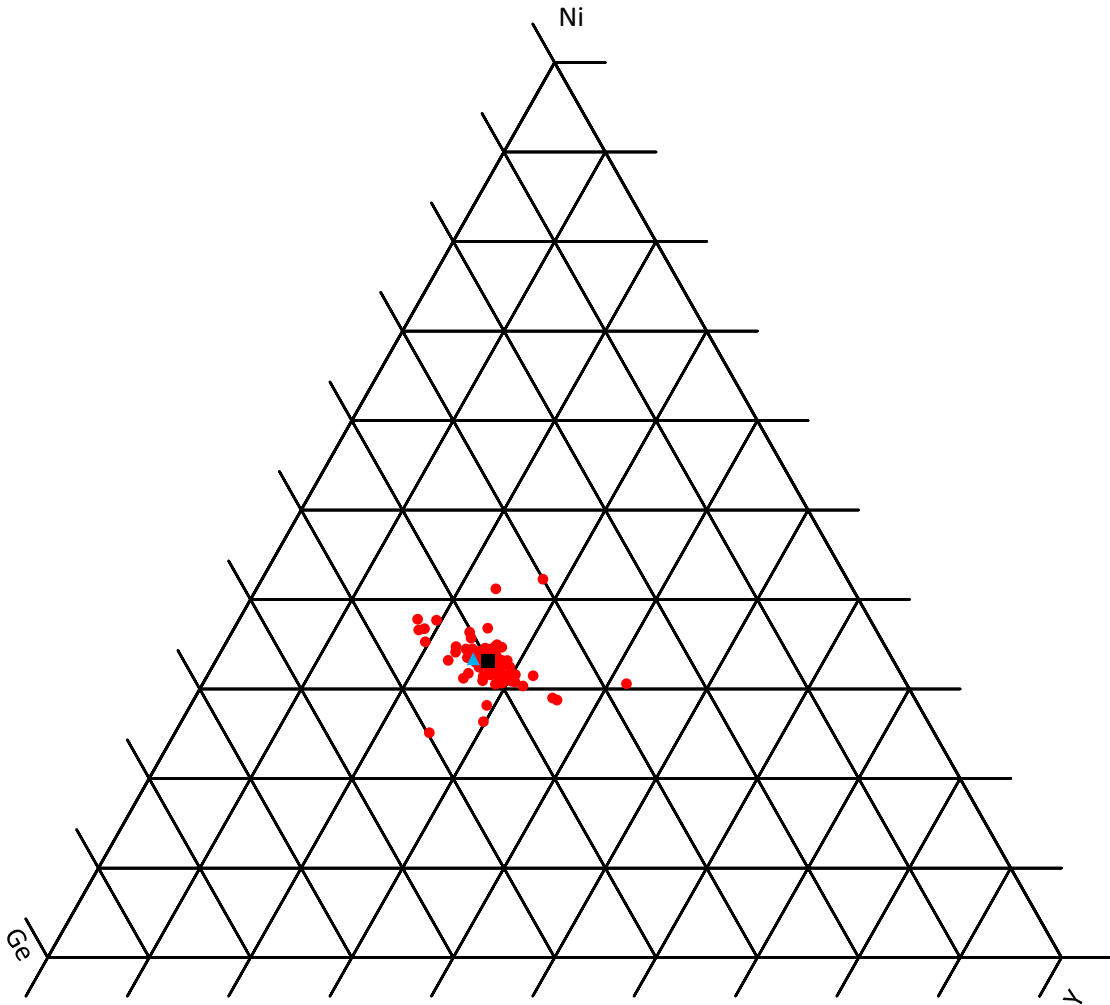
### Quantitative Elementkonzentrationen<sup>2</sup>

Für die hier im weiteren Verlauf gezeigten statistischen Auswertungen wurden zunächst die Angaben der drei Hauptelemente auf 100% normiert. Diese Daten aller EDX-Teilnehmer wurden zusammen mit der Ergebnisdarstellung in Form einer Excel-Tabelle verschickt, so dass jeder Teilnehmer die Möglichkeit hat, eigene Berechnungen durchzuführen.

Für die Darstellung von Gemengen aus drei Stoffen bieten sich ternäre Diagramme an. Deswegen ist auf der nächsten Seite zunächst ein vollständiges ternäres Diagramm für alle EDX-Datensätze dargestellt.

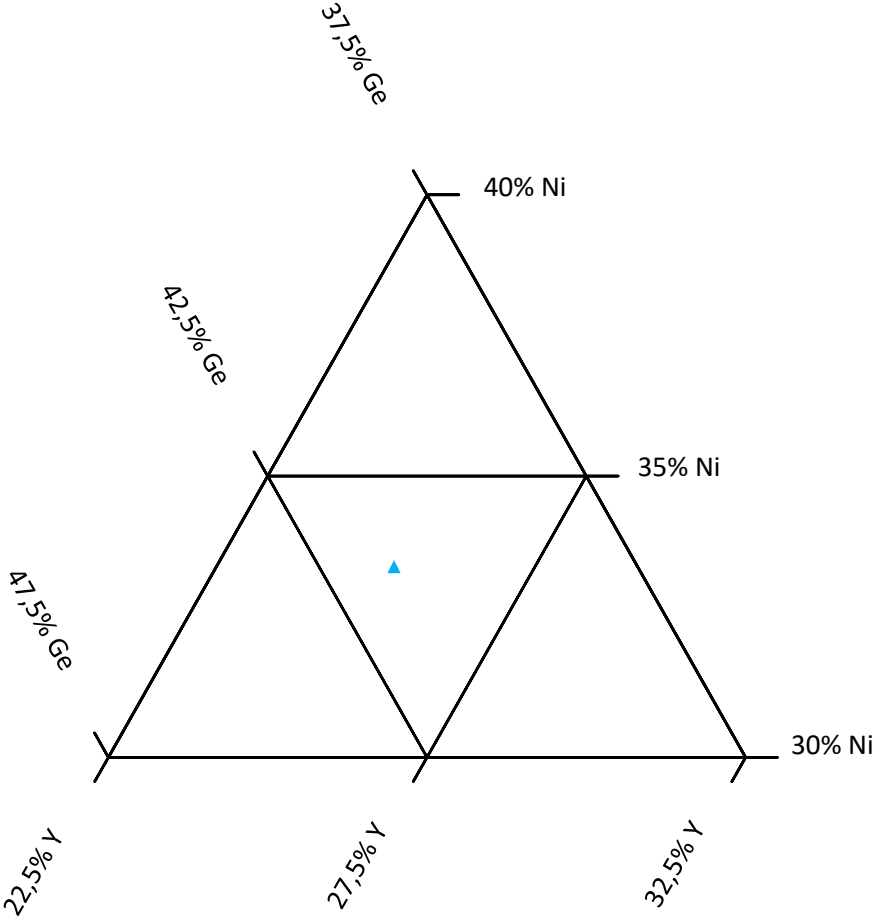
---

<sup>2</sup> Alle Elementkonzentrationen in diesem Bericht sind als Massenanteil in Prozent dargestellt.

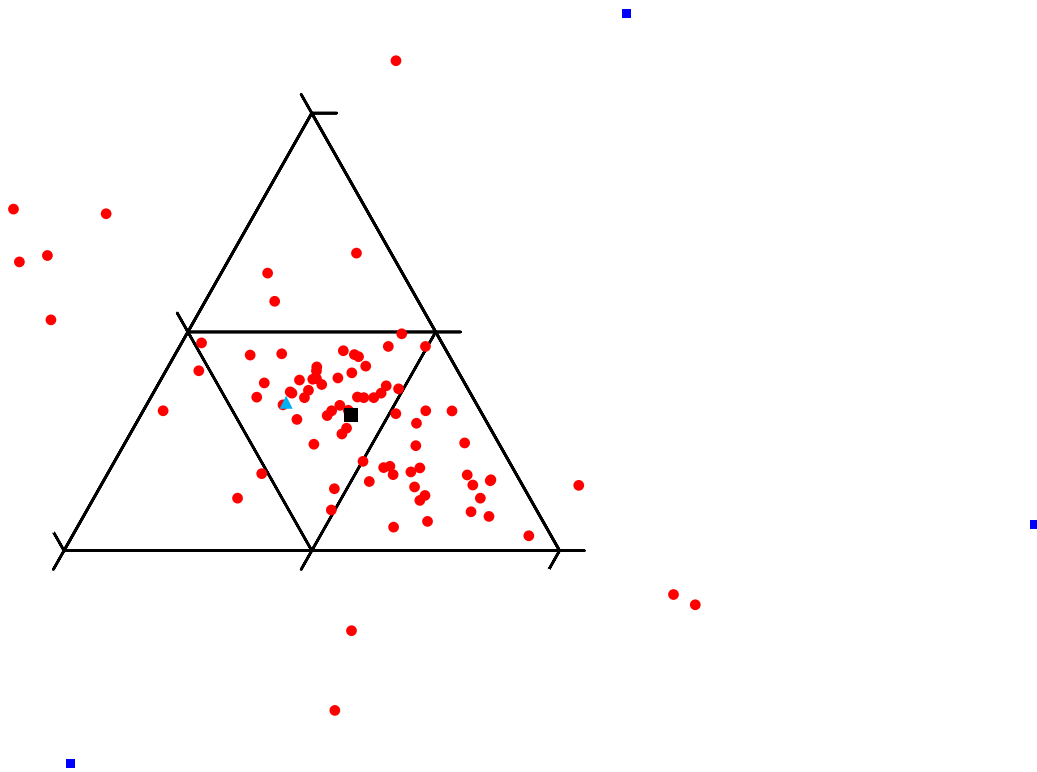


Die Ecken des Diagramms entsprechen jeweils 100% des angegebenen Elements. Die Teilung ist in 10%-Schritten eingezeichnet. Jedes Ergebnis ist mit einem roten Punkt dargestellt, der Mittelwert dieser Daten als schwarzes Quadrat und die stöchiometrische Zusammensetzung als blaues Dreieck.

Für eine detailliertere Darstellung wird im Folgenden immer derselbe Ausschnitt verwendet. Hier ist dieser Ausschnitt mit 5%-Teilung, Achsenbeschriftung und eingezeichneter stöchiometrischer Zusammensetzung (blaues Dreieck) dargestellt:

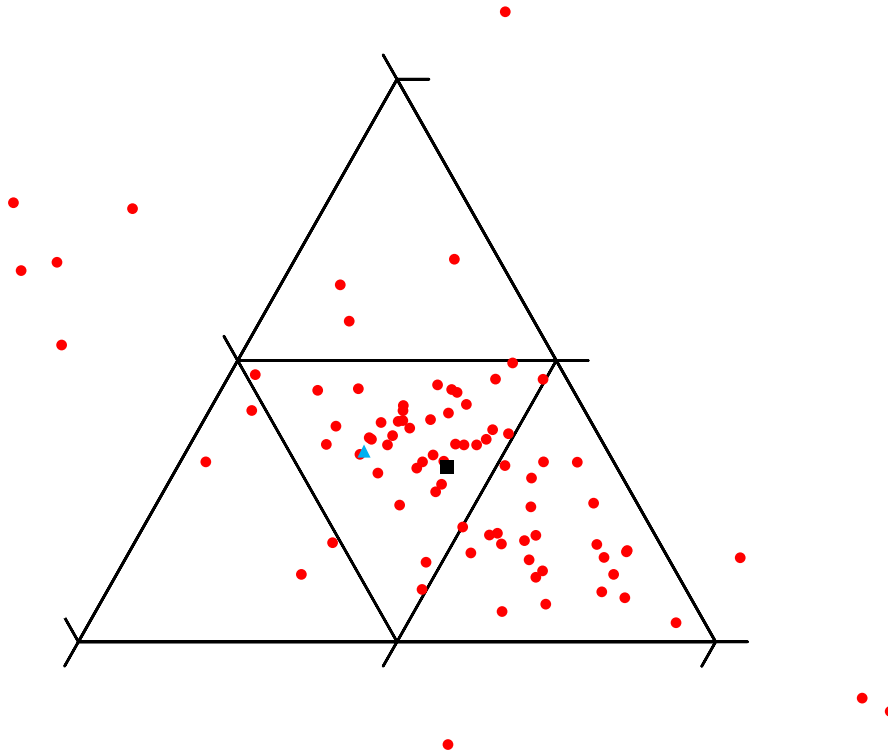


Alle Daten (die drei Ausreißer als blaue Quadrate)



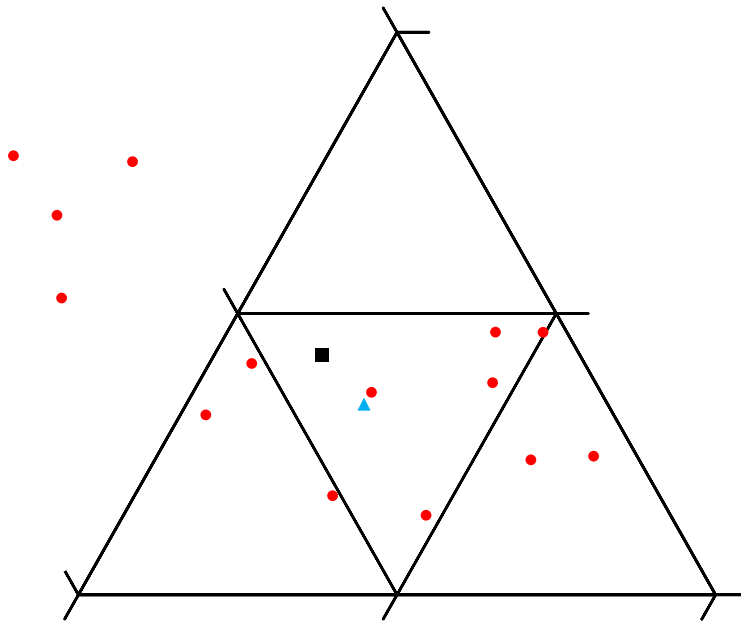
	Ni	Ge	Y
$\bar{\varnothing}$	33,1	40,0	26,9
$\sigma$	2,5	2,8	3,5
n	88	88	88
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

## Ausreißerbereinigte Daten



	Ni	Ge	Y
$\bar{\varnothing}$	33,1	40,2	26,7
$\sigma$	2,2	2,0	3,1
n	85	85	85
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

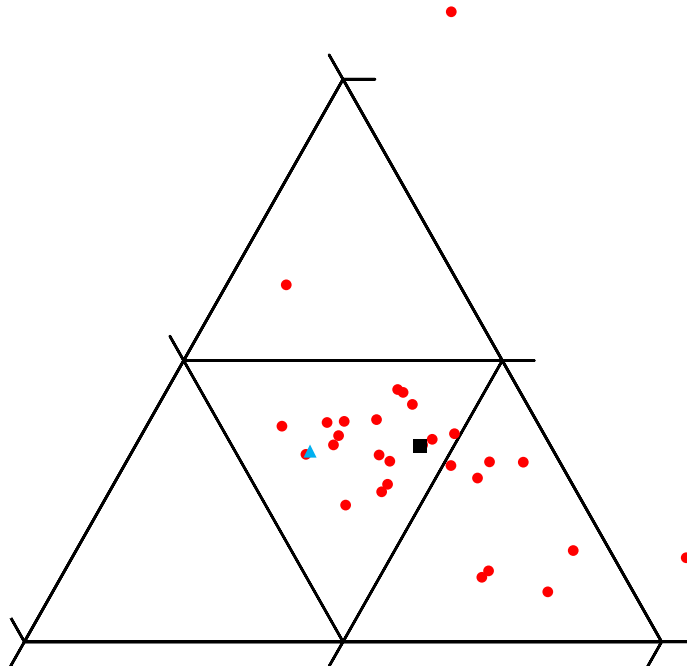
# Hersteller ,A' (ausreißerbereinigte Daten)



	Ni	Ge	Y
$\bar{x}$	34,3	41,5	24,2
$\sigma$	2,1	2,6	3,9
n	14	14	14
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

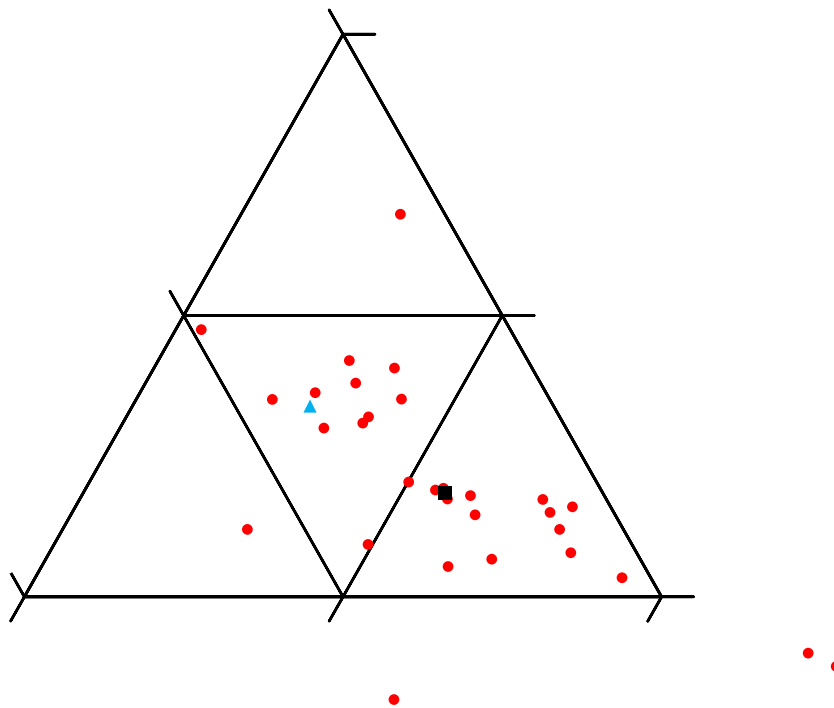


## Hersteller ,B' (ausreißerbereinigte Daten)



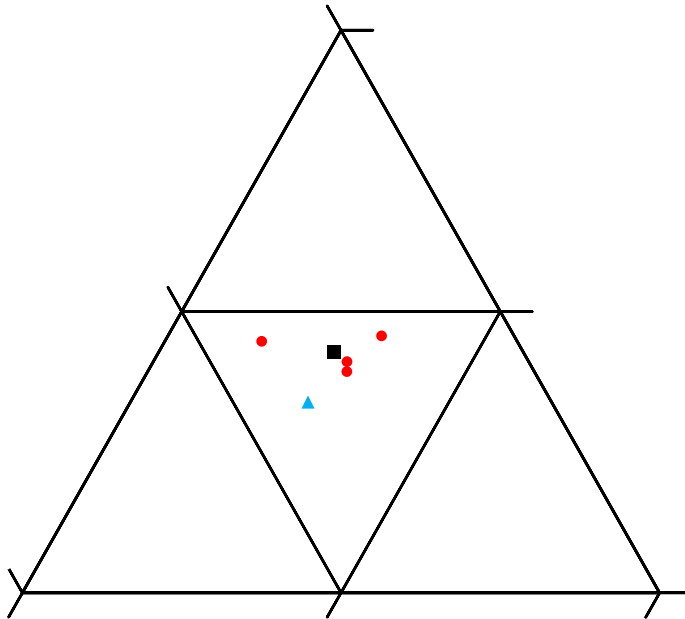
	Ni	Ge	Y
$\bar{x}$	33,5	39,6	27,0
$\sigma$	1,9	1,4	2,0
n	29	29	29
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

# Hersteller ,C' (ausreißerbereinigte Daten)



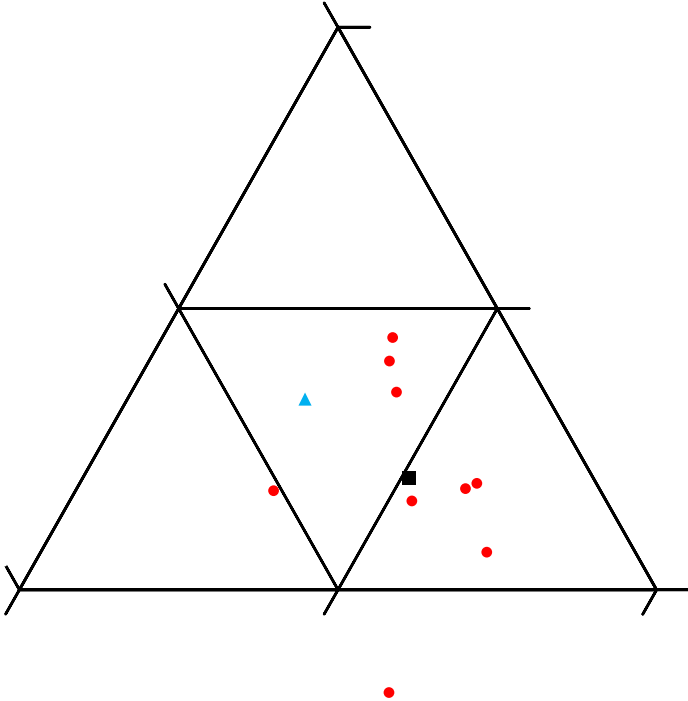
	Ni	Ge	Y
$\bar{x}$	31,8	40,0	28,2
$\sigma$	2,1	1,9	2,9
n	31	31	31
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

Hersteller ,D' (ausreißerbereinigte Daten)



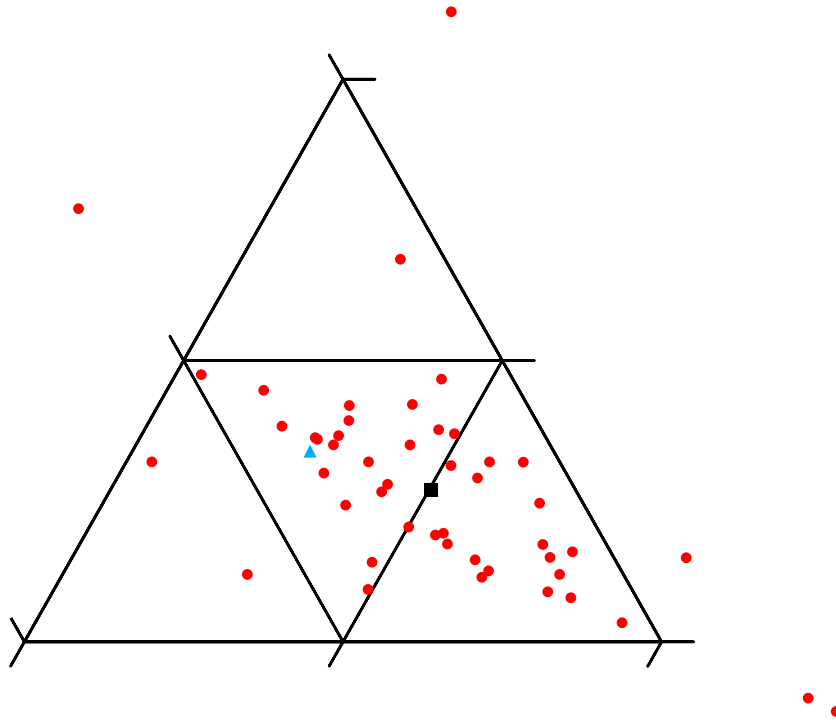
	Ni	Ge	Y
$\bar{\varnothing}$	34,3	40,5	25,3
$\sigma$	0,3	0,8	0,8
n	4	4	4
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

15 kV Beschleunigungsspannung (ausreißerbereinigte Daten)



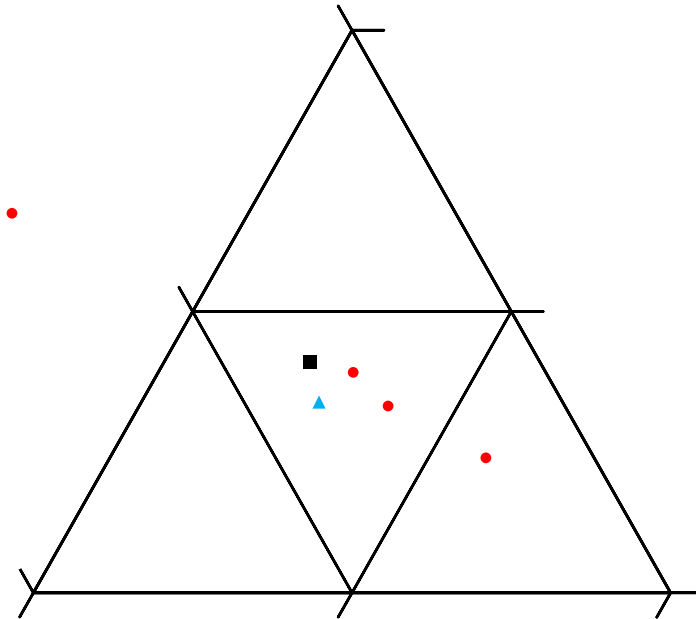
	Ni	Ge	Y
$\emptyset$	32,0	40,4	27,6
$\sigma$	1,9	1,3	1,5
n	9	9	9
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

20 kV Beschleunigungsspannung (ausreißerbereinigte Daten)



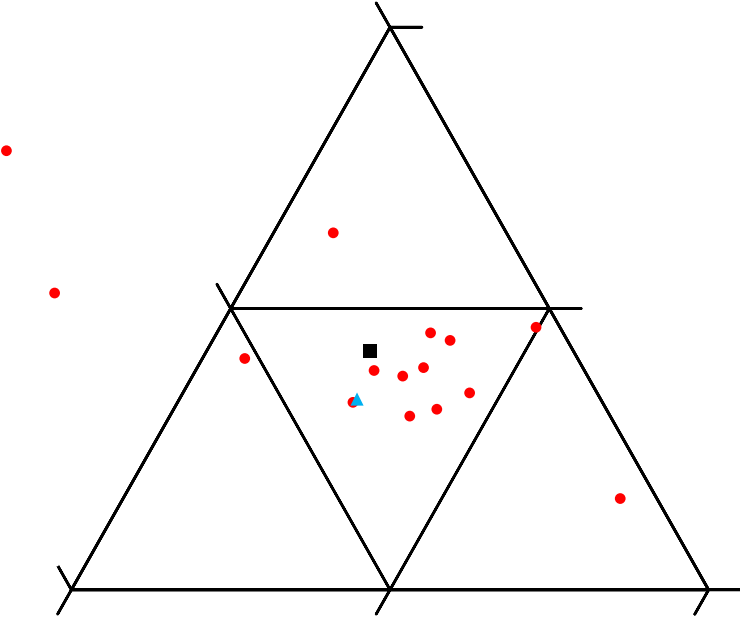
	Ni	Ge	Y
$\bar{\phi}$	32,7	39,8	27,5
$\sigma$	2,3	2,0	3,0
n	49	49	49
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

25 kV Beschleunigungsspannung (ausreißerbereinigte Daten)



	Ni	Ge	Y
$\emptyset$	34,1	41,1	24,8
$\sigma$	1,9	2,3	4,2
n	4	4	4
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

30 kV Beschleunigungsspannung (ausreißerbereinigte Daten)



	Ni	Ge	Y
$\varnothing$	34,2	40,7	25,1
$\sigma$	1,5	2,1	3,1
n	15	15	15
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

Im weiteren Verlauf zeige ich meine eigenen Daten, die sowohl auf verschiedenen Messungen, aber noch viel mehr auf unterschiedlichen Auswertemethoden beruhen.

Die unterschiedlichen Varianten der Messungen sind:

- Einzelne Spektren über einen möglichst ebenen waagerechten Bereich mit
  - o 20 kV Beschleunigungsspannung
  - o 30 kV Beschleunigungsspannung
- Mehrere Punkt-Spektren, die gitterartig über einen Bereich gelegt werden und somit zufällige Stellen trafen:
  - o 12 Spektren mit ‚normaler‘ Messzeit
  - o 108 Spektren mit ‚relativ kurzer‘ Messzeit

Die vorgenannten Spektren habe ich verschiedenartig ausgewertet:

- Vollständig manuelle Auswertung der Einzelspektren mit möglichst guter Untergrundanpassung z. B. durch Wahl der Stützstellen und durch Kippwinkelkorrektur
  - o Dies unter Verwendung aller Permutationen, die sich aus den Linienserien „K“ und „L“ ergeben.
    - also bei 30 kV acht Varianten<sup>34</sup>:

Ni-	Ge-	Y-
K	K	K
K	K	L
K	L	K
K	L	L
L	K	K
L	K	L
L	L	K
L	L	L

- von den 12 Spektren habe ich die 10 ‚schönsten‘ ausgewählt und automatisiert mit den gerade beschriebenen Permutationen ausgewertet
- die 108 Spektren wurden sämtlich automatisiert ausgewertet, wieder mit allen möglichen Linienserien-Kombinationen

Von den sich ergebenden 32 Varianten sind die sechs, die am nächsten an der stöchiometrischen Zusammensetzung liegen, mit ihrem Rang und der verwendeten Linienserien-Kombination gekennzeichnet.

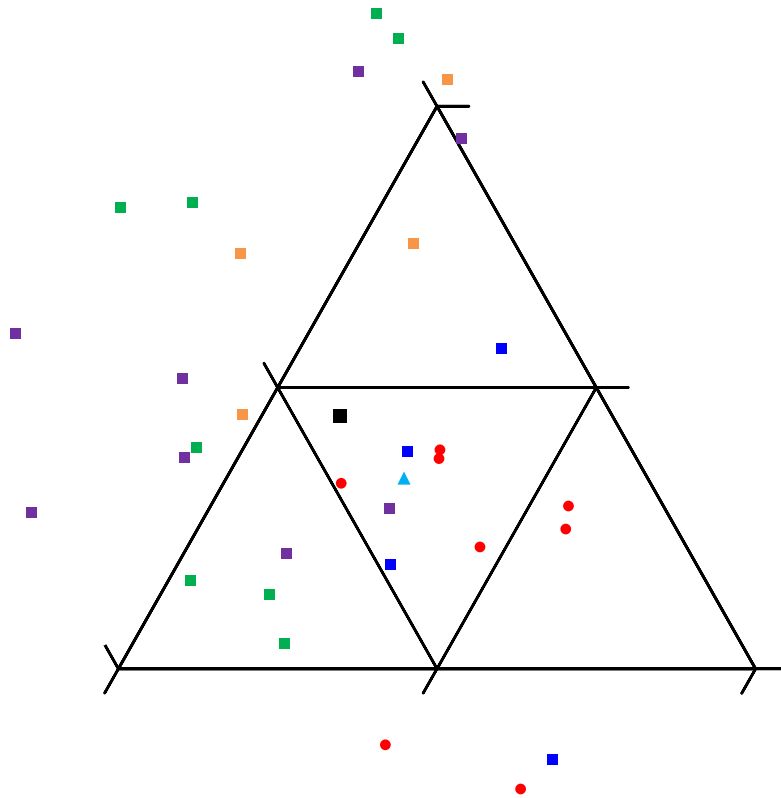
---

<sup>3</sup> Bei 20 kV steht Y-K wegen des zu geringen Überspannungsverhältnisses nicht zur Verfügung, woraus sich noch vier Varianten ergeben.

<sup>4</sup> Gelblich hinterlegt sind die Kombinationen, bei denen energetisch benachbarte Linien ausgewertet werden.

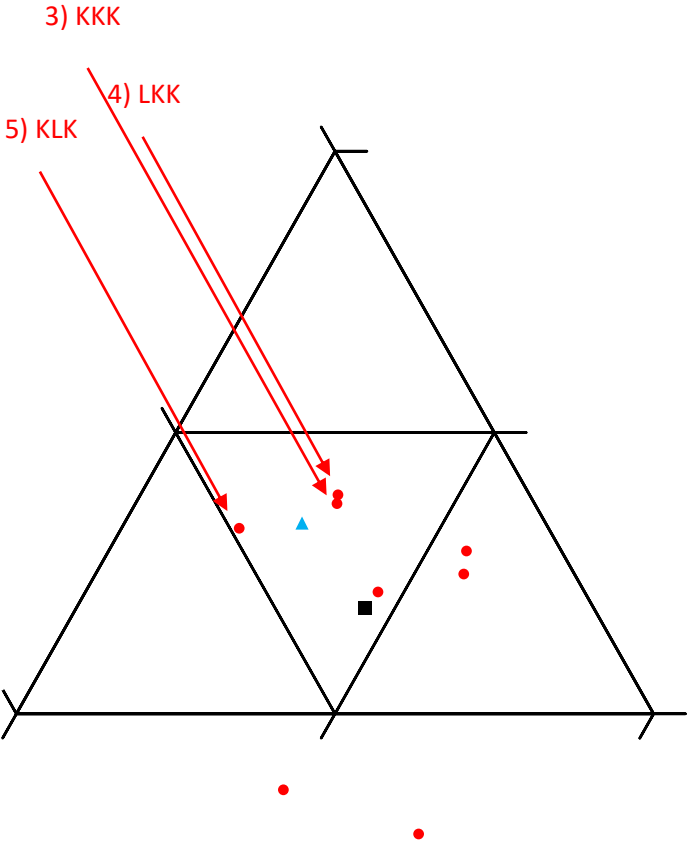


## Alle verschiedenen Auswertungsvarianten von LV20-00



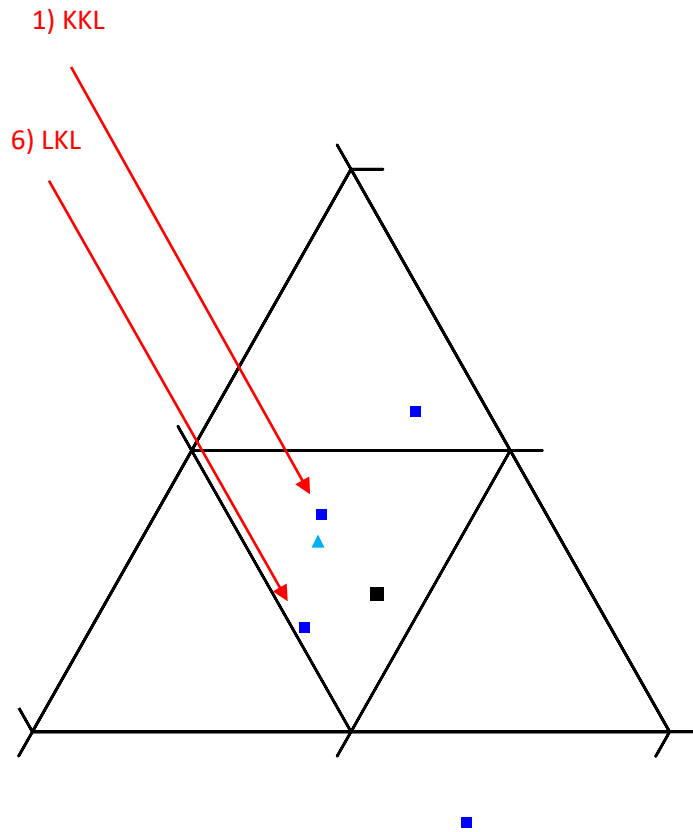
	Ni	Ge	Y
$\emptyset$	34,5	41,8	23,7
$\sigma$	3,7	2,8	3,2
n	32	32	32
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

Ein (1!) einziges (ein und dasselbe!) 30 kV-Spektrum auf acht Arten ausgewertet



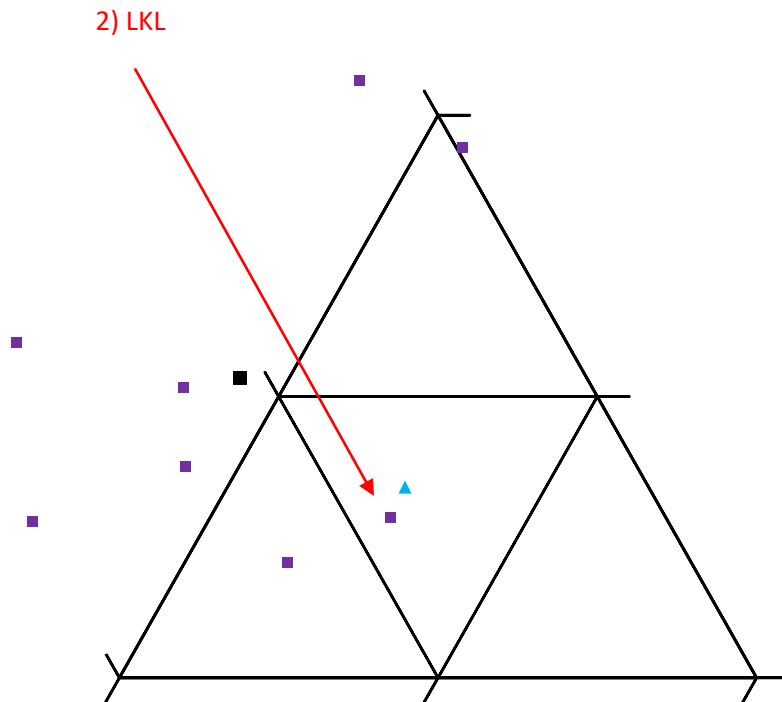
	Ni	Ge	Y
∅	31,9	41,1	27,0
σ	2,3	1,7	1,8
n	8	8	8
Stöchiom.	33,4	41,3	25,3

Ein (1!) einziges (ein und dasselbe!) 20 kV-Spektrum auf vier Arten ausgewertet



	Ni	Ge	Y
$\emptyset$	32,5	40,9	26,7
$\sigma$	3,1	1,6	2,3
n	4	4	4
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

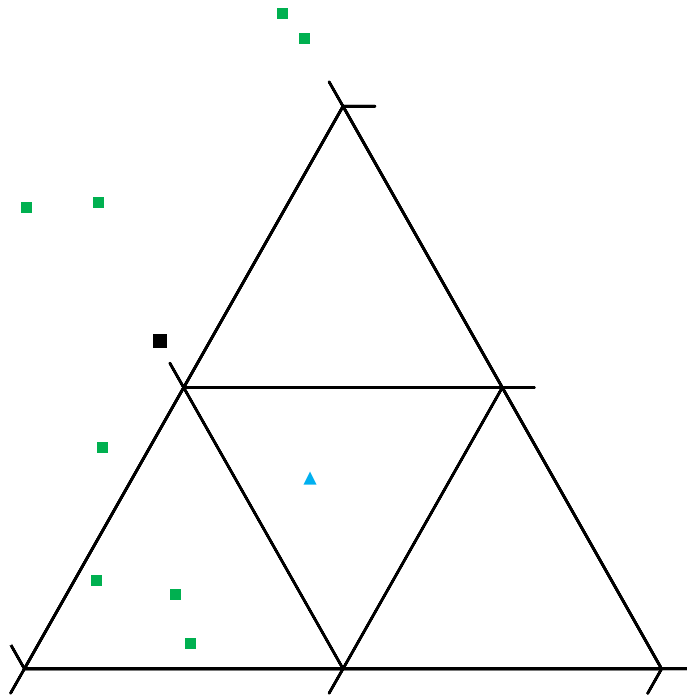
## Die zehn ‚schönsten‘ von zwölf<sup>5</sup> 30 kV-Spektren



	Ni	Ge	Y
Ø	35,3	42,9	21,7
σ	3,2	3,5	2,4
n	8	8	8
Stöchiom.	33,4	41,3	25,3

<sup>5</sup> Die Spektren wurden in einem regelmäßigen Muster über einen Bereich von gut 250 µm mal knapp 200 µm gelegt und trafen somit etwa alle 80 µm eine zufällig orientierte Stelle auf der Probenoberfläche.

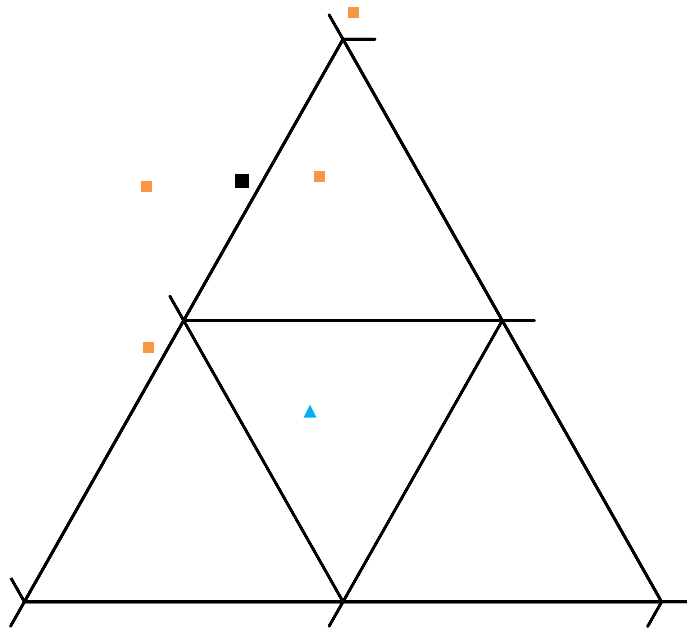
108<sup>6</sup> (einhundertacht) 30 kV-Spektren automatisch auf acht Arten ausgewertet



	Ni	Ge	Y
∅	35,8	42,5	21,7
σ	4,6	3,2	2,2
n	8	8	8
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

<sup>6</sup> Die Spektren wurden in einem regelmäßigen Muster über einen Bereich von gut 600 µm mal knapp 500 µm gelegt und trafen somit etwa alle 50 µm eine zufällig orientierte Stelle auf der Probenoberfläche.

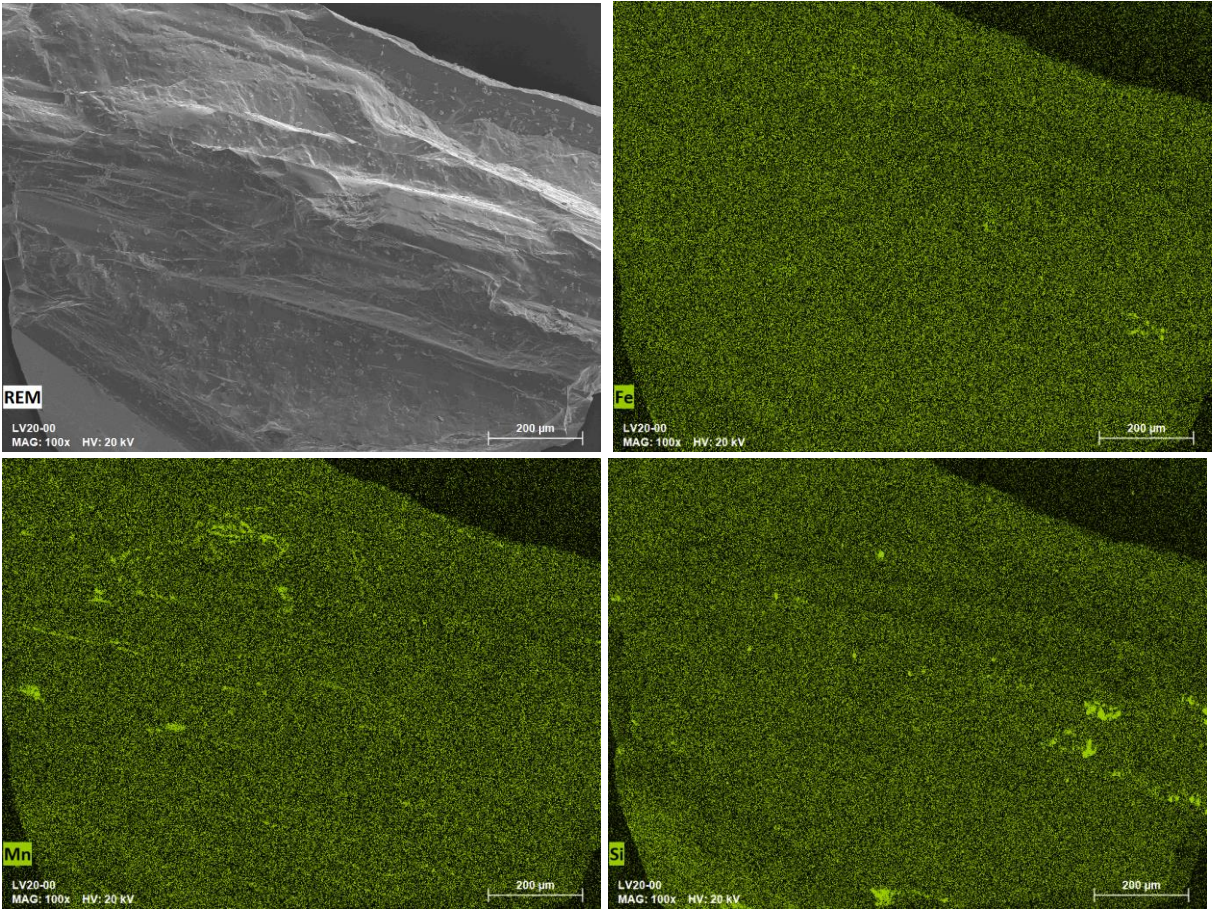
108<sup>7</sup> (einhundertacht) 20 kV-Spektren automatisch auf vier Arten ausgewertet



	Ni	Ge	Y
∅	37,5	40,3	22,2
σ	2,4	2,8	1,1
n	4	4	4
<i>Stöchiom.</i>	33,4	41,3	25,3

<sup>7</sup> Die Spektren wurden in einem regelmäßigen Muster über einen Bereich von gut 125 µm mal knapp 100 µm gelegt und trafen somit etwa alle 10 µm eine zufällig orientierte Stelle auf der Probenoberfläche.

Etliche Teilnehmer haben quantitative Werte vor allem für Eisen, Mangan und Silizium angegeben. Ein Mapping zeigt schön die Stellen, an denen diese Elemente als Kontamination vorhanden sind:



## Kommentare / Diskussion

Einige Teilnehmer haben angemerkt, die Probe sei inhomogen, da sich bei mehreren Messungen weit streuende Ergebnisse ergeben hätten. Auch mir ging es mit meinen eigenen Messdaten so.

Einiger meiner Überlegungen zu diesem Thema möchte ich hier auflisten:

- Die Theorie besagt, dass sich die drei Hauptelemente (nur) als intermetallische Phase in einem fixen stöchiometrischen Verhältnis mischen. Dieses Verhältnis wird durch die Summenformel  $\text{Ni}_2\text{Ge}_2\text{Y}$  beschrieben. Diese Zusammensetzung ist in Tabellen meist in der untersten Zeile angegeben.
- Es gibt Verunreinigungen vor allem mit Eisen, Mangan und Silizium. Diese bleiben aber meist im Konzentrationsbereich unter 1%, so dass sich die normierten Konzentrationen der drei Hauptelemente nur unwesentlich von der Zusammensetzung an einer unkontaminierten Stelle unterscheiden dürften.
- Die meisten Messpunkte oder auch Messflächen werden nicht senkrecht vom Elektronenstrahl getroffen worden sein und die Röntgenstrahlung dürfte nur selten die in der Software theoretisch berücksichtigte Wegstrecke durch das Probenmaterial zurückgelegt haben. Dadurch wird vor allem die Absorptionskorrektur unrealistische Ergebnisse liefern. Dieser Effekt spielt üblicherweise bei hohen Röntgenenergien eine geringere Rolle, so dass die Auswertung der jeweiligen K-Linien am unempfindlichsten sein sollte, was sich aber nicht so eindeutig bestätigt. Als zweite bevorzugte Variante würde ich hier benachbarte Linien wählen, damit die energetischen Abstände möglichst gering sind. Diese Kombinationen sind auf Seite 16 farblich hinterlegt, zeigen aber auch wenig Vorteil.
- Die Methode, eine Vielzahl an Spektren zu messen, deren Ergebnisse sich zu einem brauchbaren Mittelwert zusammenrechnen, enttäuscht mich in diesem konkreten Fall, ohne dass ich hierfür Gründe angeben könnte, warum der jeweilige Mittelwert so weit von der stöchiometrischen Zusammensetzung entfernt liegt.
- Ebenfalls überfragt bin ich, warum die Vielzahl meiner eigenen Messungen und Auswertungen eine recht runde Verteilung im ternären Diagramm bildet, während die Gesamtmenge der ausreißerbereinigten Daten eine doch deutlich in Yttrium-Richtung langgezogene ‚Wolke‘ bildet.
- Insgesamt bin ich der Ansicht, dass die Probe (von den geringen Kontaminationen mit Eisen, Mangan und Silizium abgesehen) die *erste* wichtige Anforderung an die Quantifizierbarkeit von EDX-Spektren, nämlich die einer homogenen Probe, erfüllt. Allerdings ist die *zweite* Anforderung einer glatten, ebenen, waagerechten Probe eindeutig nicht erfüllt, was die große Streuweite der Ergebnisse erklären dürfte.



## Durchführung des Ausreißertests

Aus den auf 100% normierten Konzentrationsangaben für die drei Hauptelemente Nickel, Germanium und Yttrium wurden der Mittelwert und die Standardabweichung der Stichprobe des jeweiligen Elementes berechnet. Die Abweichung jedes einzelnen Wertes wurde auf diese Standardabweichung normiert. Diese Angaben nennen sich Z-Score und tauchen auf Ihrem Teilnahmezertifikat auf.

Solange es einen Teilnehmer gab, bei dem die Beträge von zwei der drei Abweichungs-Werte (Ni, Ge, Y) über 3 lagen, wurden dessen gesamte Daten gelöscht. Dadurch ergaben sich jeweils ein neuer Mittelwert und eine neue Standardabweichung der Stichprobe. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis kein Teilnehmer mehr diesem Kriterium entsprach.

Das beschriebene Verfahren wirkt sich der Reihe nach auf folgende Teilnehmer aus.

Teilnehmernummer	Elemente, bei denen die Abweichung über dem Betrag von 3 lag
LV20-26	Ge, Y
LV20-18	Ge, Ni
LV20-67	Ge, Ni

## **Teilnehmerliste (in alphabetischer Reihenfolge)**

### nur für Teilnehmer sichtbar ###

### **Schlussbemerkung – Ende der Ergebnisdarstellung**

Die in diesem Bericht zusammengefassten Analyseergebnisse beruhen ausschließlich auf den durch die Teilnehmer zur Verfügung gestellten Daten. Diese wurden wahrscheinlich aus dem durch uns versendeten Probenmaterial gewonnen und spiegeln den jeweils untersuchten Probenbereich zum Zeitpunkt der Analyse wider. Weitergehende Schlussfolgerungen auf Basis dieser Befunde liegen im alleinigen Verantwortungsbereich der Teilnehmer bzw. desjenigen, dem dieser Ergebnisbericht vorliegt.