

DISSERTATION

Die Röntgenbox – Röntgenfluoreszenzanalysen  
im Rasterelektronenmikroskop

Die Erkenntnisse dieser Arbeit gründen auf Arbeiten im Forschungszentrum Stuttgart  
der ALCATEL SEL AG

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der technischen Wissenschaften

eingereicht an der Technischen Universität Wien,  
technisch-naturwissenschaftliche Fakultät

von  
Richard Eckert  
geb. am 9. Nov 1938 in Lodz  
Sonnenbühl 13 C, 70597 Stuttgart, Deutschland

Wien, im September 1986

51

ABSTRACT

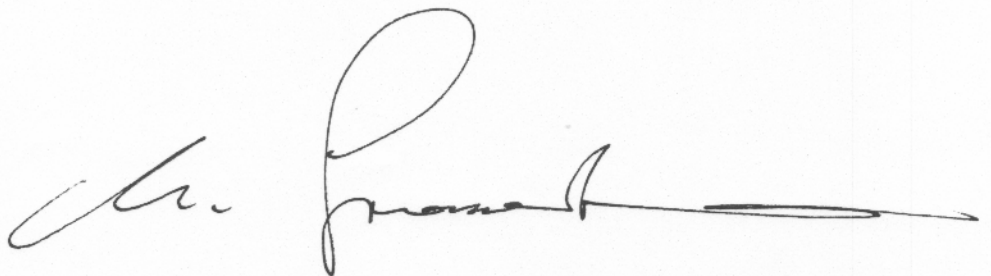
X-ray fluorescence analysis (XRF) in the scanning electron microscope (SEM) enables material analysis otherwise not possible with the usual electron excitation. Trace elements now are measured with detection limits of 1 to 10 ppm instead of 500 ppm. The information depth in a surface exceeds 10 to 1000  $\mu\text{m}$  instead of otherwise only 1  $\mu\text{m}$ . Insulating samples require no surface metallization.

The "Röntgenbox" consists of a small chamber, which protects the sample against reflected electrons and scattered X-radiation during analysis. In its top a small plug-in-anode illuminates the sample with X-rays. Selecting a suited anode results in optimum excitation conditions. In contrast to XRF set-ups in the past the Röntgenbox is adaptable to most combinations of SEM and energy dispersive spectrometers.

Many tests were performed to find out the optimum experimental conditions. Different trace elements were to be excited with comparable intensity, a high sensitivity in detecting traces had to be assured.

For the quantitative analysis of trace elements more than 160 epoxy standards with differing contents of trace elements were manufactured and tested. Further tests were carried out on certified standards of glass, aluminium and iron. The elements from sodium to uranium exhibited signal intensities in the range from  $10^{-5}$  to  $10^{-1}$  cps/ $\mu\text{A}\cdot\text{ppm}$ . For different excitation conditions these are reported as tables and graphs. Both enable the user to perform quantitative trace analysis of epoxy, glass, aluminium and iron.

24-09-86

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Franz', written in a cursive style.



## Kurzfassung

Röntgenfluoreszenzanalysen im Rasterelektronenmikroskop ermöglichen Materialuntersuchungen, wie sie mit der üblichen Elektronendirektanregung nicht durchzuführen sind. Die Nachweisgrenzen für Spuren liegen bei 1 bis 10 ppm statt sonst 500 ppm. Materialdicken von 10 bis 100  $\mu\text{m}$  werden erfaßt statt nur ca. 1  $\mu\text{m}$ . Isolierende Prüflinge benötigen nun zur Untersuchung keinerlei Metallisierung.

Die "Röntgenbox" besteht aus einer kleinen Kammer, die während der Messung den Prüfling vor Streuelektronen und gestreuter Röntgenstrahlung abschirmt. Eine Steckanode wird als Mikroröntgenröhre oben in die Box eingesetzt. Durch Einstecken einer passenden Anode lassen sich jeweils optimale Anregungsbedingungen einstellen. Im Gegensatz zu bisherigen Röntgenfluoreszenzaufbauten eignet sich die Röntgenbox für beliebige Kombinationen von REM und energiedispersivem Spektrometer, so daß nun auch Ringversuche möglich werden.

Eine Vielzahl von Messungen diene der Bestimmung optimaler Anregungsbedingungen. Sowohl waren unterschiedliche Spuren gleichmäßig anzuregen wie auch eine hohe Nachweisempfindlichkeit sicherzustellen.

Für die quantitative Spurenanalyse wurden über 160 Epoxi-Eichproben mit unterschiedlichen Spuren hergestellt und gemessen. Weitere Messungen wurden mit zertifizierten Standards aus Glas, Aluminium und Eisen durchgeführt. Die Spuren von Natrium bis Uran ergaben Signalintensitäten von  $10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  Imp/s $\cdot\mu\text{A}\cdot\text{ppm}$ . Sie sind für unterschiedliche Anregung als Intensitätskurven und -tabellen dargestellt. Sie gestatten damit eine quantitative Spurenanalyse von Kunststoffen, Glas, Aluminium und Eisen.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Erzeugung und Absorption von Röntgenstrahlung	2
3. Röntgenanalyse mit Elektronendirektanregung	6
4. Röntgenanalyse mit Röntgenfluoreszenz	8
4.1 Röntgenröhren	8
4.2 Probenkammer	10
4.3 Röntgenspektrometer	10
4.3.1 Wellenlängendispersive Spektrometer	10
4.3.2 Energiedispersive Spektrometer	11
5. Röntgenfluoreszenz-Aufbauten im Rasterelektronenmikroskop	12
5.1 Literaturübersicht zur RFA im REM	12
5.2 Röntgenbox mit Massivanode	16
5.2.1 Eckenaufbau	17
5.2.2 Zweikammeraufbau	18
5.2.3 Einkammeraufbau	18
5.3 Röntgenbox mit Folienanode	19
6. Das Anodenspektrum	21
6.1 Spektraler Verlauf	21
6.2 Die Filterung	25
7. Das Fluoreszenzspektrum	28
7.1 Das Aussehen des Spektrums	28
7.2 Das Signal-zu-Untergrundverhältnis	31
7.3 Tiefeninformation	35
7.4 Vergleich der Varianten "Röntgenbox"	37

	Seite
8. Die Spurenanalyse	39
8.1 Quantitative Messung	39
8.2 Die Signalauswertung	40
8.2.1 Die Nachweisgrenze	40
8.2.2 Die Fensterbreite	44
8.2.3 Die Signalintensität	47
8.2.4 Korrektur der $c_o$ -Werte	47
8.3 Eichproben	50
8.3.1 Lieferquellen	50
8.3.2 Herstellen von Probenbehältern	50
8.3.3 Herstellen von Pulverproben	51
8.3.4 Herstellen von Epoxiproben	52
8.4 Auswahl der Röntgenbox	53
8.5 Auswahl der Anodenfolien	53
9. Übersichtsmessungen	55
9.1 Messungen mit der 5- $\mu$ m-Molybänanode	60
9.1.1 Spuren in Epoxi	60
9.1.2 Spuren in Glas	61
9.1.3 Spuren in Aluminium	61
9.1.4 Spuren in Eisen	61
9.2 Messungen mit der 25- $\mu$ m-Kupferanode	62
9.2.1 Spuren in Epoxi	63
9.2.2 Spuren in Glas	63
9.2.3 Spuren in Aluminium	63
9.2.4 Spuren in Eisen	64
9.3 Übertragen auf andere Aufbauten	67
10. Messungen an Epoxi	68
10.1 Der Intensitätsverlauf	68
10.2 Die Nachweisgrenze	71
11. Messungen an Glas	73
11.1 Der Intensitätsverlauf	74
11.2 Die Nachweisgrenze	78

	Seite
12. Spurenanalyse an Aluminium	82
12.1 Messen mit der Molybdänanode	83
12.2 Messen mit der Kupferanode	83
12.3 Messen mit der Aluminiumanode	85
12.4 Messen mit Elektronendirektanregung	85
12.5 Zusammenfassung	88
13. Spurenanalyse an Eisen	89
13.1 Messen und Auswerten	90
13.2 Messen mit der Goldfolienanode	91
13.3 Messen mit der Eisenfolienanode	96
13.4 Messen mit der Titanfolienanode	101
13.5 Messen mit der Zinn- und der Silbermassivanode	103
13.6 Zusammenfassung	106
14. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit	108
15. Vergleich mit Elektronenanregung	109
Literatur	111



## 1. Einleitung

Eine der wichtigen Aufgaben in Industrielabors ist die Messung der Zusammensetzung von Materialien. Häufig wird diese Messung erschwert durch die Kleinheit der zu untersuchenden Stoffmenge, oft aber auch durch den geringen Anteil der gesuchten Beimengung. So ist in den Abteilungen zur Untersuchung von Ausfallteilen, zur begleitenden Qualitätsüberwachung sowie der Entwicklung neuer Produkte die Analyse von möglichst unveränderten Bauteilen eine immer wiederkehrende Aufgabe / 1.1, 1.2 /. Bewährt hat sich bei Untersuchungen dieser Art das Rasterelektronenmikroskop (REM) / 1.3, 1.4 /. Hier gibt das auch bei hoher Vergrößerung tiefscharfe Bild Aufschluß über die Oberflächenbereiche des Prüflings. Dazu ermöglicht die Analyse der freigesetzten Röntgenstrahlung eine Materialbestimmung hoher Ortsauflösung, die zudem zerstörungsfrei bleibt. Während der positionierbare Elektronenstrahl auch Teilchen von nur 1 µm Durchmesser klar erfaßt, verhindert bei Elektronenanregung die freigesetzte Bremsstrahlung den Nachweis geringer Beimengungen. Zu deren Messung muß der Anwender auf andere Nachweismethoden ausweichen, z. B. auf Sekundärionenmassenspektrometrie, oder aber er muß eine komplette Röntgenfluoreszenz-Einrichtung erwerben.

Im folgenden wird ein Aufbau vorgestellt, mit dem im REM ohne Umbau Messungen mit Röntgenfluoreszenz (RFA) durchzuführen sind. Der Anwender kann hierbei - anders als bei vielen Geräten zur RFA - die Probe unverändert und damit unbeschädigt lassen. Die Probe steht nach der Analyse für weitere Untersuchungen im REM zur Verfügung.

## 2. Erzeugung und Absorption von Röntgenstrahlung

Trifft ein energiereiches Elektron oder ein Röntgenquant auf ein neutrales Atom, so kann es ein Elektron aus einer der vollbesetzten inneren Elektronenschalen herausstoßen. Andere Elektronen rücken von den äußeren Elektronenschalen nach. Der Unterschied in den Energiezuständen führt zur Aussendung eines weiteren Elektrons oder zur Emission eines Röntgenquants. Dessen für jedes Element charakteristische Energie bildet die Grundlage der Materialuntersuchung durch Röntgenspektralanalyse / 2.1, 2.2 /.

Hierbei bilden die Übergänge, die auf dem K-Term enden, die Linien der K-Serie, Übergänge von höheren Niveaus zum L-Term die der L-Serie und entsprechend für M und N. Die Energien der jeweils emittierten Röntgenstrahlung beschreibt das Moseley-Gesetz / 2.2 / zu

$$E = d (Z-1)^2 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2.1)$$

mit  $Z$  = Kernladungszahl und  $m = 1, n = 2, 3, \dots$  für die K-Serie  
 $m = 2, n = 3, 4, \dots$  für die L-Serie  
 $m = 3, n = 4, 5, \dots$  für die M-Serie

Wie aus der Beziehung zu erkennen, enthält für ein gegebenes Element die K-Serie die energiereichsten Linien, die L-Serie energieärmere sowie die M-Serie die energieärmsten. Im Periodensystem wachsen die Energien der Serien mit dem Quadrat der Kernladungszahl. Dieser verhältnismäßig einfache Aufbau der Röntgenserien bedeutet auch eine einfache Identifizierung der Elemente bei einer Materialanalyse.

Statt zur Emission eines Röntgenquants kann die Energiedifferenz zur Emission eines weiteren Elektrons, eines sog. Auger-Elektrons, führen. Der Effekt verringert die Zahl der vom Prüfling emittierten Röntgenquants, verschlechtert also den Wirkungsgrad bei einer Röntgenanalyse. Der Anteil von Ionisierungen, der zur Aussendung eines Röntgenquants führt, wird mit  $\omega$  bezeichnet. Empirisch gilt nach / 2.3 / für die Fluoreszenzausbeute  $\omega$  die einfache Beziehung

$$\omega \approx \frac{Z^4}{A+Z^4} \quad (2.2) \quad \text{mit } A = 10^6 \text{ für die K-Serien}$$
$$A = 10^8 \text{ für die L-Serien}$$

Ein genauerer Verlauf von  $\omega$  wird mit mehr Konstanten z. B. in / 2.4 / hergeleitet.

Neben der charakteristischen Strahlung erzeugen geladene Teilchen beim Auftreffen auf Material Röntgenbremsstrahlung. Diese überdeckt im Röntgenspektrum breitbandig die charakteristische Linienstrahlung. Als zusätzlicher Spektrenuntergrund verringert sie die Erkennbarkeit der Elementesignale. In der Spurenanalyse führt dies zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze.

Die emittierte Röntgenintensität wird zum Teil noch innerhalb des Materials absorbiert gemäß

$$S = S_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (2.3)$$

mit  $\mu$  = linearer Absorptionskoeffizient in  $\text{cm}^{-1}$

$x$  = Weglänge der Röntgenstrahlung im Material in cm

In Tabellen, z. B. in / 2.5 /, wie auch in Formeln für den stückweise stetigen Verlauf / 2.6 / wird er meist als Massenabsorptionskoeffizient  $\mu/\rho$  wiedergegeben, also  $\mu$  dividiert durch die Materialdichte  $\rho$ . Die Maßeinheit ist hier  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Der Absorptionskoeffizient setzt sich additiv zusammen aus dem Streukoeffizienten  $\sigma$  und dem photoelektrischen Absorptionskoeffizienten  $\tau$ , also

$$\mu = \sigma + \tau \quad (2.4)$$

Der Streukoeffizient ist mit  $\sigma \approx 0.20 \cdot \rho$  /cm für alle Stoffe annähernd konstant. Er setzt sich aus einem elastischen und einem unelastischen Streuanteil additiv zusammen zu

$$\sigma = \sigma_{\text{elast}} + \sigma_{\text{inelast}} \quad (2.5)$$



Die elastische Streuung, auch Rayleigh-Streuung genannt, entspricht einer diffusen Streuung des einfallenden Strahlbündels, wobei die Energie unverändert bleibt. Dagegen ändert die inelastische sog. Comptonstreuung die Energie des Röntgenquants infolge inelastischem Stoß mit einem locker gebundenen Hüllenelektron im Material. Zwischen dem Energieverlust  $\Delta E$  des Röntgenquants und dem Streuwinkel  $\vartheta$  besteht die Compton-Beziehung / 2.7 /

$$\Delta E = E_0 \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{E_0}{mc^2} (1 - \cos \vartheta)} \right] \quad (2.6)$$

infolge der Erhaltungssätze von Energie und Impuls für den Stoßvorgang. Beleuchten wir also einen Prüfling mit monochromen Röntgenlicht, so registrieren wir neben der charakteristischen Strahlung des Prüflings auch einen Rayleigh-Reflex der primären Strahlung sowie einen energieärmeren Compton-Reflex. Für Quantenenergien  $\leq 50$  keV zeigt die Compton-Strahlung ein Minimum für  $\vartheta \approx 90^\circ$ .

Stoffe mit niedriger Kernladungszahl zeigen eine höhere Comptonintensität als solche mit hohem  $Z$  infolge der geringen Bindungskraft für die Elektronen leichter Stoffe. Besonders für die Untersuchung leichter Stoffe, z. B. einer organischen Matrix, ist für einen geringen Compton-Reflex ein Winkel zwischen Primärstrahlung und Detektor-Richtung von  $90^\circ$  anzustreben.

Der Absorptionskoeffizient folgt in seinem Verlauf weitgehend dem Anregungsquerschnitt. So nimmt der Absorptionskoeffizient mit steigender Quantenenergie gleichmäßig ab. D. h. für größere Röntgenenergien werden alle Stoffe durchsichtig. Dieser gleichmäßige Verlauf wird durch Sprünge des Absorptionskoeffizienten unterbrochen, die an den Absorptionsenergien  $E_{\text{abs}}$  für den jeweiligen K-, L- oder M-Term liegen. Für Energien etwas höher als  $E_{\text{abs}}$  ist der Anregungsquerschnitt im Material besonders groß. Die Röntgenstrahlung wird daher besonders stark absorbiert, also ist  $\mu$  besonders groß. Für Quantenenergien  $E < E_{\text{abs}}$  kann die betreffende Serie nicht mehr angeregt werden. Infolge des weiten Abstandes zur nächsten Absorptionsenergie ist die angeregte Intensität gering, daher auch  $\mu$  klein.



Beim Durchstrahlen einer Folie mit weißem Röntgenlicht wird die Folie den energiearmen Teil der Strahlung stark absorbieren. Zusätzlich führen die Sprünge im Absorptionskoeffizienten zu entsprechenden Sprüngen in der durchgelassenen Röntgenintensität.

Im Gegensatz zu Röntgenquanten verlieren Elektronen einen Großteil ihrer Energie durch Kleinwinkelstreuung / 2.8 /. So beträgt für Elektronenenergien von  $\leq 40$  keV die Ionisierungswahrscheinlichkeit weniger als 1 Promille je Stoß. Die Elektronenreichweite wird empirisch durch eine Reichweitenformel beschrieben. Nach / 2.9 / und / 2.10 / beträgt die Elektronenreichweite in Material

$$R = \frac{10^{-5}}{\zeta} E^{1.43} \text{ in cm} \quad (2.7)$$

mit  $\zeta$  in  $\text{g/cm}^3$  als Materialdichte  
E in keV als Elektronenenergie.

Für Elektronenenergien von  $< 40$  keV, wie im Rasterelektronenmikroskop üblich, beträgt die Elektronenreichweite in Material nur wenige  $\mu\text{m}$ . Folien, die Röntgenquanten dieser Energie ohne weiteres durchlassen, sind für Elektronen also undurchlässig. Die Anregung von Röntgenstrahlung in Material findet etwa auf halbem Wege der Elektronenreichweite statt in einer Tiefe von ca.  $1 \mu\text{m}$ , abhängig von der Materialdichte und der Elektronenenergie.

### 3. Röntgenanalyse mit Elektronendirektanregung

Diese Anregungsart ist im Rasterelektronenmikroskop die übliche Betriebsart. Wie in Bild 3.1 gezeigt, ist der Elektronenstrahl direkt auf den Prüfling gerichtet. In einer Materialtiefe von bis zu  $1\ \mu\text{m}$  lösen die Elektronen charakteristische Strahlung aus. Diese fällt auf einen Röntgendetektor, meist vom energiedispersiven Typ, vgl. Kapitel 4. Mit Elektronendirektanregung wird also die Materialoberfläche zur Aussendung von Röntgenstrahlen angeregt. Die emittierende Fläche beträgt je nach abgetastetem Bereich bis zu einigen  $\text{cm}^2$ . Andererseits gestattet es der positionierbare haarfeine Elektronenstrahl (Durchmesser ca.  $0.1\ \mu\text{m}$ ), auch winzige Körnchen zu analysieren. Oberflächen von einigen  $\text{cm}^2$  können so mit einer Ortsauflösung von  $\leq 1\ \mu\text{m}$  analysiert werden.

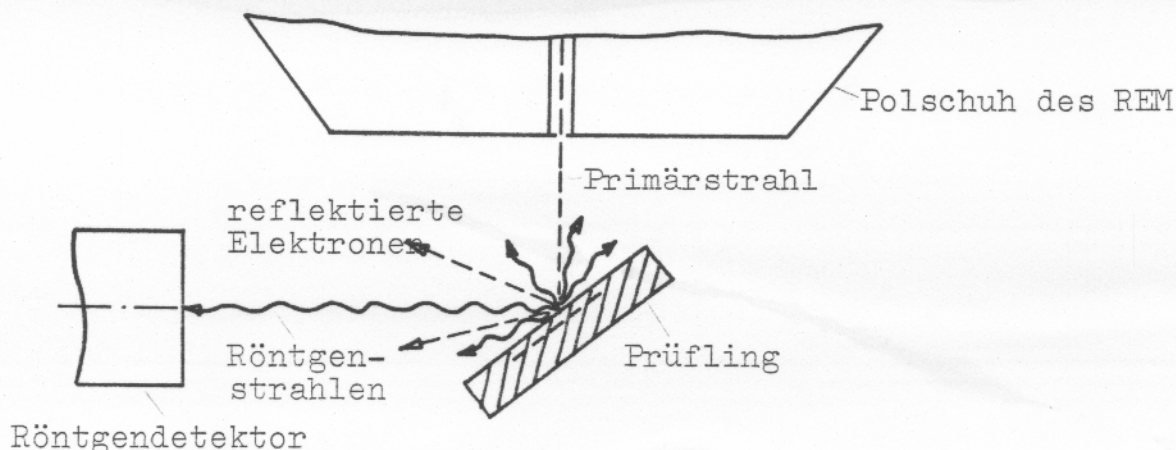


Bild 3.1: Röntgenanalyse im REM

Zur Ableitung des Elektronenstroms muß der Prüfling elektrisch leitend sein. Auch halbleitende Stoffe lassen sich ohne Probenvorbereitung analysieren (Bild 3.2). Besteht der Prüfling aus isolierendem Material, so muß zum mindesten seine Oberfläche leitend gemacht werden, meist durch Bedampfen oder Besputtern mit Kohle oder Gold. Die Oberflächenmetallisierung gestattet eine problemlose elektronenoptische Untersuchung, behindert aber die Röntgenanalyse. Die benötigte Schichtdicke beträgt ca.  $50\ \text{nm}$ , um eine geschlossene Oberfläche zu erzielen. Bei der üblichen Flächenkippfung von  $45^\circ$  zum

Detektor beträgt die zu durchquerende Goldschicht ca. 70 nm. Die durchgelassene Intensität beträgt für Aluminium 70 %, für Magnesium 60 %, für Natrium nur noch 54 %. Außerdem kommt es zu Überlagerungen der Linien Gold (M) mit Phosphor (K) und Schwefel (K) sowie von Gold (L) mit Germanium (K).

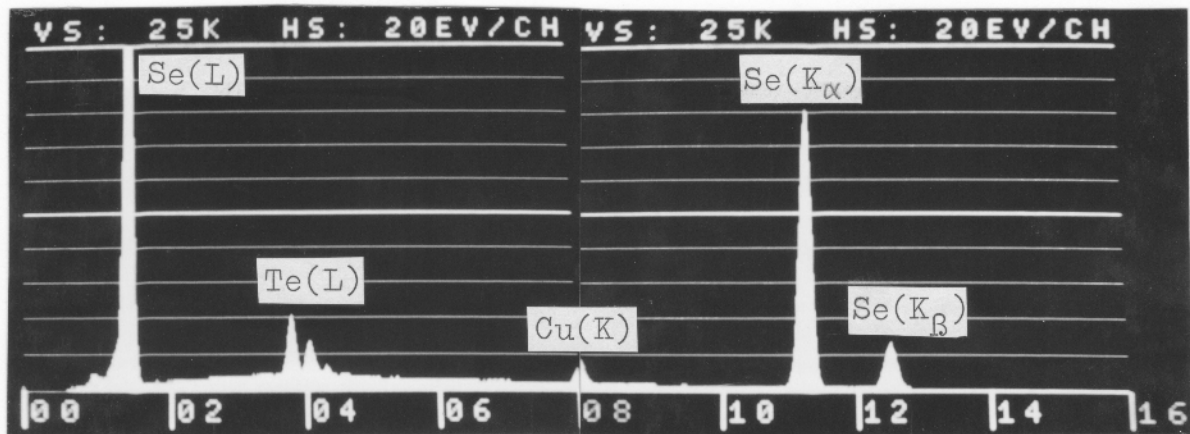


Bild 3.2: Elektronenangeregtes Spektrum einer Selenprobe mit 7 % Tellur und 3 % Kupfer bei 20 kV, Gesamtzählrate  $S = 1.2 \cdot 10^6$  Imp/ $\mu\text{A} \cdot \text{s}$ . Die Bremsstrahlung bildet im Spektrum ein breites Band, dessen statistische Schwankungen schwache Signale überdecken.

Die wesentliche Begrenzung der Elektronenstrahldirektanregung folgt jedoch aus dem Bremsuntergrund. Wie in Kapitel 2 besprochen, wird beim Abbremsen der Elektronen auf der Materialoberfläche Röntgenbremsstrahlung freigesetzt. Wie aus Bild 3.2 zu ersehen ist, bildet die Röntgenbremsstrahlung einen merklichen Spektrenuntergrund im gesamten zu untersuchenden Energiebereich. Enthält der Prüfling außer den Hauptbestandteilen noch Elemente in geringer Konzentration, so überlagern die statistischen Schwankungen im Bremsuntergrund deren schwache Signale. Die Elektronendirektanregung im REM mit energiedispersivem Spektrometer ist daher für den Spurennachweis vergleichsweise unempfindlich. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa einem halben Promille (= 500 ppm, parts per million).



#### 4. Röntgenanalyse mit Röntgenfluoreszenz

Wird der Prüfling mit Röntgenstrahlen beleuchtet, so wird er gleichfalls zur Emission charakteristischer Strahlung angeregt, jedoch ohne den störenden Bremsuntergrund. Auch schwache Signale heben sich nun vom verminderten Untergrund ab. Die Nachweisgrenze liegt um ein bis zwei Größenordnungen niedriger als mit Elektronendirektanregung. Fluoreszenzangeregte Strahlung stammt je nach Energie aus tieferen Schichten des Materials, meist aus ca. 10 bis 1000  $\mu\text{m}$  Tiefe. Da der Prüfling frei bleibt von Elektronenbeschuß, lassen sich auch isolierende Proben ohne Vorbehandlung untersuchen. Die Methode ist als Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) seit nunmehr 58 Jahren bekannt / 4.1 / und in wichtigen Bereichen wie Werkstoffanalyse oder Umweltschutz im Einsatz. Anlagen zur RFA bestehen üblich aus einer Röntgenröhre zur Erzeugung der primären Röntgenstrahlung, einer Probenkammer zur Aufnahme des Prüflings und einem Röntgenspektrometer zur Analyse der vom Prüfling ausgehenden Strahlung.

##### 4.1 Röntgenröhren

Die hier behandelten einfachen Bauformen werden auch für die RFA im REM verwendet. Komplizierte Bauformen mit Wechseltarget, sowohl zur Direktanregung wie zur Sekundärfluoreszenz, bleiben hierbei unberücksichtigt.

Röntgenröhren enthalten eine geheizte Kathode als Elektronenquelle sowie ein Prallblech für die Elektronen als Anode (Bild 4.1). Zwischen Kathode und Anode liegt eine regelbare Gleichspannung, für Analysenzwecke meist bis 60 kV. Das ganze System ist evakuiert. An der Anode ist in der Kammerwand ein Strahlenaustrittsfenster, meist aus Beryllium oder Aluminium, eingelassen. Zur Erhöhung der Belastbarkeit wird der Anoden-Brennfleck häufig als Strichfokus ausgebildet, die Anode mit Wasser gekühlt oder als rotierende Drehanode ausgebildet. Neben der üblichen Ausführung mit Massivanode gibt es seit einigen Jahren auch Röhren kleiner Leistung mit Folienanode, die sog. Transmissionsröhren, siehe Bild 4.2 / 4.2, 4.3 /. Bei diesen ist die Anode eine Metallfolie, die dicht am Strahlen-



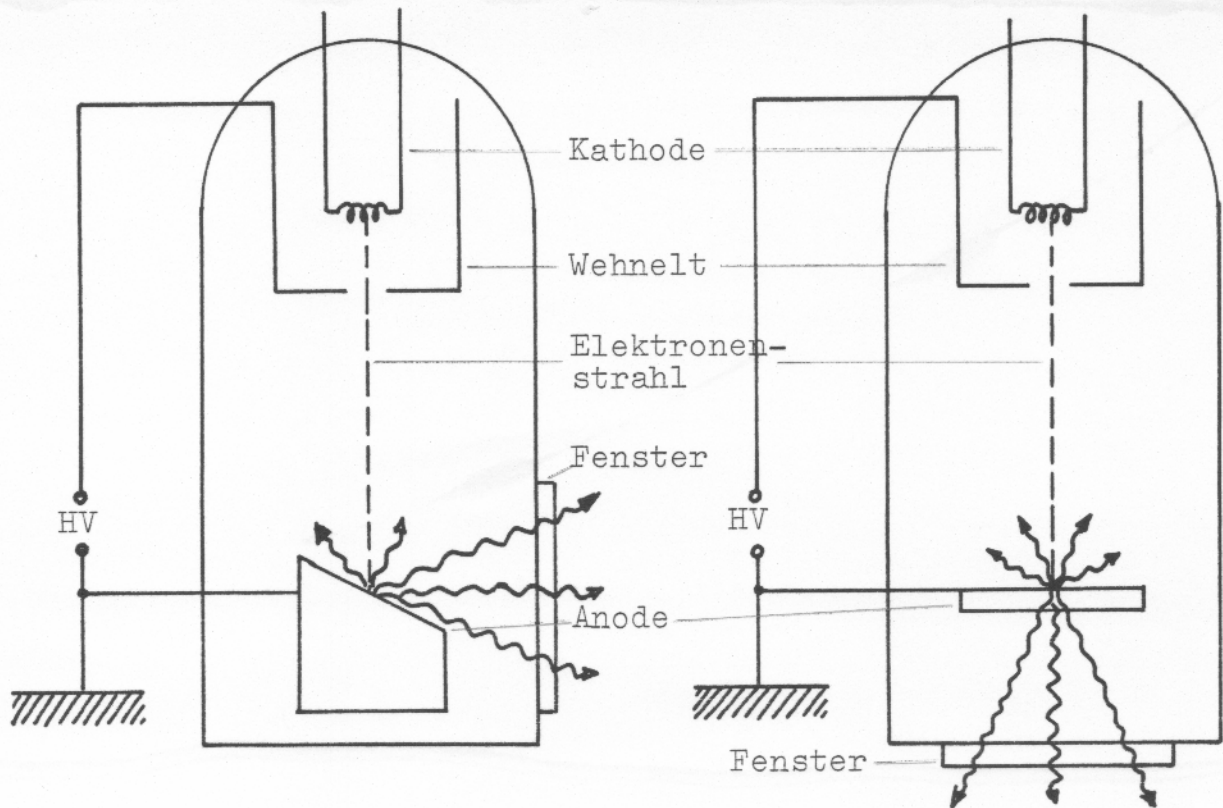


Bild 4.1: Röntgenröhre mit Massivanode

Bild 4.2: Röntgenröhre mit Folienanode

austrittsfenster montiert ist. Da die Röntgenstrahlung von ihrer Entstehung auf der Folienoberfläche das Folienmaterial durchdringen muß, erreicht nur gefilterte Strahlung (Kapitel 6.1) das Austrittsfenster.

Beide Röhrentypen sind nur begrenzt auswechselbar, eine gegebene Röhre sollte daher möglichst vielseitig einsetzbar sein. Insbesondere soll die charakteristische Anodenstrahlung nicht eine der vom Prüfling erzeugten Elementlinien überdecken. Üblich wird zur Anregung der energiereiche Teil der Bremsstrahlung verwendet, der energieärmere Teil mit den charakteristischen Anodenlinien am Austrittsfenster weggefiltert. Da die Bremsintensität mit der Kernladungszahl wächst, werden für diese Anregung Anodenmaterialien mit hoher Kernladungszahl wie Wolfram oder Gold verwendet. Die andere Möglichkeit zur Vermeidung einer Überlappung besteht in der Wahl

eines solchen Anodenmaterials, wie es im Prüfling nicht vorkommt. Dies führt zur Verwendung von Anoden aus Scandium oder Rhodium. Weit verbreitet für die allgemeine Anwendung ist eine Röntgenröhre mit Molybdän-Anode mit Bremsanregung für  $\leq 20$  kV und charakteristischer Molybdän-K-Strahlung für  $> 20$  kV.

#### 4.2 Probenkammer

Die Probenkammer dient zur Aufnahme des Prüflings. Sie hält Röhre, Prüfling und Röntgendetektor in definierter Lage zueinander. Meist ist sie zur Vermeidung von Röntgenabsorption evakuierbar oder zur Heliumspülung eingerichtet. Häufig enthält sie einen Probenwechsler zum raschen Austausch von Prüflingen.

#### 4.3 Röntgenspektrometer

Die Nachweisgeräte zur spektral zerlegten Messung der Röntgenstrahlung werden in die wellenlängendispersiven und die energiedispersiven Spektrometer unterteilt.

##### 4.3.1 Wellenlängendispersive Spektrometer

Die spektrale Zerlegung erfolgt durch Reflexion an den Netzebenen eines sich drehenden Kristalls. Ein Strahlungsdetektor, üblich ein Proportionalzählrohr, mißt die jeweilige spektrale Intensität.

Die Energieauflösung sinkt von ca. 100 eV bei 12 keV auf wenige eV bei Energien  $< 6$  keV. Hieraus folgt eine hohe Trennschärfe für sonst überlappende Linien wie auch ein niedriger Spektrenuntergrund unter den Linien. Die verarbeitbare Zählrate liegt bei ca. 30 000 Imp/s, so daß für eine quantitative Analyse ohne Mühe genügend viele Impulse gesammelt werden können. Zudem stören stark strahlende Hauptbestandteile die Analyse nicht, da jeweils nur ein kleiner Ausschnitt aus dem Spektrum gemessen wird.

#### 4.3.2 Energiedispersive Spektrometer

Als Strahlungsempfänger dient eine gekühlte mit Lithium gedriktete Siliziumdiode, ein sog. Si(Li)-Detektor. Die Röntgenquanten erzeugen in der Sperrschicht jeweils eine ihrer Energie proportionale Zahl von Elektron-Loch-Paaren, die als Impulse in einem Vielkanalspeicher entsprechend der Quantenenergie gespeichert werden. Die verarbeitbare Zählrate beträgt mit ca. 3 000 Imp/s nur ein Zehntel eines Kristallspektrometers, die Energieauflösung mit einer Halbwertsbreite von 150 eV nur ein Fünftel. Anders als beim Kristallspektrometer wird hier das ganze Spektrum gleichzeitig registriert. Allmähliche Änderungen von Strom und Spannung an der Röntgenröhre lassen die relativen Elementintensitäten unbeeinflusst. Infolge Fehlens von Winkelbedingungen (beim Kristallspektrometer: Lage auf dem Rowland-Kreis) ist das System unempfindlich gegenüber Lageänderungen des Prüflings. Das als Speicherbelegung vorliegende Spektrum eignet sich besonders gut zur Datenverarbeitung wie quantitativer Analyse, Untergrundabzug oder Spektrenspeicherung. Der Sehwinkel für die zu erfassende Röntgenstrahlung ist groß, daher die benötigte Röntgenintensität klein. Rasterelektronenmikroskope sind deshalb in der Regel mit einem energiedispersiven Spektrometer (EDS) ausgestattet. Die vorliegende Arbeit behandelt aus diesem Grund die Kombination REM + EDS.

## 5. Röntgenfluoreszenz-Aufbauten im Rasterelektronenmikroskop

Ein mit energiedispersivem Spektrometer ausgestattetes REM, wie es in vielen Labors verwendet wird, enthält für einen Umbau zur RFA bereits die wichtigsten Komponenten. Dies sind insbesondere

- fokussierbare Elektronenstrahlquelle, regelbar in Strom und Spannung
- Pumpsystem für ein Vakuum von  $10^{-5}$  bar
- Probenkammer mit mechanischen Kontrollen zur Positionierung des Prüflings
- Röntgendetektor mit Auswerteeinheit, hier ein EDS-System.

Zusätzlich wird lediglich benötigt

- passendes Anodenblech zur Erzeugung der Röntgenstrahlen
- Abschirmfolie vor dem Prüfling zum Schutz vor Streuelektronen
- Montageplatte zur Aufnahme von Anode, Folie und Prüfling
- Kappe zur Absorption von Streuelektronen und Streuröntgenstrahlung.

So ist es erstaunlich, daß erst 1976 der erste funktionierende RFA-Einsatz für ein REM vorgestellt wurde / 5.1 /.

### 5.1 Literaturübersicht zur RFA im REM

Die bis jetzt von anderen bekannt gewordenen Aufbauten zur RFA im REM gründen auf der in Kapitel 4.1 beschriebenen Transmissionsröhre. Eine Anzahl sind zudem nur Abwandlungen des in / 5.1 / beschriebenen Aufbaus, siehe Bild 5.1:



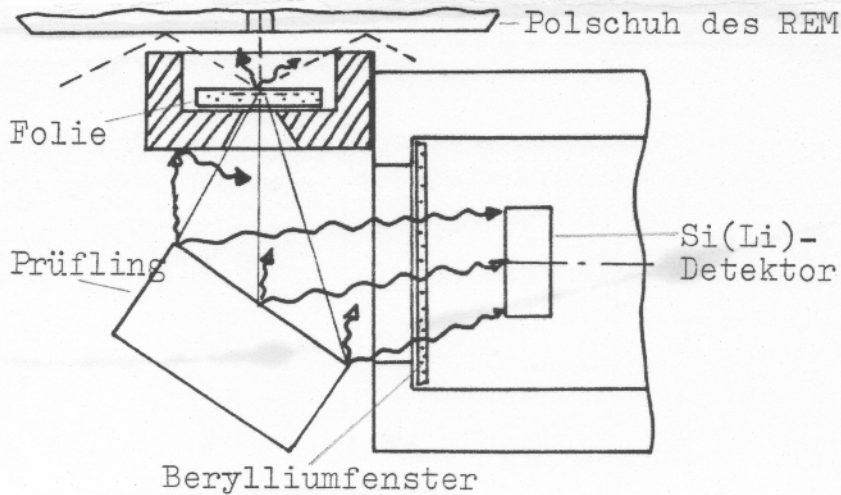


Bild 5.1: RFA-Zusatz mit Folienanode, nach / 5.1 /

Wie Bild 5.1 zeigt, fällt ein Elektronenstrahl senkrecht von oben auf eine Metallfolie als Anode und löst hier Röntgenstrahlung aus. Ihr nach unten gerichteter Anteil durchdringt die restliche Folie und beleuchtet den Prüfling. Die charakteristische Strahlung des Prüflings fällt auf einen Röntgendetektor. Eine Folienanode bewirkt so eine häufig erwünschte Filterung der Anodenstrahlung, indem die charakteristische Strahlung bevorzugt durchgelassen, jedoch die energieärmere Bremsstrahlung in der Folie absorbiert wird.

Entsprechend zur Bedeutung der RFA im REM beschäftigen sich eine Anzahl Arbeiten damit / 5.1 bis 5.16 /. Veröffentlichungen mit Angabe von Signal- zu Untergrundverhältnissen oder Nachweisgrenzen sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Als besonders wirkungsvoll erweist sich ein gedrängter Aufbau, bei dem die Abstände zwischen Anode, Prüfling und Detektor möglichst kurz sind. Ferner muß der Prüfling vor Streuelektronen sowie vor gestreuter Röntgenstrahlung geschützt bleiben, was nur bei einem Teil der Aufbauten gelang. Da beide Einflüsse den Spektrenuntergrund erhöhen, ist das erzielte Signal- zu Untergrundverhältnis ein empfindliches Maß für die Erfüllung dieser Bedingungen.

Insbesondere bei einem frei in der REM-Probenkammer montierten Prüfling führen die Kammerwände des REM zu Reflexionen. So mußte bei einem Aufbau / 5.7 / zusätzlich zur Anodenfolie im Aperturhalter noch ein Kollimator in die Bohrung des REM-Polschuh eingesetzt und die gesamte Probenbühne aus dem REM entfernt werden. Erst danach konnten die RFA-Experimente begonnen werden.

Bei der eigenen Arbeit endeten die Versuche mit der Folienanode nach / 5.3 / zunächst mit einem Fehlschlag. Wegen der Wichtigkeit einer RFA im REM wurde dann ein neuer Weg beschritten, die Röntgenfluoreszenz im REM mit einer Massivanode.

Verfasser	Folien- befestigung	Anode	Prüfling	c <sub>mdl</sub> /ppm	Erhöhung des Ver- hältnisses P/B
Middleman und Geller 1976 /5.1/	am Si-Detektor	25 /um Mo	Flugasche NBS 1633	Cr: 9 Zn: 10	----
			Glas NBS 612	Rb: 9 Sr: 9	----
			Gestein	---	Mn: 11 x As: 40 x Zn: 20 x Pb: 65 x
Linnemann und Reimer 1978 /5.2/	Drehrad mit Stationen	10 /um Mo	Rein- elemente	---	Cr: 2 x As: 12 x Zn: 6 x Pb: 9 x
Weiß 1979 /5.3/	Blendenhalter	30 /um Mo	Aluminium	---	Fe: 7 x Zn: 20 x Ni: 10 x Pb: 50 x
Riessen und Terry 1982 /5.6/	spez. Folien- halter	10 /um Mo	Blei	---	Pb: 16 x
			Glas NBS 610	Zn: 50 Sr: 50	----
Pozsgai 1982-84 /5.4-5.5/	am Si-Detektor	100 /um Mo	Glas NBS 612	Ni: 4 Sr: 1	----
			GaAs	---	Ga: 300 x As: 300 x
Eckert 1982-85 /5.9-5.13/	Röntgenbox	Massiv- anoden Mg-Pb	Rein- elemente	---	Ti: 100 x Co: 200 x Cr: 160 x Zn: 200 x
			Glas NBS 612	Ni: 5 Zr: 3	----
Eckert 1984-85 /5.14-5.17/	Röntgenbox	Folien- anoden Al-Au	Epoxid	Ti: 2 Br: 1	----

Tabelle 5.1: Veröffentlichungen über RFA im REM



## 5.2 Röntgenbox mit Massivanode

Mit der hier vorgestellten "Röntgenbox" mit Massivanode erhält der Anwender einen RFA-Zusatz, der keinerlei Umbauten am REM erfordert. Insbesondere ein Hantieren am empfindlichen Berylliumfenster des Si(Li)-Detektors wird vermieden. Die RFA im REM erfolgt als Teil der normalen REM-Untersuchungen, das Einsetzen der Röntgenbox als einfacher Probenwechsel. Bisherige Ergebnisse der Röntgenbox sind in einer Reihe von Veröffentlichungen niedergelegt / 5.9 bis 5.13 /. Diese werden im folgenden besprochen.

Wie in Bild 5.2 gezeigt, ist die Massivanode in einer kleinen als Faraday-Käfig ausgebildeten Kammer untergebracht. Streuelektronen wie auch reflektierte Elektronen werden so vom Prüfling ferngehalten. Der Elektronenstrahl fällt von oben durch eine kleine Öffnung auf die Anode und löst hier Röntgenstrahlung aus. Diese beleuchtet durch eine große seitliche Öffnung hindurch den Prüfling. Die Öffnung ist mit Metall- oder Kunststoffolie abgedeckt, die auftretende Elektronen absorbiert, aber die Röntgenstrahlung hindurchläßt.

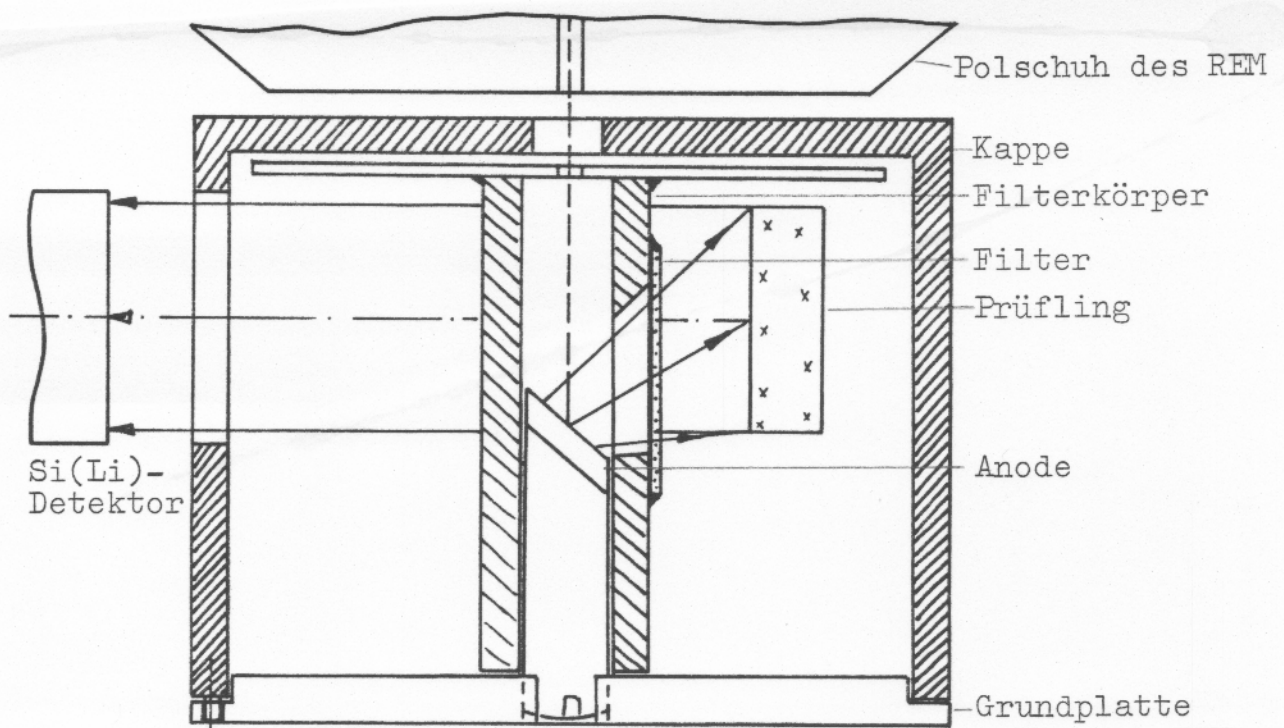


Bild 5.2: Röntgenbox mit Massivanode (Eckenaufbau)



Gegenüber der Folienanode tritt hier keine zwangsläufige Filterung der Strahlung ein, was für eine gleichmäßige Anregung wichtig ist, vgl. Kapitel 7.2. Die Röntgenbox mit Massivanode wurde in drei verschiedenen Ausführungen mit unterschiedlichem Strahlengang hergestellt. Diese sind im folgenden vorgestellt.

### 5.2.1 Eckenaufbau

Beim Eckenaufbau (Bild 5.2 und 5.3) befindet sich der Prüfling in gleicher Höhe wie die Anode. Der Strahlengang ermöglicht also einen für das REM besonders wichtigen flachen Aufbau. Der Prüfling befindet sich dicht vor der Anode, so daß ein gegebener Elektronenstrom zu einer relativ hohen Röntgenzählrate führt. Allerdings eignet sich der Aufbau nicht für die neuen eng kollimierenden Spektrometer: Wie aus Bild 5.3 zu erkennen, ist der Si(Li)-Detektor im REM üblich auf die Elektronenstrahlachse ausgerichtet. Strahlung vom seitlich daneben befindlichen Prüfling erreicht ihn nur bei hinreichend großem Öffnungswinkel. Besitzt der Detektor zur Ausblendung von Röntgenstreustrahlung einen Kollimator, so empfängt er vom Prüfling keine Strahlung. Als Ausweg könnte der Detektor seitlich schwenkbar oder verschiebbar gemacht werden. Einfacher wäre es, in diesem Fall eine andere Ausführung zu verwenden.

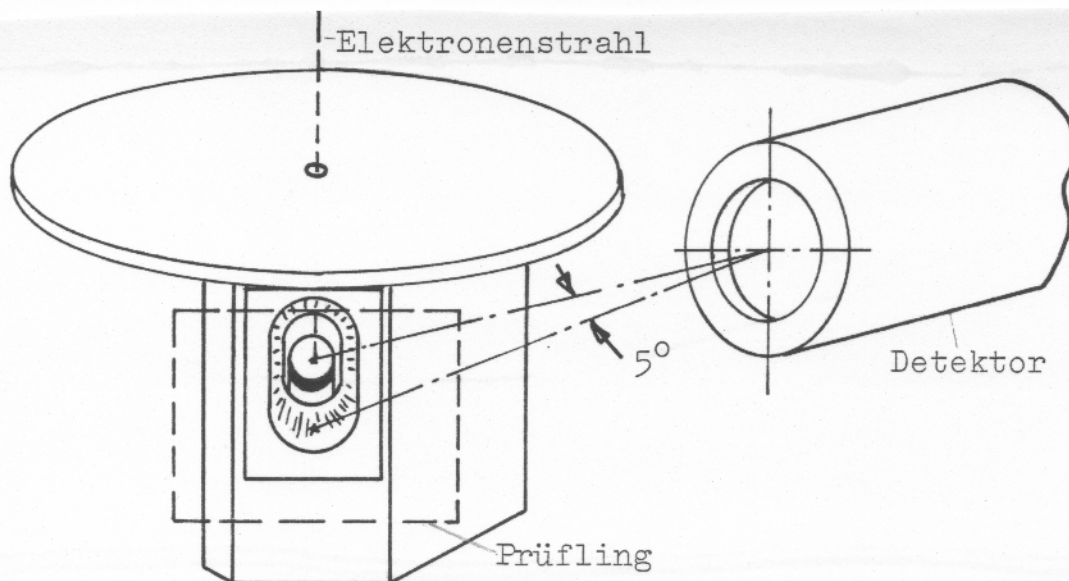


Bild 5.3: Beim Eckenaufbau geht die Strahlung seitlich neben dem Filterkörper vorbei zum Detektor. Dieser ist auf die Elektronenstrahl-Achse ausgerichtet.

### 5.2.2 Zweikammeraufbau

Im Zweikammeraufbau (Bild 5.4) sitzt die Anode in einer eigenen großen Kammer dem Filter gegenüber. Die Röntgenstrahlung fällt von der Anode nach schräg unten durch das Filter auf den Prüfling. Die charakteristische Strahlung geht vom Prüfling unter der Anode hindurch zum Detektor. In der hier gezeigten Ausführung sind steckbare Mehrfachanoden und -filter verwendet. Ein Wechsel von Anode oder Filter erfolgt so ohne Mühe. Im Gegensatz zum Eckenaufbau ist der Aufbau mit zwei Kammern axial. D. h. ein streng auf die Elektronenstrahlachse gerichteter Detektor erhält auch bei kleinem Öffnungswinkel Strahlung vom Prüfling. Allerdings muß der Detektor waagrecht montiert sein sowie einen größeren Vertikalabstand vom REM-Polschuh besitzen als beim Eckenaufbau. Für die häufig verwendeten gekippten Detektoren mit kleinem Arbeitsabstand eignet sich der Zweikammeraufbau also nicht so gut.

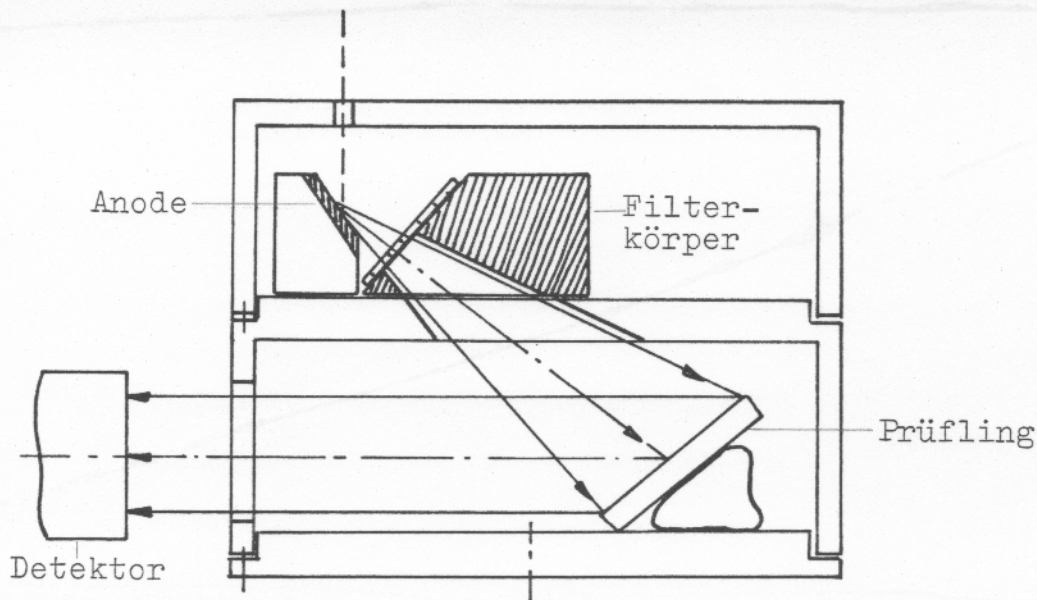


Bild 5.4: Röntgenbox als Zweikammer-Aufbau

### 5.2.3 Einkammeraufbau

Beim Einkammeraufbau (Bild 5.5) fällt der Elektronenstrahl senkrecht von oben auf die verhältnismäßig tief eingesetzte Anode. Die Anodenröntgenstrahlung beleuchtet den schräg über ihr befindlichen

Prüfling. Dessen Röntgenstrahlung fällt auf ein axial ausgerichtetes Spektrometer. Die Konstruktion ist ersichtlich auch für beliebig gekippte Detektoren geeignet. Entsprechend zum Kippwinkel ändert sich jeweils lediglich die erforderliche Lage des Prüflings. Als wohl einziger Massivanoden-Aufbau ist der Einkammeraufbau für beliebige Kombinationen von REM und Si(Li)-Detektor zu verwenden. Allerdings ist die Bauhöhe etwas größer als z. B. beim Eckenaufbau. Der einfallende Elektronenstrahl und die vom Prüfling zum Detektor gehende Röntgenstrahlung durchqueren - anders als beim Zweikammer- oder beim Eckenaufbau - das gleiche Raumvolumen oberhalb der Anode. Es muß daher besonders darauf geachtet werden, daß Streuelektronen aus dem Primärstrahl oder von Reflexionen vom Prüfling ferngehalten werden sowie daß keine Röntgenstrahlung von der Anodenoberseite den Detektor erreicht.

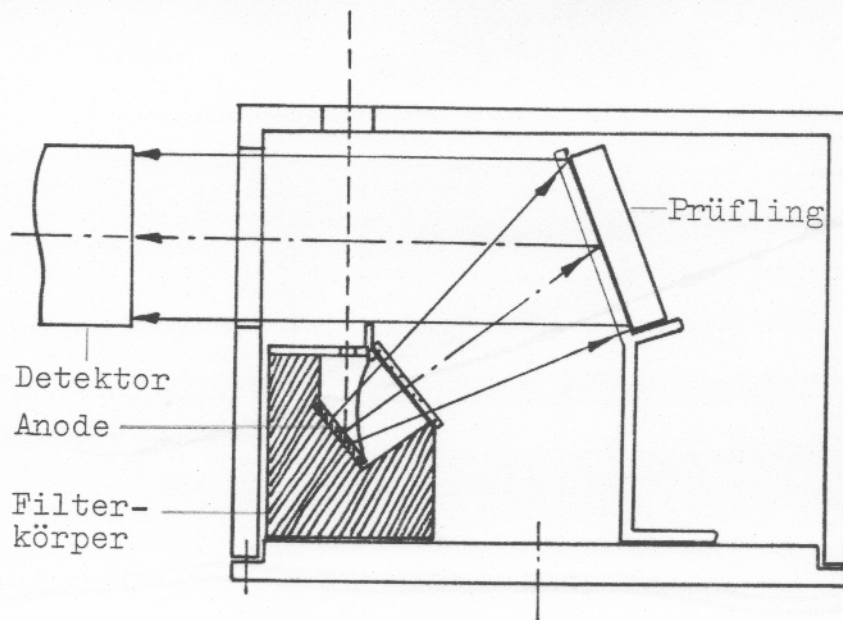


Bild 5.5: Röntgenbox als Einkammer-Aufbau

### 5.3 Röntgenbox mit Folienanode

Ermutigt durch die günstigen Meßergebnisse mit der Massivanode, vgl. Kapitel 7.4, wurde auch eine Röntgenbox mit Folienanode gebaut / 5.14 bis 5.17 /, siehe Bild 5.6. Das Arbeiten ist mit ihr noch einfacher als mit der Massivanode. Zur Zeit arbeiten Analyti-



ker in der Bundesrepublik Deutschland, in England und in Italien mit dieser Ausführung der Röntgenbox (Stand Sep. 86).

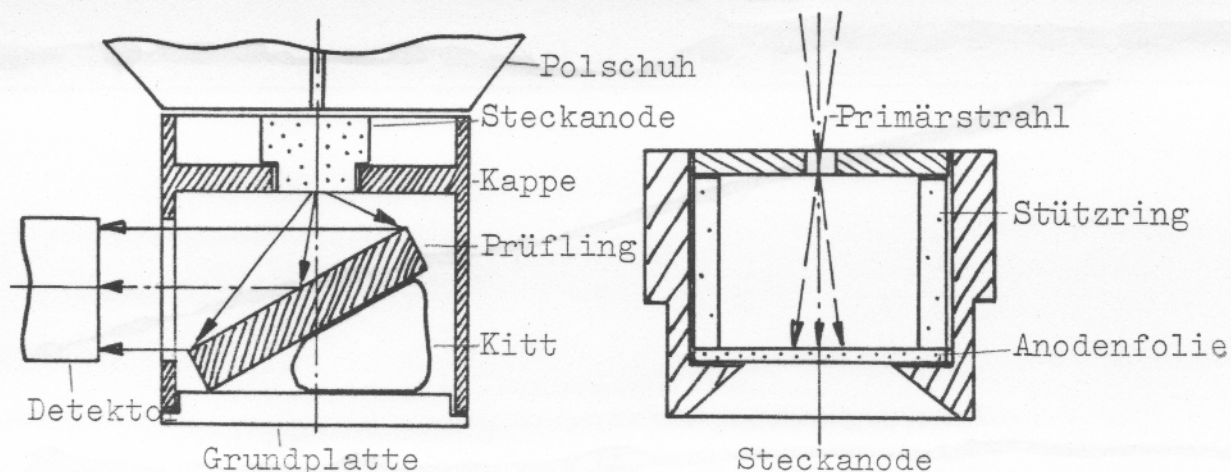


Bild 5.6: Röntgenbox mit Folienanode. Links komplette Box im REM bei der Analyse, rechts die Steckanode als Austausch- teil.

Für eine Analyse wird der Prüfling auf die Grundplatte gelegt und gegebenenfalls mit Haltekitt wie "Leit-C-plast" befestigt. Der Anwender setzt nun die zylindrische Kappe auf die Grundplatte und steckt oben die Steckanode in die Kappenöffnung. Die Steckanode ist als Faraday-Käfig ausgebildet, so daß die Elektronen des Primärstrahls hinein-, aber nicht wieder herausgelangen. Ein Wechsel der Anode oder des Prüflings erfordert jeweils nur einen Handgriff.

Die Anodenfolien sind in die Steckeinheiten fest eingeklebt. Sie sind sowohl durch die obere Blende wie auch durch den unteren Rand vor zufälliger Berührung geschützt. Sie sind damit recht robuste Teile, die durch einfaches Stecken mühelos auszuwechseln sind. Der konstruktionsbedingt geringe Abstand zwischen der Anodenfolie und dem Prüfling bedeutet einen großen Öffnungswinkel für die anregende Röntgenstrahlung und damit eine hohe Röntgenintensität auf dem Prüfling.

## 6. Das Anodenspektrum

### 6.1 Spektraler Verlauf

In beiden Ausführungen der Röntgenbox (Massiv- und Folienanode) erzeugt ein Elektronenstrahl in der Anodenoberfläche in ca. 1  $\mu\text{m}$  Tiefe die anregende Röntgenstrahlung. Diese durchdringt weiteres Material und gelangt auf den Prüfling:

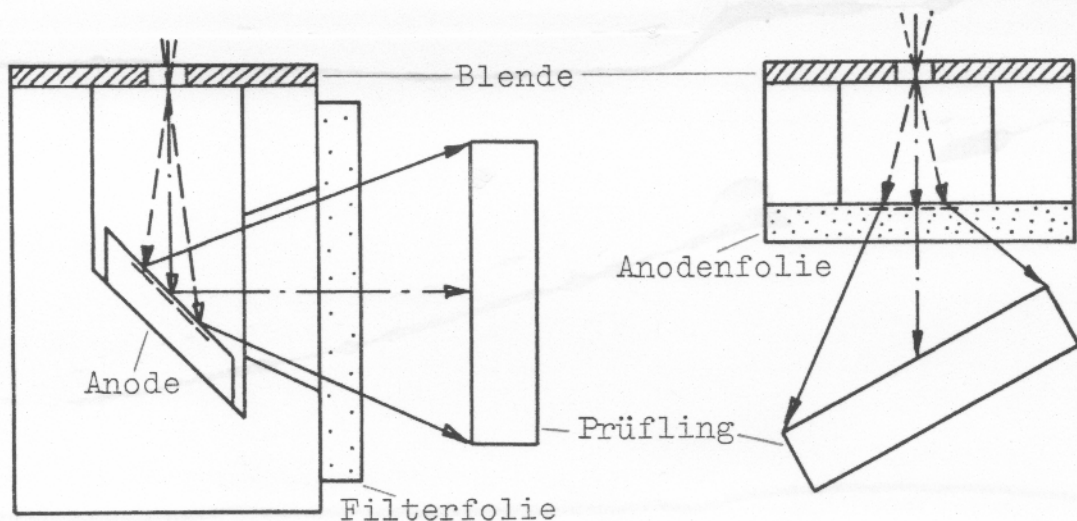


Bild 6.1: Strahlengang bei der Massivanode (links) und der Folienanode (rechts)

Das Anodenspektrum verändert sich infolge teilweiser Absorption der Strahlung erheblich, siehe Bild 6.2 bis 6.7. In Bild 6.2 ist das von normalen REM-Analysen her wohlbekannte Spektrum eines reinen Stoffes - hier: Molybdän - dargestellt. Es enthält charakteristische Linien sowie den kontinuierlichen Bremsuntergrund. Nach Filterung durch ein 600  $\mu\text{m}$  dickes Aluminiumfilter sind die Molybdänlinien mit  $\text{Mo}(K_{\alpha}) = 17.44$  und  $\text{Mo}(K_{\beta}) = 19.60$  keV in ihrer Intensität auf  $S/S_0 = 0.43$  herabgesetzt. Energieärmere Strahlung wird entsprechend stärker absorbiert. So beträgt für  $E = 10$  keV die Intensität nur noch  $S/S_0 = 1.5 \cdot 10^{-2}$ . Für geringere Energien wird die Dämpfung noch stärker, z. B. ist die Molybdänlinie  $\text{Mo}(L) = 2.29$  keV in Bild 6.3 nicht mehr erkennbar. Der verbleibende Untergrund für  $E < 10$  keV sowie der Anstieg für  $E < 5$  keV stammen vom Si(Li)-Detektor. Sie entstehen durch Comptonstoß in der Detektordiode bei Bestrahlung mit hochenergetischem Röntgenlicht / 2.7 /. Durch die

Absorption im Filter wird die Gesamtintensität merklich herabgesetzt. So wurde für das Spektrum von Bild 6.3 ein fünfmal so hoher Strom benötigt wie ohne Filter in Bild 6.2.

Bild 6.4 zeigt den Einfluß eines Filters mit einer Absorptionskante im interessierenden Bereich. Für  $E < 20$  keV verläuft das Filterspektrum von 50  $\mu\text{m}$  Molybdän ähnlich zu dem von 600  $\mu\text{m}$  Aluminium. Jedoch ist die Absorptionenergie  $E_{\text{abs Mo}} = 20$  keV im Verlauf der durchgelassenen Bremsstrahlung als scharfer Sprung erkennbar. Strahlung mit  $E \geq 20$  keV wird vom Molybdänfilter stark absorbiert. Filter mit einer solchen Absorptionskante im emittierenden Energiebereich werden auch "Kantenfilter" genannt im Gegensatz zu einem kontinuierlichen Neutralfilter, auch "Weißes Filter" genannt. Die Röntgenbox mit Massivanode gestattet den Einsatz beider Filtertypen, während die Folienbox üblich als Kantenfilter arbeitet.

*Bild 6.2: Spektrum einer Molybdänanode ohne Filter,*

Die Bilder 6.5 bis 6.7 zeigen ein Anodenspektrum mit hoher Bremsintensität. In Bild 6.6 ist die Filterdicke so stark gewählt, daß die Wolfram-L-Linien bei 8.40 und 9.67 keV völlig weggedämpft sind.

Übrig bleibt die Bremsintensität zwischen 12 und 40 keV, so daß wir hier einen typischen Breitbandstrahler haben. Wählen wir statt des 1200  $\mu\text{m}$  dicken Al-Filters ein 30  $\mu\text{m}$  dickes Wolframfilter, so sind trotz starker Filterwirkung die Wolfram(L)-Linien wieder da: Sie werden in der Filterfolie von der intensiven Hochenergie-Bremsstrahlung angeregt (Bild 6.7). Die Kantenwirkung des 30  $\mu\text{m}$  Wolframfilters zeigt sich im Bereich 10 bis 16 keV: Im Vergleich zum Spektrum von Bild 6.6 ist hier der Untergrund gleichbleibend niedrig.

## 6.2. Die Filterwirkung

Die Filterwirkung ist abhängig vom Filtermaterial und seiner Dicke. Dünn metallisierte Kunststoffolien lassen sämtliche Strahlung oberhalb einigen keV durch, ähnlich wie z. B. Berylliumfolie. Sie absorbieren lediglich die von der Anode reflektierten Elektronen. Stärkere Metallfolien dagegen filtern zugleich das Anodenspektrum.

*Bild 6.4: Molybdänanode mit 50- $\mu\text{m}$ -Molybdänfilter,*



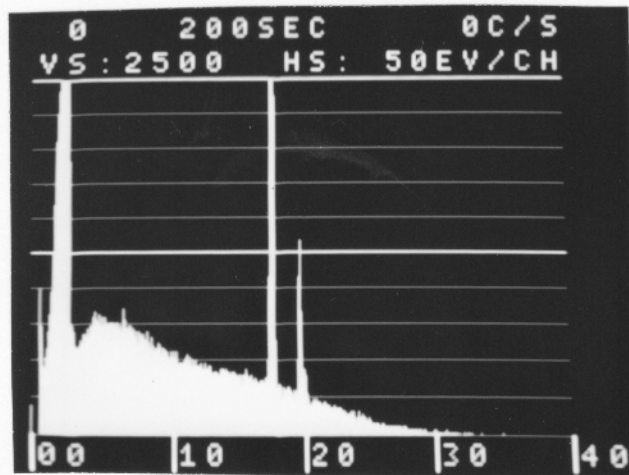


Bild 6.2: Spektrum einer Molybdänanode ohne Filter,  
 $U = 40 \text{ kV}$ , Gesamtzählrate  $S = 2.5 \cdot 10^6 \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A}$

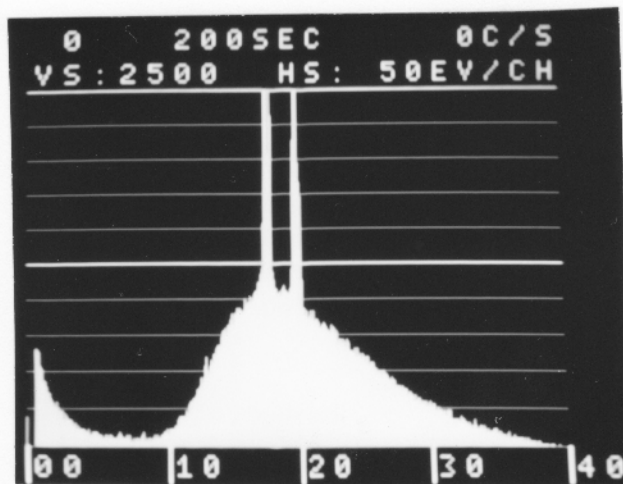


Bild 6.3: Molybdänanode mit 600- $\mu\text{m}$ -Aluminiumfilter,  
 $S = 5.4 \cdot 10^5 \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A}$

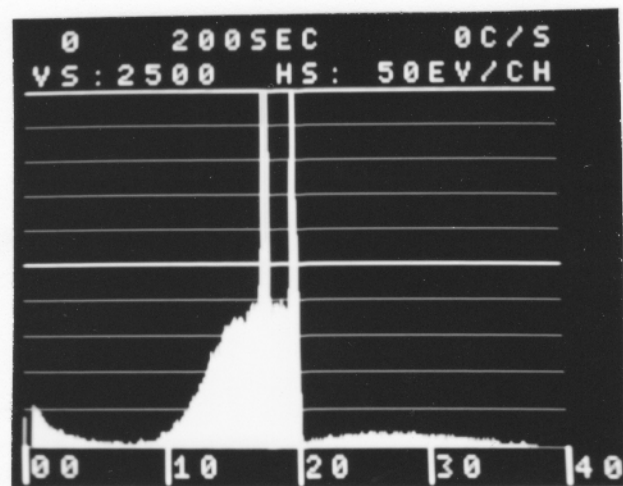


Bild 6.4: Molybdänanode mit 50- $\mu\text{m}$ -Molybdänfilter,  
 $S = 3.4 \cdot 10^5 \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A}$

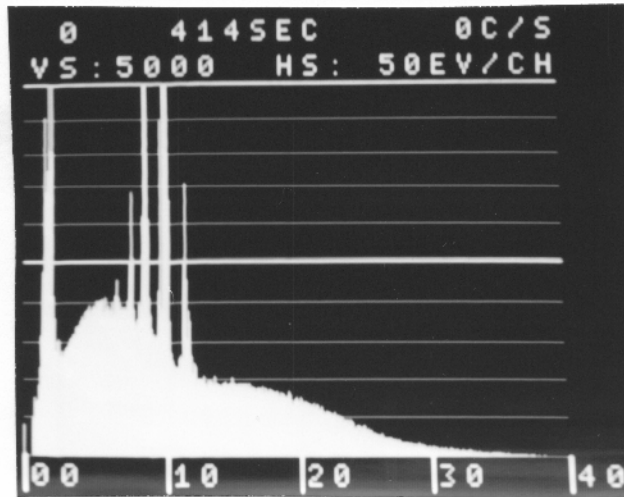


Bild 6.5: Spektrum einer Wolframanode ohne Filter,  $U = 40 \text{ kV}$ , Gesamtzählrate  $S = 4.2 \cdot 10^6 \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A}$

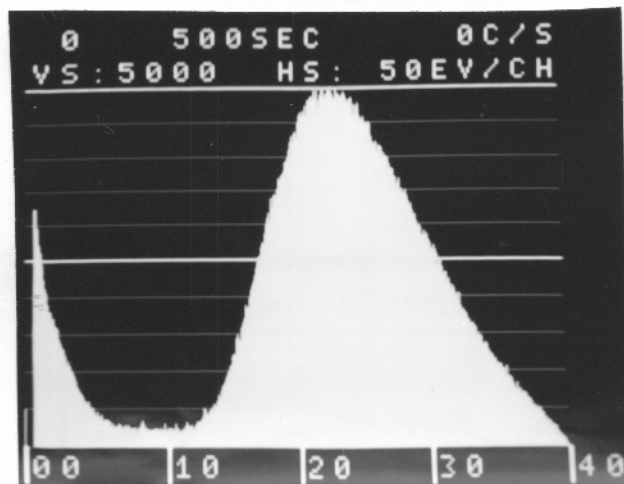


Bild 6.6: Wolframanode mit 1200- $\mu\text{m}$ -Aluminiumfilter,  $S = 2.6 \cdot 10^5 \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A}$

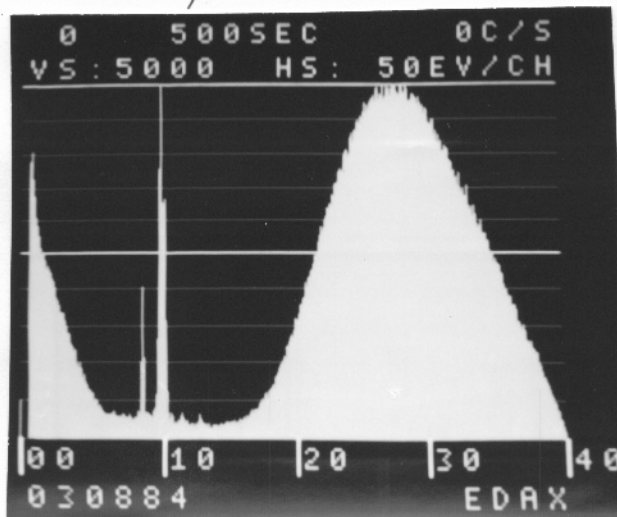


Bild 6.7: Wolframanode mit 30- $\mu\text{m}$ -Wolframfilter,  $S = 6.2 \cdot 10^4 \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A}$

Bild 6.8 zeigt die Filterwirkung von Folien unterschiedlicher Dicke. Die Absorptionsenergien - hier von Molybdän - bei  $E(L)_{\text{abs}} = 2.87$  bzw.  $E(K)_{\text{abs}} = 20.0$  keV machen sich als Sprünge im sonst glatten Kurvenverlauf bemerkbar. Wie zu erkennen ist, zeigen stärker absorbierende Folien einen steileren  $S/S_0$ -Verlauf als schwach absorbierende Folien. Die Bestrahlung eines Prüflings möglichst nur mit Linienstrahlung bedeutet also zugleich eine stärker absorbierende Folie, die auch die Linienstrahlung merklich absorbiert. Im REM ist wegen des begrenzten Elektronenstroms auch die Röntgenintensität begrenzt. D. h. die anwendbare Filterung ist gleichfalls beschränkt. Für die verbleibende Intensität der charakteristischen Strahlung sollte daher gelten

$$S/S_0 \geq 1/e \quad (6.1)$$

Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über die entsprechenden Filterdicken:

Element	Al	Ti	Fe	Cu	Mo	Sn
$E(K_\alpha)/\text{keV}$	1.49	4.51	6.40	8.04	17.4	25.2
Filter aus dem selben Stoff						
$d_{1/e}/\mu\text{m}$	11	20	18	21	52	124
Filter aus Aluminium						
$d_{1/e}/\mu\text{m}$	11	14	39	76	700	2000

Tabelle 6.1: Filterdicken zu Absorption der charakteristischen Strahlung  $E(K_\alpha)$  auf  $S/S_0 = 1/e$  mit  $d_{1/e} = 1/(\mu/\rho) \cdot \rho$ . Die  $(\mu/\rho)$ -Werte nach / 2.5 /.



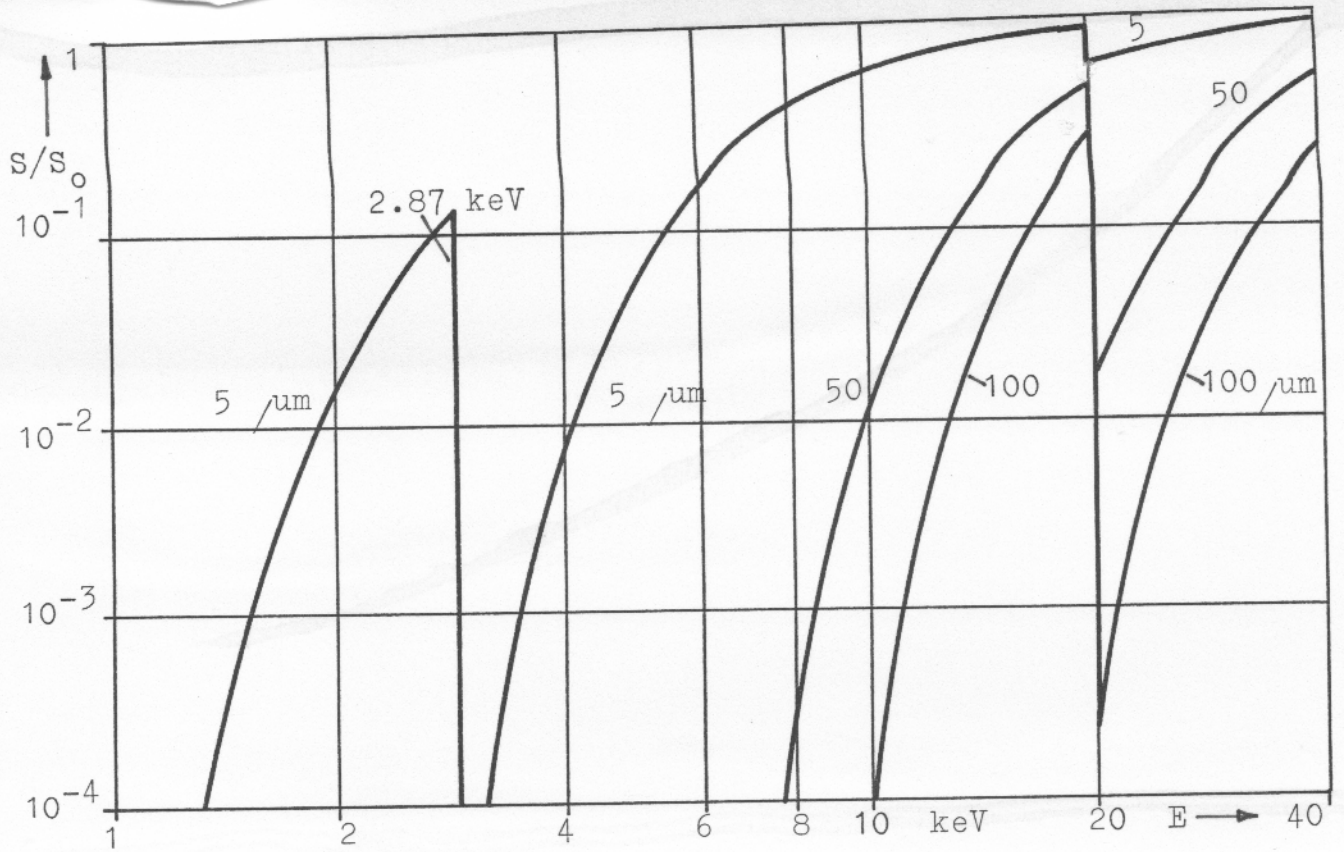


Bild 6.8: Filterwirkung von Molybdänfolien unterschiedlicher Dicke, ( $\mu/\text{g}$ )-Werte nach / 2.5 /

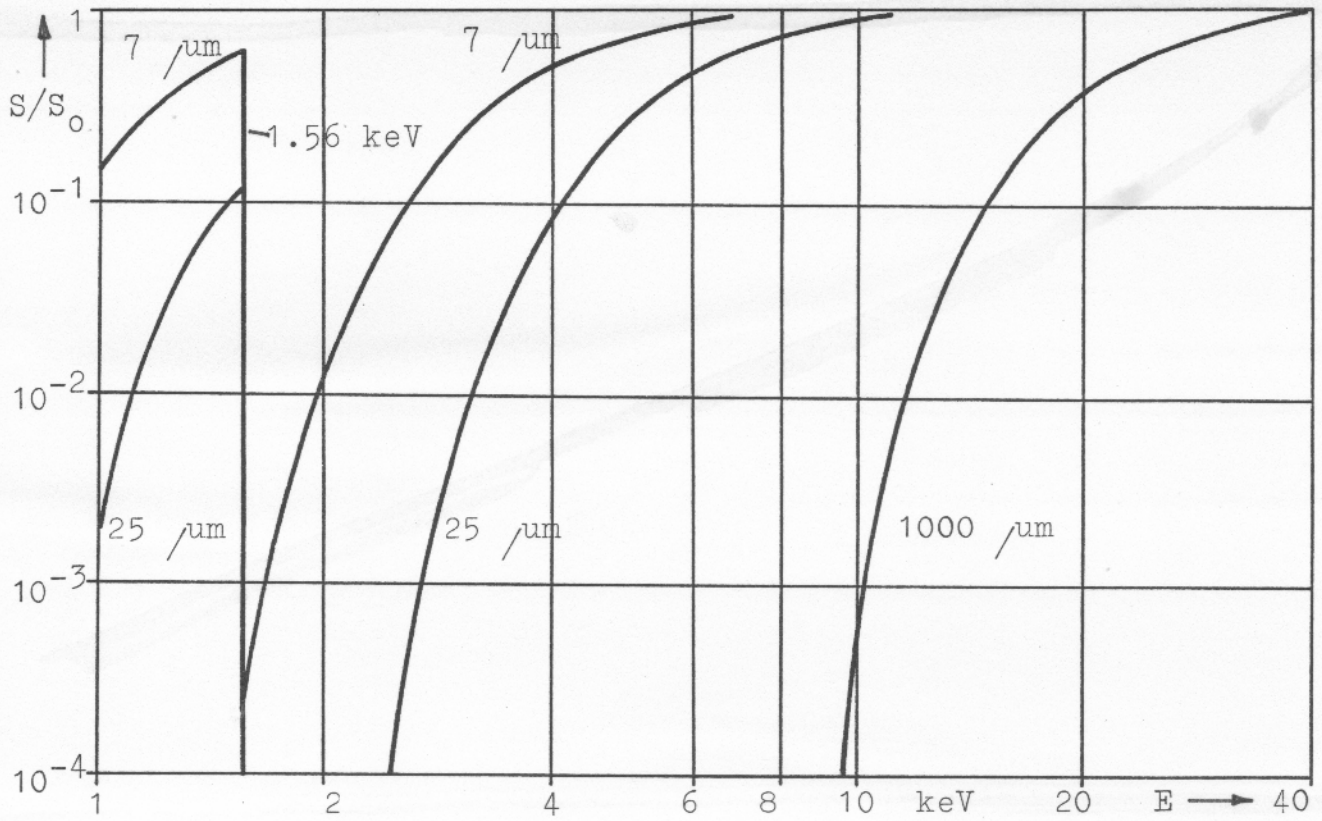


Bild 6.9: Filterwirkung von Aluminiumfolien unterschiedlicher Dicke,  $(\mu/g)$ -Werte nach /  $\cdot 2.5$  /

## 7. Das Fluoreszenzspektrum

Der mit Röntgenstrahlen beleuchtete Prüfling wird seinerseits zum Aussenden von charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt. Hierzu muß lediglich eine merkliche Intensität der Anodenstrahlung oberhalb seiner Absorptionsenergien liegen. Wird verhindert, daß Streuelektronen den Prüfling treffen, so fehlt das sonst übliche Bremspektrum, siehe Bild 7.1.

### 7.1 Das Aussehen des Spektrums

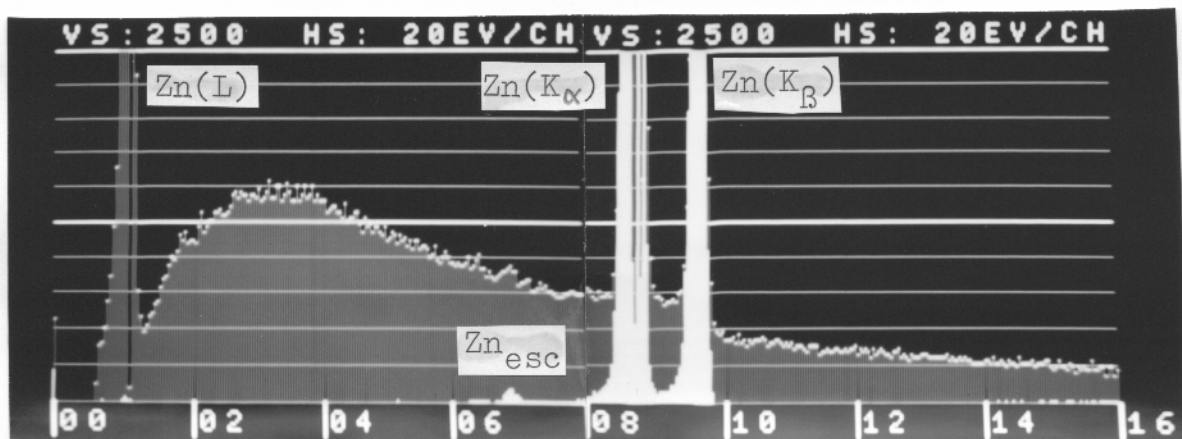


Bild 7.1: Spektrum von Zink bei 30 kV, Signalhöhe Zink (P+B) = 50 000 Imp. Gepunktet: Elektronenstrahlanregung mit  $\bar{B} = 720$ ,  $S' = 1.2 \cdot 10^6$  Imp./s ·  $\mu\text{A}$ . Weiß: RFA im REM mit 50-  $\mu\text{m}$ -Molybdänfolie,  $B = 2.48$ ,  $S' = 2.3 \cdot 10^3$  Imp/s ·  $\mu\text{A}$ .

Wie aus Bild 7.1 zu erkennen, ist bei Fluoreszenzanregung der Spektrenuntergrund auf ca. 1/300 seines Wertes bei Elektronenanregung zurückgegangen. Nun fallen auch Linien auf, die sonst von den statistischen Schwankungen des Untergrundes überdeckt werden. Weitere Linien werden von der RFA verursacht.

1. Escape-Peaks infolge Fluoreszenz im Si-Detektor. Die intensive Linienstrahlung des Prüflings regt das Detektor-Silizium zur Emission von Röntgenquanten an mit  $\text{Si}(K) = 1.74$  keV. Diese fehlen dann bei der Energiemessung der einfallenden Quanten. Im Spektrum



erscheint eine schwache Linie der Energie  $E = \text{Hauptlinie} - 1.74 \text{ keV}$ . Im Bild 7.1 ist sie als  $\text{Zn}_{\text{esc}} = 6.89 \text{ keV}$  zu erkennen.

2. Summenpeaks bei höheren Zählraten. Zwei Quanten erreichen den Detektor innerhalb der gleichen Verarbeitungszeit (ca.  $10 \mu\text{s}$ ). Der Detektor mißt sie als einen Quant mit der Summenenergie. Die Energien sind  $E_1 = 2 \times \text{Hauptlinie}$  sowie  $E_2 = \text{Hauptlinie} + \text{Nebenlinie}$ . Bei Zählraten bis etwa  $2000 \text{ Imp/s}$  unterdrückt eine Zusatzschaltung Summenpeaks weitgehend.

3. Reflektierte Anodenstrahlung. Der Prüfling wirkt gegenüber der Anodenstrahlung wie ein schwacher Spiegel. Der Detektor empfängt also zusammen mit der charakteristischen Prüflingsstrahlung als schwachen Widerschein auch gestreute Anodenstrahlung. Diese besteht aus einem elastisch gestreuten Anteil der gleichen Energie sowie einem unelastisch gestreuten Anteil nach niederen Energien verschoben. Bei leichtem Prüfling (Kunststoff) überwiegt der unelastische Anteil, siehe Bild 7.2.

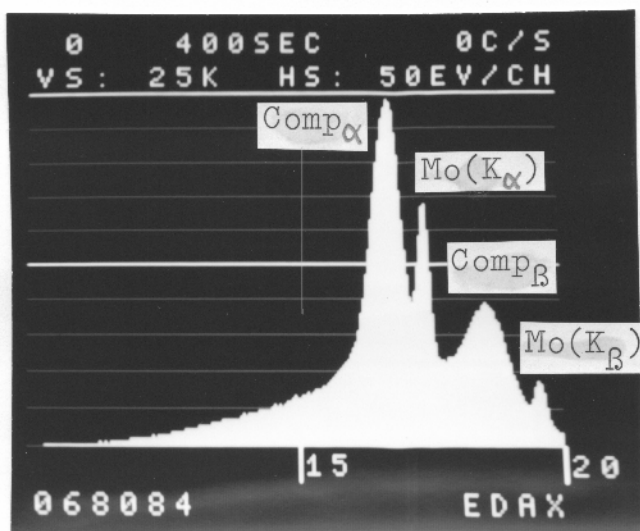


Bild 7.2: Anodenreflex bei der RFA einer Epoxi-Blindprobe.

Folienanode aus  $50 \mu\text{m}$  Molybdän bei  $30 \text{ kV}$ ,  $S' = 600 \text{ Imp}/\mu\text{A}\cdot\text{s}$ .

Verglichen mit dem Compton-Peak  $\text{Comp}_\alpha = 25\,000 \text{ Imp}$  beträgt der Streuuntergrund von  $5$  bis  $10 \text{ keV}$  nur  $120 \text{ Imp}$ . Die Compton-Peaks sind höher als die Molybdänlinien infolge starker unelastischer Reflexion an leichtem Material. Sie sind auch breiter als Elemente-

linien infolge des großen Öffnungswinkels der Anodenstrahlung, die zu unterschiedlichen Streuwinkeln am Prüfling führt. Damit jedoch wird gemäß Gleichung 2.6 im Spektrum die Comptonlinie verbreitert.

4. Bragg-Reflexe: Enthält der Prüfling große monokristalline Bereiche oder hat er einen Schichtenaufbau, so werden gemäß Kapitel 2 bestimmte Anodenenergien bevorzugt reflektiert. Wird der Prüfling z. B. mit Bremsstrahlung breitbandig bestrahlt, so erscheinen in seinem Spektrum zusätzliche Linien, die sich keinem Element zuordnen lassen, siehe Bild 7.3. Da sie Reflexe des Anodenspektrums darstellen, fallen sie weg bei Bestrahlung ohne merkliche Intensität im fraglichen Energiebereich, d. h. bei stärkerer Filterung. Andererseits geben Braggreflexe oft unvermutete Zusatzinformation über den Prüfling: Bei Breitbandanregung erfährt der Analytiker den Kristallisierungsgrad, die Schichtung sowie bei bekannter Geometrie auch den Netzebenenabstand im Prüfling.

So gibt die Braggbedingung

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \varphi \quad (7.1)$$

d = Netzebenenabstand  
 $\varphi$  = Winkel zwischen der einfallenden Strahlung und den Netzebenen

umgeschrieben

$$d = \frac{n \cdot h \cdot c}{2 \cdot E \cdot \sin \varphi} \quad (7.2) \quad E = \text{Quantenenergie}$$

mit  $\varphi \approx 50^\circ$  und E in keV den Netzebenenabstand  $d = 0.809 \text{ n/E}$ .

Für  $n = 2$  und  $E = 5.32 \text{ keV}$  bzw.  $n = 4$  und  $E = 10.62 \text{ keV}$  folgt gemäß Bild 7.3 der Netzebenenabstand von Silizium zu  $0.30 \text{ nm}$  statt der bekannten  $0.31 \text{ nm}$ . Die Abweichung erklärt sich durch die nur ungefähre Winkelbestimmung.

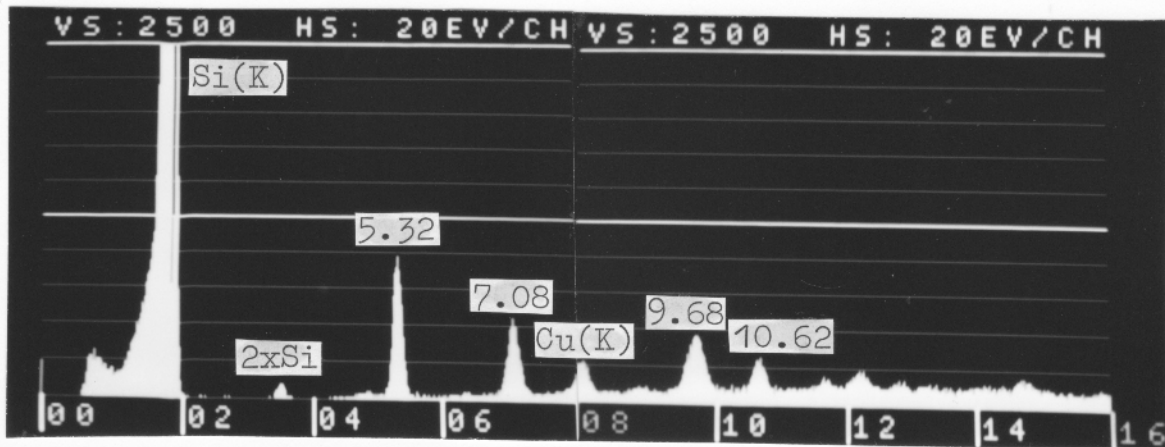


Bild 7.3: Siliziumwafer mit Bragg-Reflexen. Eckenaufbau mit Molybdänanode und 50  $\mu\text{m}$  Kaptonfilter bei 20 kV,  $S' = 320 \text{ Imp}/\mu\text{A}\cdot\text{s}$ . Signalhöhe Silizium P = 74 000 Imp, Untergrund B = 15.9 Impulse je Kanal.

## 7.2 Das Signal- zu Untergrundverhältnis

Wie aus Bild 7.1 erkennbar, unterscheiden sich das elektronen-<sup>und</sup> das röntgenangeregte Spektrum besonders durch ihren unterschiedlichen Untergrund. Wenn die Elektronenbremsstrahlung wegfällt, ist der Untergrundanteil gering, annähernd Null. So ist umgekehrt der verbleibende Untergrund ein empfindliches Maß dafür, wieviele Elektronen den Prüfling treffen. Bei einem Detektorabstand von 11 cm benötigt das REM für 2000 Imp/s bei Elektronenanregung einen Elektronenstrom von ca. 1 nA, bei Fluoreszenzanregung jedoch 1  $\mu\text{A}$ . D. h. wenn bei Fluoreszenzanregung nur jedes 1000ste Elektron doch den Prüfling trifft, so wird die gleiche Bremsstrahlung erzeugt wie bei direkter Elektronenanregung.

Ein Beschuß mit Streuelektronen scheint auch der Grund für die Schwierigkeiten mit einer Anzahl bisheriger RFA-Aufbauten gewesen zu sein, vgl. Tabelle 5.1. Die Ergebnisse waren jeweils günstig bei gedrängtem Aufbau (= hoher Wirkungsgrad) und ungünstig bei größeren Abständen. Außer in / 5.4 / wurde kein Versuch gemacht, an



den REM-Kammerwänden reflektierte Elektronen vom Prüfling fernzuhalten. Dies geschieht in der Röntgenbox: Beim Eckenaufbau, dem Zweikammeraufbau sowie dem Folienaufbau ist die Öffnung zum Detektor der einzige Weg für Elektronen, zum Prüfling zu gelangen. Auch dieser läßt sich durch ein Rohr zwischen Detektor und Boxöffnung verschließen.

Zur Beurteilung eines Spektrenuntergrundes erscheint es sinnvoll, ihn auf ein erzeugtes Nettosignal zu beziehen, also den Quotienten zu bilden  $P/B$  (peak = Nettosignal/background = Spektrenuntergrund). Die einfachste Zählung ist für P die Impulshöhe des Signals. Für B wird bei Elektronenanregung der Mittelwert links und rechts vom Signal gebildet, ebenso bei der RFA-Spurenanalyse. Bei reinen Stoffen jedoch führt die RFA zu sehr hohen Nettosignalen. Hier stört das exponentielle Abklingen eines Signals nach niederen Energien hin, vgl. in Bild 7.3 die Form des Silizium-Signals. Dieses "tailing" von Signalen erfolgt durch Comptonstreuung z. Tl. noch im Prüfling, zum größeren Teil jedoch im Detektor sowie durch unvollständige Ladungssammlung an der Detektoroberfläche / 2.8, 7.1 /. Auf der energiereicheren Seite eines Signals ist der Untergrund besonders niedrig infolge Absorption der primären Strahlung im Prüfling (Absorptionskante). Hier führt bereits eine geringe Streustrahlung zu einem merklichen Anstieg des Untergrunds. Ein  $P/B$  mit B gemessen rechts vom Signal stellt also ein empfindliches Maß dar für die Güte eines Aufbaus.

Aus Bild 7.1 folgt für Zink elektronenangeregt  $P/B_{el} = 69$ , fluoreszenzangeregt aber  $P/B_{fl} = 20\ 200$ . Für Silizium folgt gemäß Bild 7.3  $P/B_{fl} = 4650$ . Eine Übersicht über die Signal- zu Untergrundverhältnisse gibt Bild 7.4.

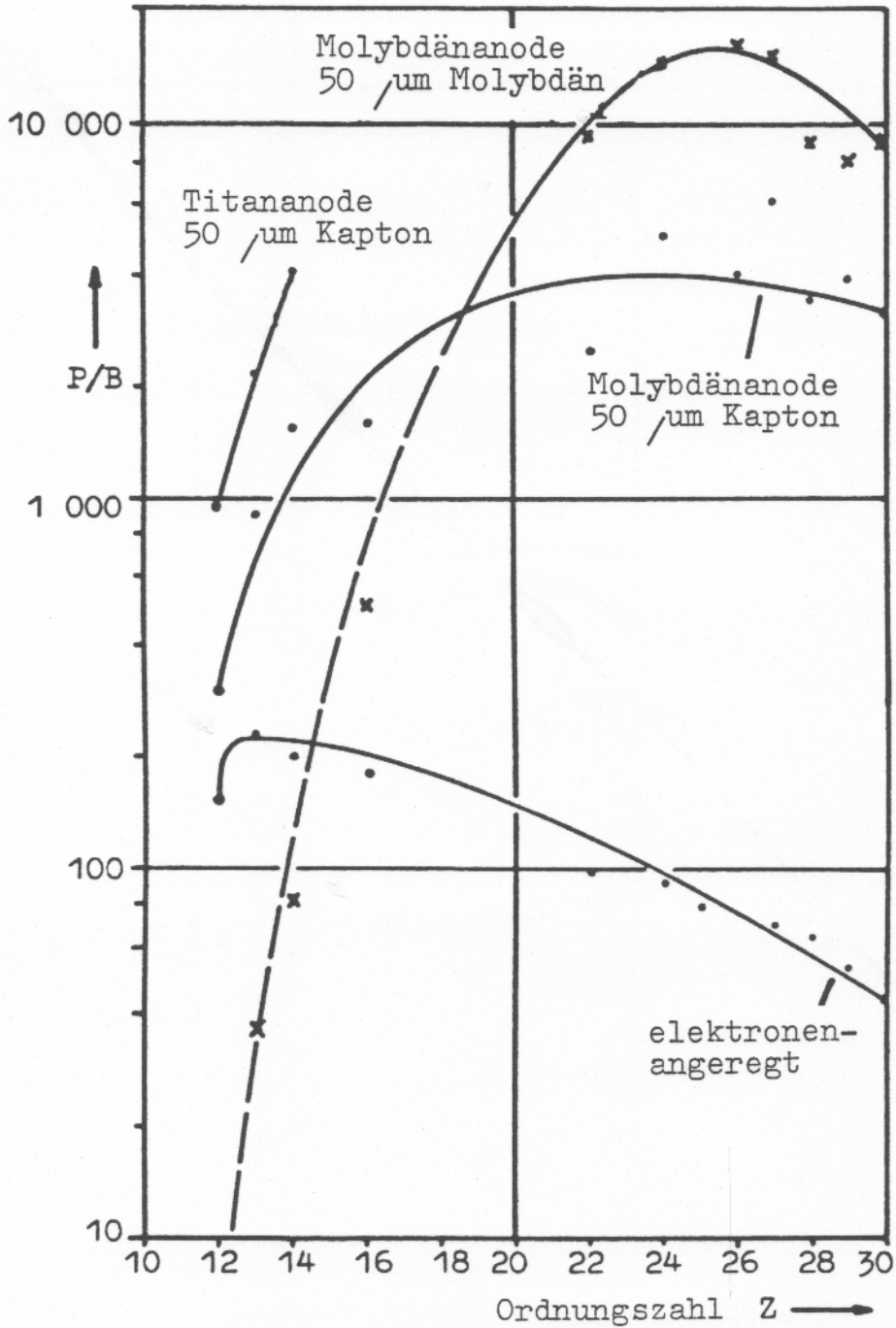


Bild 7.4: Signal- zu Untergrundverhältnisse für die Stoffe Magnesium bis Zink. Eckenaufbau bei 20 kV, unten auch Elektronenanregung bei 20 kV.

Die in Bild 7.4 dargestellten P/B-Verhältnisse liegen beim Ecken-  
aufbau zwischen 1000 und 20 000, verglichen mit elektronenange-  
regtem P/B von 200 bis 45. Das bedeutet eine Verbesserung von P/B  
um das 5fache bis 200fache mit entsprechend verringerten Nachweis-  
grenzen, vgl. Kapitel 8.2.1.

Der Abfall nach leichten Elementen hin folgt aus deren geringer  
Anregbarkeit (kleines P), der Abfall zu schwereren Elementen aus  
dem in Richtung Anodenpeak ansteigendem Untergrund (großes B).

Das als Filter verwendete Kapton ist eine in der Nachrichtentechnik  
viel verwendete widerstandsfähige Polyimidfolie. Um auftreffende  
Streuelektronen abzuleiten, wurde sie auf der der Anode zugewandten  
Seite ca. 20 nm dünn mit Gold besputtert und so leitend gemacht.

Wie schon aus Bild 7.3 erkennbar, läßt 50  $\mu\text{m}$  Kapton Röntgenstrah-  
lung ab 5 keV nahezu ungehindert durch. Die Folie eignet sich also  
gut für Breitbandanregung. Die P/B-Werte liegen bei nur 4000, da-  
für jedoch gleichhoch für alle Stoffe zwischen Calcium und Zink.  
Die schärfere Filterung der Anodenstrahlung durch eine 50  $\mu\text{m}$  starke  
Molybdänfolie verringert den Untergrund. Die Stoffe Titan bis Zink  
zeigen P/B-Werte zwischen 10 000 und 20 000, dafür ist der Abfall  
in Richtung niedrige Ordnungszahlen steiler: Nur hochenergetische  
Röntgenstrahlen oberhalb ca. 10 keV passieren das Filter. Diese  
sind jedoch für leichte Elemente energetisch zu weit entfernt.  
Leichte Elemente werden nur begrenzt angeregt.

Für eine quantitative Materialanalyse wird der Anwender die einzel-  
nen Bestandteile möglichst gleichmäßig anregen. Eine solche gleich-  
mäßige Anregung wäre jedoch in der Spurenanalyse eher ein Nachteil:  
Hier ist es günstig, die Spuren möglichst stark, die Hauptbestand-  
teile jedoch nur wenig anzuregen. So bleibt die verfügbare Zählrate  
möglichst den Spuren vorbehalten. Daher ist für die Spurenanalyse  
im allgemeinen die gefilterte Anregung zu verwenden.



### 7.3 Tiefeninformation

Infolge des hohen Durchdringungsvermögens gibt die Bestrahlung mit Röntgenlicht eine stärkere Tiefeninformation als die Bestrahlung mit Elektronen. Als Beispiel diene ein Aufbau, wie ihn Bild 7.5 schematisch wiedergibt:

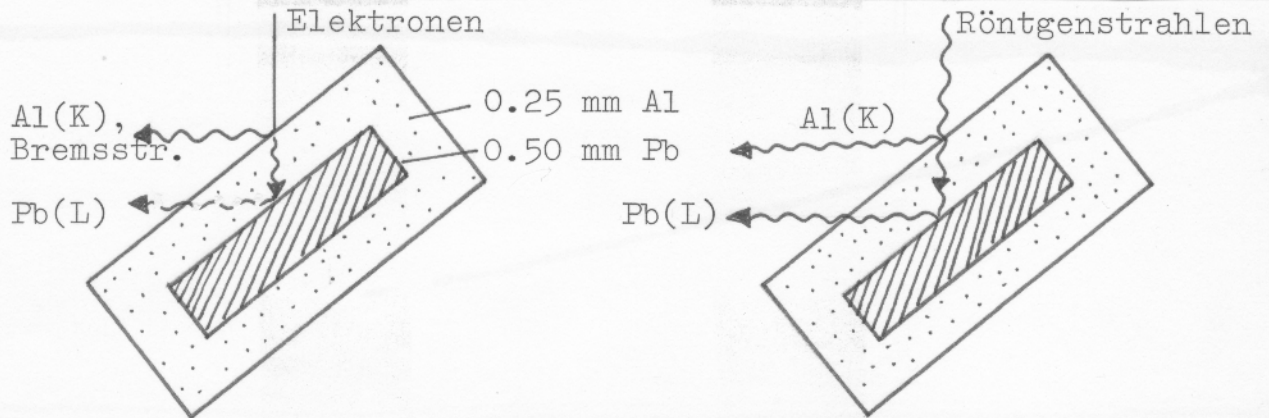


Bild 7.5: Bestimmung der Tiefeninformation bei Bestrahlung mit Elektronen (links) und mit Röntgenlicht (rechts).

Die Bilder 7.6 und 7.7 zeigen das Ergebnis:

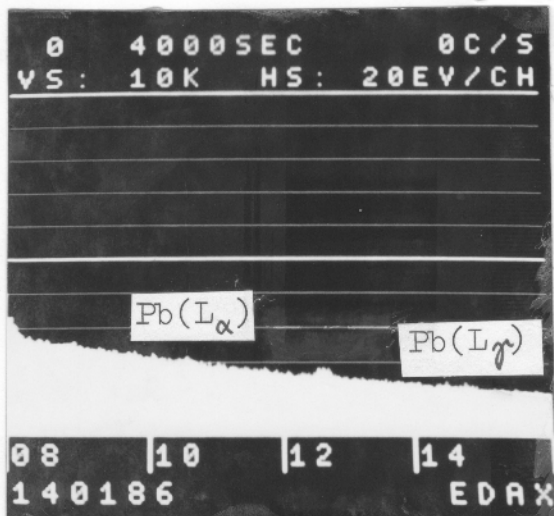


Bild 7.6: Spektrum eines Bleikerns mit Aluminiumhülle, Elektronenanregung bei 40 kV, 4000 s

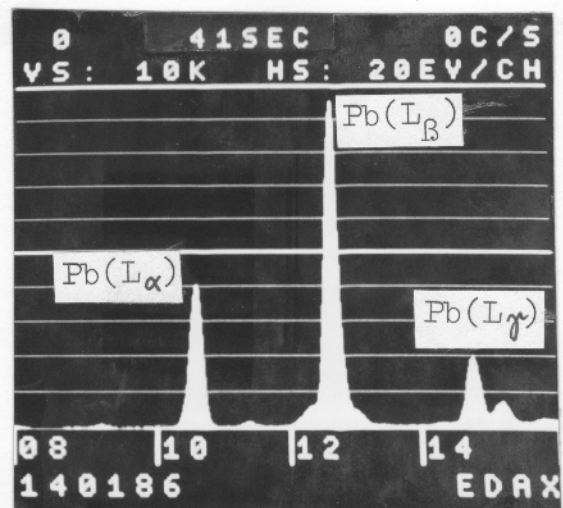


Bild 7.7: Spektrum eines Bleikerns mit Aluminiumhülle, RFA mit 50- $\mu$ m-Molybdänanode bei 40 kV, 140 s

Mit Elektronenanregung ist für die Blei- $L_{\beta}$ -Linie  $P = 200$ ,  $B = 1600$  Impulse, also  $P/B_{el} = 0.125$ . Mit RFA ist für die selbe Linie  $P = 9400$ ,  $B = 44$  Impulse, also  $P/B_{fl} = 214$ . Die Anregung mit Röntgenlicht führt also zu einem 1700-fachen  $P/B$ .

Wie aus den Bildern zu ersehen ist, erscheint die Blei- $L_{\alpha}$ -Linie in beiden Anregungen schwächer als die Blei- $L_{\beta}$ -Linie. Dies wird durch die unterschiedliche Absorption beider Linien in der Aluminiumhülle bewirkt. Bei der vorliegenden Geometrie hat die Strahlung das  $\sqrt{2}$ -fache der Materialdicke, also  $350 \mu\text{m}$  Aluminium, zu durchqueren. Hierbei wird die  $Pb(L_{\alpha})$ -Linie auf  $S/S_0 = 0.12$ , die energiereichere  $Pb(L_{\beta})$ -Linie nur auf  $S/S_0 = 0.27$  geschwächt. Durch Messung des Linienverhältnisses läßt sich also Tiefeninformation von einer Oberflächenbelegung allgemein unterscheiden.

Die Auswertung der Signale gemäß Kapitel 8 gibt folgende Werte:

	Imp			Imp/s	
		$Pb(L_{\beta})$		$S'_{Pb(L_{\beta})}$	$\frac{S'_{L_{\alpha}}}{S'_{L_{\beta}}}$
Mittenenergie in keV	11.72	12.64	13.56	12.64	12.64
Elektronenanregung					
40 kV, 4000 s	19165	19444	15697	0.5033	4.358
50- $\mu\text{m}$ -Molybdänanode					
40 kV, 140 s	354	83959	621	596.2	3.482

Tabelle 7.1: Zahlenmäßige Auswertung der Spektren von Bild 7.6 und Bild 7.7, Breite des Energiebereichs jeweils 220 eV.

Wie in Kapitel 8 berichtet wird, ist die Nachweisempfindlichkeit proportional zu  $S' / \sqrt{S'_{\beta}}$ . Dieses Verhältnis beträgt gemäß Tabelle 7.1 bei Elektronenanregung 0.2411, bei RFA im REM jedoch 319.5. Mit Fluoreszenzanregung beträgt daher die Nachweisempfindlichkeit für Tiefeninformation das 1300fache der Elektronenanregung.

Der Grund für die starke Verbesserung des  $P/B$ -Verhältnisses liegt im Fehlen der Elektronenbremsstrahlung bei der RFA, also dem verringerten Spektrenuntergrund  $B$ . Das hohe Nutzsignal stammt beim energiedispersiven Spektrometer von der bevorzugten Spurenanregung bei begrenzter Gesamtzählrate. Diese wird bei Elektronenanregung fast vollständig vom Bremskontinuum beansprucht.

#### 7.4 Vergleich der Varianten "Röntgenbox"

Für einen Vergleich der bisher beschriebenen Varianten der "Röntgenbox" wurde ein Titanblech mit Molybdän(K)-Strahlung angeregt. Die Linie Mo(K $\alpha$ ) = 17.44 keV ist energetisch weit entfernt von der Titan-Absorptionsenergie  $E_{\text{abs Ti}} = 4.96$  keV. Damit bleibt die Zählrate begrenzt, der Spektrenuntergrund wird wichtig. Bei den fünf Ausführungen wurde das Spektrum aufgenommen und anschließend verglichen. Die Vergleichspunkte waren

- Signalzählrate im Titan-Nettosignal bei 180 eV Fensterbreite
- Verhältnis des Titan-Nettosignals bei 380 eV Breite zum Rest des Spektrums
- P/B-Verhältnis des Titan-Signals bei 180 eV Fensterbreite.

Tabelle 7.2 zeigt die Ergebnisse.

Röntgenbox-Typ	Signalzählrate		
	Titan 180 eV Imp/ $\mu\text{A}\cdot\text{s}$	$\frac{\text{Titan}_{380\text{ eV}}}{N_{\text{ges}} - \text{Titan}_{380\text{ eV}}}$	$\frac{\text{P/B}_{\text{Ti 180 eV}}}{\text{Ti 180 eV}}$
Eckenaufbau	115	1.83	390
Zweikammer	17	2.33	410
Einkammer 5 cm $\emptyset$	20	1.75	290
Einkammer 3 cm $\emptyset$	28	1.85	310
Folienanode 3 cm $\emptyset$	200	2.01	380

Tabelle 7.2: Typenvergleich der Bauformen "Röntgenbox". Massivanode aus Molybdän mit 50  $\mu\text{m}$  Molybdänfilter bzw. 50  $\mu\text{m}$  dicke Anodenfolie aus Molybdän. Prüfling 1  $\text{cm}^2$  Titan bei 30 kV. Abstand Prüfling - Si(Li)-Detektor = 11 cm.

Wie zu erkennen ist, hat infolge des großen Öffnungswinkels für die Anodenstrahlung die Folienanode die höchste Signalzählrate, also die stärkste charakteristische Röntgenstrahlung des Prüflings bei gegebenem Elektronenstrom. Der Eckenaufbau hat damit verglichen nur 58 % dieser Zählrate, die anderen Konstruktionen lediglich 8 bis 14 %. Dies deckt sich mit den Meßwerten an einer Epoxi-Blindprobe in Tabelle 8.2 mit 54 % bzw. 10 bis 15 %.



Aufschluß über den Anteil der Streustrahlung gibt der Quotient  $\text{Titan}_{\text{netto}} / (\text{Gesamtstrahlung} - \text{Titan}_{\text{netto}})$ . Dieser Quotient liegt überraschend konstant zwischen 1.8 und 2.3. Das bedeutet, die Streustrahlung mit ihrem hohen Anteil von reflektierter Anodenstrahlung ist einfach proportional zu der im Prüfling angeregten charakteristischen Strahlung.

Eine stärkere Abhängigkeit von der Bauform zeigt das P/B-Verhältnis, also der Quotient von Nettosignal zu Untergrund an dieser Stelle. Bei den drei Konstruktionen mit getrennten Kammern (Eckenaufbau, Zweikammer- und Anodenfolienaufbau) beträgt  $\overline{P/B}_{\text{Ti}} = 390$ , bei den zwei Einkammerkonstruktionen dagegen  $\overline{P/B}_{\text{Ti}} = 300$ , also nur 77 % davon. Hier ist festzuhalten, daß bei den Einkammerkonstruktionen selbst bei sorgfältiger Blendenanordnung Streuelektroden auf den Prüfling gelangen und dort Bremsstrahlung auslösen. Der Spektrenuntergrund wird dadurch erhöht. Bei den Zweikammerkonstruktionen bleibt der Prüfling frei von Streuelektroden, P/B erreicht hohe Werte.

Wegen des begrenzten Elektronenstroms im REM ist eine Konstruktion mit hoher Zählrate besonders vorteilhaft. Das bedeutet für allgemeine Analysen eine Überlegenheit der Folienanode über die anderen Konstruktionen.

Einsatzbereich der Massivanode mit ihrer unabhängigen Wahl von Anode und Filter bleiben Grundlagenuntersuchungen. Auch schwierige Analysen wie Spurenanalyse bei herabgesetzter Anregung des Grundmaterials lassen sich mit ihr durchführen.

## 8. Die Spurenanalyse

Vorteilhaft läßt sich die RFA im REM zu Untersuchung kleiner Stoffmengen nutzen, wie sie z. B. als Stäube auf einem dünnen Filter vorliegen. Die RFA im REM gibt dann als erste Messung die Filterbelegung als Integralwert: Art und Menge der vorliegenden Elemente. Als zweiter Schritt folgt die Partikeluntersuchung im REM. Hier, mit Elektronenstrahl-Direktanregung, ergibt sich das Aussehen und die Materialzusammensetzung der einzelnen Partikel.

Eine andere Aufgabe ist die Bestimmung geringer Materials Spuren in einem großflächigen massiven Prüfling, dem Gegenstand dieser Arbeit. Beträgt bei Elektronenanregung die eben noch nachweisbare Konzentration etwa 500 ppm (= 0.05 ‰), so sind es mit der RFA im REM nur noch wenige ppm.

### 8.1 Quantitative Messung

Bei der Bestrahlung eines großflächigen massiven Prüflings emittiert dieser eigene Strahlung zum Röntgendetektor. Die Strahlung der Hauptbestandteile kann je nach Energie die Spuren zu Fluoreszenzstrahlung anregen oder deren Strahlung absorbieren. Ist die Spurenkonzentration gering (z. B. kleiner als 1 Promille), so ist der Einfluß der Spur auf die Strahlung der Matrix zu vernachlässigen. Die Strahlungsintensität der Spur ist direkt proportional zur Konzentration. Gibt eine Eichprobe der Konzentration  $c_0$  ein Röntgensignal

$$N_0 = a \cdot c_0 \quad (8.1)$$

so erzeugt ein Prüfling mit der zu bestimmenden Konzentration  $c_1$  unter den gleichen Bedingungen ein Signal

$$N_1 = a \cdot c_1 .$$

Es folgt damit

$$c_1 = \frac{N_1}{N_0} c_0 \quad (8.2)$$

So ergibt sich quantitativ durch Vergleich mit einer bekannten Probe die gesuchte Konzentration  $c_1$  des Prüflings. Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Anzahl Stoffe (Gläser, Kunststoffe, Aluminium- und Eisenlegierungen) untersucht, so daß nun Spuren in diesen Stoffen quantitativ gemessen werden können.

Materialgehalte im Prozentbereich werden durch die lineare Näherung nur ungenau erfaßt. Hier sei auf die quantitativen Korrekturrechnungen der RFA verwiesen / 8.1 /, wie sie als Rechenprogramme auch für energiedispersive Spektrometer erhältlich sind / 8.2 /.

## 8.2 Die Signalauswertung

### 8.2.1 Die Nachweisgrenze

In der RFA gilt in der Regel als kleinste nachweisbare Konzentration  $c_{\text{mdl}}$  (= minimum detectable limit) diejenige, die ein Röntgensignal erzeugt dreimal so groß wie die Standardabweichung des Spektrenuntergrundes an dieser Stelle / 8.3 /. Mit einem Röntgensignal des Untergrundes  $N_B$  (= background) am Ort der Linie beträgt die Standardabweichung  $\sqrt{N_B}$ . Gemäß Gleichung 8.1 ist

$$3 \cdot \sqrt{N_B} = a c_{\text{mdl}} \quad (8.3)$$

Aus dem Vergleich mit dem Signal der Eichprobe folgt für die Nachweisgrenze

$$c_{\text{mdl}} = \frac{3 \cdot \sqrt{N_B}}{N_O} \cdot c_O \quad (8.4)$$

Zur Bestimmung von  $N_O$  und  $N_B$  wird gemäß Bild 8.1 vorgegangen. Im Spektrum werden symmetrisch zum Signal zwei gleich breite Energiebereiche ("Energiefenster") ausgewählt und  $N_B$  als Mittelwert bestimmt zu

$$N_B = (N_{B1} + N_{B2}) / 2 \quad (8.5)$$



sowie das gesuchte Nettosignal  $N_o$  zu

$$N_o = N_{ges} - N_B \quad (8.6).$$

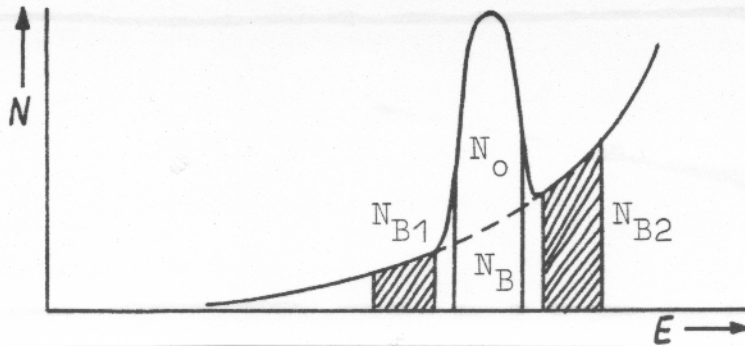


Bild 8.1: Zahlenmäßige Auswertung eines Signals

Dieses einfache Verfahren ist immer dann zulässig, wenn der Untergrund konstant ist oder linear ansteigt oder abfällt. Bei stark gekrümmtem Untergrund und bei Peak-Überlappung dagegen wären systematische Fehler die Folge. Hier wird vorteilhaft zusätzlich das Spektrum einer Blindprobe aufgenommen und die Differenz gebildet. Zur Veranschaulichung seien beide Fälle vorgestellt. In Bild 8.2 ist der Untergrund konstant. Differenzbildung mit dem Blindspektrum und lineare Interpolation führen zum gleichen Nettosignal. Dagegen überlagert in Bild 8.3 der Eisen-Escape-Peak mit  $Fe_{esc} = 4.66 \text{ keV}$  das Titansignal mit  $Ti(K_\alpha) = 4.51 \text{ keV}$ , die Mangan-Linie sitzt auf der Flanke des Eisensignals. Hier führt der Vergleich mit dem Spektrum des reinen Elements zu den gesuchten richtigen Werten.

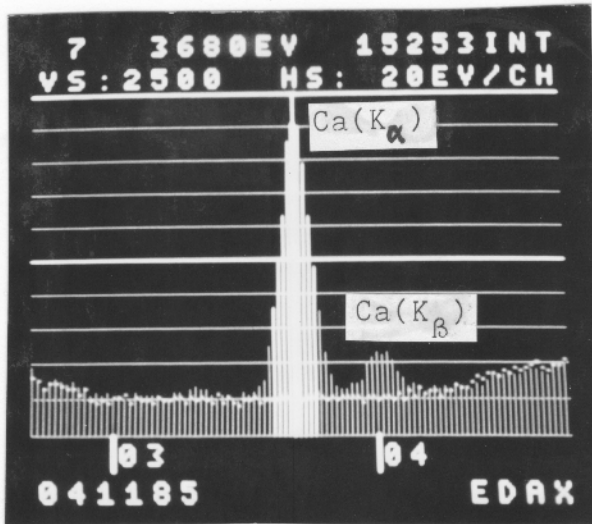


Bild 8.2: Epoxi mit 1000 ppm Calcium, 5  $\mu\text{m}$  dicke Molybdänanode bei 20 kV, 3  $\mu\text{A}$ , 3000 s. Gepunktet: Spektrum des reinen Epoxi.

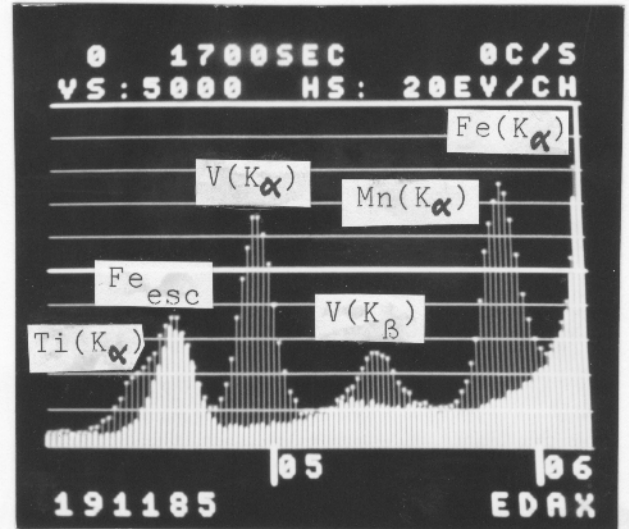


Bild 8.3: Eisen mit 2000 ppm Titan, 6200 ppm Vanadium und 6800 ppm Mangan. 25  $\mu\text{m}$  dicke Kupferanode bei 20 kV, 0.6  $\mu\text{A}$ , 1700 s. Weiß: Spektrum einer Reineisenprobe.

Das Calcium-Bruttosignal in Bild 8.2 beträgt für  $\Delta E = 180 \text{ eV}$   $N = 15253$ , das Untergrundsignal im Vergleichspektrum  $N_B = 2381$  Impulse. Es folgt  $S_{\text{Ca } 180} = 1.43 \cdot 10^{-3} \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A} \cdot \text{ppm}$ . Die Nachweisgrenze für 3000 s beträgt gemäß Gleichung 8.4  $c_{\text{mdl } 3000} = 11.4 \text{ ppm}$ , bezogen auf 1000 s das  $\sqrt{3}$ -fache, also  $c_{\text{mdl}} = 20 \text{ ppm}$  für Calcium in Epoxi.

Als Beispiel für den linearen Untergrundabzug diene das Spektrum zweier cerhaltiger Epoxiprobe, Bild 8.4 und 8.5. Obwohl die Probe für das linke Spektrum, mit Elektronenanregung, die doppelte Menge Cer enthält, wie die Probe für das rechte Spektrum, ist hier mit RFA im REM die Erkennbarkeit des Cersignals wesentlich besser.

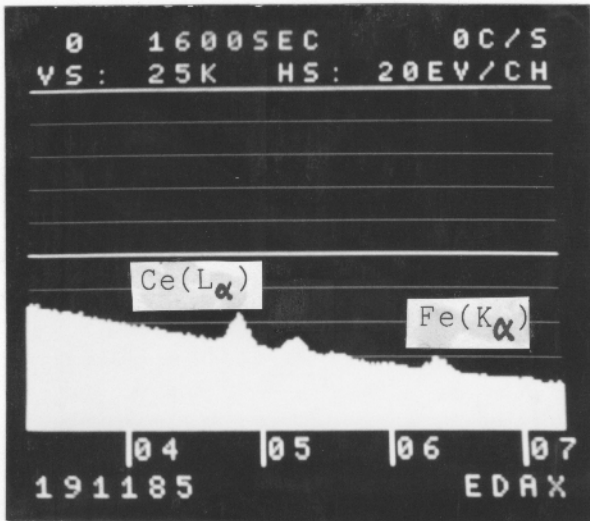


Bild 8.4: Spektrum einer Epoxi-  
probe mit 2.8 % Cer.  
Elektronenstrahl-  
direktanregung, 20 kV,  
2000 Imp/s, 1600 s.

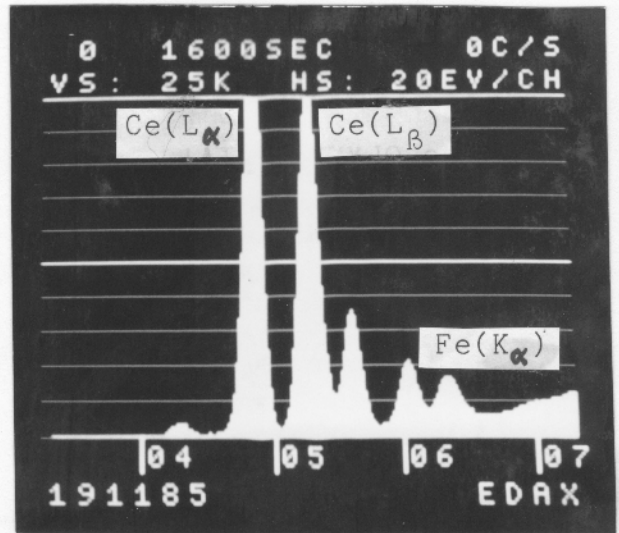


Bild 8.5: Spektrum einer Epoxi-  
probe mit 1.3 % Cer.  
RFA im REM, 25 µm  
dicke Kupferanode,  
20 kV, 2000 Imp/s,  
1600 s.

Die Auswertung ergibt folgende Impulszahlen in den Energiefenstern:

Fensterbreite in eV	60	180	60	
Mittenergie in keV	4.60	Ce(L $\alpha$ ) = 4.82	5.04	c <sub>O</sub> in ppm
Elektronenanregung	19201	68266	17326	28400
RFA im REM	1732	221989	2499	12800

Tabelle 8.1: Zahlenmäßige Auswertung der Spektren von Bild 8.4  
und 8.5

Für gleiche Fensterbreiten von Signal und Untergrund ist Gleichung 8.5 zu schreiben  $N_B = (N_{B1} + N_{B2}) \cdot 18/12$ , der gefundene  $c_{mdl}$ -Wert für 1600 s Analysenzeit ist mit  $\sqrt{1.6}$  malzunehmen, um den 1000 s-Wert zu erhalten. Bezogen auf 1000 s Analysenzeit ergibt sich für Elektronenanregung  $c_{mdl\ el} = 1870$  ppm, für die Fluoreszenzanregung jedoch der Wert  $c_{mdl\ fl} = 18$  ppm, also eine Verringerung der Nachweisgrenze auf ein Hundertstel.



### 8.2.2 Die Fensterbreite

Die Breite der Energiefenster sollte für maximale Nachweiserempfindlichkeit gemäß / 8.4 / betragen

$$\Delta E = 1.2 \cdot \text{FWHM} \quad (8.7)$$

mit FWHM als Halbwertsbreite des Signals (= full width at half maximum).

Die Halbwertsbreite der Spektrallinien hängt von ihrer Lage im Spektrum ab, siehe z. B. / 8.4 /:

$$\text{FWHM} = \sqrt{R^2 + 2.735 (E - 5894)} \text{ in eV} \quad (8.8)$$

mit R = Halbwertsbreite bei der Mangan-Linie  $\text{Mn}(K_\alpha) = 5894 \text{ eV}$ ,  
E = Energie der jeweiligen Linie.

Die Energieauflösung R beträgt je nach Spektrometer 146 bis ca. 170 eV. So besitzt das für die vorliegende Arbeit verwendete Spektrometer ein  $R = 156 \text{ eV}$ .

Die Breite  $\Delta E$  des Energiefensters läßt sich nur in Stufen von meist 20 oder 40 eV ändern, also läßt sich ein  $\Delta E = 1.2 \cdot \text{FWHM}$  nicht genau einstellen. Oft muß auch zusätzlich wegen einer Peak-Überlappung ein kleineres  $\Delta E$  gewählt werden. Zur Übertragbarkeit der Ergebnisse ist es daher wichtig, sie auf andere Fensterbreiten und andere Spektrometer-Auflösung umrechnen zu können.

Die K-Linien im energiedispersiven Spektrum lassen sich durch eine Gaußkurve wiedergeben mit

$$f(x) = e^{-a \cdot x^2}, \quad x = \frac{\Delta E/2}{\text{FWHM}/2}, \quad a = \ln 2 \quad (8.9)$$

Das gesuchte Verhältnis der  $\Delta E$  breiten Fläche zur Gesamt-Peakfläche ist daher

$$\phi(x) = \frac{\int_{-x}^x f(x) \cdot dx}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot dx}, \quad x = \frac{\Delta E}{\text{FWHM}} \quad (8.10)$$

Dies ist das Gaußsche Fehlerintegral, wie es in Tabellen wiedergegeben ist. Jedoch ist hier noch der Schlankheitsgrad der tabellierten Funktion zu berücksichtigen, d. h. eine Normierung der x-Werte, so daß für  $x = 1$  auch  $f(x) = 1/2$  und entsprechend  $\Phi(x) = 0.7610$  wird. Bei einer Verwendung der  $\Phi(x)$ -Tabelle in / 8.5 / sind z. B. die Werte  $\Delta E/\text{FWHM}$  zuerst noch mit  $1.1774 (= \sqrt{2 \ln 2})$  zu multiplizieren.

Zur leichteren Übertragbarkeit der Ergebnisse dieser Arbeit ist  $\Phi(x)$  in Bild 8.6 wiedergegeben.

Beispiel: Ein Nettosignal von Kupfer mit  $\Delta E_1 = 180$  eV soll auf ein genaues  $\Delta E_2 = 1.2 \cdot \text{FWHM}$  übertragen werden. Die Kupferlinie  $\text{Cu}(K_\alpha) = 8040$  eV hat für  $R = 156$  eV nach Gleichung (8.8) ein  $\text{FWHM} = 174.1$  eV. Es ist daher  $x_1 = 180/174.1 = 1.034$  und  $x_2 = 1.2$ . Nach Bild 8.6 ist dann  $\Phi(x_1) = 0.778$  und  $\Phi(x_2) = 0.842$ . Das Nettosignal  $N_0$  ist mit  $0.842/0.778 = 1.082$  zu multiplizieren.

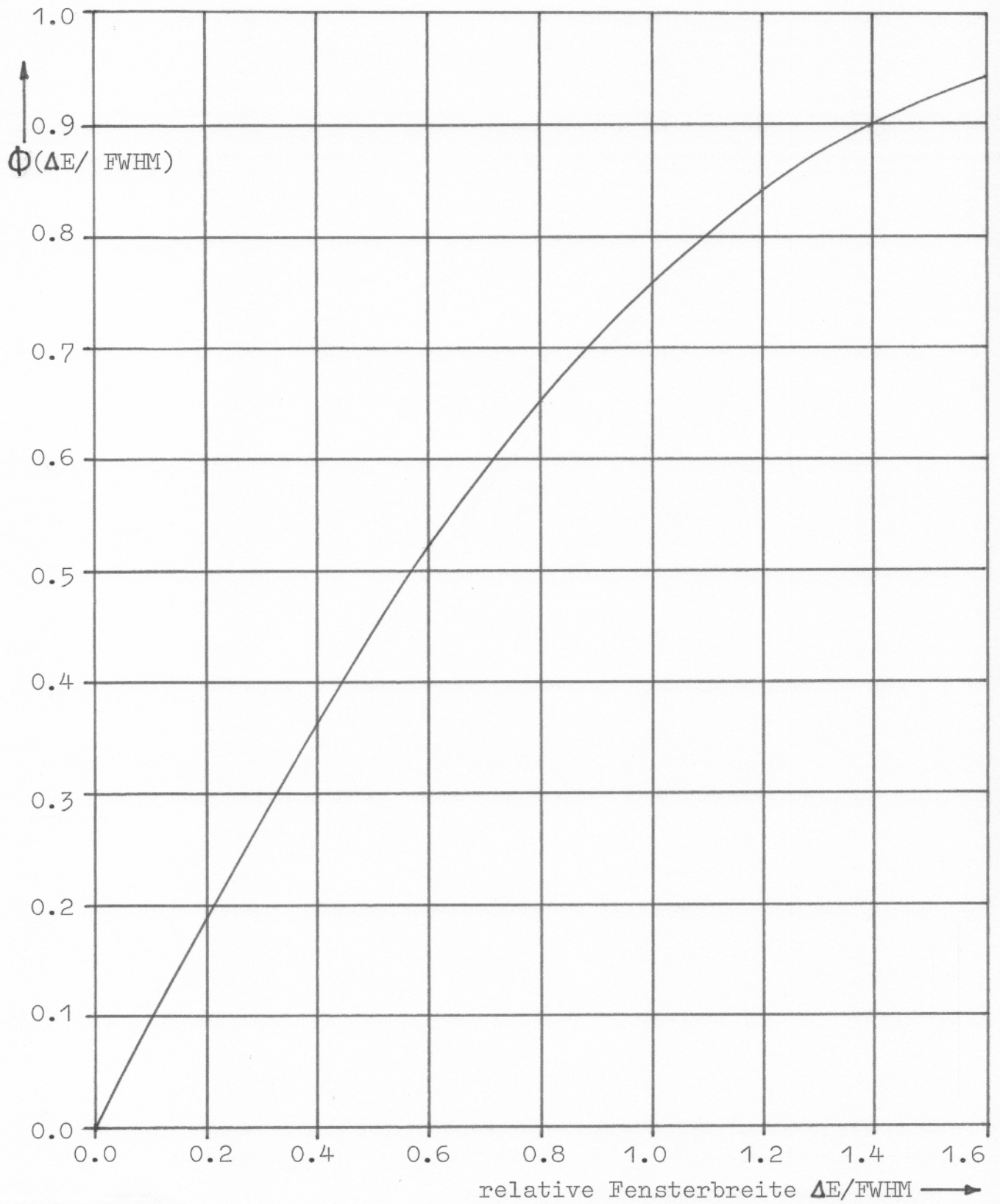


Bild 8.6: Gaußsches Fehlerintegral als Anteil der Fensterfläche am Gesamt-Nettopeak, nach /8.4/.



### 8.2.3 Die Signalintensität

Die Signalzählrate  $S'$  bestimmt sich zu

$$S' = \frac{N}{I \cdot t} \quad (8.11) \text{ mit } N = \text{Zahl der Nettoimpulse}$$

$I = \text{Elektronenstrom}$   
 $t = \text{Analysenzeit}$

Die Zählrate hängt ab von der Zahl der strahlenden Atome, also von der Größe des Prüflings und seiner Spurenkonzentration. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der "große" Prüfling mit einer erfaßbaren Fläche von  $\geq 1 \text{ cm}^2$  und einer solchen Dicke, daß die gesamte auftreffende Röntgenstrahlung absorbiert wird, je nach Material also 1 - 5 mm dick. Bei hoher Spurenkonzentration geht die Zählrate in eine Sättigung über. Bei geringer Konzentration jedoch ( $c_o \leq 1$  Promille) steigt sie linear mit der Konzentration an. In diesem Bereich ist also die Signalintensität, d. h. die Zählrate geteilt durch die Konzentration, konstant. Es gilt

$$S = \frac{S'}{c_o} \quad (8.12) \text{ mit } S = \text{Signalintensität}$$

$c_o = \text{Spurenkonzentration}$

Die so bestimmte Signalintensität hängt noch ab von der Breite des gewählten Energiebereichs, also der Zahl der für das Signal verwendeten Analysatorkanäle. Die Breite des Energiebereichs läßt sich jedoch nur in recht groben Stufen wählen, z. B.  $\Delta E = 40 \text{ eV}$  bei  $\text{FWHM} = 160 \text{ eV}$ . Für die Bestimmung der Signalintensität im genauen Bereich  $1.2 \times \text{FWHM}$  wurde die Zählrate gemäß Kapitel 8.2.2 zunächst im einstellbaren Bereich gemessen und dann auf die Fensterbreite  $1.2 \times \text{FWHM}$  umgerechnet.

### 8.2.4 Korrektur der $c_o$ -Werte

Die zertifizierten Standards Gläser, Eisen- und Aluminiumlegierungen zeigten eine gute Übereinstimmung zwischen den angegebenen Konzentrationen und den gemessenen Signalzählraten. Hier war auf eine Nacheichung zu verzichten. Dagegen wiesen die selber hergestellten Epoxi-Standards (Kapitel 8.3.4) eine merkliche Streuung

auf, die sich auch bei wiederholter Messung nur geringfügig änderte (Bild 8.7).

Die Abstände zwischen den Meßpunkten und der Geraden in Bild 8.7 werden vorwiegend durch Wiege- und Mischungenauigkeiten verursacht. Die statistische Meßungenauigkeit ist demgegenüber gering. Außerdem ist noch als Meßfehler eine Schwankung der Zählrate infolge nicht konstanten Stroms anzusehen. Die nur geringe Stromkonstanz ist im REM häufig zu beobachten. Mit einer elektronischen Zusatzschaltung läßt sich die Stromkonstanz verbessern, ohne eine solche Schaltung ist also auch eine Unsicherheit in der Zählrate zu berücksichtigen. Die Korrektur der aus der Einwaage bestimmten  $c_0$ -Werte erfolgt daher am besten durch Herunterloten auf die Gerade. Bei unterschiedlichen Messungen ist zusätzlich noch der jeweilige Mittelwert zu bilden.

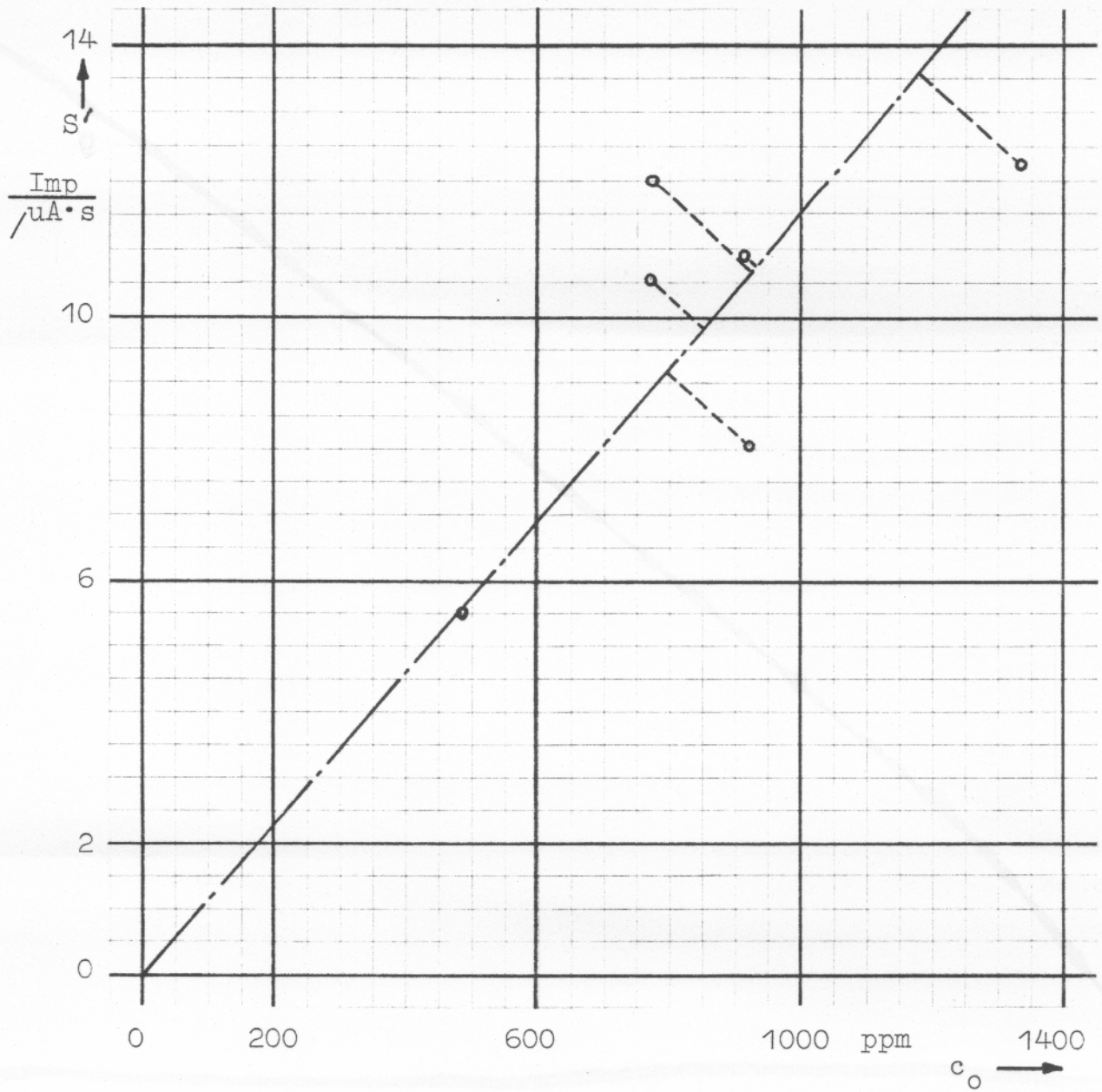


Bild 8.7: Bestimmung der Signalintensität von Wolframpuren in Epoxi. Folienanode  $50 \mu\text{m}$  Molybdän bei  $30 \text{ kV}$ ,  $\Delta E = 220 \text{ eV}$ . Aus der Geradensteigung folgt  $S_{W(L)} = 1.15 \cdot 10^{-2} \text{ Imp/s} / \mu\text{A} \cdot \text{ppm}$ .



### 8.3 Eichproben

Um die Materialgehalte quantitativ erfassen zu können, sollten geeignete Standards zur Verfügung stehen. Es sollte sich um die gleiche Grundsubstanz wie beim Prüfling handeln, mit bekannten Konzentrationen möglichst der gleichen Spuren.

#### 8.3.1 Lieferquellen

Meist sind RFA-Standards von RFA-Geräteherstellern erhältlich, aber auch von speziellen Anbietern / 8.6 /. Hier sind z. B. vom amerikanischen National Bureau of Standards (NBS) hergestellte und zertifizierte Gläser erhältlich, Staubstandards (NBS-Obstbaumblätter) sowie Aluminium- und Eisenlegierungen. Gläser, Aluminium- und Eisenstandards wurden so mit Zertifikat bezogen. Zur Messung wurden die Glasscheiben (14 mm  $\emptyset$ , 3 mm Dicke) lediglich mit Alkohol abgerieben. Die Eisenscheiben mit 50 mm  $\emptyset$  und 5 mm Dicke wurden geschliffen und in 10 x 10 mm<sup>2</sup> Plättchen zersägt, die Alu - Zylinder mit 50 mm  $\emptyset$  und 30 mm Dicke als 3 mm dicke Scheiben abgestochen und gleichfalls in 10 x 10 mm<sup>2</sup> Plättchen zersägt. Zusätzlich wurden für die Spurenanalyse an Kunststoffen 160 Stück 15 x 15 mm<sup>2</sup> große Epoxi-Standards von 5 mm Dicke selber hergestellt.

#### 8.3.2 Herstellen von Probenbehältern

Ist ein gegebenes System Grundmaterial mit Spur nicht als Standard verfügbar, so kann es meist selber hergestellt werden. Feste Grundmaterialien wie Metalle können wie ihre Oxide oft als Pulver bezogen werden. Andere Substanzen wie z. B. Epoxikleber sind vor einem Aushärten in der Anlieferform noch flüssig. In all diesen Fällen ist die Herstellung eines Standards verhältnismäßig einfach. Als Behälter eignen sich die auch sonst für die RFA verwendeten Aluminiumdosen / 8.7 / oder wie hier für die Epoxi-Standards selbst hergestellte Rechteckbecher:

Geeignete Probenbehälter aus 0.1 mm dickem Aluminium werden aus Folie geschnitten und zum Rechteckbecher gebogen, siehe Bild 8.8:

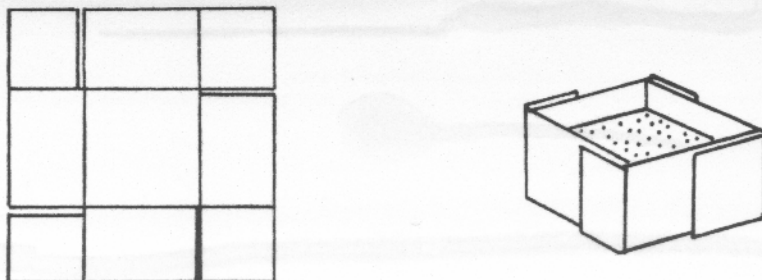


Bild 8.8: Herstellen von Probenbechern. Links das Ausgangsmaterial, rechts ein fertig geformter Becher.

Zum Formen eignet sich ein quadratischer Stempel mit  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  Stirnfläche. Auf diesen wird das Ausgangsmaterial gelegt und die Ränder umgebogen.

### 8.3.3 Herstellen von Pulverproben

Zum Herstellen einer Pulverprobe muß das Grundmaterial als feines, möglichst analysenreines Pulver vorliegen. In dieser Form wird es als Element oder als chemische Verbindung von mehreren Anbietern geliefert / 8.8 - 8.11 /. Auch die Spurenelemente sollen als feines Pulver vorliegen, hier jedoch vorteilhaft als chemische Verbindung, insbesondere als mahlbare Substanz. Bei zu grober Körnung von Grundmaterial und Spur müssen beide für sich in einer Reibschale fein gemahlen werden, bis die Körnung ca.  $1 \mu\text{m } \emptyset$  erreicht.

Zunächst wird in den Probenbehälter etwa 1 g der Grundsubstanz eingewogen, dann ca. 0.7 bis 1.5 mg der chemischen Verbindung, die die Spur enthält. Dies entspricht einer Spurenelementkonzentration von etwa 0.5 bis 1 Promille. Höhere Zugaben bewirken Matrixeffekte bei der Messung der Probe, geringere Zugaben sind empfindlich gegen Wäge- und Mischfehler. Nach der Einwaage wird die Pulverprobe sorgfältig umgerührt, um die Spur gleichmäßig zu verteilen. In der RFA wird nun die Pulverprobe mit einer stärkeren

Presse (ca. 10 t) zur Tablette gepreßt. Für die RFA im REM genügt meist ein einfacherer Weg:

Dem Pulver wird im Probenbehälter eine Lösung von 5 % Nitrocellulose in Amylacetat zugegeben und zu einem Schlamm gut verrührt. Dann wird der Probenbehälter auf ca. 120°C erwärmt, wobei das Amylacetat verdunstet. Die Nitrocellulose bleibt zurück und verklebt die Pulverkörner zu einer festen Masse, geeignet zur Untersuchung im Vakuum der REM-Probenkammer. Die Methode eignet sich für Spuren, deren Röntgenstrahlung auch durch 2 - 4 µm dicke Schichten von Nitrocellulose nicht zu stark absorbiert wird, also für Elemente ab  $Z = 12$ , Magnesium.

#### 8.3.4 Herstellen von Epoxi-Proben

Eine wichtige Aufgabe für die RFA im REM ist die Spurenbestimmung in organischem Material. Hier wird vorteilhaft als Grundsubstanz ein Gießharz verwendet, dem die Spur als feines Pulver zugemischt wird. Als besonders praktisch erweisen sich Epoxi-Zweikomponenten-Klebstoffe wie z. B. "UHU-plus endfest 300". Dieser Kleber enthält an Stoffen mit  $Z \geq 9$  lediglich Silizium, Chlor und Zink als Anteile von ca. 1 Promille.

Der Kleber wird nach Vorschrift gemischt und je Wägebehälter ca. 1 g eingewogen. Anschließend wird das Spurenmaterial auf die Kleberoberfläche gestreut und erneut gewogen. Die Behälter gemäß Kapitel 8.3.2 sind nun halbvoll. Das Umrühren wird im Wägebehälter durchgeführt, ohne ein weiteres Umfüllen. Da der Kleber durchsichtig ist, kann das gleichmäßige Mischen auch optisch kontrolliert werden. Das Aushärten erfolgt wahlweise bei Zimmertemperatur in ca. 10 Stunden oder bei erhöhter Temperatur in entsprechend kürzerer Zeit, z. B. bei 120°C in 10 Minuten. Nach dem Aushärten werden die Seitenwände der Wägebehälter entfernt, um eine evtl. Störstrahlung durch sie zu vermeiden. Die Proben haben nach dem Aushärten eine definierte glatte Oberfläche, die auch bei Lagerung unverändert bleibt. Wie beobachtet wurde, umhüllt das Epoxi die Partikel der Spurenverbindung. Für die Eichung leichter Elemente mit  $Z \leq 17$ , Chlor, sollte daher zur Vermeidung von Ab-



sorption in der oberen Epoxi-Schicht die Probenoberfläche zusätzlich blindgeschabt werden.

#### 8.4 Auswahl der Röntgenbox

Bei der Spurenanalyse in organischem Material sind die Gesamtzählraten verhältnismäßig klein. Um beim begrenzten Elektronenstrom des REM dennoch auf die gewünschten 2000 Imp/s zu kommen, wurde eine Röntgenbox mit besonders hohem Wirkungsgrad (Röntgenzählrate bei gegebenem Elektronenstrom) gewählt. Das ist die in Kapitel 5.3 besprochene Röntgenbox mit Folienanode. Tabelle 8.2 gibt einen Zählratenvergleich zwischen den verschiedenen Bauformen.

<u>Röntgenbox - Typ</u>	<u>Gesamtzählrate in Imp/<math>\mu</math>A·s</u>
Massivanode, Eckenaufbau	280
Massivanode, Zweikammeraufbau	61
Massivanode, Einkammer 5 cm $\emptyset$	51
Massivanode, Einkammer 3 cm $\emptyset$	78
Folienanode, 3 cm $\emptyset$	520

Tabelle 8.2: Zählratenvergleich für die verschiedenen Typen der Röntgenbox. Bei den Massivanoden jeweils Molybdän-Anode mit 50  $\mu$ m Molybdän-Filter, bei der Folienanode entsprechend 50  $\mu$ m Molybdän. Prüfling Blindprobe UHU plus bei 30 kV.

Hier wie auch bei den weiteren Messungen fand ein Si(Li)-Detektor EDAX 950 mit 8 mm<sup>2</sup> freier Fläche Verwendung, Abstand zur Elektronenstrahlachse 11 cm.

Wie die Tabellenwerte zeigen, hat die Folienanode einen besonders günstigen Wirkungsgrad. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Messungen an Titan, siehe Tabelle 7.2.

#### 8.5 Auswahl der Anodenfolien

Zur Erreichung kleiner Nachweisgrenzen sollten die Anodenfolien möglichst monochrom strahlen, die Meßergebnisse sollten möglichst

einfach zu deuten sein sowie auf andere Anordnungen übertragbar sein. Folgende Folien wurden eingesetzt:

Folienanode	Spannung		K-Linien		L-Linien	
	kV	Z	Elemente	Z	Elemente	
7 $\mu\text{m}$ Al	15	11-12	Na-Mg		-----	
4 Ti	20	13-21	Al-Sc		-----	
25 Fe	20	20-24	Ca-Cr		-----	
25 Cu	20	21-28	Sc-Ni	48-68	Cd-Er	
50 Mo	30	26-40	Fe-Zr	58-92	Ce-U	
127 Mo	40	26-40	Fe-Zr	62-92	Sm-U	
30 W	40	28-56	Ni-Ba	79-92	Au-U	

Tabelle 8.3: Folienanoden zum optimalen Nachweis von Spurenelementen.

## 9. Übersichtsmessungen

Diese Messungen sollen eine Übersicht geben über die Anregung von Spurenelementen in unterschiedlichem Material. Dazu sollen die verwendeten Anoden jeweils einen größeren Elementebereich anregen mit möglichst ähnlicher Intensität. Hierfür wurden eine 5  $\mu\text{m}$  dicke Molybdänanode sowie eine 25  $\mu\text{m}$  dicke Kupferanode verwendet.

Die Meßwerte wurden einheitlich auf eine Probengröße von je 1  $\text{cm}^2$  bezogen. Wie festzustellen war, geben Proben mit  $F > 1 \text{ cm}^2$  ein nur geringfügig höheres Signal. Der Grund hierfür ist der begrenzte Detektor-Sehwinkel von ca.  $5^\circ$ , siehe Bild 5.3, sowie die freie Öffnung in der Röntgenbox von 1 x 1  $\text{cm}^2$ . Eine Probe mit  $F > 1 \text{ cm}^2$  gibt hauptsächlich daher ein höheres Röntgensignal, weil die größere Probe mit ihrer Oberkante dichter an der Anode sitzt und so intensiver bestrahlt wird. Vergleichsmessungen an unterschiedlich großen Blechen ergaben:

Probengröße F in $\text{cm}^2$	Aluminiumblech S' in Imp/s $\cdot \mu\text{A}$ $\Delta E = 140 \text{ eV}$	Eisenblech S' in Imp/s $\cdot \mu\text{A}$ $\Delta E = 220 \text{ eV}$
1x1	13.7 $\pm$ 0.8	1130 $\pm$ 100
1.5x1.5	15.3 $\pm$ 0.9	1290 $\pm$ 20

Tabelle 9.1: Signalintensitäten jeweils zweier Messungen bei unterschiedlicher Probengröße. 25  $\mu\text{m}$  dicke Kupferanode bei 20 kV.

Zur Umrechnung auf 1 x 1  $\text{cm}^2$  Probengröße wurden die Meßwerte der Glasscheiben mit 1.4 cm  $\varnothing$  unverändert gelassen, dagegen die Intensitäten der 1.5 x 1.5  $\text{cm}^2$  großen Epoxiprobe einheitlich mit 0.886 multipliziert.

Die Ergebnisse geben die Bilder 9.1 bis 9.4 sowie die Tabellen 9.2 und 9.3 wieder. In den Bildern sind die Nettointensitäten im Energiebereich 1.2 x FWHM als Meßpunkte eingetragen. Demgegenüber enthalten die Tabellen einen geglätteten Intensitätsverlauf, bezogen auf einen gestuften Energiebereich nahe 1.2 x FWHM.



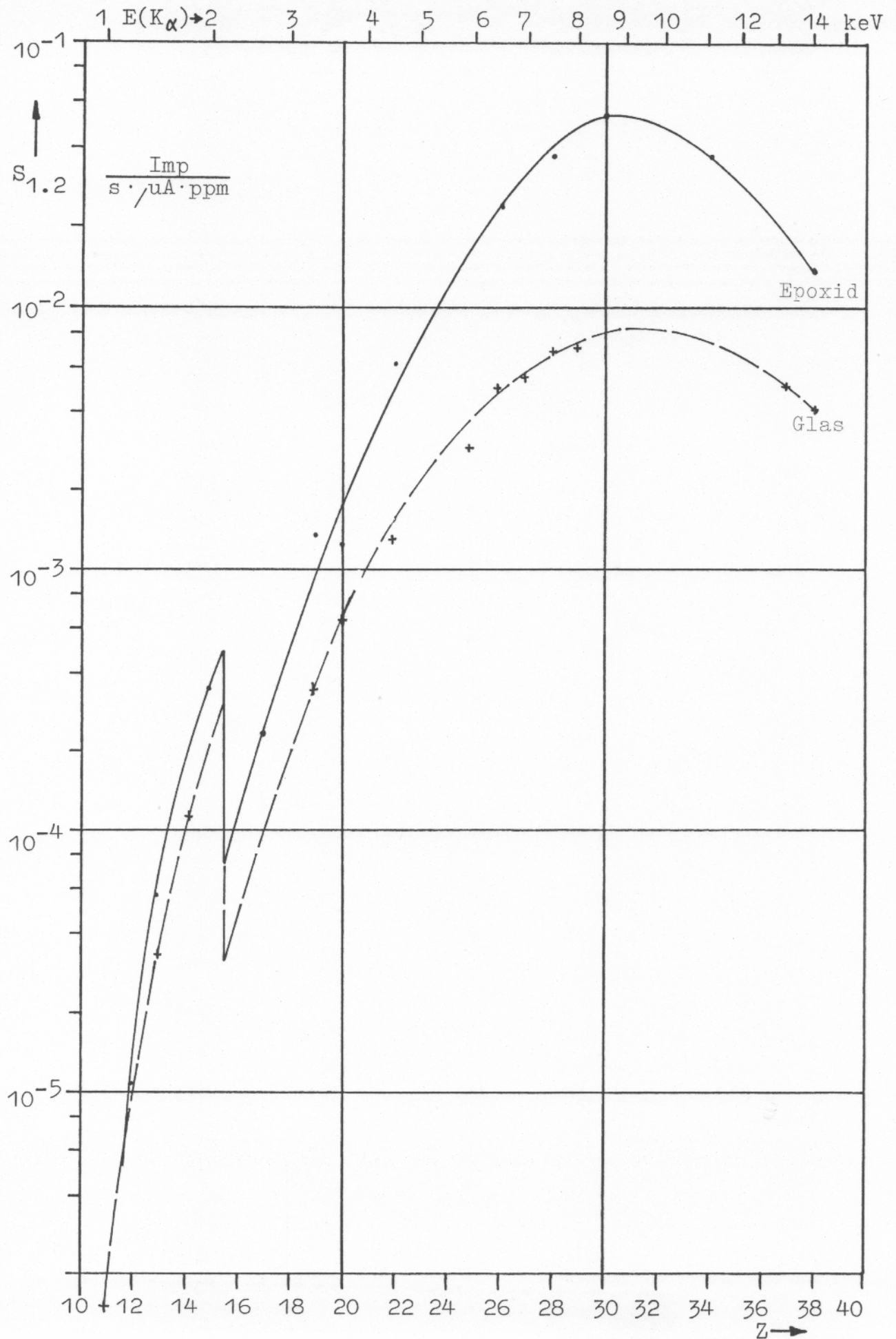


Bild 9.1: Signalintensitäten von Spuren in Epoxid und Glas bei Bestrahlung mit einer 5  $\mu\text{m}$  dicken Molybdänanode,  $U = 20 \text{ kV}$

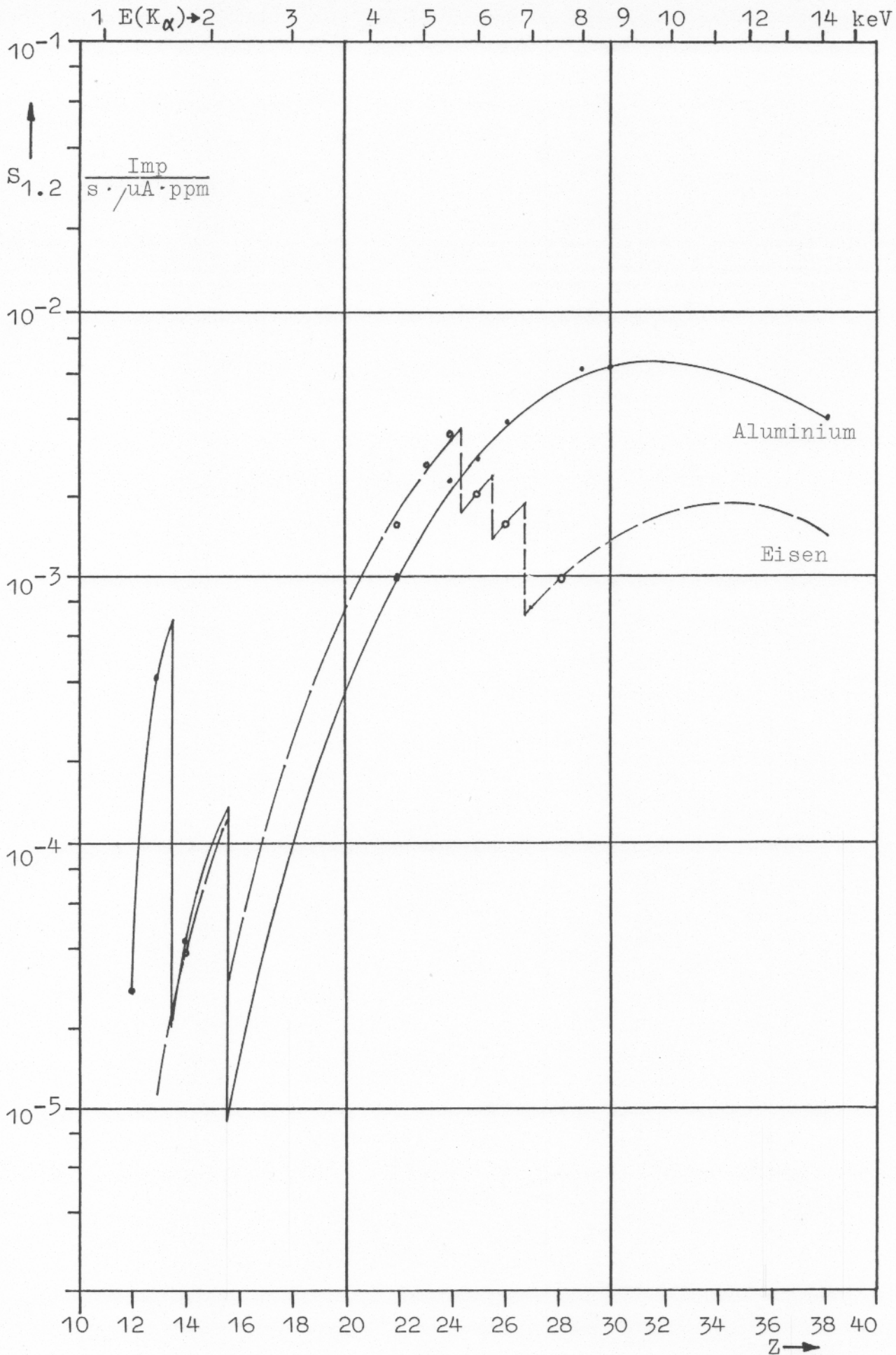


Bild 9.2: Signalintensitäten von Spuren in Aluminium und Eisen bei Bestrahlung mit einer 5  $\mu m$  dicken Molybdänanode,  $U = 20$  kV

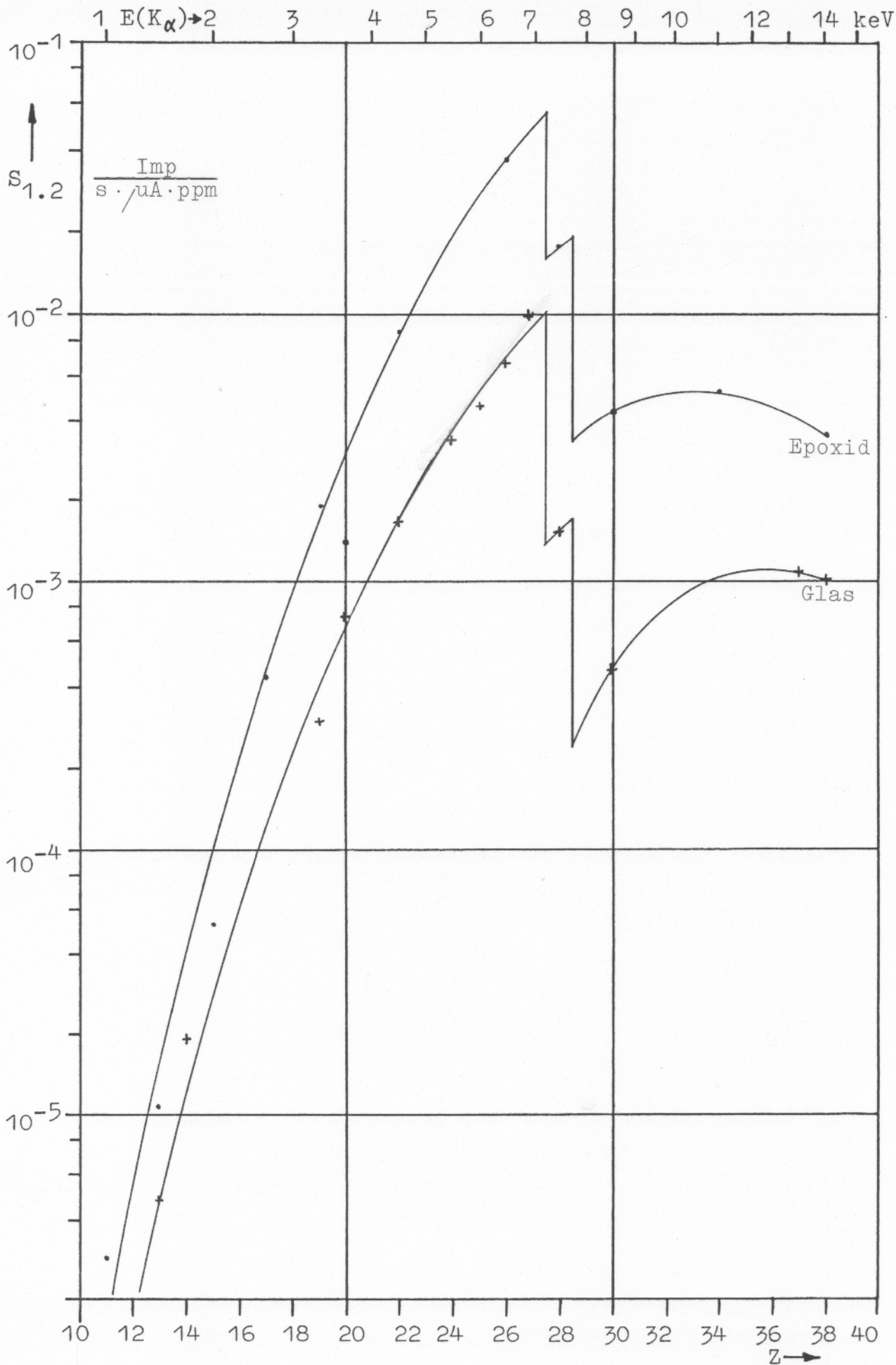


Bild 9.3: Signalintensitäten von Spuren in Epoxid und Glas bei Bestrahlung mit einer 25  $\mu m$  dicken Kupferanode,  $U = 20$  kV



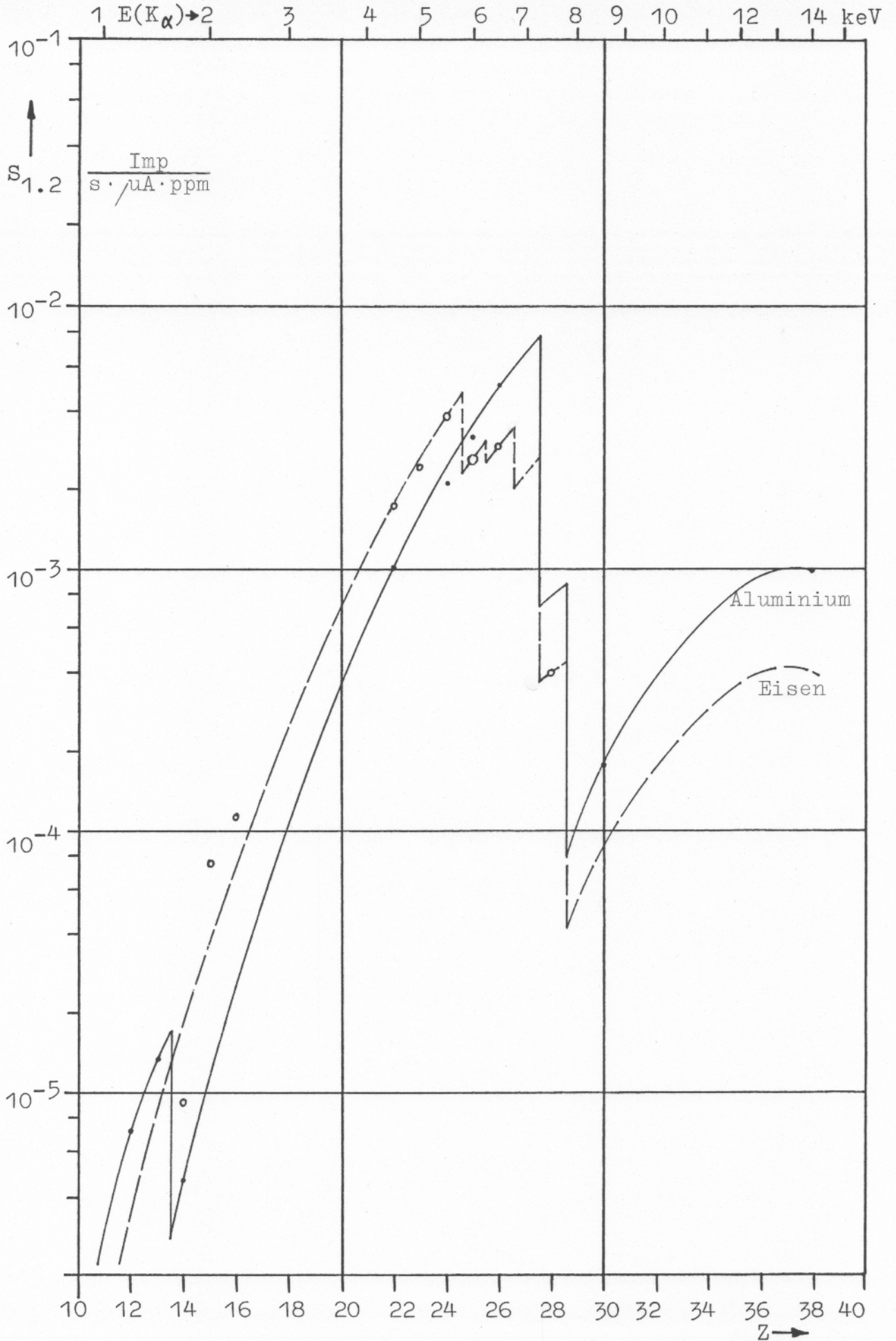


Bild 9.4: Signalintensitäten von Spuren in Aluminium und Eisen bei Bestrahlung mit einer 25  $\mu\text{m}$  dicken Kupferanode,  $U = 20 \text{ kV}$

Die Tabellenwerte dienen so einer Übertragung auf unbekannte Proben und deren quantitativer Bestimmung.

### 9.1 Messungen mit der 5- $\mu$ m-Molybdänanode

Molybdän mit  $E_{\text{abs}}(\text{K}) = 20.0$  keV benötigt zur Anregung seiner K-Linien Energien mit  $E > 20$  keV. Bei Bestrahlung eines Molybdänblechs mit 20-keV-Elektronen wird an charakteristischer Strahlung lediglich Mo(L) angeregt mit  $E_{\text{abs}}(\text{L}) = 2.87$  keV, dazu im gesamten Bereich 0 bis 20 keV Röntgenbremsstrahlung. Bei Bestrahlung der 5- $\mu$ m-Molybdänanode wird die Röntgenstrahlung in ca. 1  $\mu$ m Tiefe erzeugt. Auf ihrem Weg durch die restlichen 4  $\mu$ m Folie wird die Strahlung entsprechend ihrer Energie unterschiedlich absorbiert. So wird  $\text{Mo}(\text{L}_{\alpha}) = 2.29$  keV auf ca. 10 % der Anfangsintensität herabgesetzt, die Bremsstrahlung im Bereich 3 bis 5 keV noch stärker. Daher zeigt die auf dem Prüfling auftreffende Strahlung neben den Mo(L)-Linien einen intensiven verbliebenen Bremsanteil zwischen 7 und 17 keV, während oberhalb ca. 17 keV nur wenig Bremsstrahlung angeregt wird. Somit ist eine 5- $\mu$ m-Molybdänanode bei 20 kV ein Breitbandstrahler mit einem Strahlungsbereich von ca. 10 keV. Eine solche Anode regt die K-Linien der Elemente mit  $Z = 12$  bis 38, also Magnesium bis Strontium, befriedigend an.

#### 9.1.1 Spuren in Epoxi

Von den vier Probengruppen zeigen die Spuren in Epoxi die höchste Intensität entsprechend zur geringen Absorption sowohl der Anodenstrahlung wie auch der charakteristischen Spurenstrahlung im Epoxi. Die höchsten Intensitäten haben die Elemente mit  $Z = 26$  bis 34, also Eisen bis Selen. Dies entspricht dem Energiebereich der Breitbandanregung von 7 bis 17 keV. Auffallend ist bei Epoxi wie bei den anderen Probenmaterialien die Unstetigkeit im Intensitätsverlauf zwischen Phosphor und Schwefel, bewirkt durch die Anregung der leichten Elemente mit den Molybdän-L-Linien  $\text{Mo}(\text{L}_{\alpha}) = 2.29$  und  $\text{Mo}(\text{L}_{\beta}) = 2.39$  keV. Phosphor mit  $E_{\text{abs P}} = 2.15$  keV wird durch diese Linien intensiv angeregt, Schwefel mit  $E_{\text{abs S}} = 2.47$  keV jedoch nicht mehr. Trotz der starken Absorption von Mo(L) in der

Anodenfolie beträgt der Sprung in der Intensitätskurve etwa eine Zehnerpotenz, unabhängig von der Matrix.

#### 9.1.2 Spuren in Glas

Die Spurenintensität in Glas folgt dem Verlauf in Epoxi, allerdings entsprechend der höheren Absorption um ca. eine Zehnerpotenz niedriger. Absorptionskanten entsprechend der Zusammensetzung des Glases NBS 610 (10.4 % Na, 1.1 % Al, 33.7 % Si, 8.6 % Ca und 46.2 % O) wurden nicht gefunden. Der Sprung in der Intensitätskurve zwischen Silizium und Aluminium ist offenbar zu gering, um einen merklichen Effekt zu verursachen.

#### 9.1.3 Spuren in Aluminium

Die Intensitätskurve für Aluminium liegt noch etwas tiefer als die für Glas. Zusätzlich zum Intensitätssprung zwischen Phosphor und Schwefel durch Mo(L)-Strahlung ist ein weiterer Sprung zwischen Aluminium und Silizium zu beobachten. Hier wird Anodenstrahlung und Spurenstrahlung mit Energien etwas größer als  $E_{\text{abs Al}} = 1.56 \text{ keV}$  bevorzugt absorbiert. Die charakteristische Siliziumstrahlung mit  $\text{Si(K)} = 1.74 \text{ keV}$  wird besonders stark absorbiert, die gemessene Silizium-Intensität erscheint daher verringert. Die Aluminiumintensität liegt auf dem gleichen Kurvenast wie die übrigen Intensitäten, obwohl es sich hier um die Strahlung der Matrix und nicht um einen Spurenanteil handelt.

#### 9.1.4 Spuren in Eisen

Der Intensitätsverlauf von Spuren in Eisen ist merklich komplizierter als der in Epoxi oder in Glas. Zur Unstetigkeit infolge Bestrahlung mit der Mo(L)-Linie kommen mehrere Sprünge im Kurvenverlauf, die von der Eisenmatrix bewirkt werden. Anodenstrahlung und Spurenstrahlung mit Energien etwas größer als  $E_{\text{abs Fe}} = 7.11 \text{ keV}$  wird vom Eisen besonders stark absorbiert. Die Spurenintensität der Elemente Kobalt, Nickel und Kupfer erscheint also herab-



gesetzt. Dagegen wird Mangan mit  $E_{\text{abs Mn}} = 6.53 \text{ keV}$  sowohl von der Anodenbremsstrahlung wie auch von der Eisenlinie  $\text{Fe}(K_{\beta}) = 7.05 \text{ keV}$  angeregt, die Spuren mit  $Z \leq 24$ , Chrom, zusätzlich auch mit der intensiven Eisenlinie  $\text{Fe}(K_{\alpha}) = 6.40 \text{ keV}$ .

Zur Feststellung einer Signalsättigung bei hoher Spurenkonzentration in Kapitel 8.2.3 ist ein interessanter Sachverhalt aus Bild 9.1 abzulesen. So beträgt die Signalintensität von Eisen als Spur ( $\leq 1$  Promille) in Epoxi  $S_{\text{Fe}} = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A} \cdot \text{ppm}$ , in reinem Eisen jedoch mit  $c_{\text{O}} = 100 \%$  nur  $S_{\text{Fe}} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A} \cdot \text{ppm}$ , also  $1/16$  dieses Wertes. Der Grund hierfür liegt in der nur geringen Absorption der Anodenstrahlung im Epoxi. Die Spuren bestimmen die Absorption. In einem Material mit stärkerer Absorption wie Aluminium ist der Effekt daher nicht so ausgeprägt. Hier wird die Spureintensität vom Promillebereich  $S_{\text{Fe}} = 3.9 \cdot 10^{-3} \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A} \cdot \text{ppm}$  zum  $100 \%$ -Bereich lediglich halbiert.

## 9.2 Messungen mit der 25- $\mu\text{m}$ -Kupferanode

Kupfer strahlt bei Anregung mit 20-keV-Elektronen intensiv mit  $\text{Cu}(K_{\alpha}) = 8.04$  und  $\text{Cu}(K_{\beta}) = 8.91 \text{ keV}$ . Die 25- $\mu\text{m}$ -Folie verringert die  $\text{Cu}(K_{\alpha})$ -Intensität auf ca.  $30 \%$ , die Bremsstrahlung im Bereich 0 bis 8 und 9 bis 16 keV noch stärker. D. h. eine 25  $\mu\text{m}$  dicke Kupferanode bildet bei 20 kV einen intensiven Linienstrahler.

Der Intensitätsverlauf der K-Linien ist geprägt durch die Sprünge bei 7.2 und 7.8 keV. Hierbei werden Elemente mit  $Z \leq 27$ , Kobalt, durch beide Cu(K)-Linien angeregt, dagegen Nickel mit  $E_{\text{abs Ni}} = 8.34$  keV nur noch mit Cu(K $_{\beta}$ ). Die schwereren Elemente können lediglich mit Bremsstrahlung oberhalb 10 keV angeregt werden. Entsprechend zum Spektrum der 25- $\mu\text{m}$ -Kupferanode als Linienstrahler sind die Intensitätssprünge mit jeweils fast einer Zehnerpotenz besonders ausgeprägt.

#### 9.2.1 Spuren in Epoxi

Für die Elemente mit  $Z = 11$  bis 27 (Natrium bis Kobalt) wächst die Spurenintensität über fünf Zehnerpotenzen monoton an. Verglichen mit der 5  $\mu\text{m}$  dicken Molybdänanode ist bei der 25  $\mu\text{m}$  Kupferanode die Anregung ab  $Z = 16$  (Schwefel) um ca. 50 % intensiver. Zudem ist der beobachtete Spektrenuntergrund im Bereich 1 bis 7 keV geringer, so daß hier Spuren besser zu erkennen sind. Dagegen werden die Signale von Kupfer und Zink von den reflektierten Anodenlinien Cu(K $_{\alpha}$ ) und Cu(K $_{\beta}$ ) überlagert. Die Elemente mit  $Z = 30$  bis 40 (Zink bis Zirkon) werden um eine Zehnerpotenz schwächer angeregt als mit der Molybdänanode.

#### 9.2.2 Spuren in Glas

In Glas ist für  $Z = 16$  bis 24 (Schwefel bis Chrom) der Intensitätsverlauf bei beiden Anoden gleich. Für  $Z \geq 27$  (Kobalt) ist bei der Kupferanode die Intensität um eine Zehnerpotenz niedriger.

#### 9.2.3 Spuren in Aluminium

Zum Intensitätssprung zwischen  $Z = 27$  und 30 (Kobalt und Zink) über zwei Zehnerpotenzen kommt ein Sprung zwischen  $Z = 13$  und 14 (Aluminium und Silizium). Verglichen mit der Molybdänanode ist dieser jedoch nicht so ausgeprägt infolge des größeren Energieabstandes zu den anregenden Linien.

#### 9.2.4 Spuren in Eisen

Für  $Z \geq 25$  (Mangan) ist die Anregung in Eisen schwächer als in Aluminium, für  $Z = 14$  bis 24 (Silizium bis Chrom) jedoch trotz stärkerer Absorption intensiver. Hier wird die Eisenmatrix zur Linienemission  $\text{Fe}(K_\alpha)$  und  $\text{Fe}(K_\beta)$  angeregt, die ihrerseits gleichfalls die Spuren anregen (innere Fluoreszenz).



Z	Name	$\Delta E/eV$	$S_{\Delta E}$ in Imp/s $\cdot \mu A \cdot ppm$							
			Epoxid		Glas		Aluminium		Eisen	
11	Na	130	1.5	-6	1.5	-6	1.0	-5	5.0	-7
12	Mg	130	1.1	-5	1.0	-5	2.8	-5	3.0	-6
13	Al	130	6.8	-5	3.3	-5	4.1	-5	1.1	-5
14	Si	140	2.2	-4	1.1	-4	4.3	-5	3.9	-5
15	P	140	3.6	-4	2.5	-4	9.5	-5	8.9	-5
16	S	140	1.3	-4	4.9	-5	1.7	-5	5.2	-5
17	Cl	150	2.6	-4	1.0	-4	4.4	-5	1.3	-4
18	Ar	150	5.2	-4	2.0	-4	9.9	-5	2.6	-4
19	K	150	9.7	-4	3.5	-4	2.0	-4	4.8	-4
20	Ca	180	1.9	-3	7.1	-4	3.6	-4	7.7	-4
21	Sc	180	3.0	-3	1.1	-3	6.8	-4	1.2	-3
22	Ti	180	5.1	-3	1.6	-3	1.0	-3	1.9	-3
23	V	180	7.9	-3	2.2	-3	1.5	-3	2.6	-3
24	Cr	180	1.2	-2	3.0	-3	2.1	-3	3.4	-3
25	Mn	180	1.7	-2	3.7	-3	2.8	-3	2.0	-3
26	Fe	180	2.3	-2	4.6	-3	3.5	-3	1.5	-3
27	Co	220	3.4	-2	6.0	-3	4.6	-3	8.0	-4
28	Ni	220	4.3	-2	6.9	-3	5.4	-3	1.0	-3
29	Cu	220	5.0	-2	7.7	-3	6.1	-3	1.2	-3
30	Zn	220	5.4	-2	8.3	-3	6.4	-3	1.4	-3
31	Ga	220	5.3	-2	8.4	-3	6.6	-3	1.6	-3
32	Ge	220	4.8	-2	8.3	-3	6.5	-3	1.7	-3
33	As	240	4.5	-2	8.1	-3	6.5	-3	1.8	-3
34	Se	240	3.7	-2	7.4	-3	6.1	-3	1.9	-3
35	Br	240	3.0	-2	6.7	-3	5.6	-3	1.9	-3
36	Kr	240	2.3	-2	5.7	-3	5.0	-3	1.7	-3
37	Rb	260	1.8	-2	5.1	-3	4.6	-3	1.6	-3
38	Sr	260	1.3	-2	4.0	-3	4.0	-3	1.4	-3
39	Y	260	8.6	-3	3.3	-3	3.4	-3	1.1	-3
40	Zr	260	3.9	-3	2.1	-3	2.5	-3	7.8	-4

Tabelle 9.2: Signalintensitäten von Spuren im Energiebereich  $\Delta E$  bei Bestrahlung mit einer 5  $\mu m$  dicken Molybdänanode,  $U = 20$  kV.

Z	Name	$\Delta E/eV$	$S_{\Delta E}$ in Imp/s $\cdot \mu A \cdot ppm$							
			Epoxid		Glas		Aluminium		Eisen	
11	Na	130	1.9	-6	6.3	-7	3.2	-6	1.0	-6
12	Mg	130	5.4	-6	1.7	-6	7.2	-6	3.5	-6
13	Al	130	1.5	-5	4.8	-6	1.3	-5	7.8	-6
14	Si	140	4.4	-5	1.3	-5	4.6	-6	1.9	-5
15	P	140	1.2	-4	3.0	-5	1.2	-5	4.0	-5
16	S	140	2.4	-4	6.5	-5	2.6	-5	7.9	-5
17	Cl	150	5.1	-4	1.3	-4	6.0	-5	1.5	-4
18	Ar	150	9.4	-4	2.4	-4	1.1	-4	2.7	-4
19	K	150	1.7	-3	4.1	-4	1.9	-4	4.6	-4
20	Ca	180	3.1	-3	6.9	-4	3.8	-4	7.5	-4
21	Sc	180	5.5	-3	1.1	-3	6.4	-4	1.2	-3
22	Ti	180	8.6	-3	1.7	-3	1.0	-3	1.8	-3
23	V	180	1.3	-2	2.5	-3	1.5	-3	2.6	-3
24	Cr	180	2.0	-2	3.9	-3	2.4	-3	3.8	-3
25	Mn	180	2.7	-2	5.4	-3	3.4	-3	2.5	-3
26	Fe	180	3.7	-2	7.4	-3	4.8	-3	2.9	-3
27	Co	220	5.3	-2	1.0	-2	7.0	-3	2.5	-3
28	Ni	220	1.9	-2	1.6	-3	8.2	-4	4.2	-4
29	Cu	220	4.0	-3	3.4	-4	1.1	-4	6.0	-5
30	Zn	220	4.4	-3	4.7	-4	1.8	-4	9.1	-5
31	Ga	220	4.8	-3	6.4	-4	2.7	-4	1.2	-4
32	Ge	220	5.0	-3	8.1	-4	3.9	-4	1.8	-4
33	As	240	5.3	-3	9.8	-4	5.1	-4	2.4	-4
34	Se	240	5.2	-3	1.0	-3	6.7	-4	3.0	-4
35	Br	240	4.8	-3	1.1	-3	7.9	-4	3.5	-4
36	Kr	240	4.3	-3	1.1	-3	9.4	-4	4.0	-4
37	Rb	260	4.0	-3	1.1	-3	1.0	-3	4.3	-4
38	Sr	260	3.5	-3	1.0	-3	9.9	-4	4.0	-4
39	Y	260	2.8	-3	8.7	-4	7.3	-4	3.1	-4
40	Zr	260	2.0	-3	6.8	-4	4.8	-4	1.7	-4

Tabelle 9.3: Signalintensitäten von Spuren im Energiebereich  $\Delta E$  bei Bestrahlung mit einer 25  $\mu m$  dicken Kupferanode,  $U = 20$  kV.

### 9.3 Übertragen auf andere Aufbauten

Die Tabellen 9.2 und 9.3 geben die interpolierten Intensitäten als  $\text{Imp/s} \cdot \mu\text{A} \cdot \text{ppm}$  wieder. Diese Absolutwerte gelten für den beschriebenen Aufbau mit einem EDAX-Detektor von  $10 \text{ mm}^2$  freier Kristallfläche, montiert in  $11 \text{ cm}$  Abstand von der Elektronenstrahlachse. Dabei hat die Massivprobe eine Fläche von  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  und sitzt in der Röntgenbox Typ "Folienanode".

Demgegenüber hat ein anderer Aufbau einen anderen Geometriefaktor, also einen anderen Wirkungsgrad bei der Übertragung des Elektronenstroms im REM in eine registrierbare Röntgenzählrate des Prüflings. Die Tabellenwerte lassen sich nun durch einfache Multiplikation mit einem Faktor auf einen anderen Aufbau übertragen. Der Übertragungsfaktor ergibt sich aus einer Vergleichsmessung mit einer Eichprobe, z. B. einem Aluminium- oder Eisenblech: Wie aus den Bildern 9.2 und 9.4 zu erkennen, liegen die Intensitäten der reinen Stoffe auf den gleichen Kurven wie die von Spuren in ihnen. So hat nach Tabelle 9.3 ein Aluminiumblech bei Bestrahlung mit der Kupferanode ein  $S_{\text{Al } 130} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A} \cdot \text{ppm}$ , also mit  $c_0 = 10^6 \text{ ppm}$  auch  $S'_{\text{Al } 130} = 13 \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A}$ . Entsprechend hat ein Eisenblech mit  $S_{\text{Fe } 180} = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A} \cdot \text{ppm}$  ein  $S'_{\text{Fe } 180} = 2900 \text{ Imp/s} \cdot \mu\text{A}$ . Zeigt ein Aufbau die dreifache Zählrate, so sind auch die anderen Tabellenwerte mit drei zu multiplizieren.

Entsprechendes gilt für die quantitative Bestimmung von Spuren in Kleinteilen, z. B. in Kunststoffgranulat. Hier läßt sich mit einem Blech der  $n$ -fachen Fläche eines Kleinteils ( $n = \text{Zahl der Teile je Probe}$ ) direkt der Umrechnungsfaktor bestimmen.



## 10. Messungen an Epoxi

In diesem wie in den folgenden Kapiteln wird die Frage einer optimalen Anregung behandelt. Diese sollte jeweils eine Anzahl Elemente intensiv anregen bei gleichzeitig niedrigem Spektrenuntergrund im betreffenden Energiebereich. Zur Beurteilung ist neben den erzielten Intensitäten daher auch die Nachweisgrenze  $c_{\text{mdl}}$  zu berücksichtigen. Dies wird im folgenden mit einer Anzahl von Beispielen belegt.

Die Bilder 10.1 bis 10.3 zeigen die Ergebnisse für den gesamten mit RFA im REM erfaßbaren Elementebereich, also von  $Z = 11$  bis 92 (Natrium bis Uran).

### 10.1 Der Intensitätsverlauf

Die Bilder 10.1 und 10.2 zeigen den Intensitätsverlauf über der Ordnungszahl bei unterschiedlicher Anregung. Qualitativ entspricht der Verlauf dem Verhalten der Anregungswahrscheinlichkeit: Bei einfach logarithmischer Darstellung läßt sich der Verlauf als eine Anzahl paralleler Geraden wiedergeben. Maximale Anregung erfährt jeweils das Element, dessen Absorptionsenergie knapp unterhalb der eingestrahlten Anodenlinie liegt. Mit zunehmendem Abstand zwischen der jeweiligen Absorptionsenergie und der Linienenergie wird das Element schwächer angeregt, die Signalintensität nimmt ab. Dieser einfache Zusammenhang wird durch die von der Anode gleichfalls emittierte Bremsstrahlung überlagert. Der Bremsanteil flacht den Intensitätsabfall etwas ab. Besonders flach zeigt sich der Intensitätsverlauf bei Verwendung der 60- $\mu\text{m}$ -Wolframanode bei 40 kV. Hier trifft nur die hochenergetische Bremsstrahlung den Prüfling, die Wolfram(L)-Linie wird von der Folie absorbiert.

Für die Spurenanalyse haben die glatten Kurvenverläufe die wichtige Folge, daß beim Vergleich Prüfling-Eichprobe nicht unbedingt die gleichen Spuren verglichen werden müssen, sondern daß auf ein anderes Spurenelement extrapoliert werden kann. Dies erweitert den Gültigkeitsbereich einer Eichprobe erheblich.

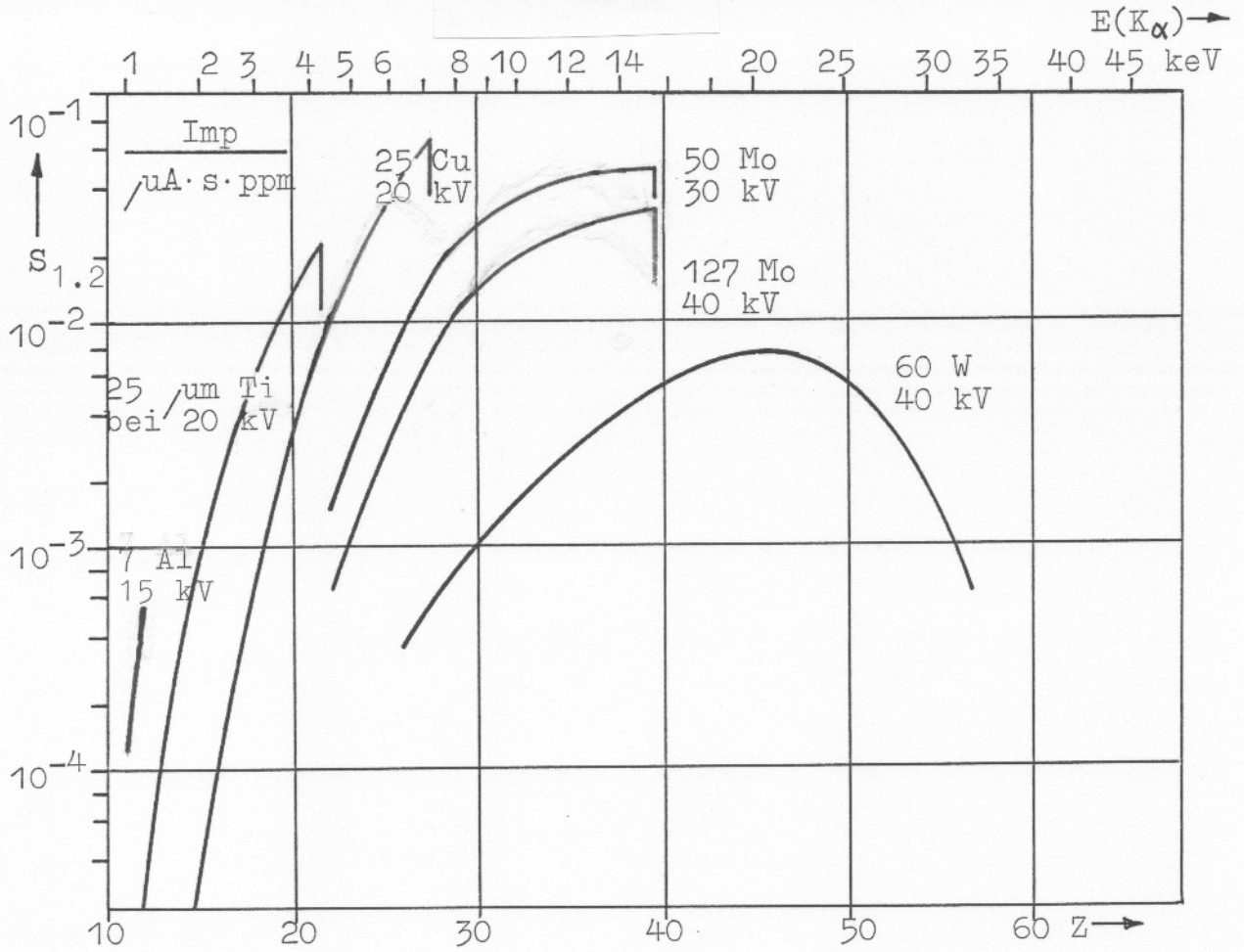


Bild 10.1: Intensitätsverlauf der  $K_{\alpha}$ -Signale für Spuren in Epoxi

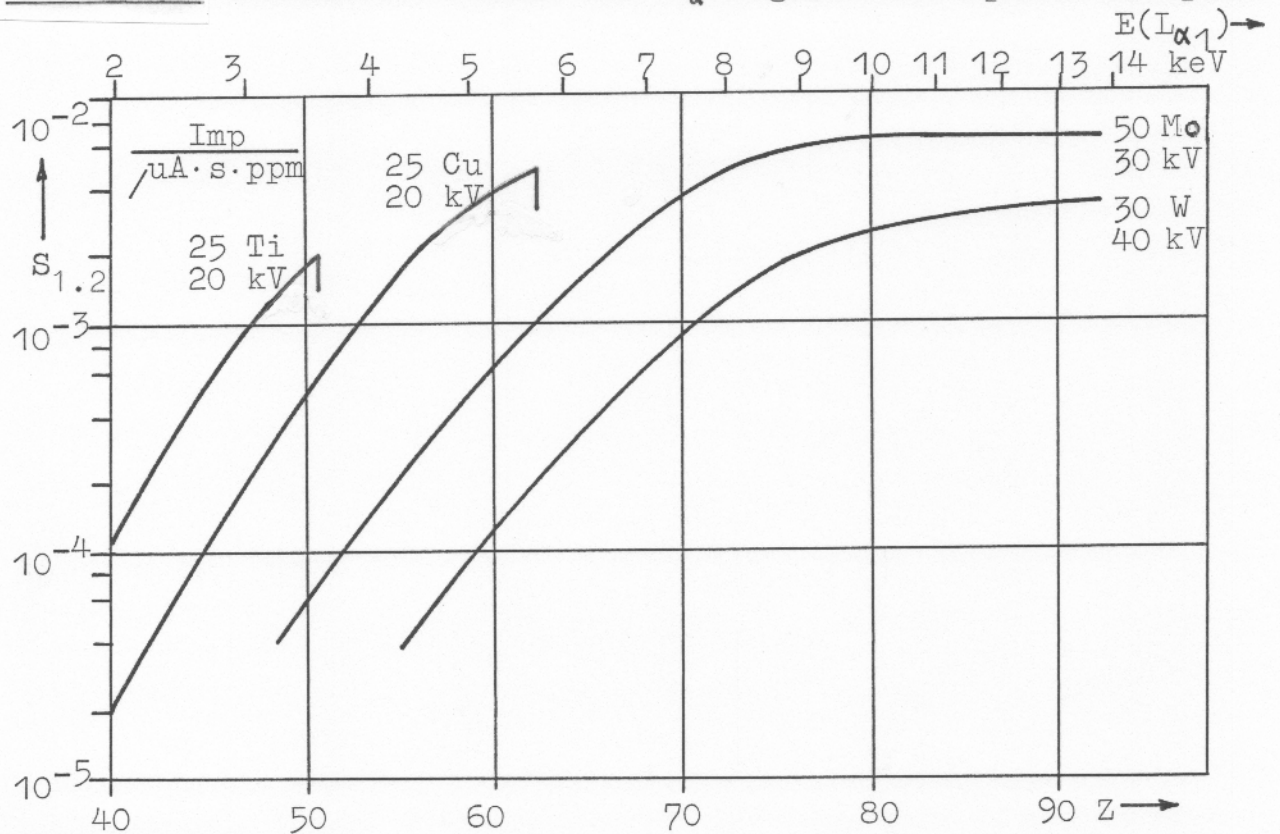


Bild 10.2: Intensitätsverlauf der  $L_{\alpha}$ -Signale für Spuren in Epoxi

Beim Vergleich der Bilder 10.1 und 10.2 fällt auf, daß die K-Linien offenbar besser angeregt werden als die L-Linien der selben Elemente. Für eine Materialanalyse sind daher soweit möglich die K-Linien der Prüflinge auszuwerten:

#### K-Linien

- strahlen intensiv
- sind energiemäßig gut getrennt
- strahlen bei höheren Energien als die entsprechenden L- oder M-Linien. Sie strahlen also auch aus tiefer Schicht. Entsprechend zum großen angeregten Volumen geben Spuren auch in geringer Konzentration ein klares Signal.

Wie aus den Bildern zu sehen, liegen die Linienintensitäten zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-1}$  Imp/ $\mu\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{ppm}$ . Dies führt bei einem Elektronenstrom von 5 bis 10  $\mu\text{A}$  für  $c_0 = 1$  Promille zu einer Signalzählrate von 1 bis 1000 Imp/s. Die Zählrate läßt sich bei gleichem Strom noch ca. 30fach steigern, wenn der Si(Li)-Detektor von hier 11 auf ca. 2 cm an die Probe herangefahren wird. Dies ist bei den meisten modernen Detektoren mühelos auszuführen.

Bei der Kurvendurchsicht überrascht der sehr ähnliche Intensitätsverlauf von 50  $\mu\text{m}$  Molybdän bei 30 kV und 127  $\mu\text{m}$  Mo bei 40 kV, ebenso bei 20 kV von 25  $\mu\text{m}$  Eisen und 25  $\mu\text{m}$  Kupfer. Ist mit möglichst wenigen definierten Folien zu messen, so läßt sich hier auf 127  $\mu\text{m}$  Mo und auf 25  $\mu\text{m}$  Fe zunächst verzichten.

In Richtung leichte Elemente gehen bei allen Anoden die Intensitäten stark zurück. Neben dem energetisch höheren Abstand zwischen der Anodenstrahlung und der Absorptionsenergie des jeweiligen Elements wird zugleich die Quantenausbeute immer geringer. Dies gilt sowohl für die elektronenangeregte Röntgenstrahlung der Anoden aus leichtem Material wie auch für die anzuregenden Spuren. Der Spurennachweis mit RFA im REM ist daher auf Stoffe mit  $Z \geq 11$ , Natrium, beschränkt. Dies ist der übliche Elementebereich beim Einsatz von energiedispersiven Spektrometern.



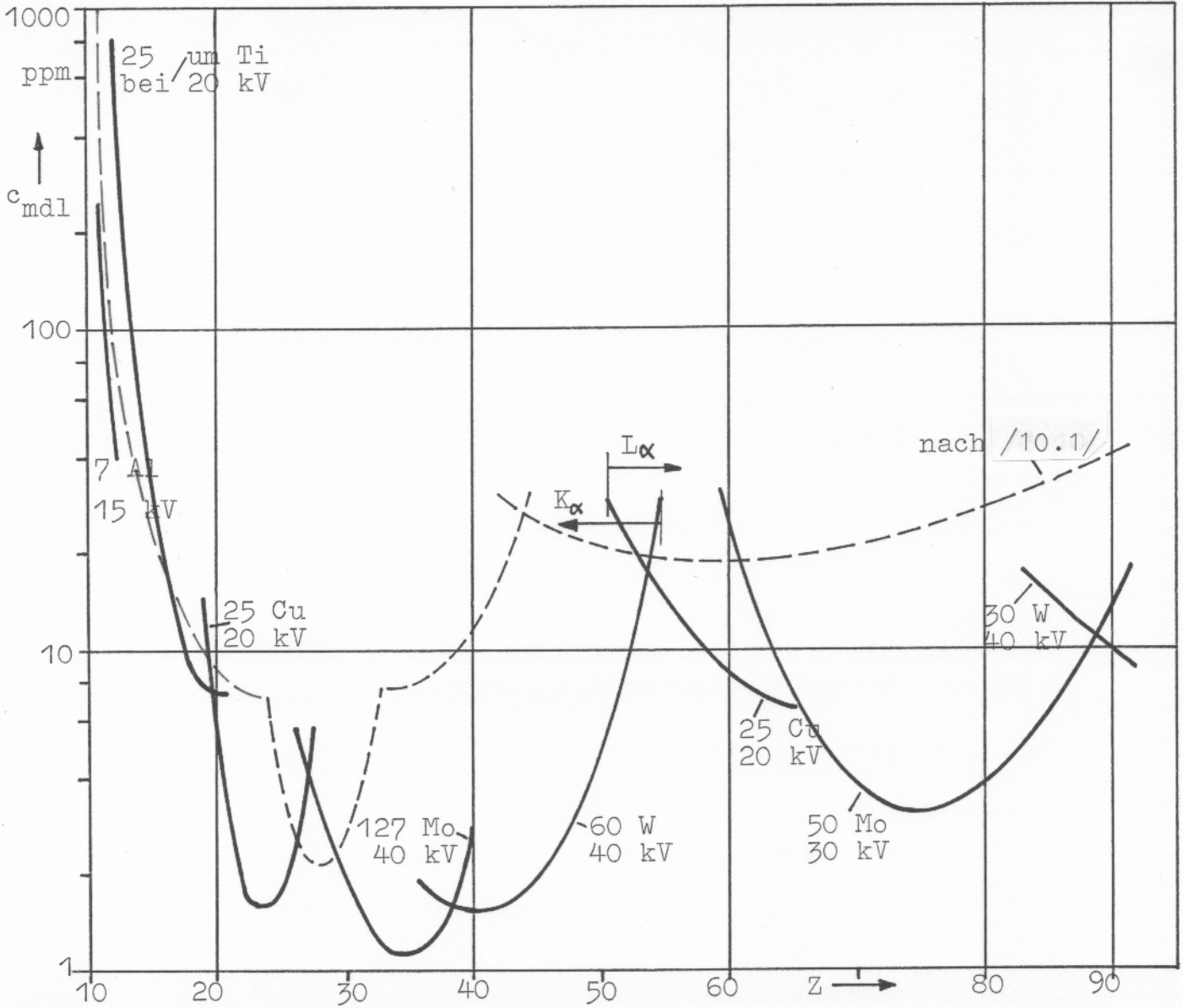
## 10.2 Die Nachweisgrenze

In Bild 10.3 ist  $c_{\text{mdl}} = 3 \cdot \sqrt{N_{\text{B}} \cdot c_{\text{O}} / N_{\text{O}}}$  gemäß Gleichung 8.4 aufgetragen. Wie zu erkennen, stellen sich die  $c_{\text{mdl}}$ -Werte als eine Reihe Parabelbögen dar, deren linker Ast ansteigt infolge des zunehmenden Energieabstands zwischen Anodenlinie und Absorptionskante. Der rechte Ast steigt an infolge des wachsenden Untergrunds in Richtung Anodenlinie. Bei den Versuchen wurden etwa fünfzehn verschiedene Anoden verwendet, wobei bereits mit fünf Anoden der gesamte Elementebereich von  $Z = 11$  bis 92 abgedeckt wird. Im Bereich  $Z = 11$  bis 20 ist eine starke Abnahme von  $c_{\text{mdl}}$  zu bemerken, da hier die Elementeintensität stark zunimmt.

Im Bereich  $Z = 22$  bis 42, also Titan bis Molybdän, ist mit RFA im REM eine Mindestkonzentration von 1 bis 2 ppm nachzuweisen. Dieser Wert wird evtl. mit Röntgenröhren und Kristallspektrometern unterschritten infolge der dort möglichen höheren Zählraten. Röntgenanlagen mit energiedispersivem Spektrometer erreichen diesen Wert jedoch meist nicht. So ist in Bild 10.3 zusätzlich das Meßergebnis mit einer solchen Anlage eingetragen, wie es in / 10.1 / berichtet wird. Bei den leichteren Elementen mit  $Z = 11$  bis 20 decken sich die Ergebnisse infolge der dort geringen Signalzählraten. Für  $Z = 20$  bis 26 ist bei der Röntgenbox  $c_{\text{mdl}}$  etwa dreimal besser, für  $Z = 30$  bis 50 sowie für  $Z = 60$  bis 92 fünfmal besser als mit einer Röntgenröhre und Si(Li)-Detektor. Neben einem für den Anwender günstigen geringen Aufwand für die Röntgenbox liegen also auch die Nachweisgrenzen merklich niedriger als bei einem solchen Gerät.

Elemente mit  $Z = 11$  bis 56 lassen sich im REM bequem über ihre K-Linien anregen. Nach oben hin wird die Anregung begrenzt durch die beschränkte Hochspannung im REM, meist  $\leq 40$  kV. Elemente mit  $Z = 50$  bis 92 lassen sich auch über ihre L-Linien empfindlich anregen, so daß auch hier gilt  $c_{\text{mdl}} \leq 10$  ppm, zumindest für  $Z \geq 58$ .





**Bild 10.3:** Nachweisgrenzen für Spuren in Epoxi, 2000 Imp/s, Analysenzeit 1000 s. Gestrichelt: Literaturwert RFA.

## 11. Messungen an Glas

Das verwendete NBS-Testglas 610 (Bild 11.1) ist in mehrfacher Hinsicht eine realistische, weil nicht einfache Eichprobe. Es enthält 4 nachweisbare Elemente im Bereich 1 bis 34 Gewichtsprozent

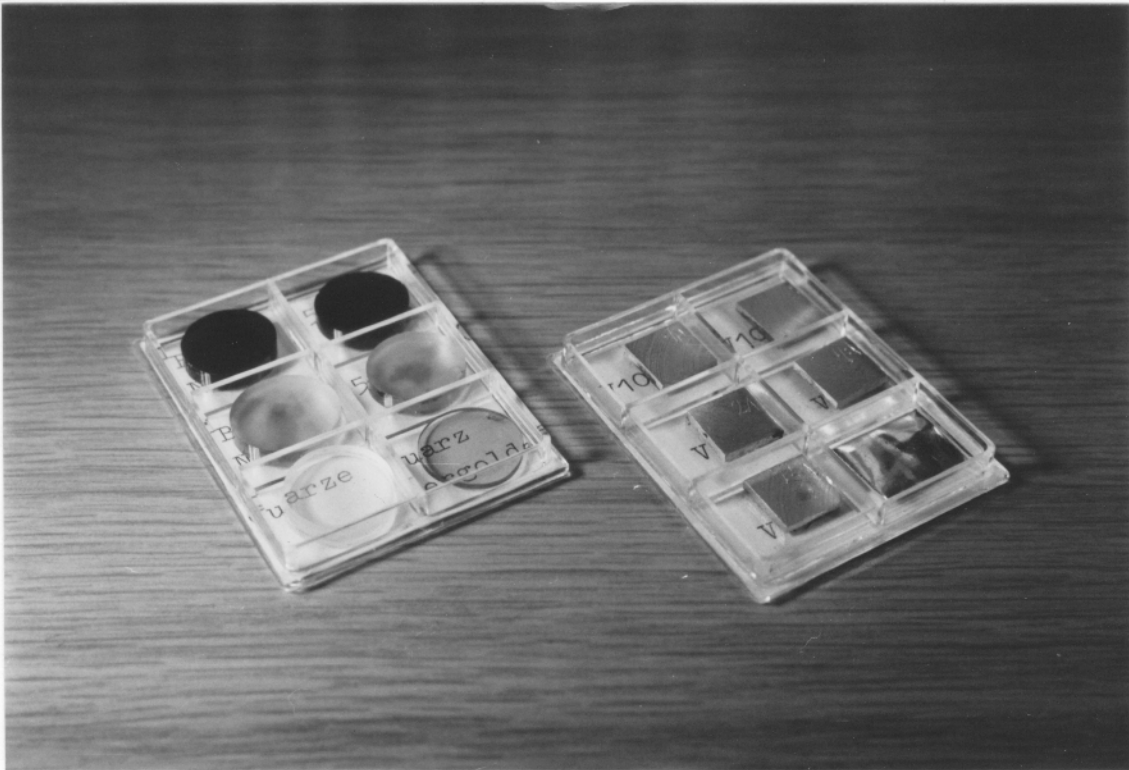


Bild 11.1: Eichproben für die Spurenanalyse. Links oben (dunkel) Glas NBS 610 (500-ppm-Spuren), darunter Glas NBS 612 (50-ppm-Spuren). Ganz unten Quarze ohne bzw. mit Vergoldung. Rechts Aluminium-Standards.

sowie 17 zertifizierte Spurenanteile von je 500 ppm. Weitere 22 nachweisbare Elemente sind enthalten, jedoch ohne ppm-Angabe. In der EDX-Analyse überlappen die Signale von Kupfer und Tantal, von Blei und Arsen, von Rubidium und Uran. Kalium sitzt auf der Flanke des Calcium. Einen Eindruck vermittelt Bild 11.2.

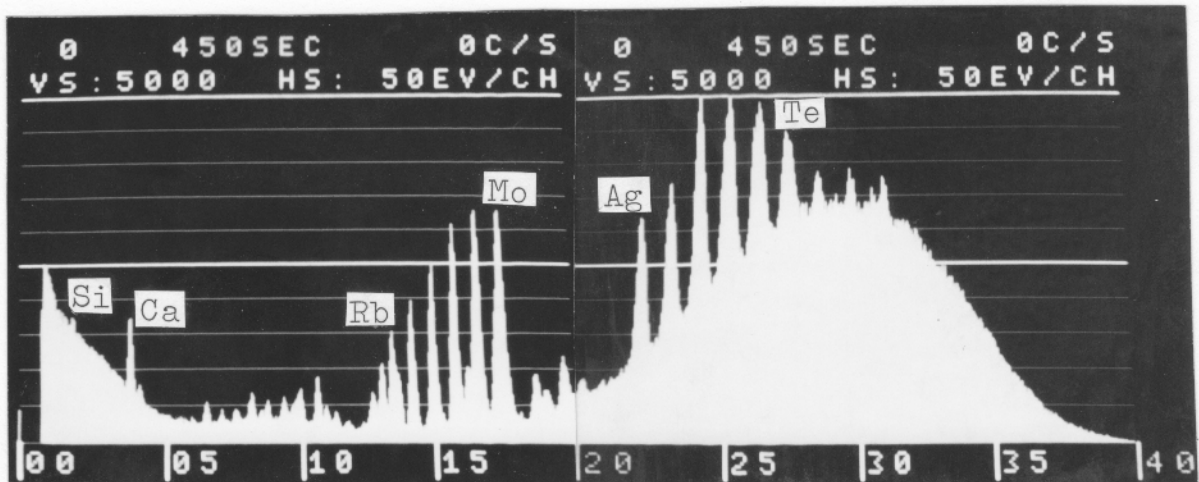


Bild 11.2: Spektrum des Testglases NBS 610. Bestrahlung mit einer 30  $\mu\text{m}$  dicken Wolframanode bei 40 kV, 6  $\mu\text{A}$ , 450 s.

Im Spektrum ist sowohl die hohe Signaldichte der 500-ppm-Spuren zu erkennen wie auch die geringe Anregung der Hauptbestandteile Natrium (bei 1.04 keV), Silizium und Calcium. Der Untergrund steigt für  $E < 5$  keV gleichmäßig an infolge Comptonstreuung im Si(Li)-Detektor. Die anregende Anoden-Bremsstrahlung ist als breiter Berg zwischen 20 und 35 keV erkennbar. Dagegen zeigen die Wolfram-L-Linien eine vergleichsweise geringe Intensität. Ein evtl. Sprung in den Spurenintensitäten infolge Wolfram(L)-Anregung wird also nur gering ausfallen.

### 11.1 Der Intensitätsverlauf

Wie in Kapitel 9 berichtet, wurden die Intensitäten der Spuren in Glas original belassen. Die Bilder 11.3 und 11.4 zeigen den Verlauf.

Für die Spuren Natrium und Magnesium ist die 7- $\mu\text{m}$ -Aluminiumanode allen anderen untersuchten Anoden überlegen, für Aluminium bis Scandium die 25- $\mu\text{m}$ -Titananode. Wie flankierende Messungen mit 4 und 8  $\mu\text{m}$  dicken Titananoden zeigten, erregen diese zwar höhere Signalintensitäten, jedoch ist auch der Spektrenuntergrund höher.



Bei 20 kV betrieben, lassen sich mit der 25- $\mu\text{m}$ -Titananode Spuren bis  $Z = 40$  (Zirkon) nachweisen. Die Hochenergie-Anoden 50  $\mu\text{m}$  Molybdän, 76  $\mu\text{m}$  Silber und 30  $\mu\text{m}$  Wolfram weisen Spuren ab etwa  $Z = 30$  (Zink) empfindlich nach. Die Obergrenze zur Anregung der K-Linien hängt von der verfügbaren Strahlspannung ab. Bei 40 kV läßt sich noch  $Z = 56$  (Barium) mit  $E_{\text{abs Ba}} = 37.48 \text{ keV}$  anregen.

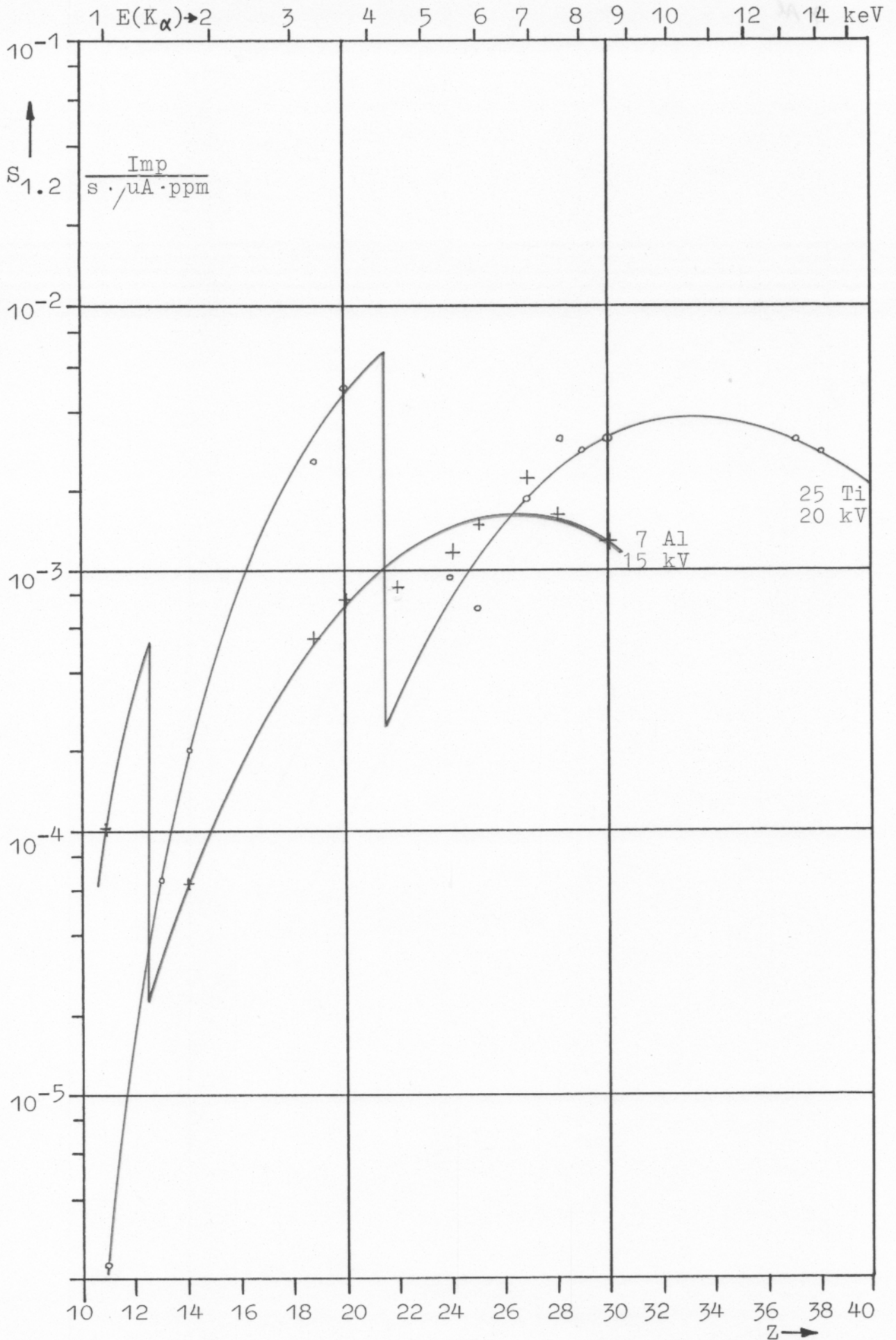


Bild 11.3: Signalintensitaten von Spuren in Glas bei Bestrahlung mit einer 7- $\mu$ m-Aluminiumanode und einer 25- $\mu$ m-Titananode.

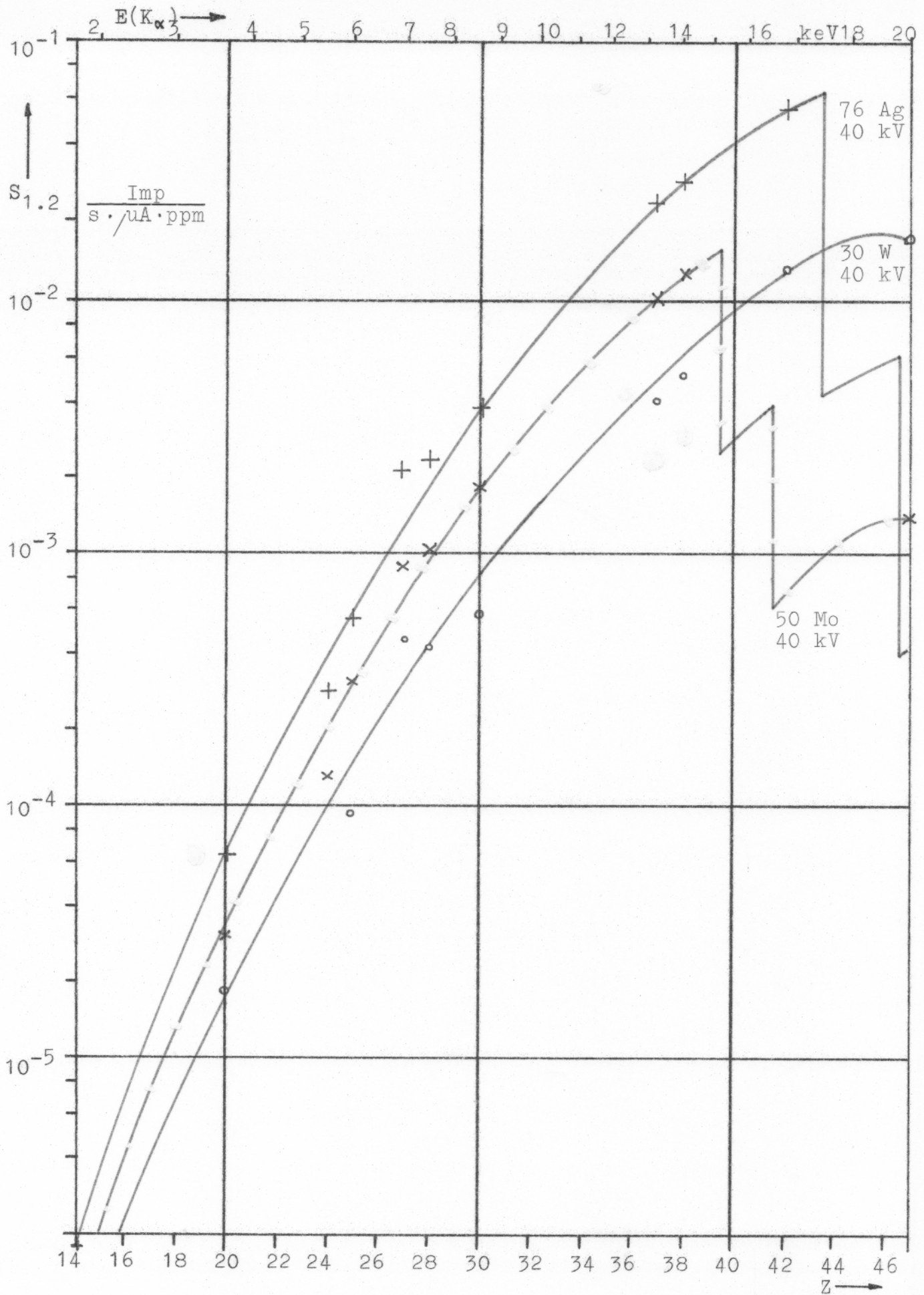


Bild 11.4: Signalintensitäten von Spuren in Glas. Bestrahlung mit 50- $\mu$ m-Molybdänanode, 76- $\mu$ m-Silberanode und 30- $\mu$ m-Wolframanode.



## 11.2 Die Nachweisgrenze

Den Verlauf von  $c_{\text{mdl}}$  zeigen die Bilder 11.5 bis 11.7. Für die leichten Elemente Natrium und Magnesium erbringt die 7- $\mu\text{m}$ -Aluminiumanode ein  $c_{\text{mdl}}$  von 280 bzw. 180 ppm. Für  $Z = 15$  bis 30, also von Phosphor bis Zink, zeigt die 25- $\mu\text{m}$ -Titananode etwas niedrigere Nachweisgrenzen als die Aluminiumanode. Hier sinkt  $c_{\text{mdl}}$  von 250 auf 20 ppm (Bild 11.5). Ähnliche Werte erreicht auch die 5- $\mu\text{m}$ -Molybdänanode sowie die 25- $\mu\text{m}$ -Kupferanode (Bild 11.6). Bei dieser sinkt  $c_{\text{mdl}}$  zwischen Titan und Kobalt von 15 auf 4 ppm. Die  $c_{\text{mdl}}$ -Werte der Hochspannungsanoden (Bild 11.7) liegen ab  $Z = 28$ , Nickel, günstiger als die der anderen Anoden. Hier beträgt  $c_{\text{mdl}}$  zwischen  $Z = 35$  und 45 weniger als 3 ppm. Damit ist für die K-Linien von Natrium bis Silber eine lückenlose Abdeckung sichergestellt.

Schwieriger ist es für das Testglas NBS 610 bei den L-Linien. Hier wird Silber in der L-Linie mit  $E_{\text{abs Ag}} = 3,82$  keV nur von der Titananode befriedigend angeregt. Allerdings ist aus den Messungen an Epoxid (Bild 10.2) bekannt, daß für  $Z \geq 47$ , Silber, auch die L-Linien merklich angeregt werden. So zeigen Thorium und Uran mit  $Z = 90$  bzw. 92 gemäß Bild 11.7 ein  $c_{\text{mdl}} = 10$  bis 20 ppm.

Der  $c_{\text{mdl}}$ -Verlauf wird vorwiegend durch die Höhe der Signalintensitäten bestimmt. Der Spektrenuntergrund ist über Strecken konstant. Er ändert sich nicht so stark wie die Signalintensitäten (über mehr als fünf Zehnerpotenzen), außerdem geht der Untergrund nur mit der Wurzel seines Betrages in die Gleichung für  $c_{\text{mdl}}$  ein.

Verglichen mit den  $c_{\text{mdl}}$ -Werten für Epoxi (Bild 10.3) liegen die Nachweisgrenzen für Spuren in Glas höher. Dies wird durch die stärkere Absorption von Anoden- und Spurenstrahlung in der Glasmatrix bewirkt.

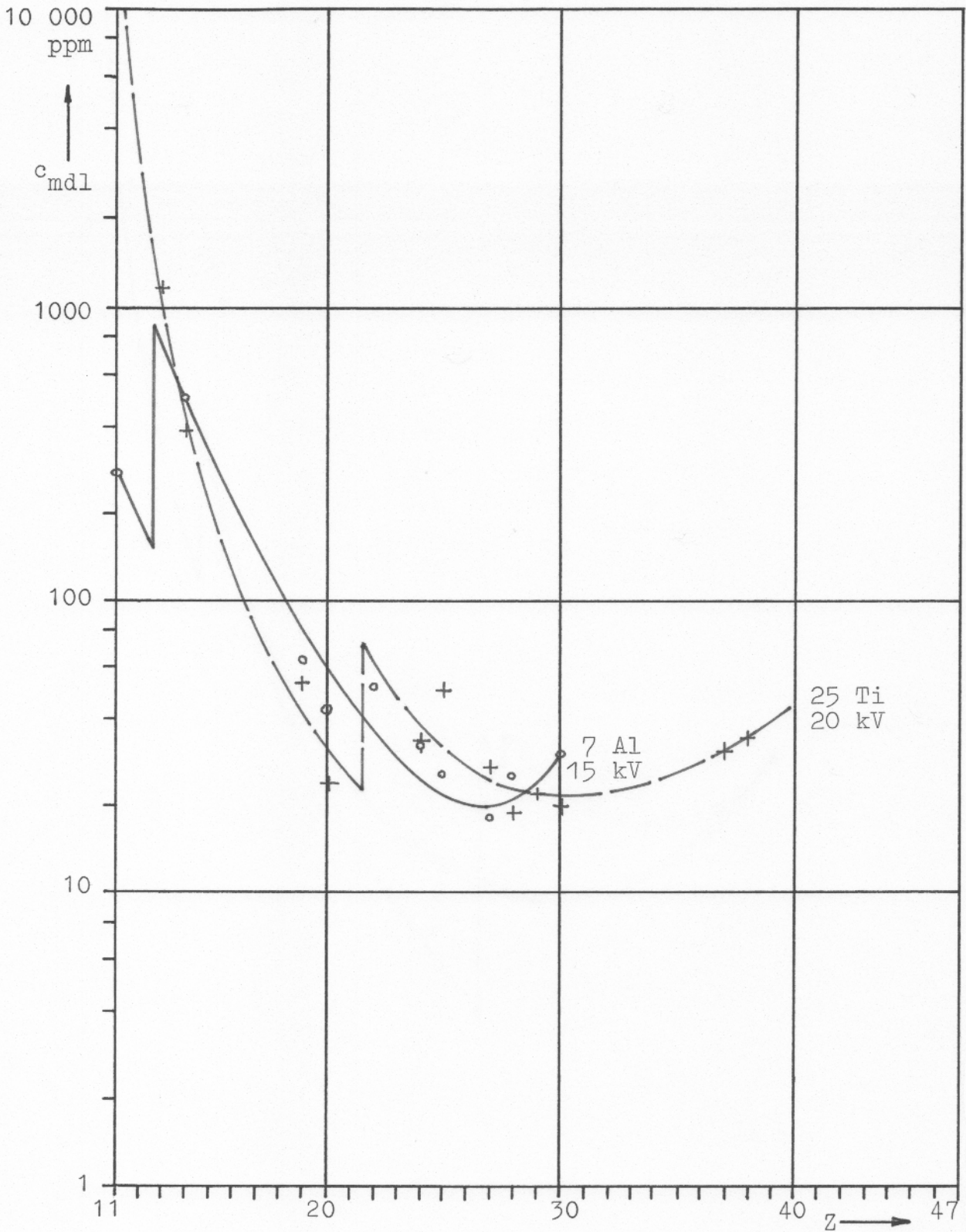


Bild 11.5: Nachweisgrenzen für Spuren in Glas. 7- $\mu$ m-Aluminiumanode und 25- $\mu$ m-Titananode, 2000 Imp/s, 1000 s.

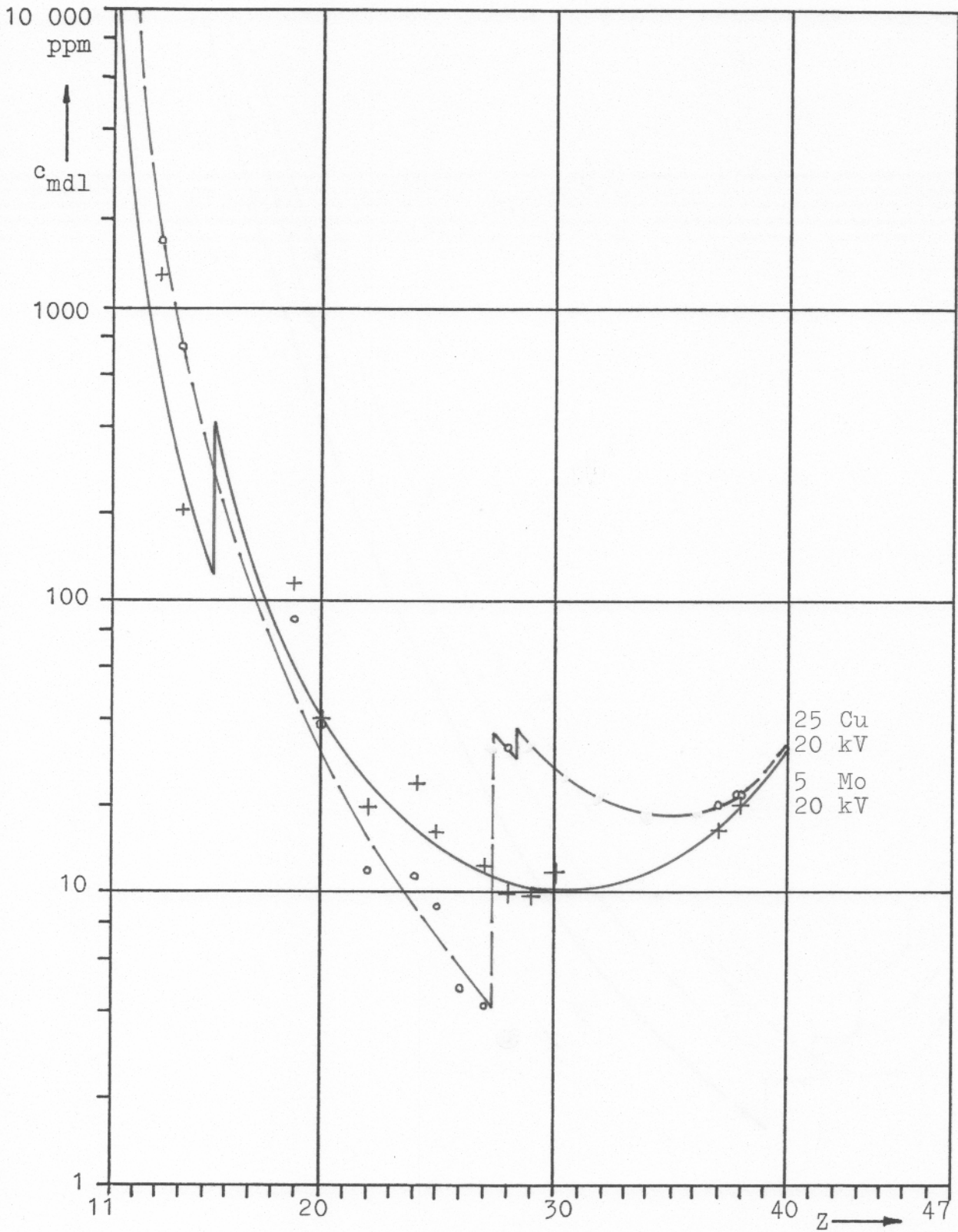


Bild 11.6: Nachweisgrenzen für Spuren in Glas. 25- $\mu$ m-Kupfer- und 5- $\mu$ m-Molybdänanode, 2000 Imp/s, 1000 s.



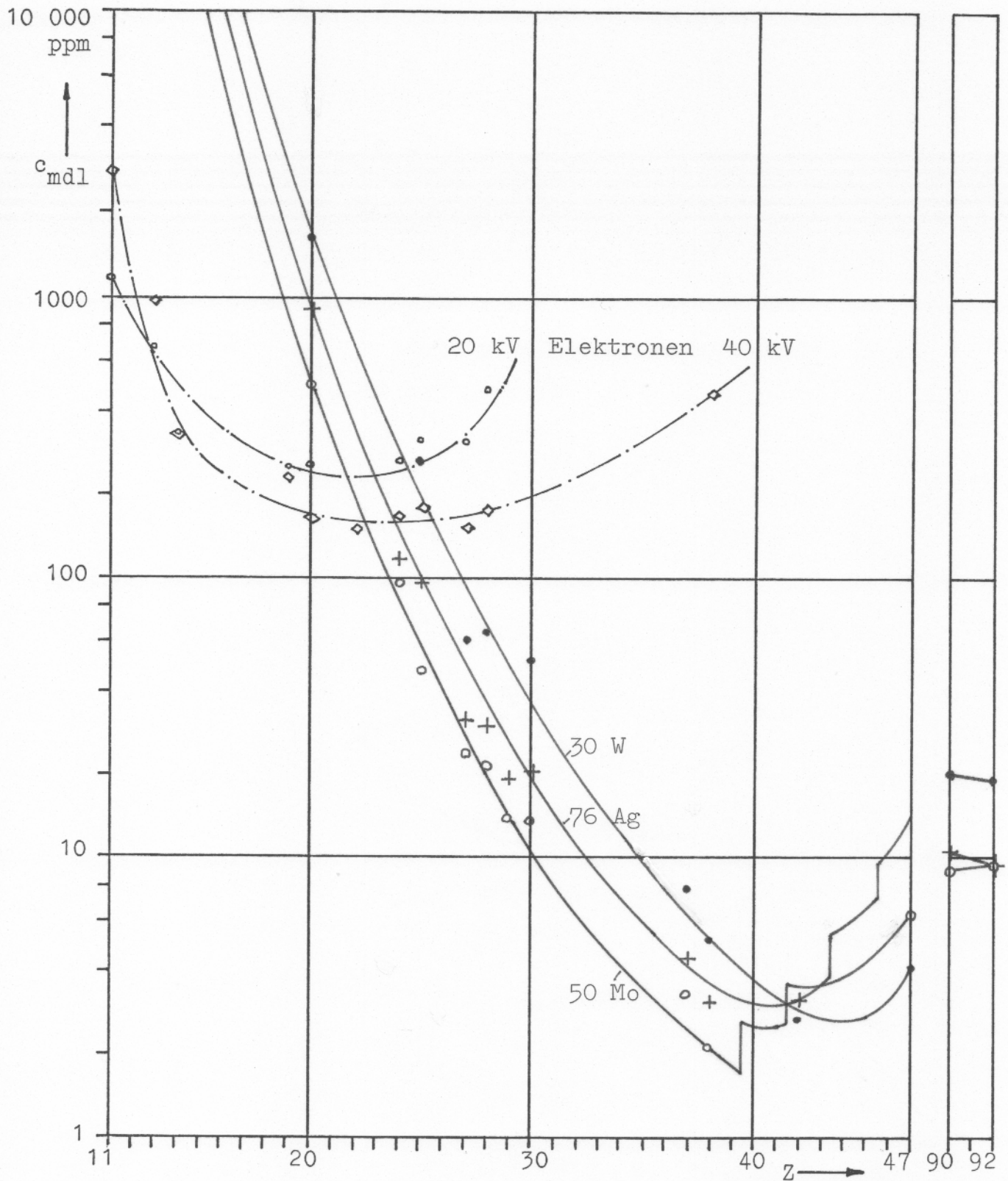


Bild 11.7: Nachweisgrenzen für Spuren in Glas. Elektronenanregung bei 20 und 40 kV sowie RFA mit Hochspannungsanoden 50  $\mu$ m Molybdän, 76  $\mu$ m Silber und 30  $\mu$ m Wolfram. 40 kV, 2000 Imp/s, 1000 s.



## 12. Spurenanalyse an Aluminium

Aluminium mit einer Röntgenlinie  $\text{Al}(K) = 1.49 \text{ keV}$  zählt zu den Stoffen, die am Rande des mit energiedispersiver Analyse erfaßbaren Bereichs liegen. Im Vergleich z. B. zu Eisen (Kapitel 13) mit einer erfaßbaren Strahlungsleistung von  $S'_{\text{Fe}} = 10$  bis 5000 strahlt Aluminium nur  $S'_{\text{Al}} = 0.5$  bis 50 Imp/s.  $\mu\text{A}$ . Die Aluminium-Matrix strahlt also je nach Anregung nur 1/20 bis 1/100 so intensiv wie eine Eisenmatrix. Spuren werden hier im Vergleich zum Hauptbestandteil intensiver angeregt. Daher sollten die Nachweisgrenzen auch niedriger liegen als bei der Eisenmatrix.

Als Standards dienten fünf verschiedene AlSi-Legierungen / 8.6 / mit unterschiedlichen Gehalten von Magnesium bis Strontium, siehe Bild 11.1 und Tabelle 12.1. Außer diesen als Hersteller-Angaben zertifizierten Gehalten enthielten die Proben noch kleinere Anteile an Blei und Gallium, die jedoch die Auswertung nicht behinderten.

Standard	Spurengehalte in ppm								
	Mg	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr
V1001/2	2 500	110 000	350	--	2 000	6 800	450	1 600	530
V1003	2 300	98 000	150	--	1 700	3 600	850	350	560
V2A	13 000	7 800	530	1 800	3 700	6 700	430	1 900	--
V4A	5 100	18 800	350	350	10 600	3 400	1900	400	--
V13A	22 000	4 500	120	1 800	4 000	3 400	750	2 200	--

Tabelle 12.1: Zertifizierte Spurengehalte (Herstellerangaben) von Aluminium-Standard~~s~~s.

Die verwendeten Anoden sollten jeweils einen größeren Elementebereich erfassen, ohne die Aluminium-Matrix zu sehr anzuregen. Es wurden zwei Molybdänanoden (50 und 127  $\mu\text{m}$  dick), eine 25  $\mu\text{m}$  Kupfer- sowie eine 7  $\mu\text{m}$  dicke Aluminium-Anode eingesetzt.

### 12.1 Messen mit der Molybdänanode

Die verwendeten Anoden von 50 und 127  $\mu\text{m}$  Dicke unterscheiden sich gemäß Kapitel 6.1 in ihrer Filterwirkung auf die durch die Folie hindurchtretende Anodenstrahlung. Zwar ist bei einer dickeren Folie auch die K-Linien-Intensität verringert, stärker jedoch die Bremsintensität im energieärmeren Bereich. So verringert der Übergang von 50 auf 127  $\mu\text{m}$  die Intensität von  $\text{Mo}(K_{\alpha})$  auf ca.  $1/4$ , die Bremsintensität z. B. an der Stelle von  $\text{Sr}(K_{\alpha})$  jedoch auf  $1/14$ . Da der Bremsuntergrund sich vom Prüfling reflektiert dem Spektrum überlagert, sollte die dickere Anode einen besonders empfindlichen Nachweis schwerer Elemente (Brom bis Yttrium) ermöglichen. Die gemessene Spurenintensität zeigt Bild 12.1. Erwartungsgemäß zeigen beide Molybdänanoden den gleichen Intensitätsverlauf. Die Spurenintensität fällt gleichmäßig von Strontium nach Silizium ab. Silizium zeigt gegenüber dem benachbarten Aluminium eine auf ca.  $1/3$  herabgesetzte Intensität. Dies ist durch die Aluminium-Matrix bedingt, die mit  $E_{\text{abs Al}} = 1.56 \text{ keV}$  die Siliziumstrahlung von  $\text{Si}(K) = 1.74 \text{ keV}$  bevorzugt absorbiert. Die geringen Gehalte an Magnesium ließen sich mit den Molybdänanoden nicht mehr erfassen.

In Bild 12.2 sind die aus den Spektren errechneten Grenzkonzentrationen dargestellt. Dem über fünf Zehnerpotenzen ansteigenden Verlauf der Signalintensitäten entspricht hier ein über vier Zehnerpotenzen abfallender Verlauf von  $c_{\text{mdl}}$ . Die Überlegenheit der Molybdänanoden ergibt sich im Bereich von Kupfer bis Strontium. Hier beträgt  $c_{\text{mdl}} = 8$  bis 2 ppm.

### 12.2 Messen mit der Kupferanode

Der Intensitätsverlauf der 25  $\mu\text{m}$  starken Kupferanode (Bild 12.1) zeigt zwei Unstetigkeiten. Wie bei den Molybdänanoden hat auch hier Aluminium eine höhere Signalintensität als Silizium. Die Intensität von Magnesium wird bestimmt durch die vom Aluminium weitgehend absorbierte Kupferstrahlung sowie durch die Aluminiumstrahlung von  $\text{Al}(K) = 1.49 \text{ keV}$ . Wie beim Eisen liegt auch hier eine innere Fluoreszenz vor. Von Silizium bis Nickel steigt die

Signalintensität der Spuren gleichmäßig an. Der Abfall für Kupfer und Zink folgt aus der geringen Anregung für beide Stoffe durch die Bremsstrahlung der Anode, die infolge Filterung erst ab ca. 10 kV für Anregung zur Verfügung steht.

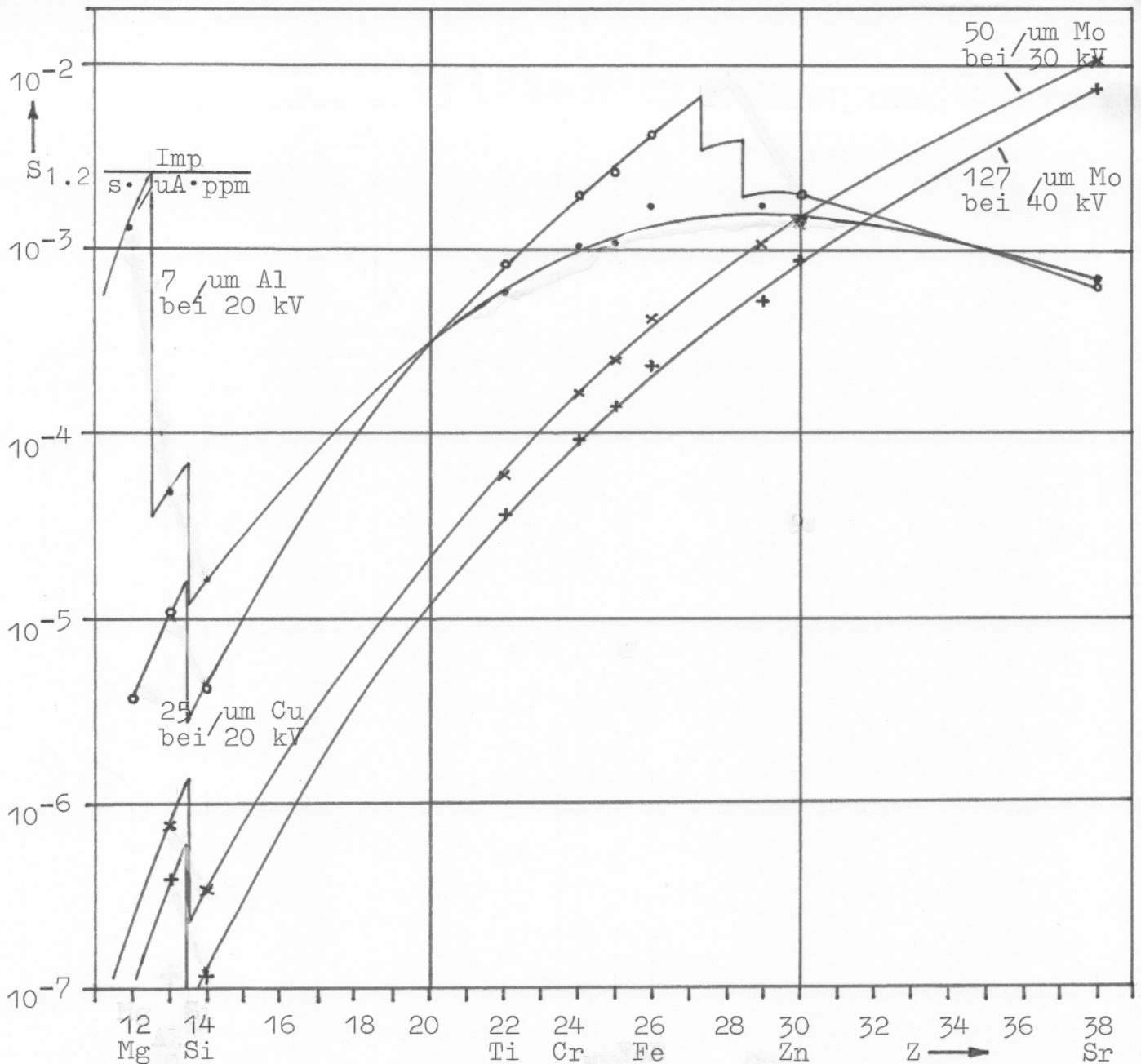


Bild 12.1: Signalintensitäten für Spuren in Aluminium bei unterschiedlicher Anregung.



Die Nachweisgrenzen für Schwefel bis Nickel liegen mit 200 bis 8 ppm niedriger als bei den anderen Anoden. Das Minimum für Chrom bis Kobalt beträgt etwa  $c_{\text{mdl}} = 4$  ppm, siehe Bild 12.3.

### 12.3 Messen mit der Aluminiumanode

Die 7  $\mu\text{m}$  starke Aluminiumanode läßt neben der intensiven Aluminium-K-Linie auch einen Großteil der erzeugten Bremsstrahlung durch. Dadurch ist die Anregung gleichmäßiger als bei den anderen Anoden, jedoch der Spektrenuntergrund etwas höher. Anders als bei der Kupferanode wird hier Magnesium intensiv angeregt, wobei auch hier die Aluminium-Matrix stärker angeregt wird als z. B. Silizium.

Die Nachweisgrenzen von Schwefel bis Strontium liegen zwischen 400 und 20 ppm, wobei jedoch auch leichte Spuren wie Magnesium mit  $c_{\text{mdl}} = 40$  ppm zu erfassen sind.

### 12.4 Messen mit Elektronen-Direktanregung

Zum Vergleich wurden Spektren auch mit Elektronen-Direktanregung aufgenommen. Infolge des höheren Spektren-Untergrundes liegen die  $c_{\text{mdl}}$ -Werte höher als bei Fluoreszenz-Anregung, siehe Bild 12.2. Lediglich für die Spuren Silizium und Phosphor gelang es nicht, mit der RFA günstigere Grenzwerte zu erzielen. Während für Phosphor RFA und Direktanregung das gleiche  $c_{\text{mdl}} = 600$  ppm ergeben, ist für Silizium sogar bei Elektronenanregung  $c_{\text{mdl el}} = 700$  ppm, mit RFA  $c_{\text{mdl fl}} = 900$  bzw. 1400 ppm. Als Grund ist bei Elektronenbestrahlung die Anregung der nur 1  $\mu\text{m}$  dicken Oberflächenschicht anzusehen. In dieser wird die Silizium-K-Strahlung nur auf ca.  $S/S_0 = 0.42$  geschwächt. Die Anregung mit Röntgenstrahlung führt allgemein auf Sättigungswerte von Absorption und Fluoreszenz.

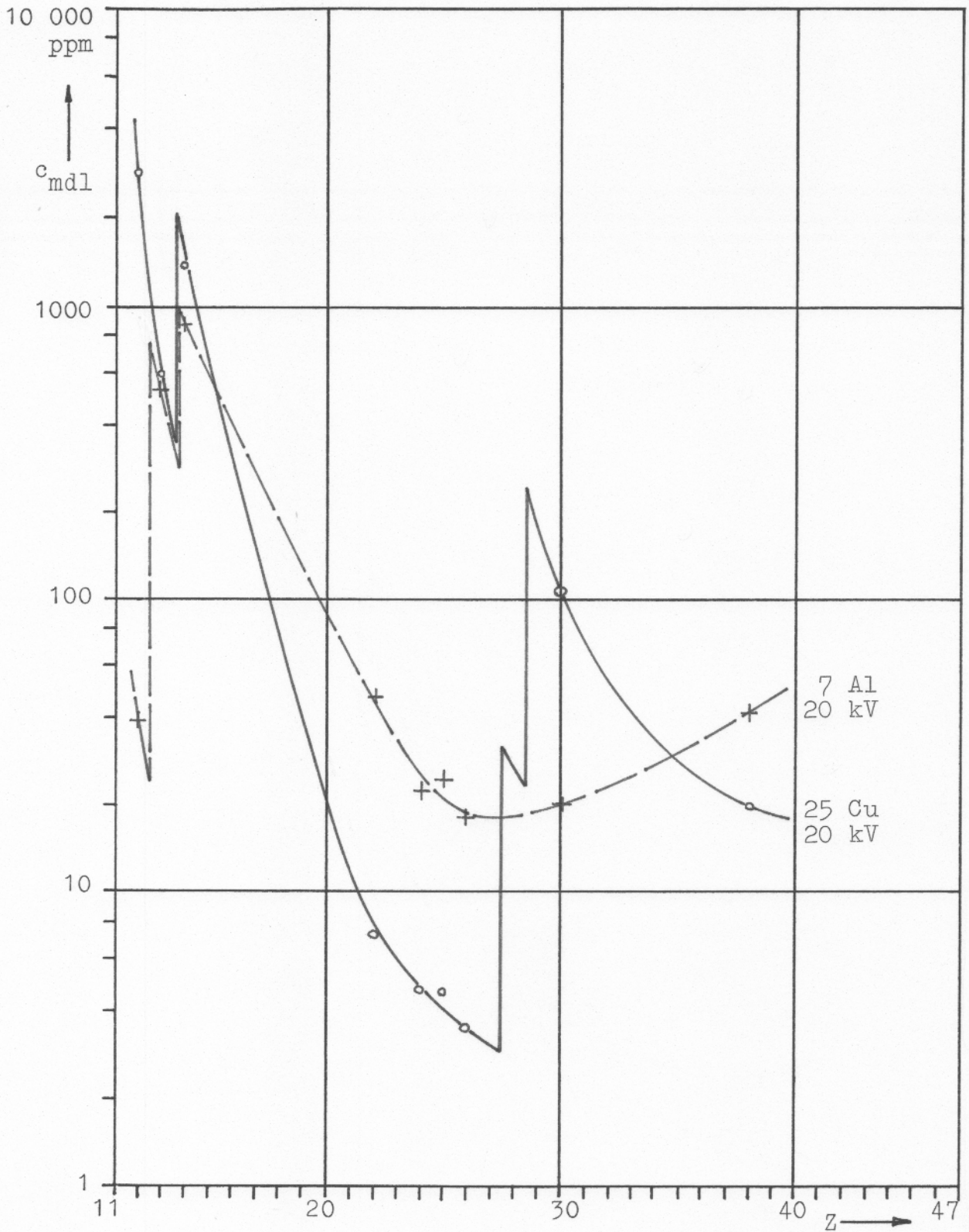


Bild 12.2: Nachweisgrenzen für Spuren in Aluminium. 7- $\mu$ m-Aluminiumanode und 25- $\mu$ m-Kupferanode bei 20 kV, 2000 Imp/s, 1000 s.

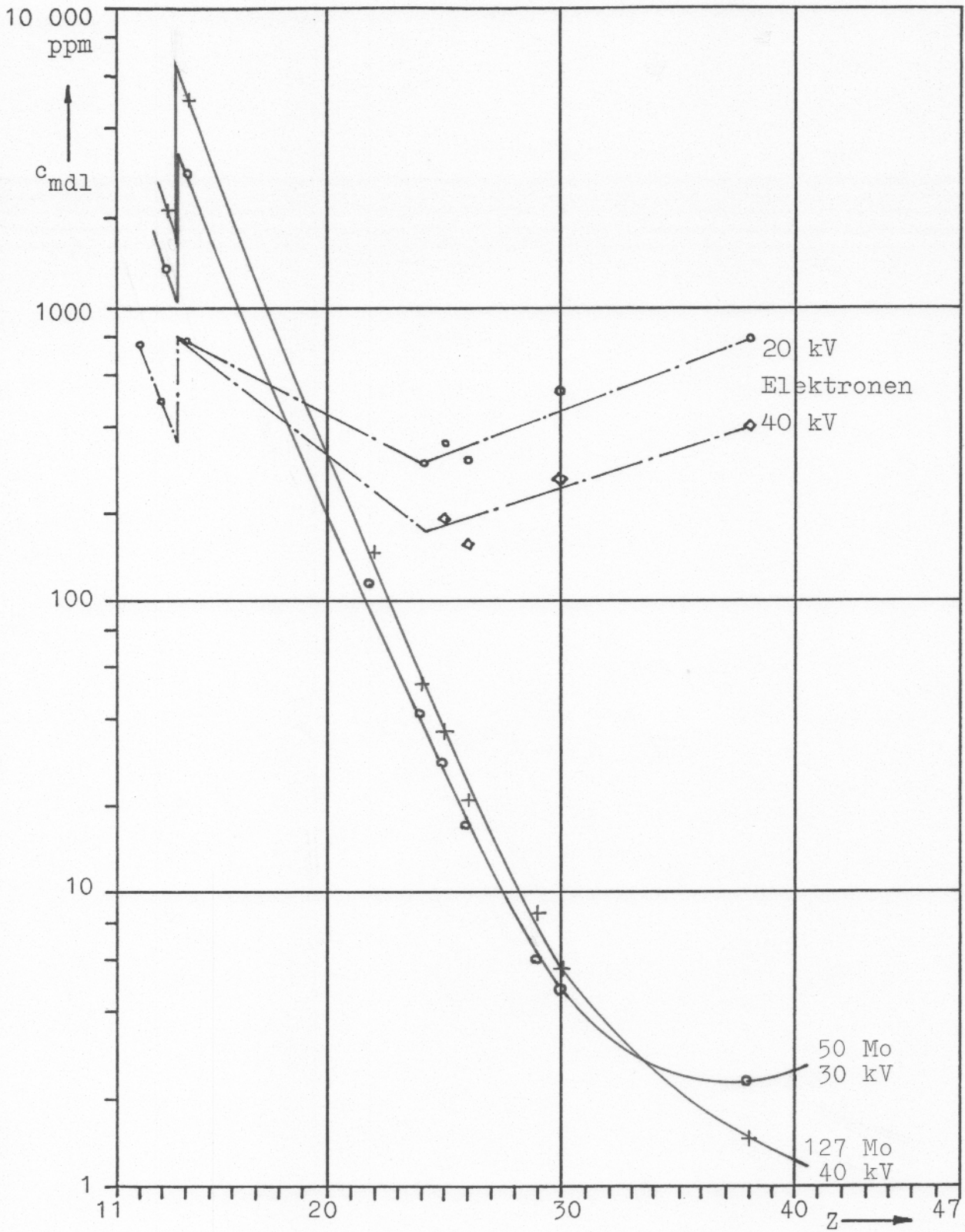


Bild 12.3: Nachweisgrenzen für Spuren in Aluminium. Elektronenanregung bei 20 und 40 kV, RFA mit 50 und 127  $\mu\text{m}$  dicker Molybdänanode, 2000 Imp/s, 1000 s.



## 12.5 Zusammenfassung

Die für ein quantitatives Arbeiten wichtigen Signalintensitäten sind in Tabelle 12.2 zusammengestellt. Gegenüber den in den Bildern eingetragenen Meßpunkten sind die Tabellenwerte dem Kurvenverlauf angepaßt, also für ein Interpolieren geeignet.

Die Nachweisgrenzen für Spuren in Aluminium entsprechen denen in Epoxi. Verglichen mit den Ergebnissen an Glas zeigen insbesondere die Hochspannungsanoden für Aluminium niedrigere  $c_{\text{mdl}}$ -Werte. Dies wird bewirkt durch eine geringere Absorption der Strahlung in der Aluminium-Matrix.

Element	Fensterbreite/eV	Signalintensitäten in Imp/s·µA·ppm			
		7 µm Al bei 20 kV	25 µm Cu bei 20 kV	50 µm Mo bei 30 kV	127 µm Mo bei 40 kV
Magnesium	140	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$3.66 \cdot 10^{-6}$	--	--
Aluminium	140	$4.81 \cdot 10^{-5}$	$1.05 \cdot 10^{-5}$	$7.64 \cdot 10^{-7}$	$3.93 \cdot 10^{-7}$
Silizium	140	$1.62 \cdot 10^{-5}$	$4.17 \cdot 10^{-6}$	$3.37 \cdot 10^{-7}$	$1.36 \cdot 10^{-7}$
Titan	180	$5.87 \cdot 10^{-4}$	$8.22 \cdot 10^{-4}$	$6.38 \cdot 10^{-5}$	$3.63 \cdot 10^{-5}$
Chrom	180	$9.85 \cdot 10^{-4}$	$1.90 \cdot 10^{-3}$	$1.63 \cdot 10^{-4}$	$9.12 \cdot 10^{-5}$
Mangan	180	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$2.74 \cdot 10^{-3}$	$2.55 \cdot 10^{-4}$	$1.37 \cdot 10^{-4}$
Eisen	180	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$4.10 \cdot 10^{-3}$	$3.89 \cdot 10^{-4}$	$2.04 \cdot 10^{-4}$
Kupfer	180	$1.57 \cdot 10^{-3}$	--	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$5.96 \cdot 10^{-4}$
Zink	180	$1.50 \cdot 10^{-3}$	$2.76 \cdot 10^{-4}$	$1.52 \cdot 10^{-3}$	$8.38 \cdot 10^{-4}$
Strontium	220	$6.66 \cdot 10^{-4}$	$5.83 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-2}$	$7.71 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 12.2: Signalintensitäten von Spuren in Aluminium bei unterschiedlicher Anregung.

Der Spurennachweis mit RFA im REM ist für Silizium nur halb so empfindlich wie mit Elektronenanregung, bei Phosphor etwa gleichwertig. In Richtung höherer Kernladungszahlen wächst die Empfindlichkeit jedoch rasch an: Bereits für Kalium beträgt die Empfindlichkeit das Zehnfache der Elektronenanregung, für Selen das Hundertfache. Hier werden zunehmend auch größere Tiefen des Materials erfaßt, so bei Kalium ca. 6 µm, bei Selen ca. 200 µm Materialdicke. Die bei der RFA höhere Nachweisempfindlichkeit ist also neben einem verringerten Spektrenuntergrund auch durch eine erhöhte Tiefeninformatiön (Kapitel 7.3) bewirkt.

### 13. Spurenanalyse an Eisen

Eisen mit einer Röntgenlinie von  $E(K_{\alpha}) = 6.40 \text{ keV}$  zählt zu den Stoffen, deren Matrix bei Bestrahlung zu intensiver Fluoreszenz angeregt wird. Dies ist beim Messen mit einem Kristallspektrometer nur von untergeordneter Bedeutung, da als Meßgröße lediglich die Strahlung eines schmalen Energieintervalls erfaßt wird, in der Regel also gerade nicht Eisen. Beim energiedispersivem Spektrometer mit seiner begrenzten Gesamtzählrate wird die intensive Eisenlinie jeweils mitgemessen. Sie beansprucht so einen Großteil der Gesamtzählrate. Bei der Anregung von Spuren mit  $E_{\text{abs}} > 6.40 \text{ keV}$  führt also die Eisenlinie zu einer Zählratenbegrenzung für die Spur und dadurch zu einem ungünstigen  $c_{\text{mdl}}$ .

Es ist also wichtig, zwar die Spuren, aber die intensiven Eisenlinien nicht zu stark anzuregen. Dies wird bei einer gegebenen Anode durch Ändern der Strahlspannung erreicht.

Für Materialspuren mit  $E_{\text{abs}} < 6.40 \text{ keV}$  lassen sich vorteilhaft Anoden wählen, deren Strahlung die Eisenlinie nicht oder nur begrenzt anregt. Für Spuren mit  $Z = 19$  bis  $25$  sowie  $49$  bis  $63$ , also  $K$  bis  $Mn$  bzw.  $In$  bis  $Eu$ , wäre dies z. B. eine Eisenanode. Die von der Anode ausgestrahlte Eisen-K-Linie regt diese Spuren intensiv an, die Eisenmatrix mit einer Absorptionsenergie  $E_{\text{abs Fe}} = 7.10 \text{ keV}$  jedoch nicht. Lediglich die Anodenbremsstrahlung mit  $E > 7.10 \text{ keV}$  führt zur Anregung der Matrix.

Materialspuren mit  $Z = 11$  bis  $20$ , also  $Na$  bis  $Ca$ , lassen sich mit einer Titananode günstig anregen. Die Linie  $Ti(K_{\alpha}) = 4.51 \text{ keV}$  liegt näher an den Absorptionsenergien als die Eisenlinie.

Für die Spurenanalyse von Eisen wurden drei verschiedene Folienanoden eingesetzt:  $5,5 \mu\text{m}$  Gold,  $25 \mu\text{m}$  Eisen und  $25 \mu\text{m}$  Titan. Zum Messen der leichten Elemente  $Si$ ,  $P$ ,  $S$  wurde zusätzlich im Ecken- aufbau mit je einer massiven Silber- und Zinnanode gemessen. Zum Vergleich wurden die Eisenproben auch direkt elektronenstrahl-angeregt.

Als Eichproben wurden drei handelsmäßig angebotene / 8.6 / Eichlegierungen mit unterschiedlichen Gehalten von Si bis Cu untersucht. Zusätzlich wurde eine Reineisenprobe vom Typ Specpure / 8.9 / untersucht. Dadurch ließen sich Störpeaks wie auch der genaue Verlauf des Spektrums erfassen.

Standard	Spurengehalte in ppm								
	Si	P	S	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu
FT 1-1	21400	1000	220	1950	6200	450	6800	1100	150
FT 2-1	14350	450	950	1100	4150	300	8000	700	100
FT 3-1	15500	630	510	2300	160	6850	3450	920	150
Specpure mit weni- ger als	1	1	1	2	1	1	1	1	1

Tabelle 13.1: Zertifizierte Spurengehalte (Herstellerangaben) von Eisenstandards. Die Standards FT 1-1 bis 3-1 enthalten zusätzlich ca. 3 % Kohlenstoff.

### 13.1 Messen und Auswerten

Zur Vermeidung von Summenpeaks und Signalverbreiterung wurden die Spektren mit einer Gesamtzählrate von nur 2000 Imp/s aufgenommen. Um jedoch statistische Einflüsse beim Messen von Konzentrationen in der Nähe von  $c_{mdl}$  gering zu halten, wurde dafür die Meßzeit auf ca. 1 Stunde je Spektrum erhöht.

Zur Auswertung genügt es nicht, gemäß Bild 8.1 ein Nettosignal durch Abzug eines linear verlaufenden Untergrunds zu gewinnen: In der Nähe der Eisenlinie verläuft das energiedispersive Spektrum stark gekrümmt. Speziell Chrom und Mangan sitzen auf der Flanke der Eisenlinie. Zusätzlich überdeckt der Eisen-Escape-Peak  $Fe_{esc} = 4.66 \text{ keV}$  stark den Titan-Peak mit  $Ti(K_{\alpha}) = 4.51 \text{ keV}$ , vgl. Bild 8.3.

Die so ermittelten Nettosignale enthalten noch mehrere Überlagerungen. Dies sind



Ti( $K_{\beta}$ ) = 4.93 keV und V( $K_{\alpha}$ ) = 4.95 keV,  
V ( $K_{\beta}$ ) = 5.43 keV und Cr( $K_{\alpha}$ ) = 5.41 keV,  
Cr( $K_{\beta}$ ) = 5.95 keV und Mn( $K_{\alpha}$ ) = 5.89 keV.

Die Überlagerungen sind gemäß den Intensitätsverhältnissen abziehen. So ist bei einem Energieintervall  $\Delta E = 140$  eV das Signal  $Ti(K_{\beta}) = 0.136 \times Ti(K_{\alpha})$ . Entsprechendes gilt für die anderen Linien.

Ferner sind noch Störpeaks zu berücksichtigen, hier die Signale von Silizium und Kupfer. Der Kupfer-Peak stammt aus dem REM; sowohl eine Abdeckung des Polschuhs wie eine Blendenhalterung bestehen aus Kupfer. Dagegen wird der Silizium-Peak im Detektor erzeugt infolge Fluoreszenzanregung mit der intensiven Eisen-K-Linie.

Wird zusätzlich ein Spektrum von reinem Eisen aufgenommen und gespeichert, so ergibt die Differenz beider Spektren die Nettosignale der Spuren. Die Fensterbreite zur Messung der Nettosignale betrug einheitlich 140 eV bei den leichten Elementen Si, P, S sowie 180 eV bei den anderen Stoffen.

Wie erwähnt, wurde allgemein ein  $S_{ges} = 2000$  Imp/s eingestellt. Jedoch war bei Strahlspannungen  $< 13$  kV  $S_{ges}$  kleiner. Diese Werte wurden daher auf 2000 Imp/s umgerechnet. Die Analysendauer ist auf jeweils 1000 s Lebenszeit des Si(Li)-Detektors bezogen, hier etwa 20 min Normalzeit.

### 13.2 Messen mit der Goldfolienanode

Eine mit 20-keV-Elektronen angeregte Goldanode strahlt intensiv in den Linien  $Au(L_{\alpha}) = 9.71$  und  $Au(L_{\beta}) = 11.44$  keV. Strahlung dieser Energien regt die in den Eisenstandards enthaltenen Spuren von Silizium bis Nickel an, besonders aber auch den Hauptbestandteil Eisen. Eine Dicke der Goldfolie von  $5.5 \mu m$  dämpft dabei  $Au(L_{\alpha})$  auf  $S/S_0 = 0.30$  sowie  $Au(L_{\beta})$  auf 0.45. Strahlung von  $< 9$  keV wird weitgehend absorbiert. Bild 13.1 zeigt die Intensitäten bei 20 kV.

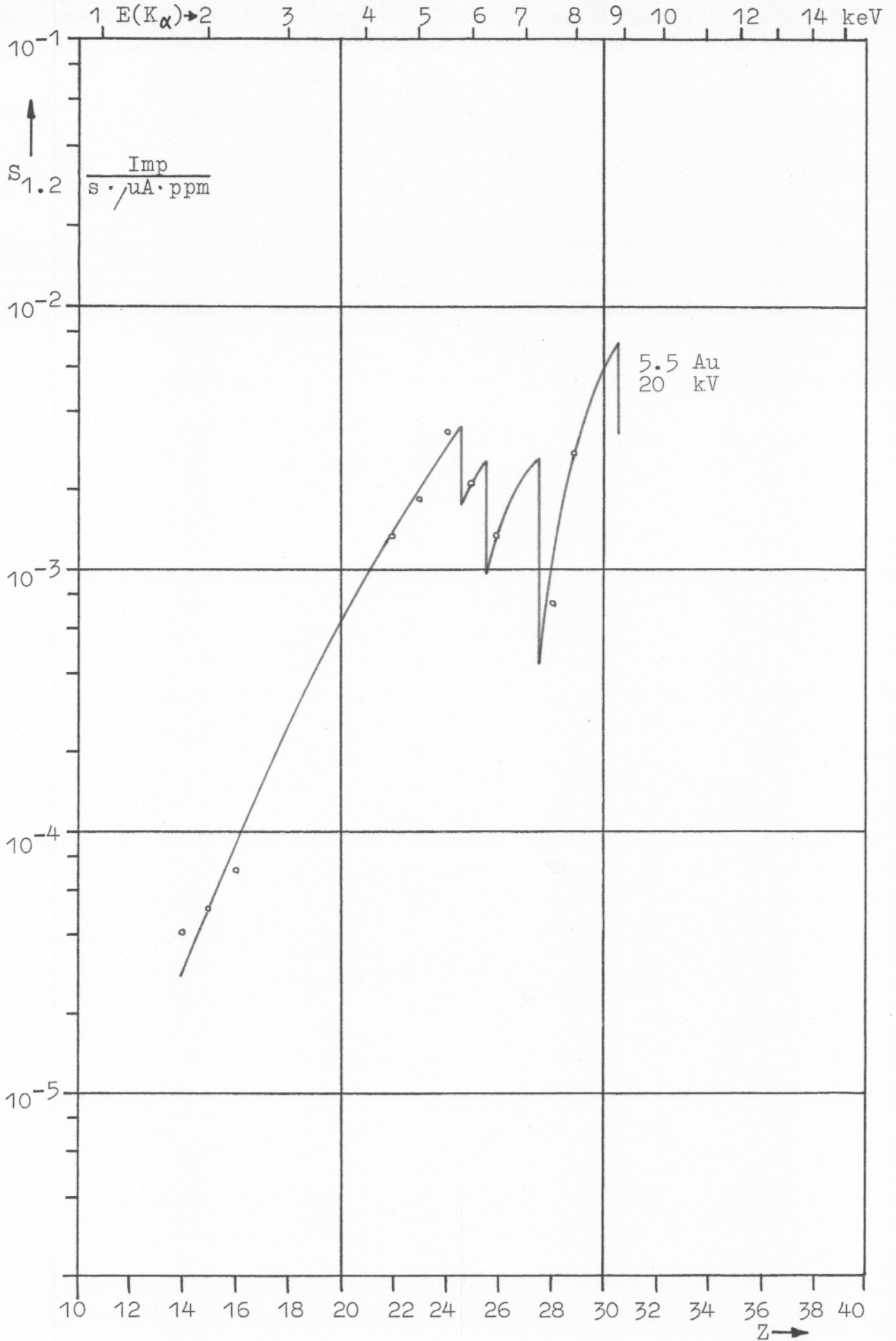


Bild 13.1: Signalintensitäten von Spuren in Eisen. 5.5  $\mu\text{m}$  dicke Goldfolienanode bei 20 kV.

Bild 13.2 zeigt die Signalintensitäten der Spuren bei Ändern der Strahlspannung. Wie zu erkennen ist, zeigen die Spuren den gleichen Intensitätsverlauf wie die Eisenmatrix. D. h. eine Änderung der Strahlspannung im Bereich 10 bis 25 kV führt nicht zu einer verbesserten Anregung der Spuren gegenüber der Eisenmatrix. Verglichen mit den anderen überprüften Anoden zeigt die Goldanode eine etwas schwächere Elementeabhängigkeit, bedingt durch den Einfluß der energetisch weiter entfernten Au(L)-Linien. Jedoch zeigt die intensive Anregung der Spuren von Titan bis Mangan den Einfluß der Eisenmatrix: Diese Spuren werden stärker angeregt als z. B. Nickel trotz ihres größeren Abstands zu Au(L). Hier bildet das Eisen gewissermaßen ein Sekundärtarget, das die leichten Elemente anregt (innere Fluoreszenz).

Die Nachweisgrenze (Bild 13.3 und 13.4) liegt für die Spuren Titan bis Mangan mit  $c_{\text{mdl}} = 70$  bis 150 ppm ungünstiger als bei den anderen Anoden, für Nickel und Kupfer ist sie mit  $c_{\text{mdl}} = 100$  bzw. 34 ppm praktisch gleich wie bei der Eisenanode. Die leichten Elemente Silizium, Phosphor und Schwefel werden so wenig angeregt, daß in den Eichstandards lediglich Silizium mit einem Gewichtsanteil von 2 % ein verwertbares Signal liefert. Hier ist je nach Strahlspannung  $c_{\text{mdl}} = 1300$  bis 4500 ppm.

Als Grund für das ungünstige  $c_{\text{mdl}}$  ist die intensive Anregung der Matrix anzusehen. Hierdurch wird ein Großteil der Gesamtzählrate vom Eisen statt von den Spuren gestellt. In der Kombination Röntgenröhre + energiedispersives Spektrometer ist dies der Regelfall, da dort ein Targetwechsel nur beschränkt möglich ist.



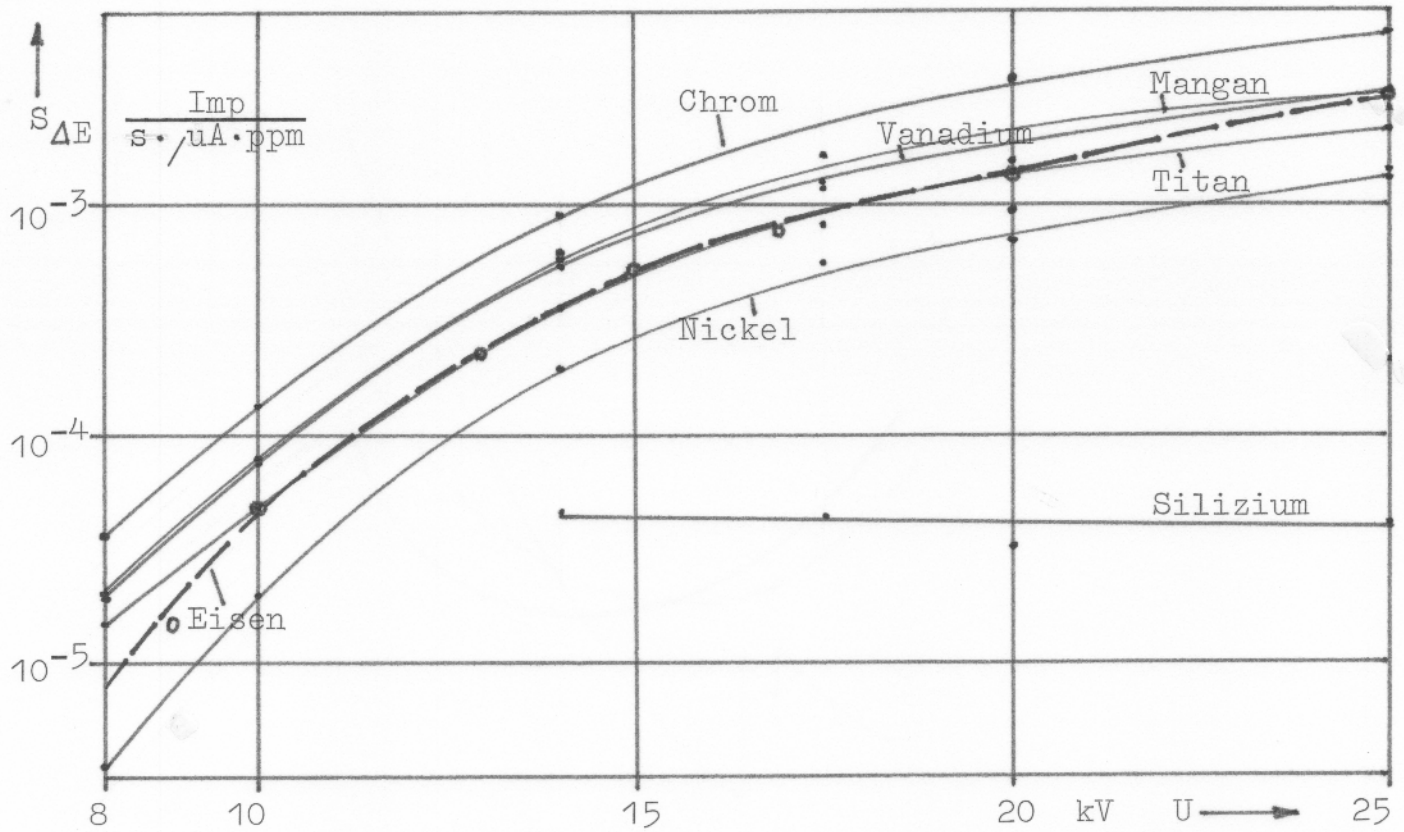


Bild 13.2: Signalintensitäten von Spuren in Eisen.  $5.5 \mu\text{m}$  Goldanode bei unterschiedlicher Spannung. Zum Vergleich ist die Eisenintensität mit eingetragen.

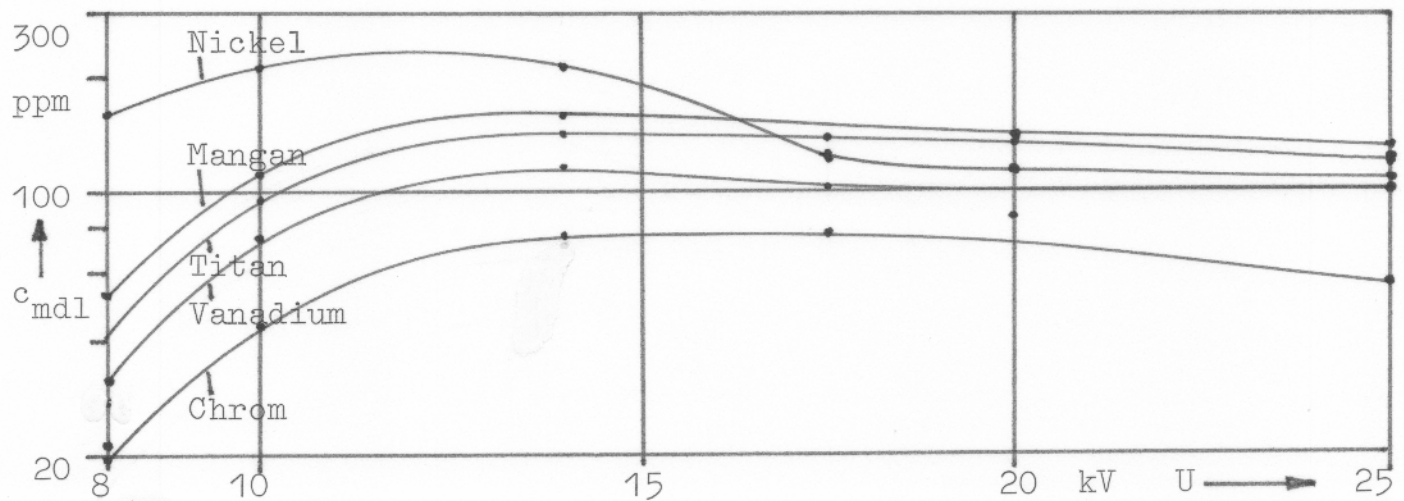


Bild 13.3: Nachweisgrenzen für Spuren in Eisen.  $5.5 \mu\text{m}$  Goldanode bei unterschiedlicher Spannung. 2000 Imp/s, Analysenzeit 1000 s. Die  $c_{\text{mdl}}$ -Werte bei 8 und 10 kV sind auf 2000 Imp/s extrapoliert.

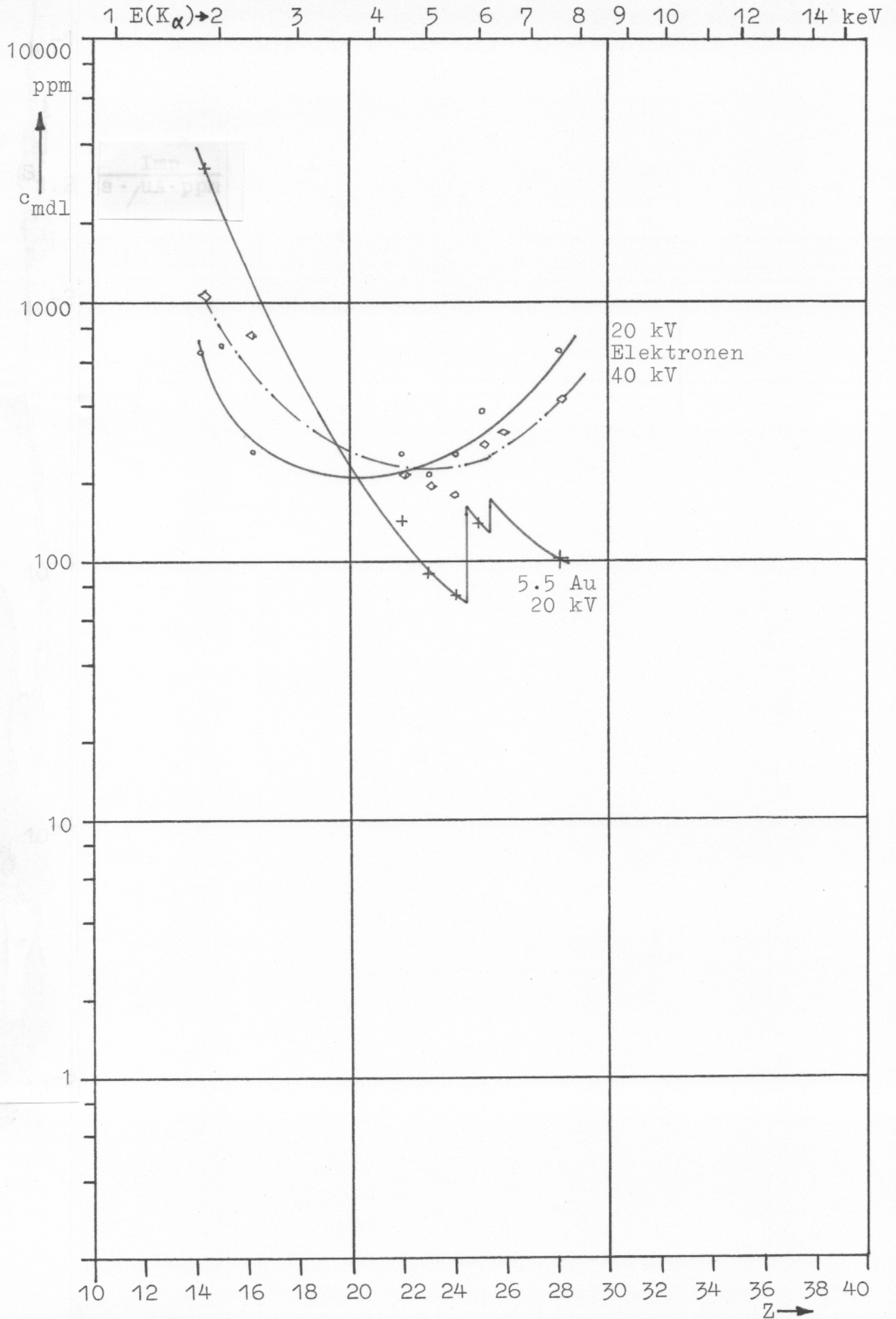


Bild 13.4: Nachweisgrenzen von Spuren in Eisen. Elektronen-anregung bei 20 und 40 kV sowie RFA mit 5.5- $\mu$ m-Goldanode, jeweils 2000 Imp/s, 1000 s.

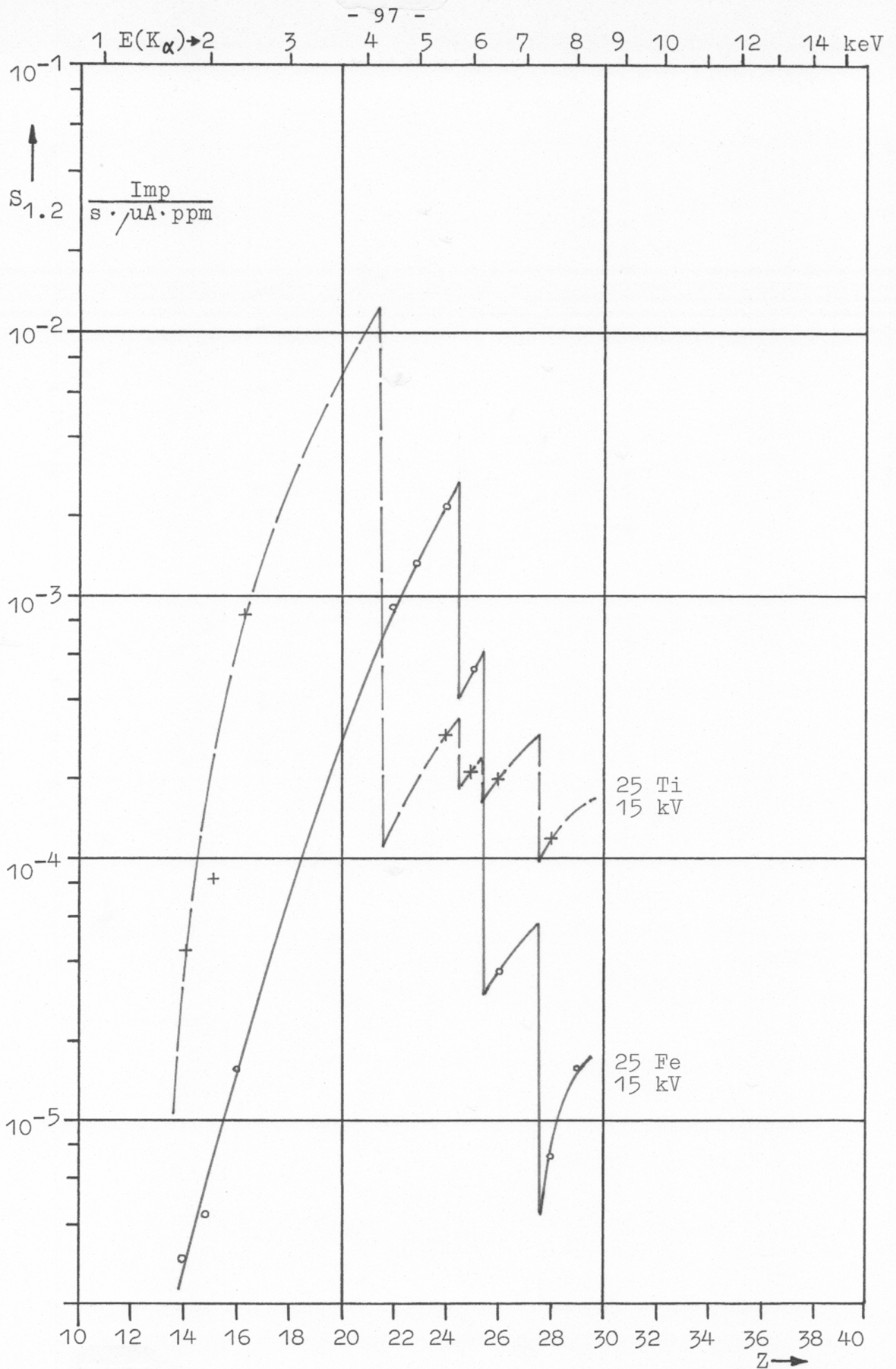
### 13.3 Messen mit der Eisenfolienanode

Die charakteristische Strahlung einer Eisenanode mit  $Fe(K_{\alpha}) = 6.40$  keV regt die in der Eisenprobe enthaltenen Spuren Silizium bis Mangan intensiv an, nicht jedoch die Eisenmatrix selber. Diese wird nur durch Bremsstrahlung oberhalb ihrer Absorptionsenergie von  $E_{abs Fe} = 7.11$  keV angeregt, ebenso wie die Spuren Nickel und Kupfer mit  $E > 8.34$  bzw.  $8.99$  keV. Die Foliendicke von  $25 \mu m$  dämpft die Anodenstrahlung  $Fe(K_{\alpha})$  auf  $S/S_0 = 0.25$ , die energieärmere Bremsstrahlung entsprechend stärker, ebenso die energiereichere Bremsstrahlung zwischen  $7.11$  und  $ca. 14$  keV. Wir haben damit eine für die Spurenanalyse wichtige Bedingung erfüllt, daß die Anodenstrahlung die Spuren intensiv, den Hauptbestandteil jedoch nur schwach anregt. Zugleich bleiben die Energiebereiche, in denen Spuren strahlen, weitgehend frei von Bestrahlung.

Der Spektren-Untergrund dieser Bereiche ist daher vergleichsweise niedrig. Bild 13.5 zeigt die Ergebnisse. In Bild 13.6 sind die Signalintensitäten in Abhängigkeit von der Spannung dargestellt. Ein Vergleich mit Bild 13.2 - Signalintensitäten bei der  $5.5 \mu m$  Goldanode - zeigt für die Spuren Titan bis Mangan praktisch gleiche Anregung. Dagegen ist die Eisenintensität auf  $ca. 1/10$  heruntergegangen. Entsprechend der nun möglichen intensiveren Anregung liegen die Nachweisgrenzen bei der Eisenanode durchweg niedriger. Die Darstellung von  $c_{mdl}$  in Bild 13.7 zeigt eine schwache Abhängigkeit von der angelegten Strahlspannung. Da bei niedriger Strahlspannung auch die Signalintensitäten gering sind, wird ein Anwender gemäß Bild 13.6 eine Strahlspannung von  $15$  bis  $20$  kV einhalten. Die Nachweisgrenze für Titan bis Mangan liegt hier bei  $4$  bis  $20$  ppm, für Nickel und Kupfer bei  $20$  und  $90$  ppm. Leichte Spuren wie Silizium, Phosphor und Schwefel werden weiterhin zu wenig angeregt, hier liegt  $c_{mdl}$  zwischen  $100$  und  $1000$  ppm.

Ein Vergleich mit den  $c_{mdl}$ -Werten bei der Goldanode (Bild 13.4 gegenüber Bild 13.8) zeigt die Überlegenheit der Eisenanode für Eisen-Untersuchungen: Für die schweren Spuren Nickel und Kupfer ist  $c_{mdl}$  annähernd gleich, für die Spuren Titan bis Mangan jedoch  $ca. 1/10$  der Goldanoden-Werte. Die leichten Spuren Silizium bis Schwefel geben wenigstens verwertbare Signale. Diese leichten Spuren sollten mit einer anderen Anode gezielt angeregt werden.





**Bild 13.5:** Signalintensitäten von Spuren in Eisen. 25- $\mu\text{m}$ -Titan- sowie 25- $\mu\text{m}$ -Eisenanode bei 15 kV.

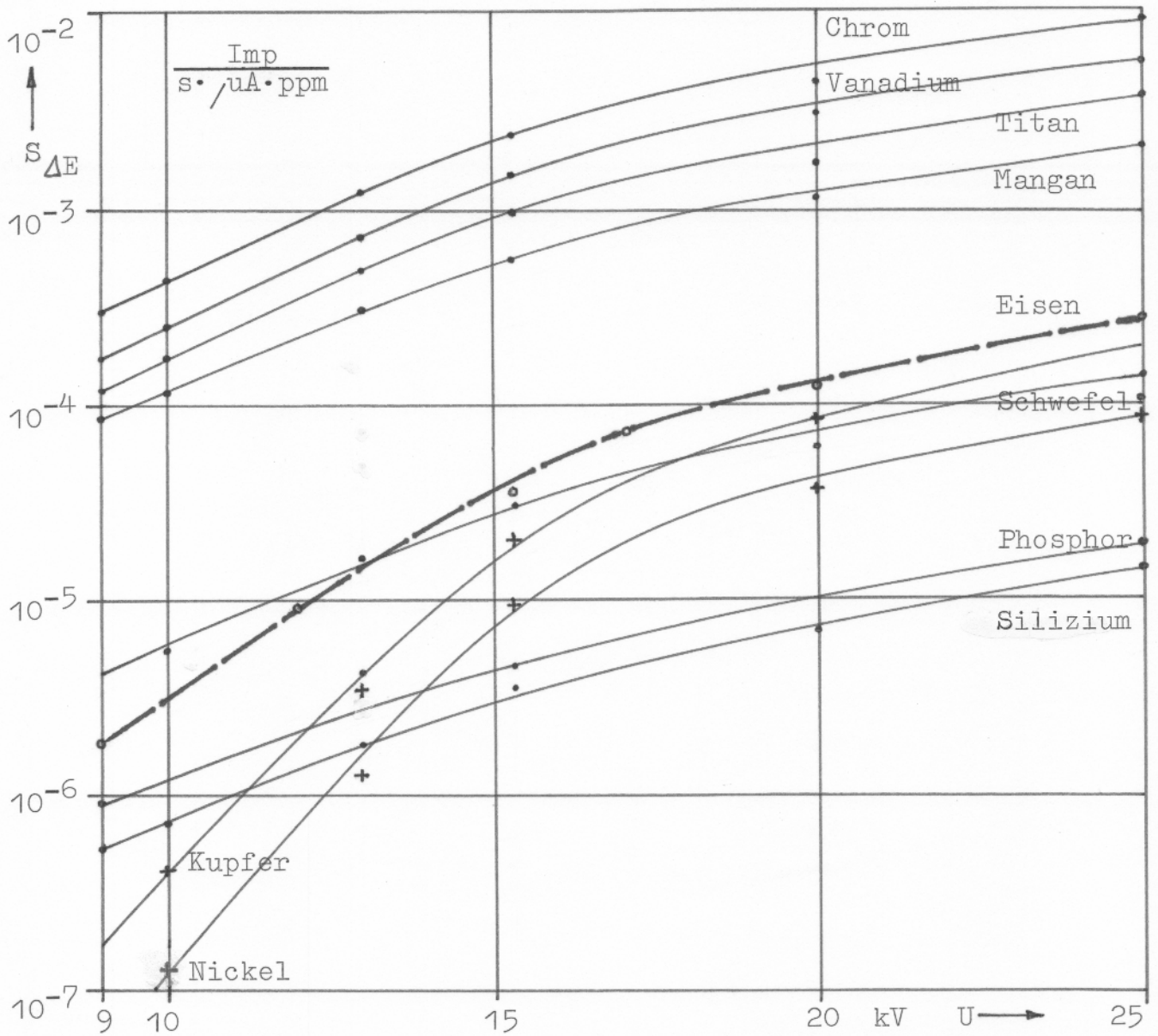


Bild 13.6: Signalintensitäten von Spuren in Eisen. 25  $\mu\text{m}$  dicke Eisenanode bei unterschiedlicher Spannung. Zum Vergleich ist die Intensität der Eisenlinie mit eingetragen.

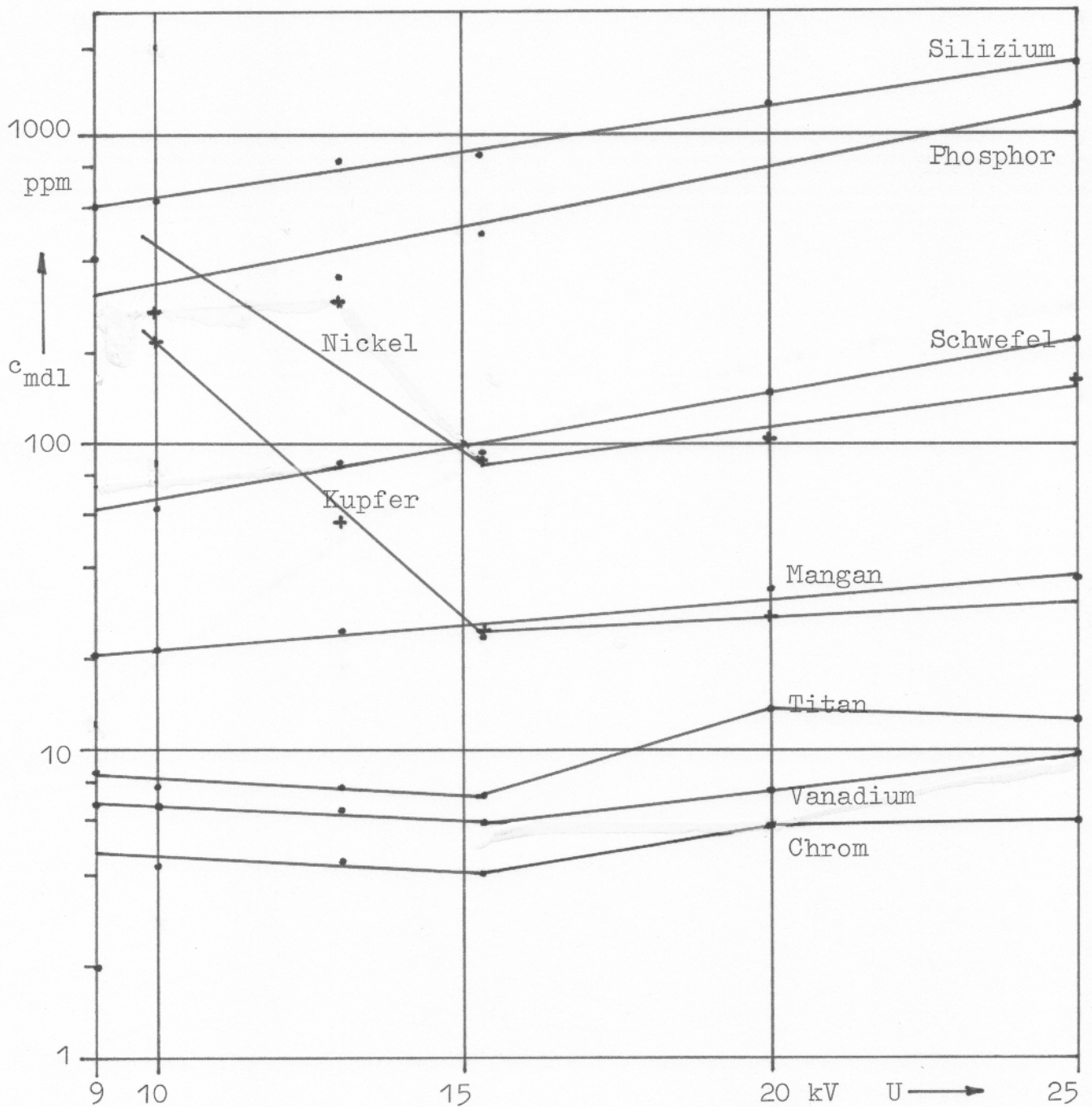


Bild 13.7: Nachweisgrenzen für Spuren in Eisen. 25- $\mu$ m-Eisenanode bei unterschiedlicher Spannung. Die Werte für  $U \leq 13$  kV sind auf eine Zählrate von 2000 Imp/s extrapoliert. 2000 Imp/s, Analysenzeit 1000 s.



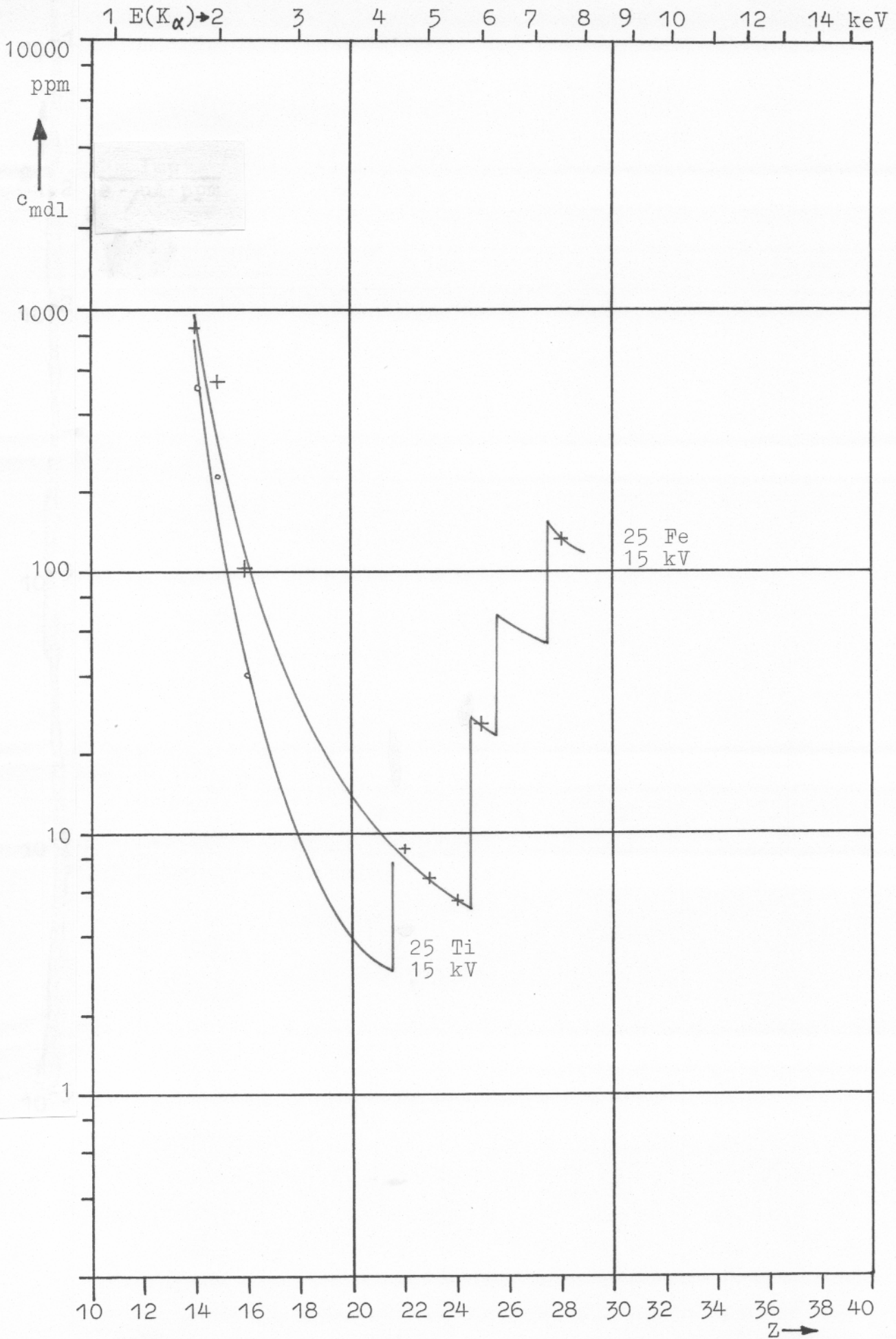


Bild 13.8: Nachweisgrenzen von Spuren in Eisen. 25- $\mu$ m-Titananode und 25- $\mu$ m-Eisenanode bei 15 kV, 2000 Imp/s, 1000 s.

#### 13.4 Messen mit der Titanfolienanode

Eine 25  $\mu\text{m}$  starke Titanfolie filtert die Titanstrahlung mit  $\text{Ti}(K_{\alpha}) = 4.51 \text{ keV}$  auf  $S/S_0 = 0.28$ , energieärmere Bremsstrahlung entsprechend stärker. Sie eignet sich daher zur Spurenbestimmung von Elementen mit  $E_{\text{abs}} = 2$  bis 4 keV, also Silizium bis Calcium. Der geringe Energieabstand dieser Stoffe zur anregenden Titanstrahlung führt zu einer intensiven Anregung, siehe Bild 13.5. Verglichen mit der Anregung durch die Eisenanode im gleichen Bild ist hier für Silizium, Phosphor und Schwefel die Signalintensität 10 bis 20 mal so hoch wie bei der Eisenanode.

Wie bereits bei der Eisenanode beobachtet, führt eine geringere Strahlspannung auch zu einer niedrigeren Nachweisgrenze für die leichteren Elemente. Jedoch beschränkt die dann schlechtere Anregung die Zählrate, so daß bei einem maximalen Elektronenstrom von einigen Mikroampere letztlich 15 bis 20 kV Strahlspannung einzuhalten sind. Bei diesen Werten liegt gemäß Bild 13.8 und 13.10 für Spuren von Schwefel bis Silizium  $c_{\text{mdl}}$  zwischen 50 und 500 ppm, also nur halb so hoch wie bei der Eisenanode.

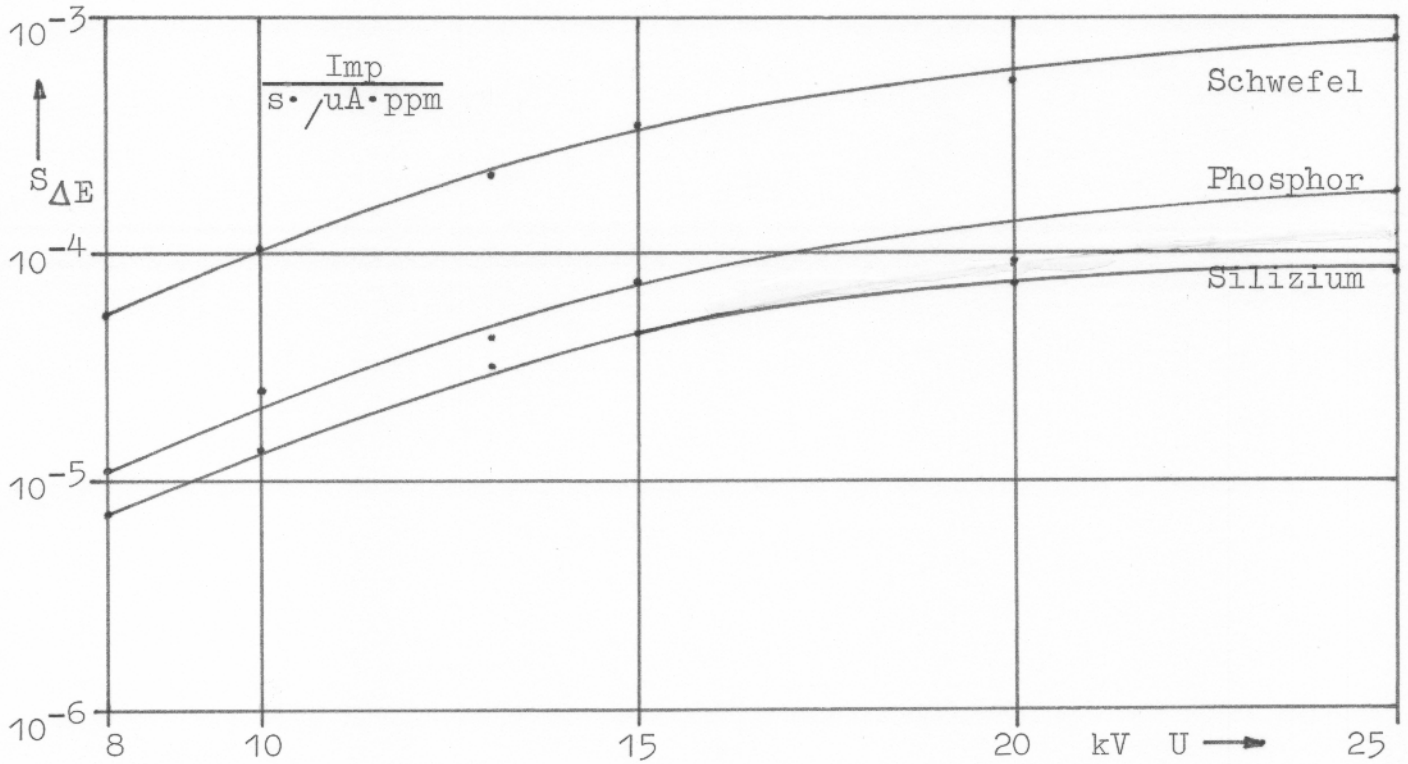


Bild 13.9: Signalintensitäten von Spuren in Eisen. 25  $\mu$ m dicke Titananode bei unterschiedlicher Spannung.

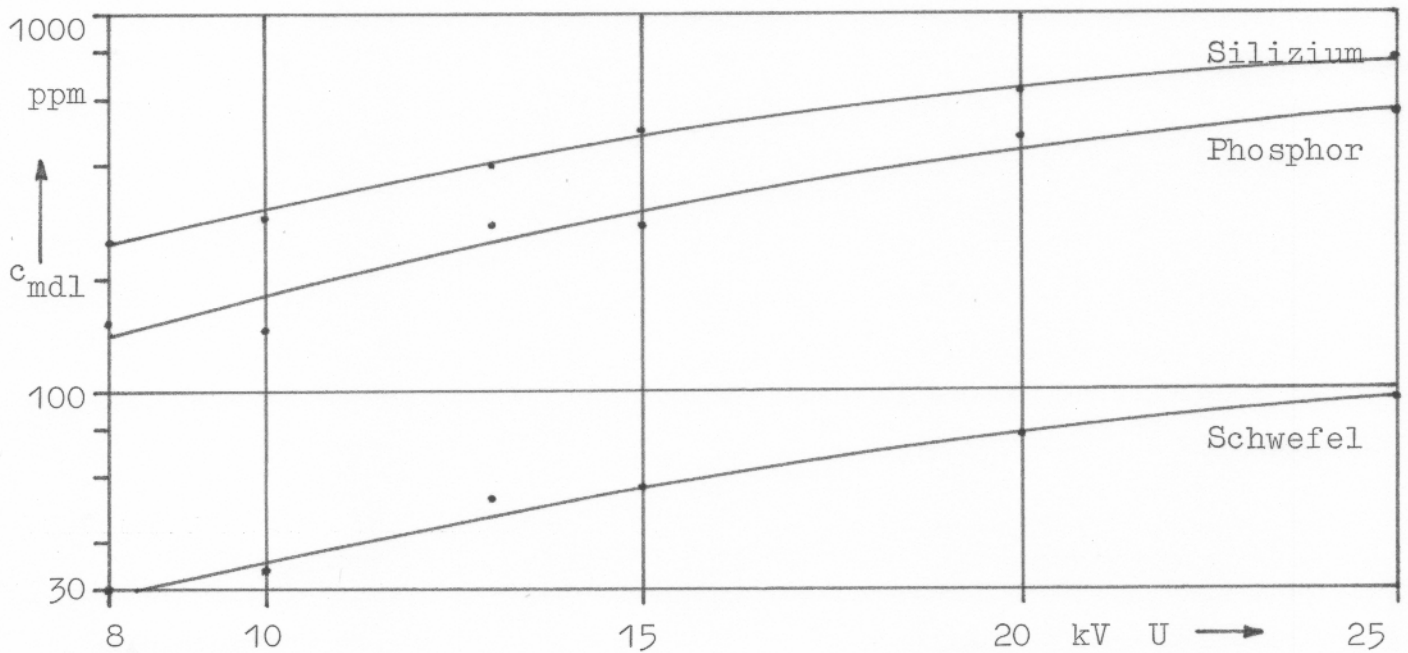


Bild 13.10: Nachweisgrenzen für Spuren in Eisen. 25  $\mu$ m Titananode bei unterschiedlicher Spannung. Die Werte für  $U \leq 13$  kV sind auf eine Zählrate von 2000 Imp/s extrapoliert. 2000 Imp/s, Analysenzeit 1000 s.



### 13.5 Messen mit der Zinn- und der Silbermassivanode

Die Elemente Silizium, Phosphor und Schwefel mit Absorptionsenergien zwischen 1.84 und 2.47 keV lassen sich auch mit geringeren Energien als  $Ti(K_{\alpha}) = 4.51$  keV anregen. Zwar sind die sich anbietenden K-Linienstrahler Chlor bis Calcium als Anoden wenig geeignet. Jedoch bieten sich für diesen Bereich L-Strahler wie Zinn mit  $Sn(L_{\alpha}) = 3.44$  keV oder Silber mit  $Ag(L_{\alpha}) = 2.98$  keV an. Als Folienanode wären allerdings die geforderten Foliendicken zu gering. So führt die Forderung für die  $L_{\alpha}$ -Linie von  $S/S_0 = 1/e$  auf eine Folienstärke von 3.3  $\mu m$  Zinn bzw. 2  $\mu m$  Silber. Solche Folien sind aber für Elektronen bereits durchlässig, dickere Folien besitzen einen zu geringen Wirkungsgrad.

Zur Überprüfung eignet sich aber ohne weiteres die Massivanode aus Zinn bzw. Silber, jeweils mit einem 7  $\mu m$  starken Aluminiumfilter. Dieses Filter ergibt für die  $L_{\alpha}$ -Linie ein  $S/S_0 = 0.36$  bei der Zinnanode bzw. 0.22 bei der Silberanode. Wegen des vergleichsweise günstigen Wirkungsgrades, siehe die Tabellen 7.2 und 8.2, wurde die Ausführung "Röntgenbox - Eckenaufbau" gewählt. Die Ergebnisse sind in den Bildern 13.11 bis 13.14 wiedergegeben.

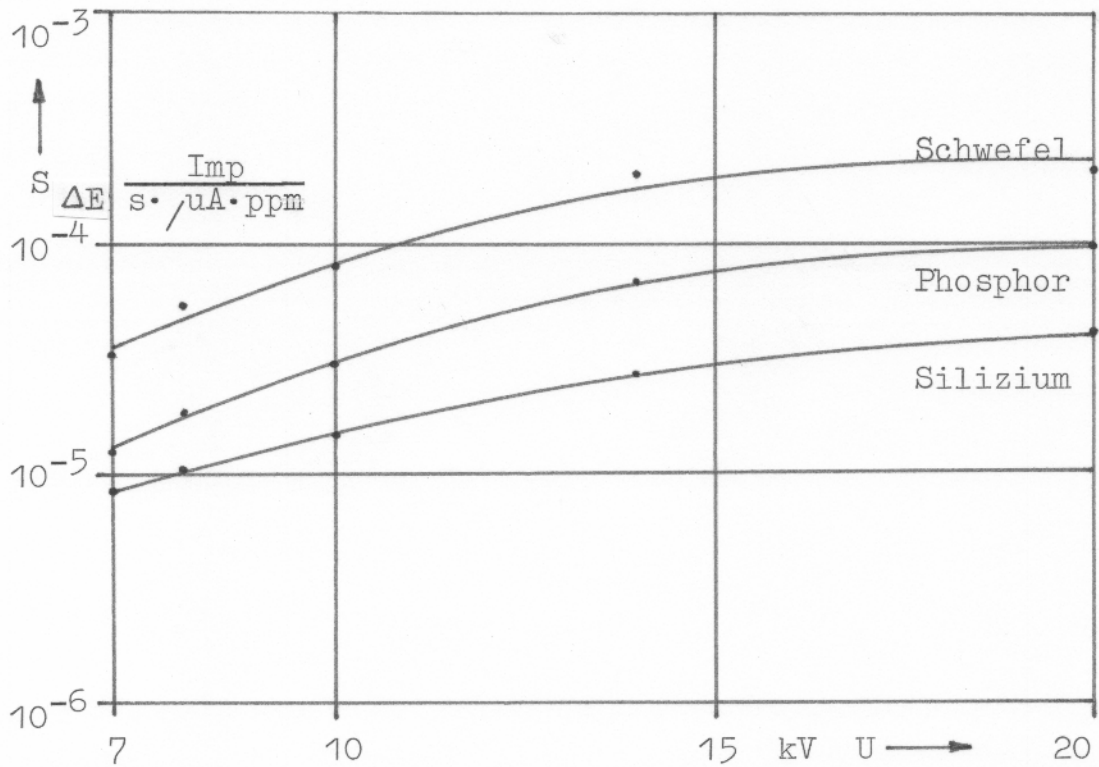


Bild 13.11: Signalintensitäten von Spuren in Eisen. Zinn-Massiv-anode mit 7  $\mu$ m dickem Aluminiumfilter im Eckenaufbau.

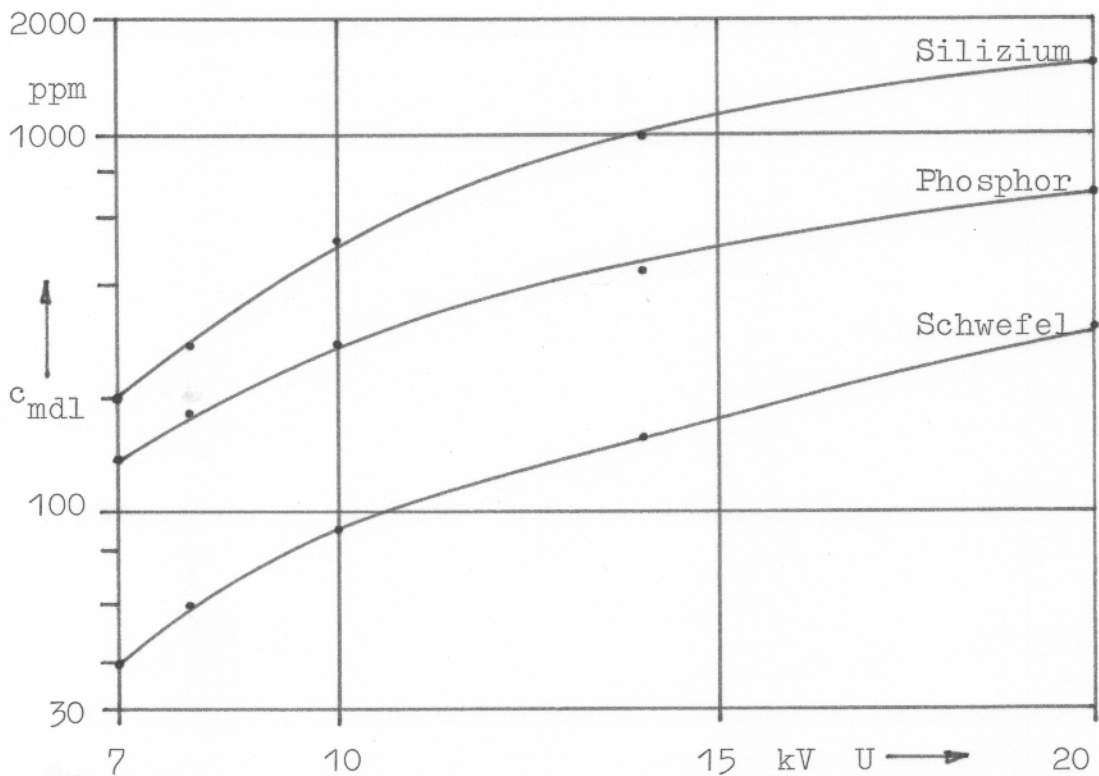


Bild 13.12: Nachweisgrenzen für Spuren in Eisen. Zinn-Massiv-anode mit 7  $\mu$ m dickem Aluminiumfilter im Eckenaufbau. Die Werte für  $U \leq 8$  kV sind auf eine Zählrate von 2000 Imp/s extrapoliert. 2000 Imp/s, Analysenzeit 1000 s.

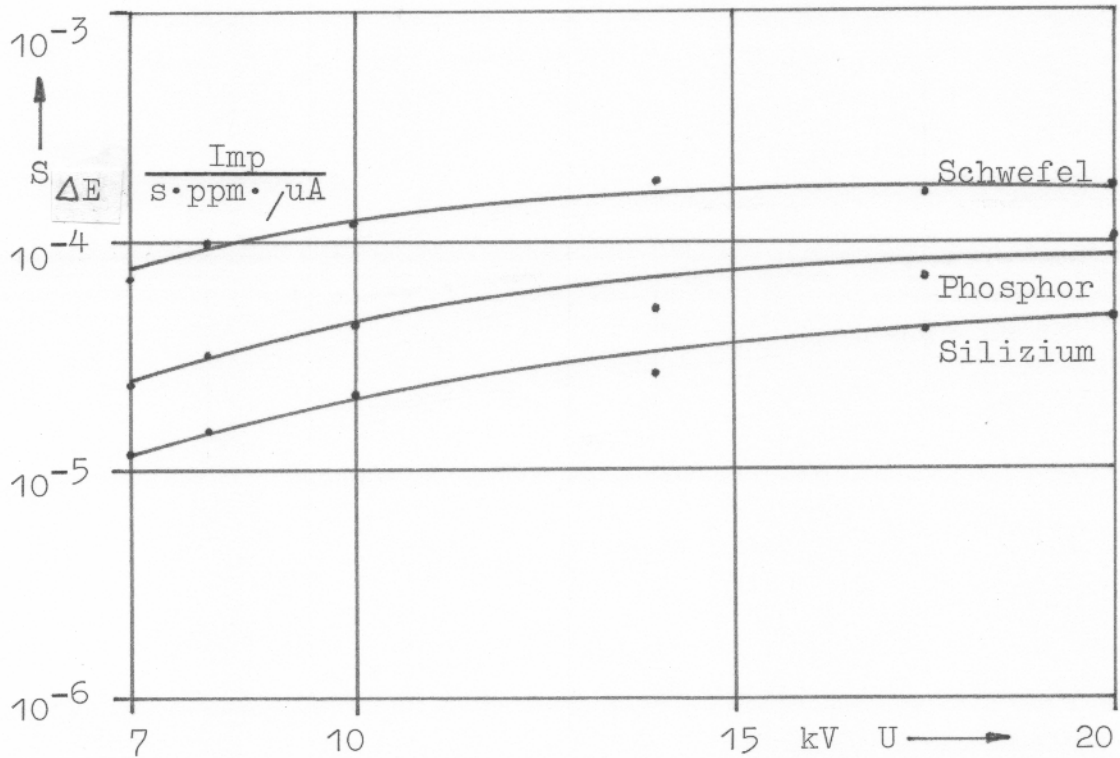


Bild 13.13: Signalintensitäten von Spuren in Eisen-Silber-Massiv-anode mit 7  $\mu\text{m}$  dickem Aluminiumfilter im Eckenaufbau.

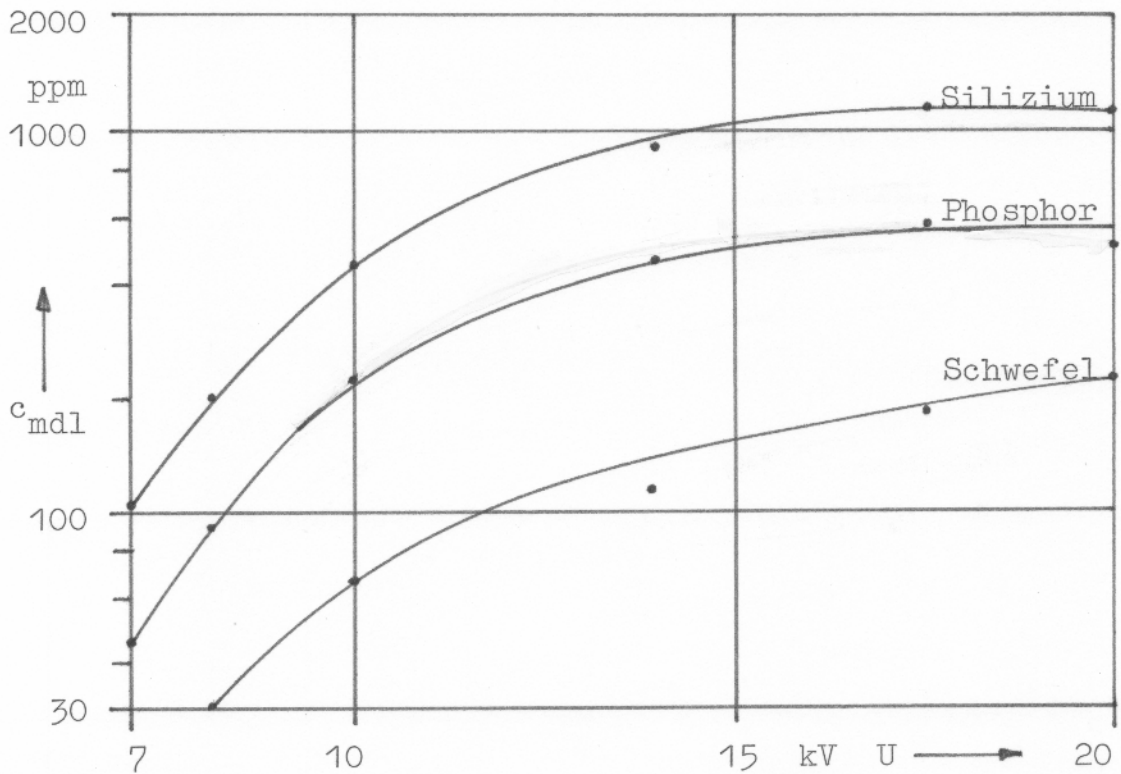


Bild 13.14: Nachweisgrenzen für Spuren in Eisen-Silber-Massiv-anode mit 7  $\mu\text{m}$  dickem Aluminiumfilter im Eckenaufbau. Die Werte für  $U \leq 8$  kV sind auf eine Zählrate von 2000 Imp/s extrapoliert. 2000 Imp/s, Analysenzeit 1000 s.



Wie aus den Bildern zu erkennen ist, sind die Signalintensitäten für die Zinn- und die Silberanode praktisch gleich. Für  $U \geq 10$  kV gilt dies auch für die Nachweisgrenzen. Wiederum führt eine geringe Strahlspannung auch zu einem kleinen  $c_{\text{mdl}}$ , erfordert jedoch auch einen hohen Strahlstrom. Für  $U = 10$  kV folgt eine Nachweisgrenze von 80 bis 500 ppm. Obwohl also die anregende Strahlung energiemäßig näher an den Absorptionsenergien liegt als bei der Titananode, bieten die L-Strahler Zinn und Silber keinen Vorteil. Der Grund hierfür liegt wesentlich in der geringen Anregung der L-Strahlung beider Anoden, bei gleich hohem Störuntergrund. Das bedeutet, soweit möglich sollte jeweils ein K-Strahler als Anode verwendet werden.

### 13.6 Zusammenfassung

In den Bildern 13.4 und 13.8 sind die mit den Folienanoden erzielten Nachweisgrenzen zusammengestellt. Für die Fluoreszenzanregung charakteristisch ist der in Richtung leichter Elemente steil ansteigende  $c_{\text{mdl}}$ -Verlauf. Dieser folgt sowohl aus dem Energieabstand zwischen der anregenden Strahlung und der jeweiligen Absorptionsenergie wie auch aus der geringen Anregung leichter Elemente. Für den Spurennachweis in Eisen ist bemerkenswert, daß z. B. Chrom ein niedrigeres  $c_{\text{mdl}}$  aufweist als das benachbarte Mangan. Chrom mit  $E_{\text{abs Cr}} = 5.98$  keV wird nämlich durch beide Eisenlinien  $\text{Fe}(K_{\alpha}, \beta) = 6.40$  und  $7.06$  keV angeregt, Mangan mit  $E_{\text{abs Mn}} = 6.53$  keV jedoch nur durch  $\text{Fe}(K_{\beta})$ . Die Anregung leichter Spuren durch eine stark strahlende Matrix ist also ein wichtiger Vorgang.

Die Eisenanode ergibt verglichen mit der Goldanode für Silizium bis Mangan eine etwa 10fach geringere Nachweisgrenze. Sowohl sind die Signalintensitäten der Spuren ca. doppelt so hoch, die der Eisenmatrix jedoch nur ein Zehntel.

Die Nachweisgrenzen der Eisenanode betragen für Spuren mit  $Z \geq 15$ , Phosphor,  $c_{\text{mdl}} = 500$  bis 4 ppm. Sie sind damit durchweg geringer als bei Elektronenanregung mit  $c_{\text{mdl el}} = 700$  bis 300 ppm. Für Spuren von Silizium bis Scandium ist die Titananode besonders geeignet; hier beträgt  $c_{\text{mdl}}$  lediglich die Hälfte der Eisenanodenwerte.

Die Wahl der Strahlspannung ist gegenüber der Auswahl einer passenden Anode nur von untergeordneter Bedeutung. Beim Verringern der Strahlspannung zum Absenken der Eisenintensität nehmen die Intensitäten der Spuren Titan bis Mangan im gleichen Maße ab, die von Nickel und Kupfer sogar noch stärker. Damit sollte also  $c_{\text{mdl}}$  für diese Spuren zunehmen, für Titan bis Mangan konstant bleiben. Da außerdem die im REM einstellbare Stromstärke begrenzt ist, sind bei Spannungsverringern auch die Zählraten niedrig. Bei den gegebenen Bedingungen (Geometrie von Box und Spektrometer) führte ein  $U = 15 \text{ kV}$  zu besonders niedrigen Nachweisgrenzen.

Ein quantitatives Arbeiten ermöglicht die Zusammenstellung der Spurenintensitäten in Tabelle 13.2. Spuren, die in den Eichproben nicht enthalten waren wie Calcium oder Kobalt lassen sich aus den Intensitätskurven entnehmen.

Element	Fensterbreite/eV	Signalintensitäten in Imp/s · $\mu\text{A} \cdot \text{ppm}$		
		25 $\mu\text{m}$ Titan bei 15 kV	25 $\mu\text{m}$ Eisen bei 15 kV	5.5 $\mu\text{m}$ Gold bei 20 kV
Silizium	140	$4.48 \cdot 10^{-5}$	$2.96 \cdot 10^{-6}$	$4.14 \cdot 10^{-5}$
Phosphor	140	$2.67 \cdot 10^{-4}$	$3.31 \cdot 10^{-6}$	$5.12 \cdot 10^{-5}$
Schwefel	140	$8.63 \cdot 10^{-4}$	$1.57 \cdot 10^{-5}$	$7.48 \cdot 10^{-5}$
Titan	180	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$9.19 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-3}$
Vanadium	180	$2.07 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-3}$	$1.85 \cdot 10^{-3}$
Chrom	180	$2.96 \cdot 10^{-4}$	$2.20 \cdot 10^{-3}$	$3.36 \cdot 10^{-3}$
Mangan	180	$2.14 \cdot 10^{-4}$	$5.25 \cdot 10^{-4}$	$2.12 \cdot 10^{-3}$
Eisen	180	$2.01 \cdot 10^{-4}$	$3.69 \cdot 10^{-5}$	$1.36 \cdot 10^{-3}$
Nickel	180	$1.19 \cdot 10^{-4}$	$7.24 \cdot 10^{-6}$	$7.47 \cdot 10^{-4}$
Kupfer	180	$1.51 \cdot 10^{-4}$	$1.57 \cdot 10^{-5}$	$2.83 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 13.2: Signalintensitäten von Spuren in Eisen bei unterschiedlicher Anregung.

#### 14. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

Wie bei Wiederholungsmessungen festgestellt wurde, beträgt der Unterschied zweier Intensitätsmessungen etwa 5 %, vgl. Tabelle 9.1. Wesentlicher Grund für den Unterschied ist bei Probenwechsel die begrenzte Positioniergenauigkeit. Bei den Messungen wurde der Prüfling einfach "von Hand" in den Haltekitt eingedrückt, ohne Klemm- oder Spannvorrichtung. Für eine verbesserte Lagegenauigkeit ist zu einer Halterung überzugehen, bei der die Stirnfläche des Prüflings gegen einen Anschlag gedrückt wird. Hinzu kommt die Positioniergenauigkeit der Box zum Detektor von z. Zt. nur einigen Winkelgrad. Außerdem wäre die Stromkonstanz am REM verstärkt zu überwachen, gegebenenfalls mit einer elektronischen Regelung. Zu berücksichtigen sind ferner Inhomogenitäten im Prüfling. Diese lassen sich durch Wiederholungsmessungen in geänderter Lage erfassen, z. B. mit einer Drehung um je 90°.

Den Bildern der Intensitätsverläufe ist eine stärkere Abweichung der Meßpunkte von den Kurven zu entnehmen, oft sogar bis 50 %. Die Abweichung zweier Elemente ist also wesentlich größer als die einfache Streuung bei wiederholter Messung. Hier sind als Grund systematische Fehler bei der Auswertung anzusehen, insbesondere Peaküberlappung bei Multielementproben, siehe z. B. Bild 11.2, das Spektrum eines Testglases. Hinzu kommen auch Abweichungen bei den verwendeten Standards, wie sie stets zu berücksichtigen sind.

Die Unsicherheit der Zählstatistik ist bei den verwendeten Impulszahlen von meist mehr als 20 000 Imp für Signal und Untergrund vergleichsweise gering. Eine Messung geringer Konzentrationen in der Nähe von  $c_{\text{mdl}}$  zwingt dann zu längeren Meßzeiten als den verwendeten 20 Minuten, wenn die Meßgenauigkeit erhalten bleiben soll.



### 15. Vergleich mit Elektronenanregung

Ziel der Arbeit war es, die RFA im REM zu demonstrieren und ihre Vorteile erkennbar zu machen. Diese bestehen in einer präparationsfreien Untersuchung auch isolierender Prüflinge, einer stärkeren Tiefeninformation sowie einem besseren Nachweis gleichmäßig verteilter Spuren. Tabelle 15.1 zeigt die erzielten Nachweisgrenzen.

Stoff	RFA, K-Linien					RFA, L-Linien		Elektronen 11-92
	Z=11-12	13 - 20	21 - 30	31 - 40	41 - 56	50-75	76-92	
Epoxi	200-40	300-7	3	1.5	1.5-30	30-3	3-10	1000
Glas	300-200	1000-30	30-10	10-2	3-10	30-15	10	1000-150
Alum.	80-40	1000-20	10-4	4-1.5	1.5-30	30-10	10	800-200
Eisen	20000	10000-3	10-100	100	150	300	200	800-200

Tabelle 15.1: Nachweisgrenzen in ppm für die Spurenanalyse mit einem 40-kV-REM mit energiedispersivem Spektrometer, 2000 Imp/s, 1000 s.

Die Elektronenanregung führt zu Nachweisgrenzen zwischen 1000 und 200 ppm, nur schwach abhängig von der Matrix und der jeweils angeregten Spur. Der Grund hierfür liegt in der begrenzten Elektroneneindringtiefe ins Material. Das zur Röntgenemission angeregte Volumen ist mit ca. 1 µm Tiefe so flach, daß - ausgenommen die leichtesten nachweisbaren Elemente - die Röntgenstrahlung nur wenig absorbiert wird. Die Absorption im Material bestimmt bei Röntgenbestrahlung aber die Anregung der Spuren in tieferen Materialschichten. Ebenso wird energiearme Spurenstrahlung stark absorbiert. Sie erreicht nur aus dünner Oberflächenschicht den Detektor. Entsprechend zur geringen Zahl angeregter Atome ist das Röntgensignal leichter Spuren schwach, die Nachweisgrenze hoch. Energiereichere Strahlung erreicht auch aus größerer Tiefe die Oberfläche. Hier ist das den Detektor bestrahlende Volumen und damit die gemessene Strahlungsintensität größer. Entsprechend ist die Nachweisgrenze vergleichsweise niedrig.

Bei der Durchsicht von Tabelle 15.1 ist zu erkennen, daß die RFA bei schwach absorbierender Matrix zu besonders niedriger Nachweisgrenze führt. Dagegen bewirkt ein stärker absorbierendes Material,

welches zudem noch selber stark strahlt, Nachweisgrenzen höher als bei Elektronenanregung. D. h. es kann bei Verwendung eines energiedispersiven Spektrometers nicht um die Entscheidung gehen immer Elektronenanregung oder immer RFA. Vielmehr ist bei leichten Spuren in schwerer Matrix die Elektronenanregung oft vorzuziehen infolge des etwas niedrigeren und dazu nicht so elementeabhängigen  $c_{\text{mdl}}$ . Dafür zeigt die RFA ihre Stärke bei der Untersuchung von schweren Anteilen in nur schwach absorbierender oder schwach strahlender Matrix. Hier liegen die Nachweisgrenzen meist zehn- bis hundertfach niedriger als bei Elektronenanregung.

Überlagert bei der RFA das Tiefensignal die Information einer dünnen Oberflächenschicht, so ist die Elektronenanregung die Methode der Wahl. Wird umgekehrt die Tiefeninformation gesucht, so gibt die Fluoreszenzanregung - besonders von schwerem Material unter leichter Schicht - den gewünschten Aufschluß.

Sollen Partikel untersucht werden, so läßt sich mit dem Elektronenstrahl im REM eine Ortsauflösung von ca. 1  $\mu\text{m}$  erreichen. Die Ausblendung von Röntgenstrahlen führt wegen des gleichzeitigen Intensitätsverlustes im REM auf ca. 100  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  als untere Grenze.

Kann der isolierende Prüfling bedenkenlos metallisiert werden, so bildet diese Präparation kein Hindernis für die Untersuchung mit Elektronenstrahl. Soll der Prüfling unverändert bleiben, so ist die RFA heranzuziehen.

So erlaubt bei Verwendung eines energiedispersiven Spektrometers (EDS) das Rasterelektronenmikroskop vielseitigere Untersuchungen als ein Meßstand aus Röntgenröhre und EDS.

Literatur

- 1.1 Grasserbauer, M. (1985) "Distribution analysis in materials research", Fresenius Z. Anal. Chem. 322, 105 - 123
- 1.2 Grasserbauer, M. (1986) "In-situ microanalysis - current trends and perspectives", Fresenius Z. Anal. Chem. 324, 544 - 560
- 1.3 Reimer L. und Pfefferkorn, G. (1977) "Raster-Elektronenmikroskopie", 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin
- 1.4 Eckert, R. (1983) "Rasterelektronenmikroskope, Mikroelektronik-Entwicklung" in "Enzyklopädie Naturwissenschaft und Technik, Jahresband 1983", Verlag Moderne Industrie, Landsberg, 373 - 382
- 2.1 Röntgen, W. C. (1898) "Über eine neue Art von Strahlen I und II", Ann. Phys. u. Chem. 64, 1, 12
- 2.2 Moseley, H. G. J. (1913) "The high-frequency spectra of the elements", Phil. Mag. 26, 1024
- 2.3 Russ, J. C. (1972) "Fluorescent yield", Edax Editor Vol 2 No 3, 2
- 2.4 Hanke, W. et al. (1985) "Fluorescence yields,  $\omega_K$  and  $\omega_L$ , from a comparison of literature and experiments (SEM)", X-ray spectrometry Vol 14, No 1, 43 - 47
- 2.5 Jenkins, R., De Vries, J. L. (1967) "Practical X-ray spectrometry", Philips, Appendix 1, table of mass-absorption coefficients
- 2.6 Ebel, H. et al. (1984) " $\mu/g$  algorithm valid for 1 keV  $\leq E \leq 50$  keV and  $11 \leq Z \leq 83$ ", X-ray spectrometry Vol 13, No 4, 180 - 181
- 2.7 Woldseth, R. (1973) "X-ray energy spectrometry", Kevex Corp. Burlingame, California, USA



- 2.8 Jaklevic, J. M. and Goulding, F. S. (1978) "Energy Dispersion" in Herglotz H. K. and Birks L. S. "X-Ray Spectrometry", Verlag M. Dekker New York and Basel, Chapter 2, 17 - 57
- 2.9 Drescher, H. et al. (1970) "Rückstreuoeffizient und Sekundärelektronenausbeute von 10 - 100 keV - Elektronen, Z. f. angew. Phys. 29, 6, 331 - 336
- 2.10 Reimer, L. und Pfefferkorn, G. (1977) "Raster-Elektronenmikroskopie", 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin, 28 - 31
- 4.1 Glocker, R. und Schreiber, H. (1928) "Quantitative Röntgenspektralanalyse mit Kalterregung des Spektrums", Ann. der Physik 85, 1089 - 1102
- 4.2 Jaklevic, J. M. et al. (1972) "Small X-ray tubes for energy dispersive analysis using semiconductor spectrometers", Advances in X-ray analysis 15, Plenum Press New York, 266 - 275
- 4.3 Zulliger, H. R. and Stewart J. E. (1975) "X-ray fluorescence analysis with transmission target tubes", Advances in X-ray analysis 18, Plenum Press New York, 278 - 287
- 5.1 Middleman, L. M. and Geller, J. D. (1976) "Trace element analysis using X-ray excitation with an energy dispersive spectrometer on a scanning electron microscope", Scanning Electron Microscopy 1976/I, 171 - 178 and 762
- 5.2 Linnemann, B. and Reimer, L. (1978) "Comparison of X-ray elemental analysis by electron excitation and X-ray fluorescence, Scanning 1, 109 - 117
- 5.3 Weiß, R. M. (1979) "Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit bei der qualitativen Röntgenanalyse im REM durch Röntgen-Fluoreszenz Anregung", Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 12/1, G. Pfefferkorn (ed), Verlag Remy, Münster, 209 - 216

- 5.4 Pozsgai, I. (1982) "Energy dispersive X-ray fluorescence analysis in the scanning electron microscope, 10th Intern. Congr. on Electron Microscopy, Deutsche Ges. f. Elektronenmikroskopie, 1, 681 - 682
- 5.5 Pozsgai, I. (1984) "Detection limits of energy dispersive X-ray fluorescence analysis in the scanning electron microscope", 8th European Congr. on Electron Microscopy, Budapest, 1, 453 - 454
- 5.6 Riessen, A. and Terry, K. W. (1982) "X-ray induced X-ray fluorescence in a JSM-35C scanning microscope", JEOL News 20 E 3 (75), JEOL Ltd., 19 - 23
- 5.7 Warren, J. B. and Kraner, H. W. (1982) "Optimized stage design for X-ray fluorescence analysis in the scanning electron microscope", Scanning Electron Microscopy 1982/IV, 1373 - 1378
- 5.8 Golob, P. (1985) "X-ray fluorescence analysis in the scanning electron microscope", Microchimica Acta 1985 II, No 1-2, M. Grasserbauer et al (ed), Springer-Verlag Wien, 1-14
- 5.9 Eckert, R. (1982) "X-ray fluorescence in the SEM with a stub target", 10th Intern. Congr. on Electron Microscopy, Deutsche Ges. f. Elektronenmikroskopie, 1, 677 - 678
- 5.10 Eckert, R. (1982) "Ein Röntgenfluoreszenz-Zusatz für die Spurenanalyse", Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl. 15/1, G. Pfefferkorn (ed), Verlag Remy, Münster, 41 - 48
- 5.11 Eckert, R. and Steeb, S. (1983) "X-ray excited fluorescence spectroscopy within SEM for trace analysis", Microchimica Acta, Suppl. 10, M. Grasserbauer (ed), Springer-Verlag Wien, 271 - 279
- 5.12 Eckert, R. (1983) "Eine Mikroröntgenröhre für das Elektronenmikroskop", Elektronenröhren, NTG-Fachberichte Bd. 85, VDE-Verlag GmbH, Berlin, 219 - 222

- 5.13 Eckert, R. (1985) "Die Röntgenbox-RFA im Rasterelektronenmikroskop", in "Instrumentelle Multielementanalyse", (B. Sansoni ed.), VCH Verlag, 6940 Weinheim, Bundesrep. Deutschl., 255 - 256
- 5.14 Eckert, R. (1984) "RFA im REM: Spurenanalyse an Kunststoffen", Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl. 17, G. Pfefferkorn (ed), Verlag Remy, Münster, 99 - 104
- 5.15 Eckert, R. (1985) "RFA im REM: Bauformen der Röntgenbox", Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl. 18, G. Pfefferkorn (ed), Verlag Remy, Münster, 85 - 92
- 5.16 Eckert, R. (1985) "Eine Erweiterung des Hochspannungsbereichs am REM und ihr Einsatz in der Spurenanalyse", Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl. 18, G. Pfefferkorn (ed), Verlag Remy, Münster, 93 - 96
- 5.17 Plannet, W. (1985) "Prospekt Röntgenbox", PLANO GmbH, Marburger Str. 90, 355 Marburg 7, Bundesrep. Deutschl.
- 7.1 Sanders, W. M. and Holm, D. M. (1969) "An analytical method for unfolding gamma-ray spectra", Los Alamos Scientific Lab., Los Alamos, New Mex., USA, Rept. LA-4030
- 8.1 Raspberry, S. D. and Heinrich, K. F. J. (1974) "Calibration for interelement effects in X-ray fluorescence analysis", Anal. Chem. 46, 81
- 8.2 Tracor Northern (1980) "TN-2125 Raspberry-Heinrich-matrix correction program for XRF", Postfach 1239, 7528 Karlsdorf, Bundesrep. Deutschl.
- 8.3 Zemany, P. D. (1978) "Precision and accuracy" in Herglotz, H. K. and Birks, L. S. "X-Ray Spectrometry", Verlag M. Dekker New York and Basel, Chapter 4, 69 - 110
- 8.4 Russ, J. C. (1976) "Integration of a peak with an energy window", Edax Editor Vol 6 No 4, 46 - 47



- 8.5 Bronstein, I. N. und Semendjajew, K. A. (1959) "Tabelle Wahrscheinlichkeitsintegral", Taschenbuch der Mathematik, Teubner Verlag Leipzig, 65 - 66
- 8.6 Breitländer, F. (1982) "Katalog Eichproben", Postfach 8046, 47 Hamm 3, Bundesrep. Deutschl.
- 8.7 LWU (1982) Katalog "Präparationsmaterialien für die RFA", Miller-Str. 1, 8051 Eching, Bundesrep. Deutschl.
- 8.8 Ventron (1986) "Alfa-Catalog", Postfach 6540, 75 Karlsruhe 1, Bundesrep. Deutschl.
- 8.9 Matthey Chemicals (1982) "Katalog Products for the Analyst", Emdener Str. 107, 5 Köln 60, Bundesrep. Deutschl.
- 8.10 Zinsser GmbH (1984) "Katalog Koch-Light", Raimundstr. 5, 6 Frankfurt 50, Bundesrep. Deutschl.
- 8.11 Merck (1984) "Katalog Chemikalien", 61 Darmstadt, Bundesrep. Deutschl.
- 10.1 Beckman, W. (1975) "Sensitivity of XRF analysis in organic matrices using bremsstrahlung excitation", Edax Editor Vol 5 No 2, 1 - 2

## Danksagung

Ich danke dem Direktor des Forschungszentrums Stuttgart der ALCATEL SEL  
Herrn Dr. Horst Ohnsorge für seine Ermutigung zur Durchführung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Manfred Grasserbauer für die Ermöglichung der  
Arbeit und ihre stete Förderung sowie für viele hilfreiche Anregungen trotz der großen Entfernung  
zwischen ihm und mir als externen Doktoranden.

Herrn Professor Dr. Horst Ebel danke ich für die Übernahme des Referats sowie für klärende  
Diskussionen in wichtigen Teilbereichen dieser Arbeit.

Lebenslauf

Richard Eckert

9. Nov. 1938 Geboren in Lodz (Polen) als Sohn des  
Facharztes Dr. med. Edmund Eckert und  
seiner Frau Elise, geb. Keilich  
(Brauerei Keilich)
- 1945 - 1956 Besuch der Grund- und Oberschule in  
Cottbus (DDR)
- 1956 - 1957 Abiturskurs und Industriepraktikum in  
Stuttgart, Bundesrepublik Deutschland
- 1957 - 1965 Physikstudium an der Universität Stutt-  
gart, Diplomarbeit "Erzeugung eines  
homogenen Plasmas"
- Seit 1965 Wissenschaftlicher Mitarbeiter des For-  
schungszentrums der Standard Elektrik  
Lorenz AG in Stuttgart
- Seit 1966 Verheiratet mit Leonore Eckert, geb.  
Faißler.  
Söhne Roland 1971 und Volker 1975.