

Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 18 (1985)

Richard Eckert

RFA im REM: Bauformen der "Röntgenbox"

Angemeldet zum 18. Kolloquium des Arbeitskreises für
Elektronenmikroskopische Direktabbildung und Analyse von Oberflächen (EDO)
(15. bis 21. September 1985 in Konstanz)

Abstract: XRF IN THE SEM: CONSTRUCTIONS OF THE
"RÖNTGENBOX"

The "Röntgenbox" is proved to be well suited for material analyses with XRF in the SEM. The different modifications with a massive anode, constructed in the past, initialized the development of a compact box with a set of plug in foil anodes. This new "Röntgenbox" is also simple in its use but exhibits markedly higher X-ray counting rates.

Kurzfassung: Materialanalysen mit Röntgenfluoreszenz lassen sich im REM routinemäßig durchführen. Ausführungen der "Röntgenbox" mit Massiv- und mit Folienanode werden vorgestellt. Spezielle Ausführungen dienen zu Vergleichsmessungen ohne Zwischenbelüftung und zur zerstörungsfreien Untersuchung großer Proben.

Einleitung: Die Materialanalyse mit Röntgenfluoreszenz im REM hat eine Reihe Vorteile, insbesondere

- Messung von Gehalten zwischen 100 % und einigen ppm
- Zerstörungsfreie Tiefeninformation zwischen μm und mm
- Feststellung von geschichteten Bereichen mit Braggreflexen
- Untersuchung isolierender Prüflinge ohne Metallisierung
- Materialanalyse auch schwieriger Proben wie Filter mit Stäuben, Textilgewebe, Bodenproben und Pulver.

Für Messungen mit Röntgenfluoreszenz werden benötigt

- Elektronenquelle, regelbar in Strom und Spannung
- Pumpstand
- mechanische Lagekontrolle für die Probe
- Röntgenspektrometer
- Prallblech zum Auslösen der Röntgenstrahlung
- Folie zum Abschirmen der Probe vor Streuelektronen.

} am REM
vorhanden

Zum Einsatz der RFA genügen also ein Prallblech und eine Folie, ggf. mit einer Kammer, in der diese Teile zusammen mit der Probe montiert sind.

Anschrift des Verfassers:

Richard Eckert, Forschungszentrum der Standard Elektrik Lorenz
Holderäckerstr. 35, 7 Stuttgart 31, Bundesrep. Deutschland

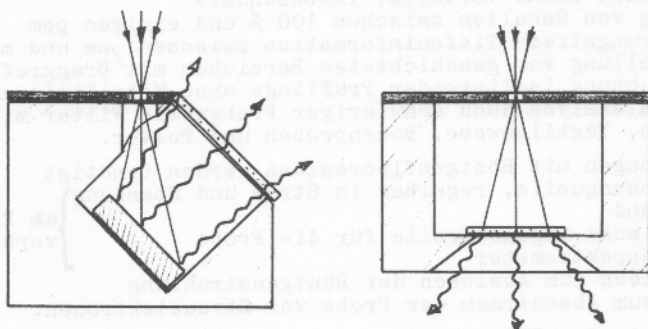
Forderungen an den Aufbau: Ein RFA-Aufbau fürs REM sollte

- bei gegebenem Elektronenstrom eine hohe Signalzählrate im Detektor auslösen (hoher Wirkungsgrad)
- nur die Elemente anzeigen die in der Probe enthalten sind (Freiheit von Störlinien)
- im Vergleich zu den Elementesignalen einen niedrigen kontinuierlichen Untergrund aufweisen (hohes P/B).

Wirkungsgrad: Bei einem punktförmigen Prüfling ist der Wirkungsgrad bereits durch den Abstand Röntgenquelle-Prüfling sowie den Abstand Prüfling-Detektor gegeben. Bei einem ausgedehnten Prüfling ist die Röntgenzählrate abhängig von der Größe der bestrahlten Fläche sowie davon, ob der Detektor die gesamte bestrahlte Fläche erfäßt.

Freiheit von Störlinien: Hierzu sollte nur Röntgenstrahlung vom Prüfling den Detektor erreichen. Meist haben Si(Li)-Detektoren zur Begrenzung des Sehfeldes einen Kollimator, so daß bei Proben $> 1 \text{ cm}^2$ das Sehfeld eher zu klein ist. Außerdem sollte möglichst nur der Prüfling zur Emission angeregt werden. Andernfalls kann Streustrahlung am Prüfling reflektiert doch den Detektor erreichen.

Spektruntergrund: Dieser bleibt niedrig, falls der Prüfling freigehalten wird von Elektronenbeschuß sowie von gestreuter Röntgenstrahlung. Die Elektronen des Primärstrahls sollten nach dem Auftreffen auf die Anode nicht mehr in die REM-Kammer zurückkehren können. Eine solche Einbahnstraße für Elektronen wird hergestellt durch Ausbilden des Anodenraumes als Faraday-Käfig, siehe Bild 1:



Massivanode
massive anode

Folienanode
foil anode

Bild 1: Ausbildung des Anodenraums als Faraday-Käfig
Fig. 1: Construction of the anode tube as a Faraday cage

Mit diesen Maßnahmen wurde eine Anzahl verschiedener Kammern gebaut, die im folgenden vorgestellt seien:

Eckenaufbau: Die Ausführung mit Massivanode (Bild 3) besitzt infolge eines kompakten Aufbaus eine hohe Zählrate. Der Prüfling sitzt ca 1 cm seitlich neben der Anode und damit seitlich neben dem Elektronenstrahl. Der Detektor benötigt daher einen Schinkel von ca 5° seitlich zur Achse, um Röntgenstrahlung vom Prüfling zu empfangen. Detektoren mit Kollimator müssen also um diesen Winkel seitlich schwenkbar sein.

Zweikammeraufbau: Der Prüfling sitzt in einer eigenen Kammer schräg unterhalb der Massivanode (Bild 4). Bei einem Abstand Anode-Prüfling von ca 4 cm ist die Zählrate geringer als beim Eckenaufbau. Der achsiale Aufbau gestattet die Verwendung eines Detektors mit Kollimator. Jedoch sollte dieser waagrecht montiert sein etwa 2.5 cm unter dem Polschuh des REM.

Einkammeraufbau: Der Prüfling sitzt schräg oberhalb der Massivanode in einem Abstand von 1.5 bis 3 cm. Für diesen achsialen Aufbau kann der Detektor in beliebiger Höhe montiert sowie waagrecht oder gekippt sein. Konstruktiv bedingt fliegen die Elektronen des Primärstrahls nur 1 bis 2 cm neben dem Prüfling vorbei, so daß gelegentlich Streuelektronen doch den Prüfling erreichen können (Bild 5).

Folienkammer: Die Folienanode sitzt ca 1.5 cm oberhalb der Probe (Bild 6). Durch die einfache Geometrie sind auch die notwendigen Abmessungen klein (Höhe 25 mm, Durchmesser 31 mm). Der Detektor kann beliebig montiert sein. Wie beim Ecken- und beim Zweikammeraufbau bleibt der Elektronenstrahl vom Prüfling getrennt. Die Folienanoden sind steckbar, so daß sowohl ein Probenwechsel wie auch ein Anodenwechsel jeweils mit einem Handgriff durchzuführen ist /5/.

Vergleich der Röntgenboxen: Die untersuchten Röntgenboxen wurden der Reihe nach in die Probenkammer eines REM Cambridge 150 N eingesetzt, als Spektrometer diente ein EDAX-System 707 B mit 20 mm² Detektorfläche, siehe Tabelle 1:

Röntgenbox Typ	Signalzählrate $S'_{180} \text{ eV} / \frac{I_{mp}}{s \cdot \mu\text{A}}$	P/B ₁₈₀ eV	Literatur
Massiv, Eckenaufbau	115	390	/1/,/2/
" , Zweikammer	17	410	---
" , Einkammer	24	300	/3/
Folienkammer	200	380	/4/,/5/

Tabelle 1: Typenvergleich der Bauform "Röntgenbox". Probe: Titanblech 1 cm², Bestrahlung mit Molybdänanode + 50 µm Molybdänfilter bzw. 50 µm dicke Molybdän-Folienanode, 30 kV.

Table 1: Comparison between the different "Röntgenboxes". Sample: titanium sheet 1 cm², generation of X-rays with a molybdenum anode together with a 50 µm thick molybdenum foil as a filter resp. an 50 µm molybdenum anode foil, 30 kV.

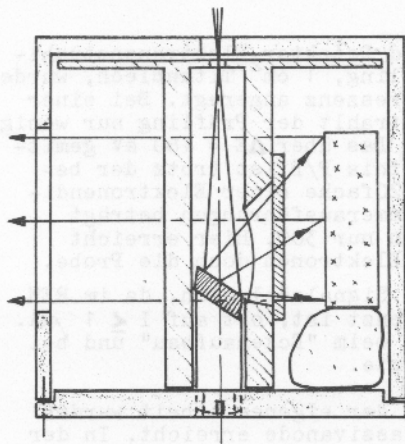


Bild 3: Eckenaufbau

Fig. 3: Bended beam construction

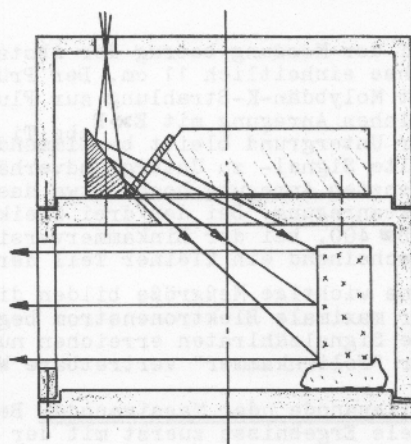


Bild 4: Zweikammeraufbau

Fig. 4: Two-chamber set up

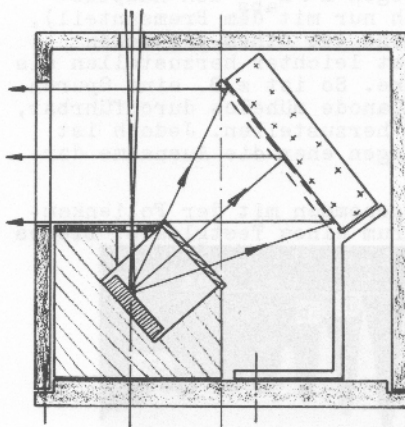


Bild 5: Einkammeraufbau

Fig. 5: Single chamber box

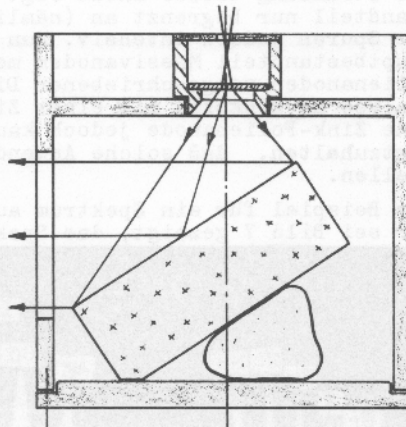


Bild 6: Folienkammer

Fig. 6: Box with foil anode

Bei der Messung betrug der Abstand Detektor-Elektronenstrahlachse einheitlich 11 cm. Der Prüfling, 1 cm Titanblech, wurde mit Molybdän-K-Strahlung zur Fluoreszenz angeregt. Bei einer solchen Anregung mit $E \gg E_{abs, Ti}$ strahlt der Prüfling nur wenig, der Untergrund bleibt bestimmend. Das über $\Delta E = 180 \text{ eV}$ gemittelte Signal- zu Untergrundverhältnis P/B ist trotz der begrenzten Anregung hoch, etwa das 20fache einer Elektronenindirektanregung. Bei den drei Zweikammerausführungen beträgt $P/B \approx 400$, bei der Einkammerversion nur 300. Hier erreicht anscheinend ein kleiner Teil der Elektronen doch die Probe.

Eine wichtige Meßgröße bilden die Signalzählraten, da im REM der maximale Elektronenstrom begrenzt ist, oft auf $I \leq 1 \mu\text{A}$. Die Signalzählraten erreichen nur beim "Eckenaufbau" und bei der "Folienkammer" vertretbare Werte.

Folienanode oder Massivanode: Bei der eigenen Arbeit wurden viele Ergebnisse zuerst mit der Massivanode erreicht. In der Regel gelang es aber bald darauf, die gleichen Nachweisgrenzen mit einer Folienanode zu erzielen. So scheint heute für viele Anwendungen die Folienkammer mit ihrem günstigen Wirkungsgrad, ihrer Kleinheit und ihrer einfachen Handhabung die Methode der Wahl.

Eine wichtige Problemstellung scheint aber der Massivanode vorbehalten, die Spurenanalyse bei einer stark strahlenden Matrix. In einem solchen Fall wird vorteilhaft eine Anode aus dem gleichen Material wie der Hauptbestandteil eingesetzt. Die Strahlung dieser Anode regt wegen $E < E_{abs}$ den Hauptbestandteil nur begrenzt an (nämlich nur mit dem Bremsanteil), die Spuren jedoch intensiv. Nun sind bei einem gegebenen Hauptbestandteil Massivanoden meist leichter herzustellen als Folienanoden vorgeschriebener Dicke. So ist z.B. eine Spurenanalyse an Zinkoxid mit einer Zinkanode mühelos durchführbar, eine Zink-Folienanode jedoch kaum herzustellen. Jedoch ist festzuhalten, daß solche Anwendungen eher die Ausnahme darstellen.

Als Beispiel für ein Spektrum aufgenommen mit der Folienkammer sei Bild 7 gezeigt, das Spektrum eines Testglases. Dieses

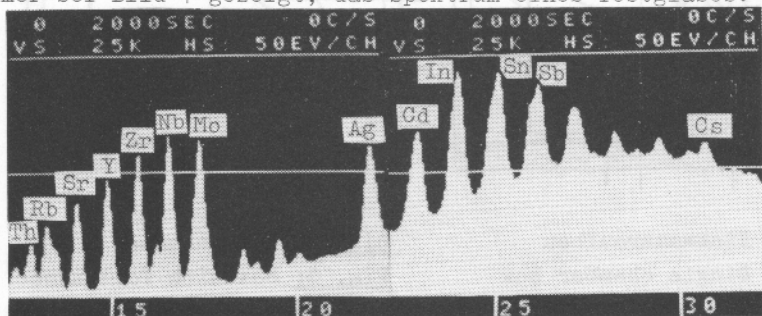


Bild 7: Glas NBS 610, 30 μm Wolfram-Folienanode bei 40 kV
 Fig. 7: Glass NBS 610, 30 μm tungsten foil anode at 40 kV

Glas, NBS 610, enthält eine Vielzahl von Spuren in einer Konzentration von jeweils 500 ppm, etwa der Nachweisgrenze bei Elektronendirektanregung. Hier, mit RFA im REM, sind die Signale mit $P/B \leq 9$ klar zu erkennen.

Doppelbox: Eine interessante Erweiterung der Röntgenkammern bildet die Doppelbox, siehe Bild 8. Hier können zwei Proben nacheinander ohne Zwischenbelüftung untersucht werden. So lassen sich wahlweise zwei gleichartige Proben mit unterschiedlicher Anregung untersuchen oder aber Prüfling und Vergleichsprobe bei gleicher Anregung.

Röntgenbox für große Prüflinge: Proben größer als ca 2 cm^2 lassen sich mit dieser Box zerstörungsfrei untersuchen, siehe Bild 9. Die Box wird auf den Prüfling draufgesetzt, dieser bildet so den Boden der Röntgenbox. Metallbarren, Textilien oder zur Rolle aufgewickelte Folien, Drähte und Fasern lassen sich so ohne Probennahme untersuchen. Die Größe der Probe wird durch die Abmessungen der REM-Probenkammer begrenzt. So wurden bereits Beläge auf Glasplatten von $5 \times 10 \text{ cm}^2$ quantitativ untersucht, ebenfalls 3 cm breite Lotfolien auf Rollen von 7 cm \varnothing .

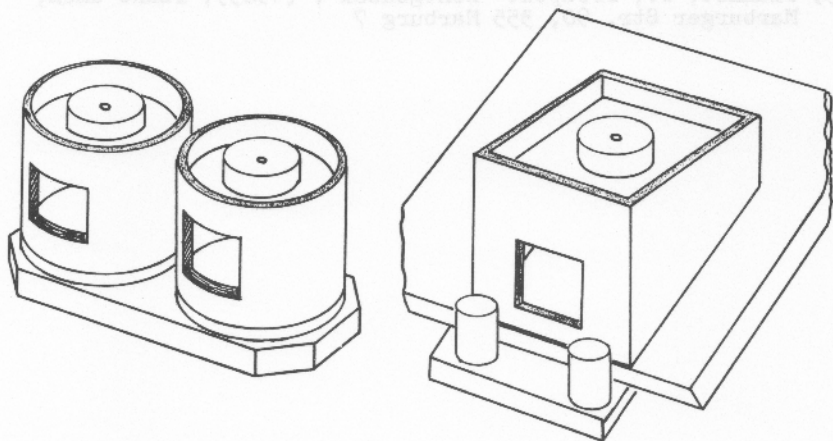


Bild 8: Doppelbox für Vergleichsmessungen
Fig. 8: Double box for comparisons

Bild 9: Röntgenbox für große Prüflinge
Fig. 9: Box for large-scaled samples

Zusammenfassung: Die Bauform "Röntgenbox" hat sich in den drei Jahren ihres Bestehens voll bewährt. Mit ihr gelang es erstmals, die Massivanode für die RFA im REM einzusetzen. Die neue Ausführung mit Folienanoden hat kleinere Abmessungen und höhere Zählraten als die bisherigen Kammern. Sie ist daher auch für ein REM mit kleiner Probenbühne und einem nur begrenzten Elektronenstrom gut geeignet. Die Folien-Steckanoden lassen sich sowohl bei der normalen Kammer für Proben bis 1 cm^2 wie auch bei der Box für große Proben bis ca $5 \times 10 \text{ cm}^2$ einsetzen.

Literatur:

- (1) Eckert, R., Ein Röntgenfluoreszenz-Zusatz für die Spurenanalyse, Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 15/1 (1982), 41-48
- (2) Eckert, R., XRF in the SEM with a massive anode, Scanning Electron Microscopy 1983/IV, 1535-1545
- (3) Eckert, R., Ein RFA-Zusatz für Spurenanalysen im Rasterelektronenmikroskop, Symposium Instrumentelle Multi-Element-Analyse Jülich 1984, in Vorbereitung
- (4) Eckert, R., RFA im REM: Spurenanalyse an Kunststoffen, Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 17 (1984), 99-104
- (5) Plannet, W., Prospekt "Röntgenbox", (1985), PLANO GmbH, Marburger Str. 90, 355 Marburg 7

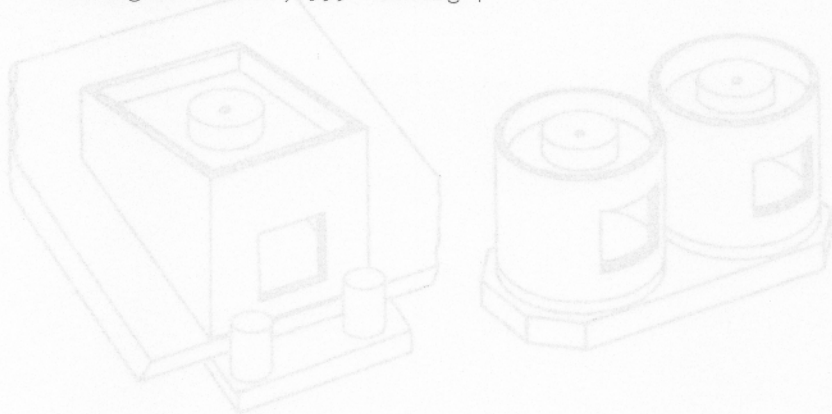


Bild 8: Doppelbox für Verkleinerung - Bild 9: Röntgenbox für
 Messungen
 Bild 10: Box für große
 Proben