

Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 15 (1982)

Richard Eckert

Ein Röntgenfluoreszenz-Zusatz für die Spurenanalyse

*Angemeldet zum 15. Kolloquium des Arbeitskreises für
Elektronenmikroskopische Direktabbildung und Analyse von Oberflächen (EDO)
gemeinsam mit Arbeitskreisen des DVM, der DGM und des VDEh
(12.-15. September 1982 in Bremen-Vegesack)*

Abstract: AN X-RAY FLUORESCENCE SET UP FOR TRACE ANALYSIS

An X-ray fluorescence set up with a stub anode is presented. Combined with a SEM together with an energy dispersive spectrometer trace elements are now detected easily. The set up is compared with the known fluorescence constructions for SEMs with a foil anode. The generation of X-rays in a stub anode and the separate absorption of the electrons in a foil results in a peak to background ratio for pure elements of $P/B = 3000$ and with a filtered X-radiation up to $P/B = 13\ 000$. The minimal detectable concentration e.g. for arsenic in silicon is calculated to $c_{\min} < 1$ ppm.

Kurzfassung: Ein Röntgenfluoreszenz-Zusatz mit massiver Anode wird vorgestellt. In der Kombination REM mit energiedispersivem Spektrometer werden nun Spurenelemente klar erkannt. Der Zusatz wird verglichen mit den bekannten Fluoreszenz-Aufbauten mit Folienanode. Die Röntgenerzeugung in einer Massivanode und die Elektronenabsorption in einer Folie ergibt bei reinen Stoffen ein Signal zu Untergrundverhältnis von $P/B = 3000$, bei Filterung der Röntgenstrahlung bis zu $P/B = 13\ 000$. Die Nachweisgrenze liegt hier z.B. für Arsen in Silizium bei $c < 1$ ppm.

Röntgenfluoreszenz: Über die Vorteile einer Fluoreszenzanregung mit Röntgenstrahlen an Stelle der üblichen Röntgenanregung mit Elektronenstrahl ist hier schon berichtet worden (3). Bei der Bestrahlung eines Prüflings mit Röntgenstrahlen wird keine Bremsstrahlung freigesetzt, so daß die schwachen Signale von Spurenelementen im Spektrum des Prüflings erkennbar bleiben. Während eine energiedispersive Analyse mit Elektronenanregung zum Nachweis Mindestkonzentrationen von 100 bis 1000 ppm erfordert, sind es bei Fluoreszenzanregung meist nur wenige ppm. Der Prüfling braucht auch nicht elektrisch leitend gemacht zu werden mit einer damit verbundenen Analysenstörung, er bleibt frei von Elektronenbeschuß. Zugleich entfallen systematische Fehlerquellen infolge induzierter Ionenwanderung, wie sie bei der quantitativen Bestimmung von Natrium in Gläsern aufgefallen

Anschrift des Verfassers:

Dipl.-Phys. Richard Eckert, Forschungszentrum der Standard Elektrik Lorenz AG, Hellmuth-Hirth-Str. 42, 7000 Stuttgart 40

Eingereicht am 14.7.1982

sind (4). Auch die thermische Belastung des Prüflings ist hier geringer als bei Elektronenbeschuß, was besonders für empfindliches biologisches Material wichtig ist.

Folienanode: Die bisher bekannt gewordenen Vorschläge zur Fluoreszenzanregung im REM (2, 3) gründen auf einer Anordnung, wie sie 1976 von Middleman und Geller vorgestellt wurde (1), siehe Bild 1. Der primäre Elektronenstrahl trifft oberhalb des Prüflings auf eine Metallfolie als Anode. Die Elektronen lösen im obersten 1- μ m-Bereich der Folie Röntgenstrahlung aus. Deren nach unten gerichteter Anteil durchdringt die restliche Folie und beleuchtet den Prüfling. Die Strahlung des Prüflings trifft einen Detektor, hier ein energiedispersives Spektrometer. Die Anodenfolie hat also eine doppelte Funktion: Sie muß dick genug sein zur Elektronenabsorption und zugleich dünn genug zur Röntgentransmission. Insbesondere für den niederenergetischen Röntgenbereich ist dies nur begrenzt zu erreichen.

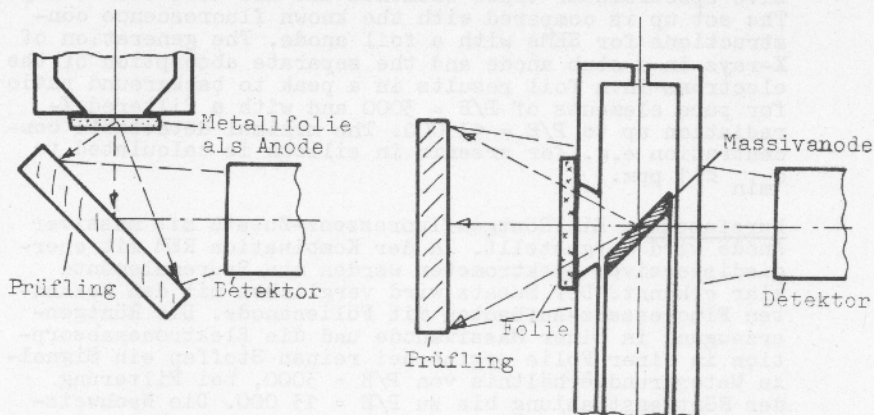


Bild 1: Fluoreszenz-Anordnung mit Folienanode

Fig. 1: Fluorescencer with foil anode

Bild 2: Fluoreszenz-Anordnung mit Massivanode

Fig. 2: Fluorescencer with stub anode

Massivanode: In dem hier vorgestellten Aufbau erzeugt eine massive Anode die Röntgenstrahlung, siehe Bild 2. Der Fluoreszenz-Zusatz für Elektronenstrahlgerät (DBP) wie TEM und REM erfordert für eine Analyse keinerlei Umbauten. Mit eingesetztem Prüfling wird der Zusatz als normaler Probenwechsel im Gerät befestigt. Es ist beabsichtigt den Zusatz zu fertigen und ihn Interessenten anzubieten.

Wie auf Bild 2 zu erkennen, trifft der primäre Elektronenstrahl durch eine kleine Öffnung von oben auf ein schräg gestelltes Anodenblech und löst hier Röntgenstrahlung aus. Diese fällt durch ein mit einer Folie abgedecktes Fenster auf den Prüfling. Ein energiedispersives Spektrometer nimmt die Strahlung des Prüflings auf. Der Strahlengang im REM entspricht damit dem

Aufbau Röntgenröhre mit energiedispersivem Spektrometer, wie er sich für Fluoreszenzanalysen im ppm-Bereich vielfach bewährt hat (5).

Die Anodenkammer ist als kleiner Faraday-Käfig gestaltet, so daß Streuelektronen nicht nach außen entweichen können. Sie werden an den Kammerwänden und in der Folie absorbiert. Streuelektronen außerhalb der oberen Öffnung werden durch ein waagrechttes Dach vom Prüfling ferngehalten. Der ganze Aufbau befindet sich in einem Kästchen auf einem Probenteller montiert.

Die Massivanode, nur wenige mm^2 groß, ist mechanisch robuster als eine gleich große Folienanode, insbesondere ist sie auch beständiger gegenüber dem primären Elektronenstrahl. Auch ist eine Massivanode leichter verfügbar: Werkstoffe die sich als Folie nicht oder nur schwer in der gewünschten Dicke herstellen lassen, sind als Material meist leicht zu erhalten.

Die Entkopplung von Röntgenerzeugung und Elektronenabsorption hat den weiteren Vorteil einer Vielfalt möglicher Kombinationen zwischen den Materialien von Anode und Folie sowie der Foliendicke. Speziell beim Nachweis leichter Elemente, wie Natrium bis Silizium, bewirkt diese Entkopplung ein günstiges Verhältnis von Nettosignalhöhe zu Untergrund im Röntgenspektrum.

Elektronenstrom: Der benötigte Elektronenstrom zur Erzeugung einer bestimmten Röntgenimpuls-Zählrate ist für Fluoreszenzanregung verglichen mit Elektronenanregung recht hoch. Genügt z.B. für eine Analyse mit Elektronenanregung ein $I_{el} = 1 \text{ nA}$, so benötigt der Fluoreszenz-Zusatz ein $I_{fl} = 1 \text{ bis } 10 \text{ } \mu\text{A}$. Zum Einstellen dieses Stromes genügt es beim verwendeten REM Cambridge 150 N, eine freie Öffnung von $1.4 \text{ mm } \varnothing$ im Aperturblendenhalter zu verwenden und auf einen höheren Strombereich zu schalten. Im Prinzip eignet sich der Zusatz auch für eine Registrierung mit Kristallspektrometern, jedoch ist dann der erforderliche Strom für ein übliches REM wohl zu hoch.

Wegen des großen Stroms I_{fl} ist es wichtig, auch geringe Anteile vom Prüfling fernzuhalten: Die freigesetzte Bremsstrahlung überdeckt sonst die gewünschte Fluoreszenzanregung.

Zählrate: Die Röntgenimpuls-Zählrate ist direkt proportional dem Elektronenstrom. Eine Erhöhung der Strahlspannung bei konstantem Strom bringt nach Überschreiten eines Schwellwerts einen geradlinigen Anstieg der Zählrate, vgl. Bild 3. Es ist $S = a I_{fl} (V - V_0)$, $V_0 = \text{const.}$

Wirkungsgrad: Zur Gewinnung eines hohen Wirkungsgrades S/I_{fl} muß ein möglichst großer Anteil der primären Röntgenstrahlung den Prüfling treffen. Mit einem Öffnungswinkel der Anode von ca $50 \times 60^\circ$ wird etwa 15 % der gesamten abgestrahlten Röntgenleistung großflächig einem 1 cm^2 großen Prüfling zugeführt. Zwar bekäme ein größerer Prüfling auch mehr Strahlung, jedoch erfaßt das hier verwendete Röntgenspektrometer EDAX 950 in der gegebenen Anordnung nur den 1-cm^2 -Prüfling. Das aber bedeutet, die verfügbare Analysenfläche von 1 cm^2 ist auszunutzen, um ein möglichst hohes Nutzsignal zu erhalten. Als Grenze zu kleinen Proben sind ca 0.1 cm^2 anzusehen.

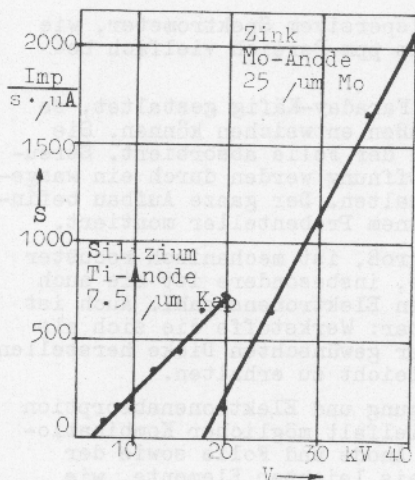


Bild 3: Zählraten am Detektor

Fig. 3: Counting rates at the detector

Elektronenabsorption: Für eine möglichst vollständige Elektronenabsorption im Fenster wurden Polyimidfolien (Kapton^R) unterschiedlicher Dicke verwendet. Zur Begrenzung von Aufladungen im isolierenden Folienmaterial wurden sie vor dem Einbau auf der Innenseite mit ca 10 nm Gold besputtert. Den Strom durch die Folie zeigt Bild 4. Hierbei wurde am Zusatz ein Strom von 1 μA eingestellt und mit einem Faraday-Käfig vor dem Fenster der hindurchtretende Teil der Reflexelektronen gemessen. Auffallend ist eine Sättigung des Folienstroms oberhalb 30 kV, besonders bei dickerer Folie. Hier ist eine Volumenaufladung als Ursache anzusehen. Entsprechend ist bei Analysen mit der 50- μm -Folie der Brennfleck auf der Anode zur oberen, der Folie abgewandten Seite gewandert. Der primäre Elektronenstrahl wird hier also leicht weggedrückt. Wird ein zulässiger Folienstrom von 10^{-11}A als obere Grenze angesehen, so sind nach Bild 4 7.5- μm -Folien bis 14 kV einzusetzen, solche von 12.5 μm bis 20 kV und die 50- μm -Folien bis 30 kV.

Röntgentransmission: Bild 5 zeigt für Kaptonfolien die Durchlässigkeit gegenüber Röntgenstrahlung. Der Intensitätsabfall der Anodenstrahlung auf 1/e liegt danach für die 7.5- μm -Folie bei 1.2 keV, für 12.5 μm bei 1.6 keV und für die 50- μm -Folie bei 2.6 keV. Röntgenstrahlung oberhalb dieser Energien wird entsprechend weniger geschwächt.

Fluoreszenzspektrum: Das Fluoreszenzspektrum unterscheidet sich vom elektronenangeregten Spektrum durch den stark verminderten Untergrund. Um diesen überhaupt sichtbar zu machen, muß am Spektrometer-Bildschirm der Vertikalmaßstab stark gedehnt werden. Die Hauptpeaks sind dabei übersteuert, sie sehen am EDAX-Analysator 707 B daher leicht zerfranst aus (Bild 6). Bei einem solchen Fluoreszenzspektrum fallen außer den Hauptlinien infolge des geringen Untergrunds noch weitere, sonst wenig beachtete,

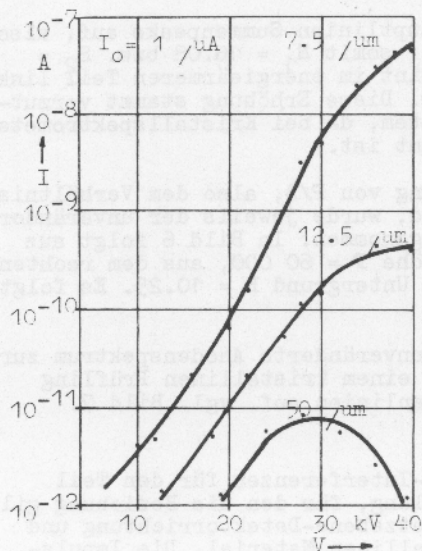


Bild 4: Strom durch die Kapton-folien

Fig. 4: Current across the Kapton foils

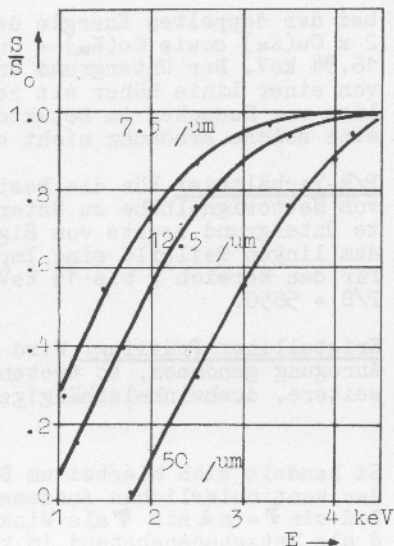
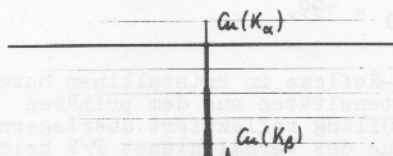


Bild 5: Durchlässigkeit von Kaptonfolien für Röntgenstrahlung

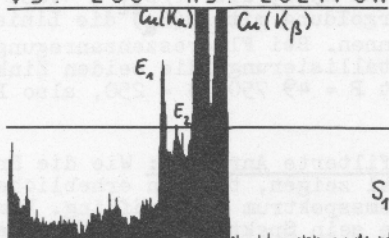
Fig. 5: Transmission for X-rays of the Kapton foils

0 221SEC652665INT
VS: 100K HS: 20EV/CH



00 04 08 12 1600
070782 EDAX

0 221SEC652665INT
VS: 250 HS: 20EV/CH



00 04 08 12 1600
070782 EDAX

Bild 6: Kupfer, Mo-Anode mit 50 μm Kapton, 35 kV. Rechts mit gedehntem Vertikalmaßstab

Fig. 6: Copper, Mo-anode with 50 μm Kapton, 35 kV. At the right with elonged vertical axis

Nebenlinien auf. Es sind dies links von den Hauptlinien die Escape-Peaks Hauptlinien minus Silizium-(K_α) infolge Fluoreszenz im Si(Li)-Detektor. In Bild 6, dem Spektrum eines Kupferblechs, sind dies E₁ = 6.30 und E₂ = 7.16 keV. Zusätzlich treten

bei der doppelten Energie der Hauptlinien Summenpeaks auf, also $2 \times \text{Cu}(K_{\alpha})$ sowie $\text{Cu}(K_{\alpha}) + \text{Cu}(K_{\beta})$, somit $S_1 = 16.08$ bzw. $S_2 = 16.94$ keV. Der Untergrund erscheint im energieärmeren Teil links von einer Linie höher als rechts. Diese Erhöhung stammt vermutlich vom Rauschen im Detektorsystem, da bei Kristallspektrometern eine solche Erhöhung nicht bekannt ist.

P/B-Verhältnis: Für die Bestimmung von P/B, also dem Verhältnis von Nettosignalhöhe zu Untergrund, wurde jeweils der unveränderte Untergrund rechts vom Signal genommen. In Bild 6 folgt aus dem linken Teilbild eine Impulshöhe $P = 60\ 000$, aus dem rechten für den Bereich 9 bis 15 keV ein Untergrund $B = 10.25$. Es folgt $P/B = 5850$.

Kristalliner Prüfling: Wird das unveränderte Anodenspektrum zur Anregung genommen, so treten bei einem kristallinen Prüfling weitere, drehwinkelabhängige, Nebenlinien auf, vgl. Bild 7.

Es handelt sich hierbei um Bragg-Interferenzen für den Teil der kontinuierlichen Anodenstrahlung, für den die Beziehung gilt $d \sin \vartheta = n \lambda$ mit ϑ als Winkel Netzebene-Detektorrichtung und d als Netzebenenabstand im kristallinen Material. Die Impulshöhe in Bild 7 beträgt 60 000, der Untergrund von 2.4 bis 3.4 keV 14.5. Ohne den Bragg-Reflex ist also $P/B = 4140$.

Breitbandanregung: Im allgemeinen wird der Anwender für Übersichtsanalysen das unveränderte breitbandige Anodenspektrum wählen, wenn z.B. noch nicht bekannt ist, welche Spuren der Prüfling enthält. Ein Beispiel für eine solche Analyse gibt Bild 8 wieder, Zink in Glas. Die gepunktete Linie zeigt das Spektrum mit Elektronenanregung, Nettosignalhöhe 41500, Untergrund 8500, also $P/B = 4.88$. Außerdem überlagert die dünne Vergoldung mit $\text{Au}(L_{\alpha})$ die Linie $\text{Zn}(K_{\alpha})$, auch $\text{Au}(L_{\beta})$ ist zu erkennen. Bei Fluoreszenzanregung (schwarze Fläche) entfällt die Metallisierung, die beiden Zink-Linien heben sich klar ab. Es ist $P = 49\ 750$, $B = 250$, also $P/B_{f1} = 199$.

Gefilterte Anregung: Wie die Bragg-Reflexe in kristallinem Material zeigen, treffen erhebliche Intensitäten aus dem primären Bremsspektrum den Prüfling. Vom Prüfling reflektiert überlagern sie sein Spektrum. Eine Verbesserung des Verhältnisses P/B bringt daher eine gefilterte Bestrahlung des Prüflings. Die zugeführte energiereiche Röntgenstrahlung liegt dabei außerhalb des zu untersuchenden Spektralbereichs. Im energieärmeren Bereich unter 2.6 keV genügt bereits die Verwendung des 50- μm -Kaptonfensters, für höhere Energien eignen sich Metallfolien. Z.B. setzt eine 50 μm starke Molybdänfolie Röntgenstrahlung von 17 keV auf 1/e ihrer Intensität herab. Hier entsprechen die Anregungsbedingungen fast denen einer Folienanode. Jedoch strahlt die Massivanode zusätzlich einen höherenergetischen reflektierten Anteil ab. Außerdem lösen die Reflexelektronen in der Metallfolie weitere Röntgenstrahlung aus.

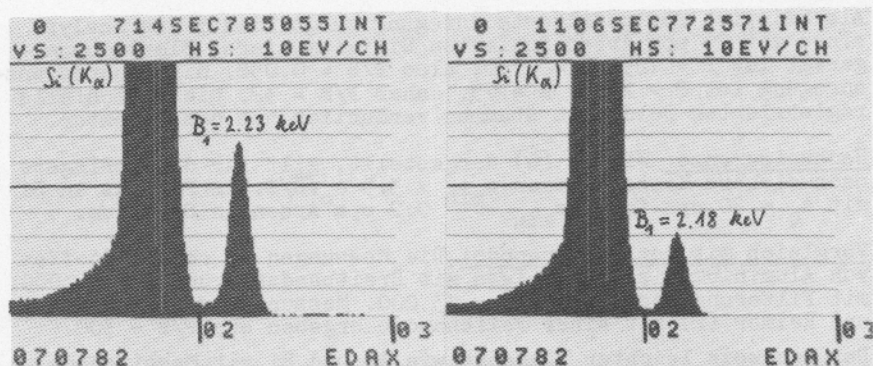


Bild 7: Silizium, Ti-Anode mit 7.5 μm Kapton, 10 kV. Lage-abhängiger Bragg-Reflex.

Fig. 7: Silicon, Ti-anode with 7.5 μm Kapton, 10 kV. Sample position dependent Bragg reflex.

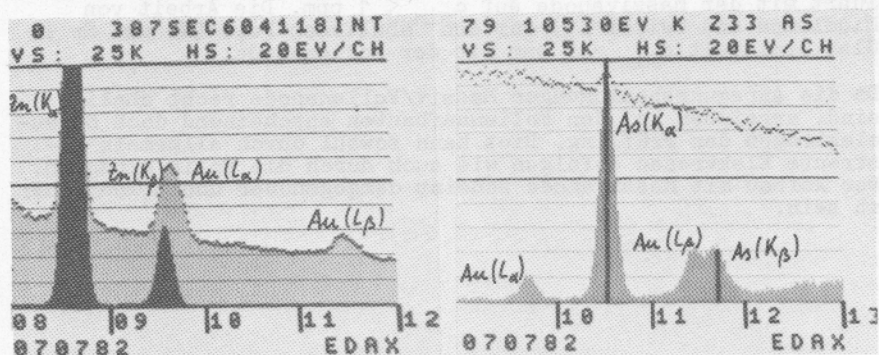


Bild 8: 5 % Zink in Glas. Gepunktet: Elektronenanregung, 4 h 20 kV, schwarz: Fluoreszenzanregung, Mo-Anode mit 50 μm Kapton, 10 min 20 kV

Fig. 8: 5 % zinc in glass, dotted: electron excited, 4 h 20 kV, black: X-ray excited, Mo-anode with 50 μm Kapton, 10 min 20 kV

Bild 9: 20 ppm Arsen in Silizium. Gepunktet: Elektronenanregung, 3 h 20 kV, grau: Fluoreszenzanregung, Mo-Anode mit 50 μm Molybdän, 10 min 40 kV

Fig. 9: 20 ppm arsenic in silicon dotted: electron excited, 3 h 20 kV, grey: X-ray excited Mo-anode with 50 μm molybdenum 10 min 40 kV

Bei Verwendung eines gefilterten Spektrums ist zu beachten, daß die Absorptionskanten der zu erfassenden Stoffe nicht zu weit vom durchgelassenen Teil der Anodenstrahlung liegen. So läßt sich Silizium mit einer Molybdänanode und einem 50- μm -Kapton-Fenster leicht anregen, mit der gleichen Anode und 50 μm Molybdän jedoch nicht. Diese Anordnung regt dafür die Elemente Zink bis Strontium bevorzugt an.

Als Beispiel für gefilterte Anregung zeigt Bild 9 die Analyse eines mit 20 ppm Arsen dotierten Siliziumwafers. Elektronenanregung ist $P = 125$, $B = 2150$, also $P/B = 0.058$. Mit Fluoreszenzanregung ist $P = 2425$, $B = 75$, daher $P/B = 32$. Die gleichfalls registrierten Goldpeaks stammen vermutlich aus dem Detektor.

Nachweisgrenze: Wie in (6) dargestellt, gilt für die geringste nachweisbare Konzentration $c_{\min} = 3.3 c_0 \sqrt{B/P}$. Im Fall As in Si mit $c_0 = 20$ ppm folgt $c_{\min} = 0.2$ ppm Arsen in Silizium.

Vergleich mit der Folienanode: Die Messungen an reinen Stoffen von Aluminium bis Zink zeigen mit Breitbandanregung $P/B = 3000$, mit Filterung sogar bis $P/B = 13\ 000$. Messungen von Linnemann und Reimer (2) mit einer Folienanode ergeben ein $P/B = 300$.

Der Nachweis leichter Elemente wie Al und Si mit Massivanode ergibt gegenüber der Elektronenanregung eine Verbesserung um etwa 20 fach. Messungen von Weiß (3) mit einer Folienanode ergeben gegenüber Elektronenanregung etwa das 2 fache.

Der Nachweis schwerer Elemente in leichter Matrix (As in Si) führt mit der Massivanode auf $c_{\min} < 1$ ppm. Die Arbeit von Middleman und Geller (1) für den ähnlichen Fall (Rb und Sr in Glas ermittelt $c_{\min} = 9$ ppm mit der Folienanode.

Da die Anregungsbedingungen Massiv/Folienanode recht ähnlich sind, erreichen bei den Folienaufbauten anscheinend doch Streuelektronen den Prüfling. Dies kann sowohl durch allgemein gestreute Elektronen erfolgen wie auch durch die Folie hindurch. Der Aufbau mit Massivanode scheint demgegenüber unempfindlicher zu sein.

Literatur:

- (1) Middleman, L.M. and J.D. Geller: Trace element analysis using X-ray excitation with an energy dispersive spectrometer on a SEM, Scanning Electron Microscopy 1976/I, IITRI, Chicago, 171-178, 762
- (2) Linnemann, B. und L. Reimer: Comparison of X-ray elemental analysis by electron excitation and X-ray fluorescence, Scanning Vol. 1 (1978), 109-117
- (3) Weiß, R.M.: Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit bei der qualitativen Röntgenanalyse im REM durch Röntgen-Fluoreszenz-Anregung, Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 12/1 (1979), 209-216
- (4) Ohuchi, F. et al.: Electron beam effects during analysis of glass thin films with Auger electron spectroscopy, Surface and Interface Analysis, Vol. 2 No. 3 (1980), 85-90
- (5) Herglotz, H.K.: X-ray spectrometry, Marcel Dekker, New York 1978, 393-411
- (6) Ziebold, T.O.: Precision and sensitivity in electron microprobe analysis, Analytical Chem. 39 (8), (1962), 858-861