

Dipl.-Phys. Vanessa Rackwitz

**Instrumentelle Fundamentalparameter
und ausgewählte Anwendungen der
Mikrofokus-Röntgenfluoreszenzanalyse
am Rasterelektronenmikroskop**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Instrumentelle Fundamentalparameter und
ausgewählte Anwendungen der
Mikrofokus-Röntgenfluoreszenzanalyse
am Rasterelektronenmikroskop**

2012

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: info@bam.de

Internet: www.bam.de

Copyright © 2012 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Referat Z.8

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9814634-4-6

Instrumentelle Fundamentalparameter und ausgewählte Anwendungen der Mikrofokus-Röntgenfluoreszenzanalyse am Rasterelektronenmikroskop

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie
eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin
von

Dipl.-Phys. Vanessa Rackwitz
geboren am 09.07.1983 in Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Dr. Andreas Herrmann

Gutachter/innen: 1. Prof. Dr. Ulrich Panne
 2. Prof. Dr. Janina Kneipp
 3. Prof. Dr. Norbert Esser

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Januar 2012

Inhaltsverzeichnis

Abstract	7
Kurzfassung	9
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole	11
1. Einleitung	13
2. Grundlagen: μ-RFA am REM – Erweiterung für das analytische REM	17
2.1. Röntgenfluoreszenz	17
2.2. μ -RFA am REM und die Kopplung von μ -RFA mit ESMA	19
2.3. Referenzfreie Quantifizierung von μ -RFA-Röntgenspektren	23
2.4. Physikalische Prozesse von Röntgenphotonen mit Materie	25
3. Experimenteller Teil	27
4. Röntgenröhren	30
4.1. Gegenüberstellung verschiedener Algorithmen aus der Literatur	31
4.2. Ansatz zur Bestimmung des Röntgenröhrenspektrums am REM/EDS-System	35
4.3. Messung von Röntgenröhrenspektren mit einem kalibrierten REM/EDS-System	45
4.4. Direkte Messung von Röntgenröhrenspektren	48
4.5. Unsicherheiten bei der Berechnung des Röntgenröhrenspektrums	52
5. Polykapillare Röntgenoptiken	57
5.1. Routinemäßige Charakterisierung von Röntgenhalblinsen	58
5.2. Zeitliche Stabilität der Transmission von Volllinsen	72
6. Prozeduren zur Bestimmung der signifikanten Parameter der Messgeometrie	75
6.1. Eintritts-, Austritts- und der Streuwinkel	75
6.2. Detektorakzeptanzraumwinkel	76
6.3. Detektorakzeptanzbereich	77
7. Energiedispersive Röntgenspektrometer	79
7.1. Kalibrierung des Referenzspektrometers am Synchrotron	81
7.2. Charakterisierung von EDS im Labor	82

7.3. Weitere Artefakte	91
8. Referenzfreie Quantifizierung von Röntgenspektren repräsentativer Probenklassen	96
8.1. Stöchiometrische Verbindungen: Pyrit	97
8.2. Messing: BAM 387 (ERM-EB387)	99
8.3. Hochlegierter Stahl: JK 37	101
8.4. Multielementglas: C3	102
9. Bestimmung der Nachweisgrenzen am Beispiel von RoHS-relevanten Elementen	106
9.1. RoHS-Directive 2002/95/EG und die Referenzmaterialien	107
9.2. Bestimmung der Nachweisgrenze	108
9.3. Verbesserung der Nachweisgrenze durch Optimierung der experimentellen Bedingungen	114
9.4. Vorhersage der Nachweisgrenze durch die Modellierung von RFA-Spektren	116
10. Berücksichtigung des Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisses zur Erweiterung der μ-RFA	119
10.1. Theoretischer und experimenteller Hintergrund der Streuung von Röntgenphotonen	120
10.2. Halb-quantitative Anwendungen des Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisses	125
11. Zusammenfassung	135
12. Anhang	139
12.1. Bestimmtheitsmaß	139
12.2. Röntgenröhren-Algorithmen aus der Literatur	139
13. Verzeichnisse	144
13.1. Abbildungsverzeichnis	144
13.2. Tabellenverzeichnis	149
13.3. Publikationsverzeichnis der Autorin	150
13.4. Literaturverzeichnis	155
Danksagung	163

Abstract

For a decade X-ray sources have been commercially available for the microfocus X-ray fluorescence analysis (μ -XRF) and offer the possibility of extending the analytics at a scanning electron microscope (SEM) with an attached energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). By using the μ -XRF it is possible to determine the content of chemical elements in a microscopic sample volume in a quantitative, reference-free and non-destructive way. For the reference-free quantification with the XRF the Sherman equation is referred to. This equation deduces the intensity of the detected X-ray intensity of a fluorescence peak to the content of the element in the sample by means of fundamental parameters. The instrumental fundamental parameters of the μ -XRF at a SEM/EDS system are the excitation spectrum consisting of X-ray tube spectrum and the transmission of the X-ray optics, the geometry and the spectrometer efficiency. Based on a calibrated instrumentation the objectives of this work are the development of procedures for the characterization of all instrumental fundamental parameters as well as the evaluation and reduction of their measurement uncertainties:

The algorithms known from the literature for the calculation of X-ray tube spectrum are evaluated with regard to their deviations in the spectral distribution. Within this work a novel semi-empirical model is improved with respect to its uncertainties and enhanced in the low energy range as well as extended for another three anodes. The emitted X-ray tube spectrum is calculated from the detected one, which is measured at an especially developed setup for the direct measurement of X-ray tube spectra. This emitted X-ray tube spectrum is compared to the one calculated on base of the model of this work. A procedure for the determination of the most important parameters of an X-ray semi-lens in parallelizing mode is developed. The temporal stability of the transmission of X-ray full lenses, which have been in regular use at the μ -XRF source for several years, is examined. The procedure for the determination of the spectrometer efficiency in the laboratory is extended to 50 keV. Besides this methodological development applications for the newly characterized instrumental fundamental parameters are presented. The reference-free quantification of μ -XRF spectra of representative samples is performed. The limits of detection of the μ -XRF at the SEM are determined for heavy trace elements in light matrices by the example of specimens that were prepared an EU directive. It is investigated if the consideration of the X-ray scattering properties of a sample can extend the XRF analysis.

Kurzfassung

Seit einem Jahrzehnt sind Röntgenquellen für die Mikrofokus-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) kommerziell erhältlich und bieten die Möglichkeit, die Analytik am Rasterelektronenmikroskop (REM) mit angeschlossenen energiedispersiven Röntgenspektrometern (EDS) zu erweitern. Mit der μ -RFA lässt sich quantitativ, referenzfrei und zerstörungsfrei der Gehalt der chemischen Elemente in einem mikroskopischen Probenvolumen bestimmen. Für die referenzfreie Quantifizierung mit der RFA wird auf die Sherman-Gleichung zurückgegriffen. Diese Gleichung führt die Intensität der detektierten Röntgenstrahlung auf den Gehalt des Elements in der Probe mittels Fundamentalparameter zurück. Zu den instrumentellen Fundamentalparametern zählen das Anregungsspektrum bestehend aus dem Röntgenröhrenspektrum und der Transmission der Röntgenoptik, die Messgeometrie und die Spektrometereffizienz. Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Prozeduren zur Charakterisierung der instrumentellen Fundamentalparameter der μ -RFA am REM sowie die Evaluierung und Verringerung der Messunsicherheiten anhand einer kalibrierten Instrumentierung:

Die aus der Literatur bekannten Algorithmen zur Berechnung von Röntgenröhrenspektren sollen hinsichtlich ihrer Abweichungen evaluiert werden. Ein semi-empirischer Ansatz wird innerhalb dieser Arbeit bezüglich seiner Unsicherheiten und im niederenergetischen Bereich verbessert. Für drei weitere Anodenmaterialien soll dieser Ansatz erweitert werden. Die mit diesem Ansatz berechneten Röntgenröhrenspektren werden mit direkt gemessenen Röntgenröhrenspektren verglichen, die an einem speziell entwickelten Messstand eines Röntgenröhrenherstellers aufgenommen wurden. Eine Prozedur zur Bestimmung der wichtigsten Parameter von Röntgenhalblinsen im parallelisierenden Modus wird entwickelt. Die zeitliche Stabilität der Transmission von Röntgenvolllinsen, die seit mehreren Jahren im regelmäßigen Einsatz an einer μ -RFA-Quelle waren, wird untersucht. Für das Labor wird ein Verfahren zur Bestimmung der Spektrometereffizienz bis 50 keV neu entwickelt. Neben dieser methodischen Weiterentwicklung werden Anwendungen für die neu charakterisierten instrumentellen Fundamentalparameter vorgestellt. Darunter soll die referenzfreie Quantifizierung mit der μ -RFA am REM anhand von repräsentativen Probenklassen hinsichtlich ihrer Stärken und Schwächen vorgestellt werden. Die Nachweisgrenzen der μ -RFA am REM für schwere Spurenelemente in leichten Matrizen werden an Proben zur Überprüfung einer EU-Richtlinie bestimmt. Darüber hinaus soll überprüft werden, ob die Berücksichtigung der Streueigenschaften einer Probe von Röntgenphotonen für die Analytik ausgenutzt werden kann.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

A	Kreisfläche, Abschnitt 5.1.3
Abb.	Abbildung
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer, Kapitel 9
C	Gehalt eines Elements in der Probe, Abschnitt 2.3 und 12.2
c	Lichtgeschwindigkeit, Abschnitt 12.2
C_{LoD}	Nachweisgrenze, Kapitel 9
Co	Compton-Streuung, Kapitel 10 und Abschnitt 2.4
d	Dicke der absorbierenden Schichten, Kapitel 7 und Abschnitt 12.2
DK	Doppelkollimator, Kapitel 8, 9 und 10
E	Photonenenergie
E_0	Elektronenenergie, Kapitel 2 und Abschnitt 12.2
E_c	Bindungsenergie des Photoelektrons, Abschnitt 2.1 und 12.2
ED	Energiedispersiv, Abschnitt 3 und Kapitel 7
EDS	Energiedispersives Röntgenspektrometer, Abschnitt 3 und Kapitel 7
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse, Abschnitt 2.2 und Kapitel 8
$F(q, Z)$	Atomarer Formfaktor, Abschnitt 10.1
f	Fokusabstand, Abschnitt 5.1.1
fg	Freiheitsgrad, Abschnitt 9.2
FP	Fundamentalparameter, Kapitel 1
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> , Halbwertsbreite, Kapitel 5
h	Plancksches Wirkungsquantum, Abschnitt 12.2
I	Intensität
I_{LoD}	Intensität an der Nachweisgrenze, Kapitel 9
I_{bl}	Intensität des Messsignals einer Leerprobe, Abschnitt 9.2
i_{st}	Strahlstrom am REM, Abschnitt 5.1.3 und 12.2
J	Gesamtanzahl der Pixel, Abschnitt 5.1.3
K, K^*	Empirischer Faktor bei der Berechnung der Röntgenphotonenausbeute, Abschnitt 4.2
K_B	Empirischer Faktor bei der Berechnung des Bremsstrahlungsuntergrunds, Abschnitt 4.2
k_{LoD}	Vorfaktor bei der Bestimmung der Nachweisgrenze, Abschnitt 9.2
LA-ICP-MS	<i>Laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy</i> , Laserablation, Kapitel 1
	gekoppelt mit Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
LoD	<i>Limit of detection</i> , Nachweisgrenze, Kapitel 9
m	Empirischer Exponent bei der Berechnung des Bremsstrahlungsuntergrunds, Abschnitt 4.2
m_{cal}	Analytische Sensitivität einer Messmethode, Abschnitt 9.2
m_{LoD}	Anzahl der Messungen an der Analyseprobe, Abschnitt 9.2
n	Empirischer Exponent bei der Berechnung der Röntgenphotonenausbeute, Abschnitt 4.2
n_K	Brechzahlindex des Kapillarmaterials, Kapitel 5
n_L	Brechzahlindex der Luft, Kapitel 5
n_{LoD}	Anzahl der Kalibrierproben, Abschnitt 9.2
p	Wahrscheinlichkeit für einen Elektronenübergang innerhalb des Atoms, Abschnitt 2.1, 2.3 und 12.2
PA	Photoelektrische Absorption, Abschnitt 2.1 und 10.1
q	Impulsübertrag bei der Streuung von Photonen an gebundenen Elektronen, Abschnitt 10.1
R	Verhältnis der Streuquerschnitte von Rayleigh- zu Comptonstreuung, Abschnitt 10.1
R^2	Bestimmtheitsmaß, Abschnitt 12.1
r_{xy}	Pearson'schen Korrelationskoeffizienten, Abschnitt 12.1
Ra	Rayleigh-Streuung, Kapitel 10
REM	Rasterelektronenmikroskop, Abschnitt 2.2 und Kapitel 3
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse (auch: XRF <i>X-ray fluorescence</i>), Abschnitt 2.1

μ -RFA	Mikrofokus-Röntgenfluoreszenzanalyse, Abschnitt 2.2
RM	Referenzmaterial, Kapitel 4, 5 und 7 bis 10
RoHS	<i>Restriction of the use of certain hazardous substances in electronic products</i> , Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten, Kapitel 9
S_{BG}	Anpassungsfunktion für den Untergrund, Abschnitt 4.4
$S(q, Z)$	Inkohärente Streufunktion, Abschnitt 10.1
S/B-ratio	Signal-to-background-ratio, Verhältnis der Intensität eines Signals und des dazugehörigen Untergrunds, Abschnitt 2.2 und Kapitel 8 und 9
SDD	Silizium-Drift-Detektor, Kapitel 3 und 7
SIMS	<i>Secondary ion mass spectrometry</i> , Sekundärionen-Massenspektrometrie, Kapitel 1
Si(Li)	Silizium-Litium-Röntgenspektrometer, Kapitel 3 und 7
$T_A(E)$	Absolute Transmission einer Röntgenoptik, Abschnitt 5.1.3 und 5.2
t	Akquisitionszeit
$t_{fg,\alpha}$	Quantil der t-Verteilung bei einseitiger Fragestellung für den Fehler erster Art, Abschnitt 9.2
U	Überspannungsverhältnis, Kapitel 2 und 4 und Abschnitt 12.2
Y	Röntgenphotonenausbeute, Abschnitt 4.2
Z	Ordnungszahl der Probe
α	Signifikanzniveau (Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art), Abschnitt 9.2
Γ	Höhenwinkel, Kapitel 3
ε	Spektrometereffizienz, Kapitel 7
η	Wahrscheinlichkeit eines <i>Escape</i> -Impulses, Abschnitt 2.2, 2.3 und 12.2
θ	Streuwinkel, Kapitel 3 und 10
θ_c	Grenzwinkel der Totalreflexion, Kapitel 5
ϑ	Abnahmewinkel zwischen der charakteristischen Strahlung und dem Detektor, Kapitel 3
κ_o	Faktor zur Bestimmung des oberen Vertrauensbereiches der Nachweisgrenze, Abschnitt 9.2
κ_u	Faktor zur Bestimmung des unteren Vertrauensbereiches der Nachweisgrenze, Abschnitt 9.2
μ	Massenschwächungskoeffizient, Abschnitt 2.3 und 12.2 und Kapitel 7
ξ	Azimuth, Kapitel 3
ρ	Dichte, Kapitel 5
σ	Standardabweichung
σ_{bl}^*	Standardabweichung der Blindwerte, Abschnitt 9.2
σ_e	Verlust von Impulsen im Hauptsignal durch die Emission von Photoelektronen und Augerelektronen aus dem aktiven Bereich des Halbleiterkristalls, Kapitel 7
σ_i^{ph}	Wirkungsquerschnitt der Photoionisation, Kapitel 2
σ_i^{total}	Wirkungsquerschnitt aller Photonenwechselwirkungen am Atom, Abschnitt 2.3
ϕ	Spektrale Verteilung, Abschnitt 2.3 und 12.2 und Kapitel 4
φ	Probenkipfung (in Kapitel 4: Anodenkipfung), Kapitel 3 und 4
ψ	Einfallswinkel, Kapitel 3
Ω	Detektorakzeptanzraumwinkel, Abschnitt 6.2
ω	Fluoreszenzausbeute, Abschnitt 2.3 und 12.2
$\frac{d\sigma_{KN}(E,\theta)}{d\Omega}$ und $\frac{d\sigma_{Th}(E,\theta)}{d\Omega}$	Streuquerschnitte von Thomson und Klein-Nishina an freien Elektronen, Abschnitt 12.2
$\frac{d\sigma_{Ra}(E,\theta)}{d\Omega}$ und $\frac{d\sigma_{Co}(E,\theta)}{d\Omega}$	Differentiellen Wechselwirkungsquerschnitte der Rayleigh- und Compton-Streuung, Abschnitt 12.2

1. Einleitung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) hat sich seit Mitte der 1960er Jahre zu einer etablierten und ausgereiften Methode zur Gehaltsbestimmung der chemischen Elemente in einem mikroskopischen Probenvolumen entwickelt. Im Vergleich zu anderen mikroanalytischen Techniken wie *secondary ion mass spectrometry (SIMS)* oder *laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy (LA-ICP-MS)* liegt der große Vorteil der RFA in der Kombination einer zerstörungsfreien Messung mit einer Empfindlichkeit im $\mu\text{g/g}$ -Bereich, einer lateralen Auflösung von $\leq 100 \mu\text{m}$ und der Möglichkeit zur referenzfreien Quantifizierung. [1]

Das grundsätzliche Messprinzip der RFA besteht darin, dass ein Röntgenstrahl die zu untersuchende Probe zur Emission von Fluoreszenzstrahlung anregt. Diese Strahlung ist charakteristisch für die Elemente in der Probe und kann mit Hilfe eines Röntgenspektrometers gemessen werden. Die Erzeugung eines ausreichend intensiven und gleichzeitig für die Mikroanalyse fokussierten Röntgenstrahls stellte die größte Schwierigkeit bei der Durchführung dieser Methode dar. Synchrotronstrahlung, die durch das Ablenken von geladenen Elementarteilchen bei relativistischen Geschwindigkeiten emittiert wird, kann als Anregungsquelle für die RFA verwendet werden. Zum ersten Mal wurde 1972 von Horowitz & Howell berichtet, dass die Synchrotronstrahlung vom *Cambridge Electron Accelerator* als Anregung für ein kombiniertes Fluoreszenz- und Transmissionsröntgenmikroskop zum Einsatz kam. [2] Der große Vorteil, das Synchrotron als Anregungsquelle zu nutzen, liegt in der hohen Intensität, die konventionelle Röntgenröhren am Anfang der Entwicklung der RFA in den 1960er Jahren nicht erzeugen konnten.

Heutzutage werden für die RFA im Labor sogenannte Kleinleistungs-Mikrofokus-Röntgenröhren eingesetzt. Durch technologische Entwicklungen in den letzten Jahren ist es bei diesen Röntgenröhren möglich, bei geringerer Leistung einen Photonenfluss zu erzeugen, der bis zu 100 mal höher ist als bei normalen Röntgenröhren wie sie z.B. in der Diffraktometrie eingesetzt werden.

Aufgrund des Abstandes zwischen Röntgenröhrenanode und Probe kann nur ein Teil der emittierten Röntgenstrahlung zur Anregung der Probe verwendet werden. Deshalb wurden schon früh Röntgenoptiken eingesetzt, um diese geometrischen Verluste zu reduzieren. In den letzten Jahren wurden polykapillare Röntgenoptiken entwickelt, die die Aufgabe haben, emittierte Röntgenstrahlung schon nah an der Röntgenröhre einzusammeln, mit möglichst geringen Verlusten weiterzuleiten und auf die Probe zu fokussieren. [3] Durch technologische Fortschritte sowohl auf dem Gebiet der Röntgen-

röhren wie auch auf dem Gebiet der Röntgenoptiken ist es möglich geworden, eine Röntgenquelle für die RFA auch im Labor zu betreiben. Erste kommerziell erhältliche μ -RFA-Geräte, die allerdings noch mit einem Blendensystem anstelle einer Optik ausgestattet waren, wurden 1988 von Wherry et al. vorgestellt. [4, 5]

Da damit der Schritt, die μ -RFA im Labor zugänglich zu machen, geebnet wurde, ist schon bald der Wunsch der Anwender aufgekommen, die μ -RFA mit anderen im Labor zugänglichen Methoden zu koppeln, um so die analytischen Informationen von einer Probe zu vergrößern. Insbesondere mit der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA), wie sie an einem Rasterelektronenmikroskop mit angeschlossenen energiedispersiven Röntgenspektrometern (REM/EDS-System) praktiziert wird, bietet sich eine solche Koppelung an. Durch eine am REM angeschlossene Röntgenquelle, bestehend aus einer Kleinleistungs-Mikrofokus-Röntgenröhre und einer polykapillaren Röntgenoptik, kann μ -RFA am REM betrieben werden. Für die μ -RFA am REM ist kein zusätzliches spezielles Röntgenspektrometer notwendig, sondern diese Methode arbeitet mit denselben Röntgenspektrometern wie sie für die ESMA eingesetzt werden.

Bei der μ -RFA am REM stellt das gemessene Röntgenspektrum einen „Fingerabdruck“ des analysierten Probenvolumens dar. Dieses wird bei der Quantifizierung genutzt, um die detektierten Fluoreszenzintensitäten in den Gehalt des jeweiligen Elements in der Probe umzurechnen. Da für die Quantifizierung oft passende Referenzmaterialien fehlen, mit denen man sich die Ähnlichkeit zwischen unbekannter Probe und Referenzmaterial zu Nutze machen kann, wird häufig die referenzfreie Quantifizierung anhand der Sherman-Gleichung eingesetzt. [6] Diese auf Fundamentalparametern (FP) basierende Gleichung wurde in den 1950er Jahren entwickelt und vollzieht jeden einzelnen physikalischen Teilprozess der μ -RFA durch analytische Gleichungen nach. Im Vergleich zu Monte-Carlo-Simulationen, bei denen die individuellen Wechselwirkungsprozesse jedes Photons statistisch verfolgt werden, kann man anhand der Sherman-Gleichung in kürzeren Auswertungszeiten referenzfrei quantifizieren. Die steigende Rechner-Leistung der letzten Jahre hat grundsätzlich die Attraktivität der referenzfreien RFA-Quantifizierung gefördert.

Häufig wird zwischen den atomaren und instrumentellen Fundamentalparametern unterschieden. Zu ersteren zählen elementabhängige Wirkungsquerschnitte, Fluoreszenzausbeuten und Übergangswahrscheinlichkeiten, deren Werte und auch teilweise deren Unsicherheiten man üblicherweise in Datenbanken findet. [7-10] Bei der konventionellen RFA sind die atomaren Fundamentalparameter die

größte Quelle möglicher Unsicherheiten. Durch die Flexibilität der μ -RFA am REM kommen zusätzlich noch die instrumentellen Fundamentalparameter hinzu. Zu ihnen zählen das Röntgenröhrenspektrum, die Transmission der Röntgenoptik, die Messgeometrie und die Spektrometereffizienz des Röntgenspektrometers. Sowohl die Unsicherheiten der atomaren als auch die instrumentellen Fundamentalparameter beeinflussen direkt die Unsicherheit des Ergebnisses der referenzfreien Quantifizierung.

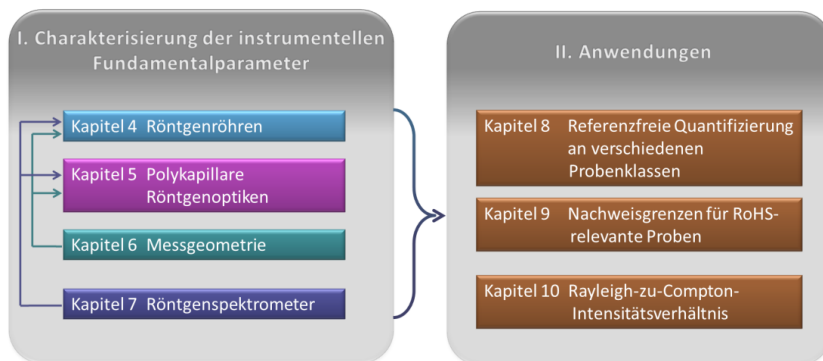


Abb. 1.1 Schematischer Aufbau dieser Arbeit: Zum einen wird die methodische Weiterentwicklung in den ersten vier Kapiteln und zum anderen die Anwendung dieser instrumentellen Fundamentalparameter in den Kapiteln 8 bis 10 behandelt. Die Verknüpfungen zwischen den verschiedenen Kapiteln sind mit Pfeilen eingezeichnet.

Ziele der Arbeit

Die Charakterisierung der instrumentellen Fundamentalparameter der μ -RFA am REM sowie die Evaluierung und Verringerung der Messunsicherheiten durch die Entwicklung von Messprozeduren anhand einer kalibrierten Instrumentierung sind die Ziele dieser Arbeit, siehe Abb. 1.1. Nach einer Einleitung der μ -RFA am REM in Kapitel 2 und einer Beschreibung des experimentellen Aufbaus in Kapitel 3 wird in den Kapiteln 4 bis 7 auf die einzelnen instrumentellen Fundamentalparameter dieser Messmethode eingegangen. Es werden Prozeduren vorgestellt, mit denen die Unsicherheiten bestimmt und verringert werden. Insbesondere bei der referenzfreien Quantifizierung können die Unsicherheiten der instrumentellen Fundamentalparameter einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis haben. Diese Fehlerfortpflanzung bei der quantitativen Analyse wird anhand repräsentativer Beispiele in Kapitel 8 betrachtet.

Die aus der methodischen Weiterentwicklung gewonnenen Fundamentalparameter der μ -RFA am REM werden in Kapitel 8 bis 10 angewendet. Die Nachweisgrenze an *RoHS* (EU-Richtlinie)-relevanten Proben und die Verbesserung der μ -RFA anhand der Röntgenstreuungseigenschaften der Probe wird in diesen Kapiteln näher untersucht.

2. Grundlagen: μ -RFA am REM – Erweiterung für das analytische REM

2.1. Röntgenfluoreszenz

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine etablierte Methode zur zerstörungsfreien, qualitativen und quantitativen Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einer Probe. Mittels Röntgenstrahlung werden die Atome der zur untersuchenden Probe durch das Lösen eines oder mehrerer kernnaher Elektronen aus dem Atom angeregt und Vakanzen entstehen, siehe Abb. 2.1.

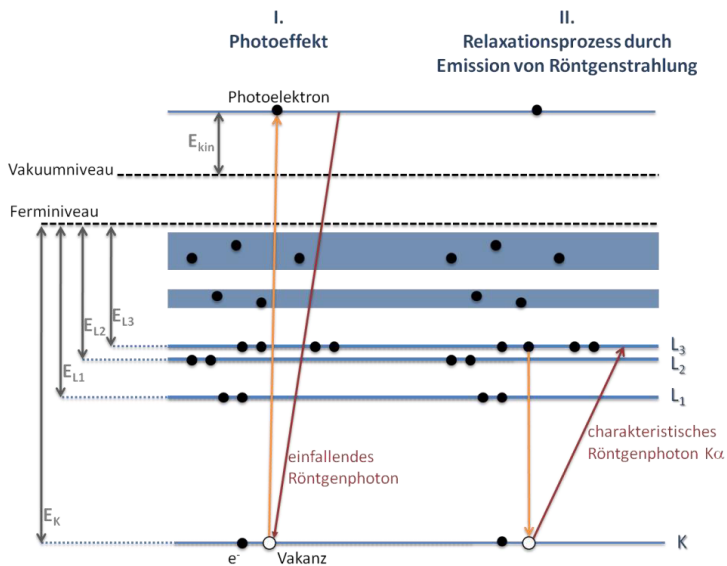


Abb. 2.1 Prinzip der Röntgenfluoreszenz [11, 12]

Möglich ist dies nur, wenn die zur Anregung verwendete Strahlung eine höhere Energie aufweist als für den Ionisationsprozess notwendig ist. Die Energie des entstandenen Photoelektrons entspricht dann der Energiedifferenz des einfallenden Photons und der Bindung des Elektrons ans Atom. Der Wirkungsquerschnitt für eine solche Photoionisation ist in Abb. 2.2 rechts dargestellt (zum Vergleich der Wirkungsquerschnitt für die Elektronenstoßionisation auf der linken Seite).

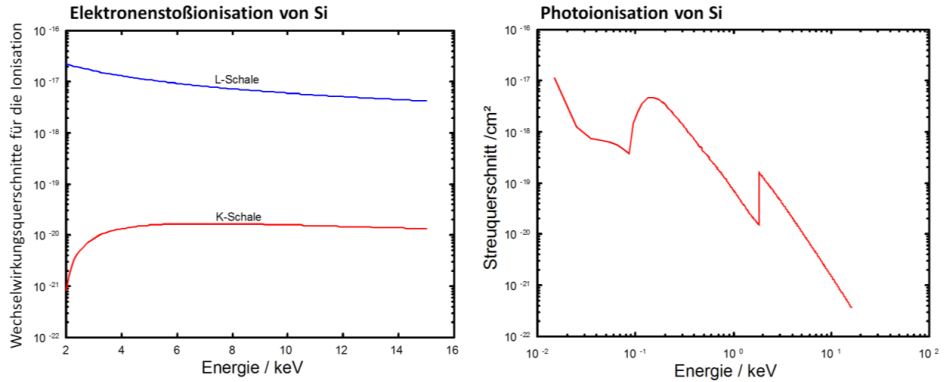


Abb. 2.2 Wechselwirkungsquerschnitte für die Ionisation in Abhängigkeit von der Energie der Elektronen und Photonen bei der Anregung von Si [13]

Das angeregte Atom relaxiert indem die Vakanz durch einen Elektronenübergang aus einem höheren Energieniveau des Atoms gefüllt wird. Die dabei freiwerdende Energie wird spontan in Form eines für das Element charakteristischen Photons oder eines Augerelektrons abgegeben. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photons, auch Fluoreszenzausbeute ω genannt, ist in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Atoms in Abb. 2.3 dargestellt.

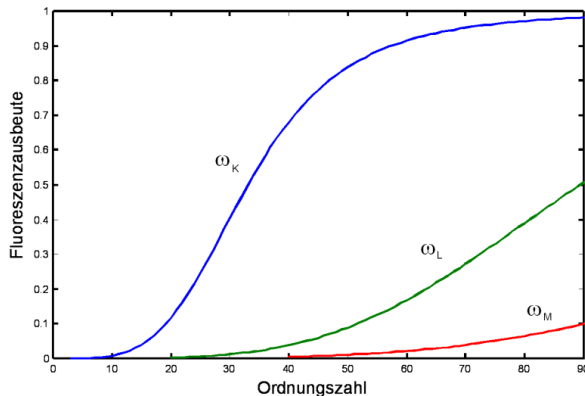


Abb. 2.3 Fluoreszenzausbeute in Abhängigkeit von der Ordnungszahl für die K- (blau), L- (grün) und M-Atomshalen (rot) [13]

Für die RFA ist nur die Emission des charakteristischen Photons von Bedeutung. Ein solcher *Photon in-Photon out*-Prozess wird Fluoreszenz genannt, beide Teilprozesse sind unabhängig voneinander. [14] Die Röntgenfluoreszenz ist fast unbeeinflusst von den chemischen Bindungszuständen der Probe, da die Wechselwirkung der Röntgenphotonen aufgrund ihrer Energie hauptsächlich an kernnahen Elektronen stattfindet.

2.2. μ -RFA am REM und die Kopplung von μ -RFA mit ESMA

Moderne Rasterelektronenmikroskope sind heutzutage nicht nur Instrumente zur Abbildung der Morphologie der Probenoberfläche mit einer Auflösung im nm-Bereich, sondern mit verschiedenen Röntgenspektrometern können sie darüber hinaus die Probenzusammensetzung bestimmen. Am weitesten verbreitet ist ein energiedispersives Röntgenspektrometer für die schon bewährte Elektronenstrahlmikroanalyse. Die zu untersuchende Probe wird im REM mit monoenergetischen Elektronen bestrahlt. Neben elastischen Wechselwirkungsprozessen der Elektronen mit den Atomen der Probe und der Erzeugung von Bremsstrahlung durch die Geschwindigkeitsänderung und -ablenkung der Elektronen in der Probe können die Elektronen die Atome durch die Erzeugung einer Vakanz in der inneren Schale der Elektronenhülle ionisieren. Die Relaxation des Atoms kann durch Erzeugung eines Augerelektrons oder durch die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung stattfinden. Die charakteristische Röntgenstrahlung wird mit einem Röntgenspektrometer für die Elementanalyse gemessen.

Die Idee, die Analytik am REM durch die Photonenanregung zu erweitern, ist seit den 1970er Jahren im Gespräch. Neben ersten Röntgenröhren, die in Transmission betrieben wurden, verwendete man auch das REM selbst als Röntgenquelle. Dazu wurde eine dünne Metallfolie in den Elektronenstrahlengang zwischen Elektronenoptik und Probe gehalten. Die Photonen, die von der Rückseite der Metallfolie emittiert werden, dienen der RFA an der Probe. Die entstandene charakteristische Strahlung wurde mit dem gleichen Röntgenspektrometer detektiert wie für die ESMA. Allerdings ist bei diesem Ansatz die Anregungsintensität gering und es gibt auch keine räumliche Auflösung. [15]

Diese Nachteile konnten erst in den 1990er Jahren durch die jüngsten technologischen Weiterentwicklungen von Kleinleistungs-Mikrofokus-Röntgenröhren und von modernen Röntgenoptiken behoben werden. In einer Kleinleistungs-Mikrofokus-Röntgenröhre wird die Anode bei einer Leistung von nur 30 bis 50 W mit Elektronen auf einer Fläche von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ bestrahlt. Diese nahezu punktförmig

emittierte Röntgenstrahlung wird von der Röntgenoptik gesammelt, zur Probe weitergeleitet und konzentriert. Damit sind Anregungsflächen auf der Probenoberfläche mit einem Durchmesser von weniger als $100\ \mu\text{m}$ möglich. Als Aufsatz für das REM ist die Röntgenröhre mit der speziellen nachgesetzten Röntgenoptik kommerziell seit ca. 10 Jahren von zwei Herstellern [16, 17] erhältlich, siehe Abb. 2.4. Die auf die ESMA beschränkte Analyse am REM wird damit durch die Mikrofokus-Röntgenfluoreszenzanalyse erweitert.

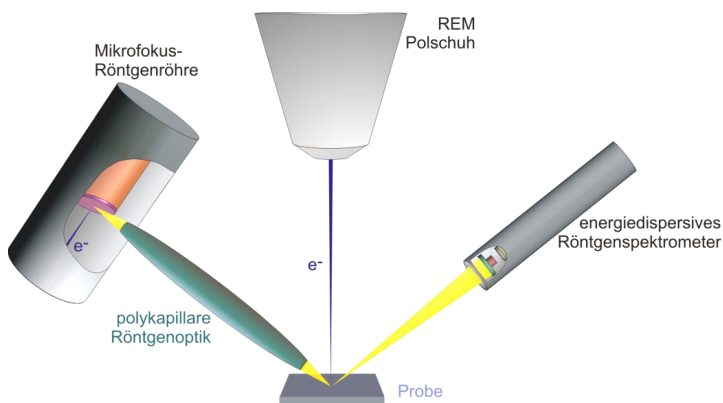


Abb. 2.4 Schematischer Aufbau der μ -RFA am REM

Aus Sicht eines Analytikers haben die RFA und die ESMA zwei verschiedene Anwendungsbereiche. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Wirkungsquerschnitte für die (Photo-) Ionisation mit Elektronen- und Photonenanregung betrachtet. Mit steigender Ordnungszahl der Probe verkleinert sich der Ionisationsquerschnitt für Elektronen, wohingegen der für Photonen ansteigt, siehe Abb. 2.5. Für die Anregung mit Elektronen, deren Energie ca. dem Zwei- bis Dreifachen der Bindungsenergie des zu ionisierenden Elektrons entspricht, sind die Ionisationsquerschnitte maximal, siehe Abb. 2.2 links (Bindungsenergie des K-Elektrons bei Si: $1,84\ \text{keV}$, d.h. optimale Anregung bei Elektronenenergien von ca. $3\ \text{bis}\ 6\ \text{keV}$). Die Ionisationsquerschnitte für Photonen hingegen sind am größten, wenn die Energie der Photonen knapp größer ist als die Bindungsenergie der Elektronen, siehe Abb. 2.2 rechts. Grundsätzlich gilt bei der Elektronenanregung, dass eine Wechselwirkung mit den Valenzelektronen am wahrscheinlichsten ist. Bei der Röntgenphotonenanregung besteht die höchste Ionisationswahrscheinlichkeit mit den kernnahen Elektronen.

Darüber hinaus hat die RFA im Vergleich zur ESMA den Vorteil eines deutlich besseren Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses (S/B-Verhältnis), da bei der RFA der spektrale Untergrund hauptsächlich nur aus der Photonenstreuung besteht und nicht wie bei der ESMA der Bremsstrahlungsuntergrund hinzukommt. Damit können für die meisten Elemente um bis zu zwei Größenordnungen niedrigere Nachweisgrenzen bei der RFA im Vergleich zur ESMA erzielt werden. Weitere Charakteristika der beiden Analysemethoden sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

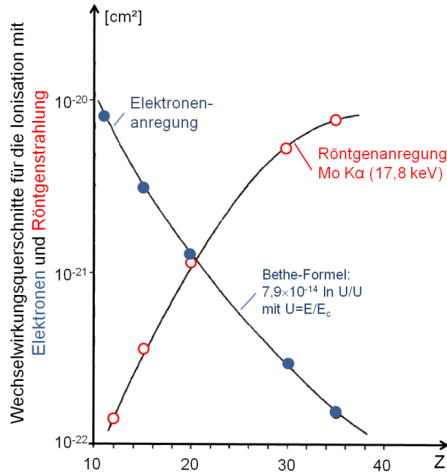


Abb. 2.5 Wechselwirkungsquerschnitte der Ionisation in Abhängigkeit von der Ordnungszahl für die Elektronen- und Photonenanregung [15]

Mit der Kopplung der ESMA und der μ -RFA können die individuellen Vorteile beider analytischer Methoden ausgenutzt werden. Von besonderem Nutzen ist die Kopplung bei der Spurenanalytik von schweren Elementen in leichten Matrizen (Gläsern, Keramiken, Polymeren, organischen Materialien wie Knochen, niedriglegierten Stählen mit hohem C-Gehalt usw.). In Abb. 2.6 ist dies an einer Multi-elementglasprobe veranschaulicht, die sowohl mit der ED-ESMA als auch mit der μ -RFA am REM gemessen wurde. Insbesondere die schweren Spurenelemente wie Sr, Pb, Ga, Ge, usw. sind im μ -RFA-Spektrum dank des geringen Untergrunds und des guten Ionisationswirkungsquerschnitts nachzuweisen. Die leichten Elemente wie O, Na, Mg bis hin zum P lassen sich besser mit der ESMA ermitteln. Mit der μ -RFA können auf der Probenoberfläche Anregungsflächen mit einem Durchmesser von unter 100 μm durch Einsatz von Röntgenoptiken erzielt werden.

Tabelle 2.1 Vergleich verschiedener Charakteristika und Kriterien der ED-ESMA und der μ -RFA am REM/EDS

	ED-ESMA	μ -RFA am REM
<i>Anregung</i>	monoenergetische Elektronen	polychromatische Photonen
<i>Optimale Anregungsenergie</i>	Zwei- bis Dreifache der Bindungsenergie des Photoelektrons	knapp oberhalb der Bindungsenergie des Photoelektrons
<i>Analyse-Schwerpunkt</i>	Leichtere (Haupt-) Elemente	Schwerere (Spuren-) Elemente
<i>Nachweisgrenzen</i>	<ul style="list-style-type: none"> • niedrigeres Signal-zu-Untergrund-Verhältnis • der spektrale Untergrund besteht hauptsächlich aus Bremsstrahlung Nachweisgrenze für ED-ESMA bei 0,1 bis 1%	<ul style="list-style-type: none"> • höheres Signal-zu-Untergrund-Verhältnis • der spektrale Untergrund besteht hauptsächlich aus Photonenstreuung Nachweisgrenze für ED-RFA bei 0,01 bis 0,1%
<i>Anregungsvolumen</i>	<ul style="list-style-type: none"> • abhängig vom Wechselwirkungs-Volumen: im μm-Bereich • Dämpfungslänge der Elektronen: im nm-Bereich ⇒ Mikrobereichs-Analyse	<ul style="list-style-type: none"> • Durchmesser der Anregungsfläche auf der Probe $\leq 100 \mu\text{m}$ • Eindringtiefe der Photonen deutlich höher ⇒ Volumen-Analyse
<i>Untersuchung elektrisch-nichtleitender Proben</i>	mit Beschichtung oder im Niederdruckvakuum	ohne weitere Präparation möglich
<i>notwendiger Zusatz am REM</i>	EDS	EDS und Mikrofokus-Röntgenquelle

Die Eindringtiefe der Röntgenphotonen in die Probe ist abhängig von der Ordnungszahl der Probe und der Photonenenergie. Für leichte Matrizen und hohe Energien können Anregungstiefen im cm-Bereich erzielt werden. Die RFA zählt damit zu den Volumenanalysemethoden, wohingegen die ESMA der Mikrobereichsanalyse zugeordnet wird. Das Wechselwirkungsvolumen liegt für Elektronen im μm^3 -Bereich. Die verschiedenen Anregungsvolumina der beiden Methoden können gezielt für die Charakterisierung von Proben mit inhomogener Gehaltsverteilung genutzt werden. Die Kopplung eines μ -RFA-Systems am REM/EDS bietet sich noch aus einem weiteren Grund an: Viele Optionen (Software zur Akquisition und zur Identifizierung der Röntgenfluoreszenz) werden von dem bestehenden REM/EDS-System schon angeboten und können direkt für die μ -RFA genutzt werden.

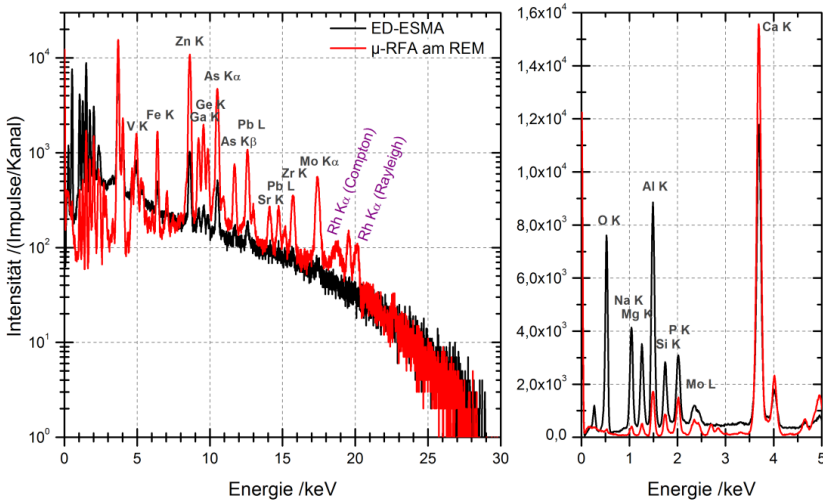


Abb. 2.6 Röntgenspektren eines Multielementglasstandards D3 [18] gemessen mit der ED-ESMA und der μ -RFA am REM. Links die gesamten Röntgenspektren bis zu einer Energie von 30 keV und rechts ein Ausschnitt für den Energiebereich bis 5 keV.

2.3. Referenzfreie Quantifizierung von μ -RFA-Röntgenspektren

Die emittierte charakteristische Strahlung einer Probe kann sowohl für die qualitative als auch quantitative RFA an der Probe genutzt werden. Qualitativ bedeutet, dass die Identifizierung einer Röntgenlinie im Röntgenspektrum Aufschluss über das Vorhandensein von Elementen in der Probe geben kann. Beim Ergebnis der quantitativen RFA werden Angaben über den Gehalt der Elemente in der Probe gemacht. Dies ist möglich, da die Anzahl der emittierten charakteristischen Röntgenphotonen auf den Elementgehalt zurückgeführt werden kann.

In vielen Fällen, insbesondere in der Industrie kommt die RFA bei immer wiederkehrenden Proben-typen mit gering schwankenden Elementgehalten als Qualitätskontrolle zum Einsatz (z.B. Zementproduktion, Glas- und Keramikerstellung, Erdölindustrie). [19, 20] Bei der Stahlproduktion wird mit der RFA die Schlacke hinsichtlich der Legierungs- und Verunreinigungselemente (üblicherweise zwischen 1% und einigen hundert μ g/g) bei nahezu gleich bleibender Eisen-Kohlenstoff-Matrix untersucht. [21-23] Eine Quantifizierung der RFA-Spektren dieser Proben auf Basis von Referenzmaterialien bietet sich an. Eine solche Standardvergleichsanalyse macht sich die Ähnlichkeit zwischen Referenzma-

terial (RM) und der zu untersuchenden Probe sowie gleicher Messbedingungen zu Nutze. Dadurch entfallen bei der Auswertung der Ergebnisse viele Unsicherheiten (wie die des Anregungsspektrums, ggf. der Transmission der Röntgenoptik, der Spektrometereffizienz, der Matrixeffekte). Wenn kein geeignetes Referenzmaterial für die zu untersuchende Probe vorliegt, wird heutzutage auf die referenzfreie Quantifizierung anhand von Fundamentalparametern zurückgegriffen. In den letzten Jahren konnte sich aufgrund der Zeitersparnis durch die steigende Rechnerleistung diese Möglichkeit der Quantifizierung immer weiter etablieren. Fundamentalparameter werden benötigt, um mathematisch alle Effekte der RFA, die zum detektierten charakteristischen Röntgenquant führen, mit der 1955 von Sherman entwickelten Formel zu beschreiben. [6] In der Gleichung wird die Intensität der detektierten charakteristischen Röntgenstrahlung $I_i^{nl,kj}$ durch einen Elektronenübergang aus der k, j -Schale in die Vakanz in der n, l -Schale für die Energie E der anregenden Photonen in der Akquisitionszeit t auf den Gehalt C des Elements i in einer dicken Probe zurückgeführt: [24]

$$I_i^{nl,kj}(E) = \phi(E)\varepsilon(E_i)t \frac{\Omega}{4\pi} C_i \frac{\sigma_i^{ph(nl)}(E)}{\sigma_i^{total}(E)} \omega_i^{nl} p_i^{nl,kj} \frac{1}{1 + \frac{\mu(E_i)\sin\psi}{\mu(E)\sin\vartheta}} \quad (2.1)$$

In der Gleichung wird jeder einzelne physikalische Teilschritt berücksichtigt:

1. das Eindringen der Anregungsstrahlung mit der spektralen Verteilung ϕ in die zu untersuchende Probe bei einem Einfallswinkel ψ (siehe Abb. 3.2) sowie deren Schwächung in der Probe,
2. die Wahrscheinlichkeit für eine Photoabsorption, so dass die n, l -Schale des Atoms ionisiert wird, der Quotient $\frac{\sigma_i^{ph(nl)}(E)}{\sigma_i^{total}(E)}$ beschreibt dabei den Wirkungsquerschnitt der Photoionisation $\sigma_i^{ph(nl)}(E)$ der n, l -Schale des Elementes i zu dem Wirkungsquerschnitt aller Photonenwechselwirkungen $\sigma_i^{total}(E)$ (häufig durch die sog. *jump ratio* der n, l -Absorptionskante ausgedrückt)
3. die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron aus der k, j -Schale die Vakanz in der n, l -Schale füllt, $p_i^{nl,kj}$
4. die Wahrscheinlichkeit, dass der Relaxationsprozess nicht durch ein Augerelektron, sondern durch ein charakteristisches Photon geschieht (Fluoreszenzausbeute), ω_i^{nl}
5. die Wahrscheinlichkeit der Eigenabsorption der charakteristischen Strahlung der Photonenenergie E_i in der Probe unter einem Abnahmewinkel ϑ (siehe Abb. 3.2) und
6. die Berücksichtigung, dass die emittierten Photonen unter einem Detektorakzeptanzraumwinkel Ω und mit einem Röntgenspektrometer mit der Spektrometereffizienz ε detektiert werden.

Sowohl die Dämpfung der Anregungsphotonen in der Probe als auch die Absorption der generierten Photonen können durch den Massenschwächungskoeffizienten μ ausgedrückt werden.

2.4. Physikalische Prozesse von Röntgenphotonen mit Materie

Photonen können auf verschiedene Weise mit Materie wechselwirken. Der in Abschnitt 2.1 erläuterte Prozess der Röntgenfluoreszenz, der auf dem photoelektrischen Effekt beruht, ist nur eine von drei relevanten Wechselwirkungen zwischen Röntgenphotonen und Materie, siehe Abb. 2.7. Daneben gibt es noch die elastische wie auch unelastische Streuung von Röntgenphotonen an gebundenen Elektronen (Rayleigh- und Compton-Streuung). Auf die Streuung von Röntgenphotonen wird insbesondere in Kapitel 10 näher eingegangen.

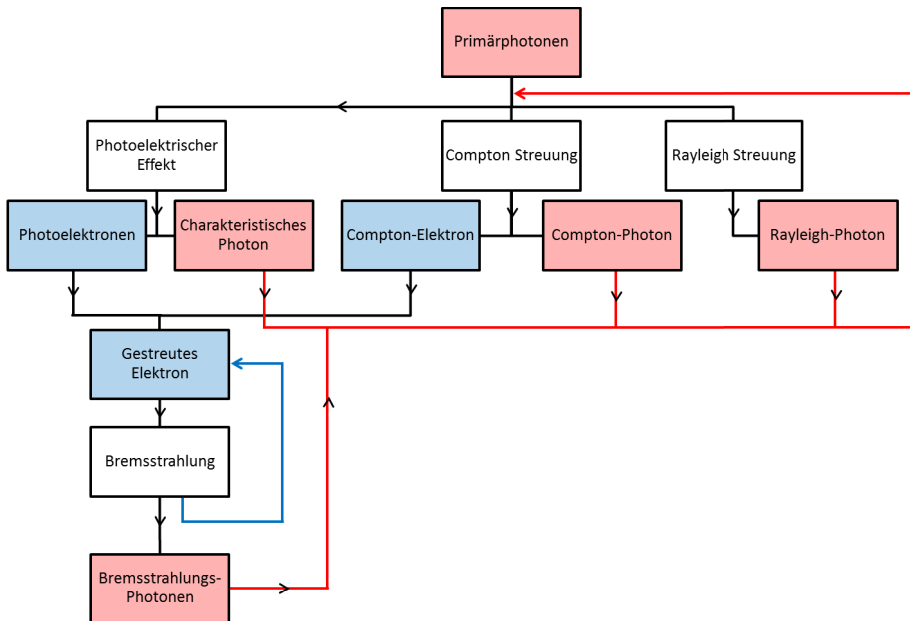


Abb. 2.7 Wechselwirkungen, die für die RFA relevant sind und die hauptsächlich zwischen Röntgenphotonen bzw. Elektronen und Materie stattfinden [14] (weiß: physikalische Effekte, rot: Photonen, blau: Elektronen).

Viele dieser Wechselwirkungen können nicht strikt als Einzelprozesse betrachtet werden. Vielmehr werden Sekundärelektronen und γ -Photonen erzeugt, die wiederum mit der Materie interagieren können. [14] Jeder Teilprozess, d.h. jeder Pfeil in Abb. 2.7, kann anhand von Wirkungsquerschnitten, Fluoreszenzausbeuten und Übergangswahrscheinlichkeiten beschrieben werden. Damit ist es möglich, den Prozess der Röntgenfluoreszenz oder der Röntgenstreuung auf Basis von physikalischen Gleichungen zu beschreiben. Diese Wirkungsquerschnitte, Fluoreszenzausbeuten und Übergangswahrscheinlichkeiten sind elementabhängig und deren Werte kann man üblicherweise in Datenbanken finden. Sie werden als atomare Fundamentalparameter bezeichnet und werden bei der konventionellen RFA wie auch bei der in dieser Arbeit behandelten μ -RFA am REM benötigt.

Insbesondere bei der referenzfreien Quantifizierung von RFA-Spektren hat die Unsicherheit der atomaren Fundamentalparameter einen Einfluss auf das Ergebnis. Ihre relative Unsicherheit ist abhängig von der Photonenenergie. [25] Oberhalb von 2 keV bis 3 keV wird die relative Unsicherheit der atomaren Fundamentalparameter mit 1 % bis 5 % angegeben. Die Fundamentalparameter der weichen Röntgenstrahlung (≤ 2 keV) wurden oftmals durch Extrapolationen abgeschätzt. [7] Deshalb können für diesen Energiebereich die Unsicherheiten auf bis zu 40% ansteigen. Dies soll allerdings nur der Vollständigkeit halber erwähnt sein; die Evaluation der Unsicherheiten der atomaren Fundamentalparameter ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

3. Experimenteller Teil

Alle in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Untersuchungen fanden mit einer Mikrofokus-Röntgenquelle iMOXS von der Firma IfG Institute for Scientific Instruments GmbH statt. Diese Röntgenquelle besteht aus einer Röntgenröhre und einer polykapillaren Röntgenoptik. Die *side-window* Kleinleistungs-Mikrofokus-Röntgenröhren sind in Tabelle 3.1 aufgelistet und können mit Hochspannung zwischen 30 und 50 kV und einem Röhrenstrom von maximal 800 μA betrieben werden.

Tabelle 3.1 Die in dieser Arbeit verwendeten *side-window* Röntgenröhren mit den wichtigsten Parametern

Typ	Anodenmaterial	Anodenkipfung	Be-Fensterdicke
MCBM 50-0,6M Rh	Rh	25°	8 μm
MCBM 50-0,6B W	W	12°	100 μm

Als Röntgenoptiken kamen zwei Vollinseln zum Einsatz: Minilins 101MLS01/REM und Minilins 73-MLS06/REM. Die Röntgenoptiken unterscheiden sich bezüglich ihrer Transmission, siehe Abb. 5.14. Die Maxima der Transmissionskurven der beiden Vollinseln liegen bei unterschiedlichen Energien. Dies wird in der Arbeit für verschiedene Anwendungen ausgenutzt.

Die Mikrofokus-Röntgenquelle befindet sich an einem Rasterelektronenmikroskop SUPRA 40 der Firma Carl Zeiss NTS GmbH mit einer thermisch unterstützten Feldemissions- (Schottky-) Kathode, siehe Abb. 3.1. Mit dem REM ist es einerseits möglich, die für die Messung benötigten Proben morphologisch bis zu einer Auflösung von wenigen nm zu untersuchen. Andererseits wurde mit dem ebenso am REM angeschlossenen energiedispersiven Röntgenspektrometer die Elektronenanregung des REM für die Experimente ausgenutzt. Am REM sind Hochspannungen bis 30 kV möglich. Die thermisch unterstützte Feldemission liefert einen hohen (bis 42 nA) und langzeitstabilen Elektronenstrom. [26] Da bei einigen Experimenten die Kenntnis des Strahlstroms erforderlich ist (Abschnitte 4.2, 4.3, 5.1.3), fand ein Kalibrieren des Amperemeters zur Messung des Elektronenstroms statt. Dazu wurde ein kalibriertes Keithley 617 digital Elektrometer als Referenzamperemeter verwendet. Für den Bereich zwischen 0,5 und 50 nA kann der Strahlstrom des REM mit einer Unsicherheit von kleiner als 1% bestimmt werden.

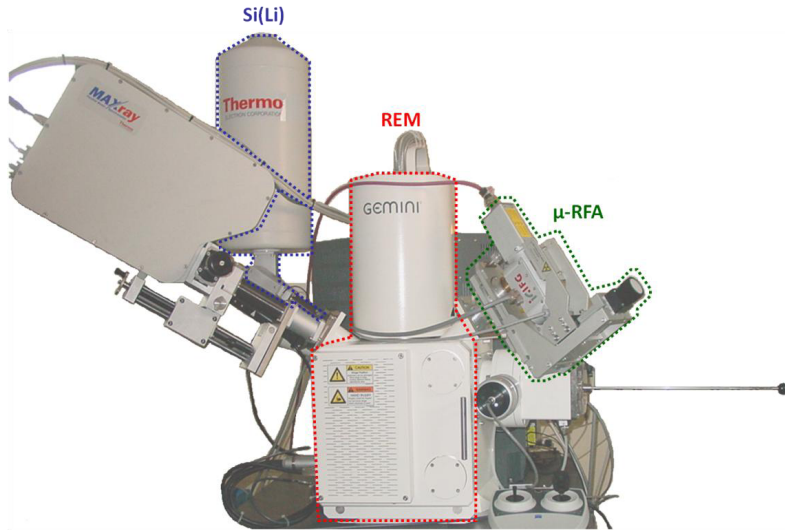


Abb. 3.1 Experimenteller Aufbau des REM/EDS-Systems mit μ -RFA-Röntgenquelle

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden zwei energiedispersive Röntgenspektrometer genutzt:

- Si(Li) 5665 der Firma Thermo Fisher mit einer Halbwertsbreite von 128 eV bei der Energie von Mn $K\alpha$ -Linie und einer Kanalbreite (in den folgenden Diagrammen immer als Kanal bezeichnet) von 10 eV. Bei den Experimenten wird im Allgemeinen eine Formungszeit von 90 μ s ausgewählt. Dieses Röntgenspektrometer wurde am BESSY II [27] hinsichtlich seiner Spektrometereffizienz und seiner Spektrometerantwortfunktion kalibriert. In den Experimenten aus Kapitel 7 wird dieses Röntgenspektrometer als Referenzspektrometer verwendet.
- SDD (Siliziumdriftdetektor) X-Flash Detector 5010 der Firma Bruker Nano GmbH mit einer Halbwertsbreite von 123 eV bei der Energie von Mn $K\alpha$ -Linie und einer Kanalbreite von 10 eV bei 40 keV-Röntgenspektren. Bei den Experimenten wird im Allgemeinen ein Pulsprozessor mit dem spezifizierten Impulsdurchsatz von 60 *kcps* ausgewählt.

Sowohl das REM als auch die beiden energiedispersiven Röntgenspektrometer unterliegen einer monatigen bzw. für das REM dreimonatige Funktionskontrolle.

Die Mikrofokus-Röntgenquelle wurde vor jedem Einsatz kalibriert: Die Anregungsfläche der Röntgenphotonen auf der Probenoberfläche soll im Zentrum der Rasterfläche des REM liegen. Außerdem soll sich das gesamte Anregungsvolumen der Röntgenphotonen in der Probe im Akzeptanzbereich des

Detektors (siehe auch Abschnitt 6.3) befinden. Realisiert wird dies durch zwei Experimente:

- Eine elektrisch nicht leitende Probe wird mit der Elektronenanregung des REM mit 1 keV gezielt elektrisch aufgeladen. Durch die Bestrahlung der aufgeladenen Probe mit Röntgenphotonen werden Photoelektronen erzeugt, die einen Ladungskontrast entstehen lassen. Dadurch wird die photonenbestrahlte Fläche im REM-Bild sichtbar und kann nun in das Zentrum des REM-Bilds justiert werden.
- Das durch Röntgenphotonen angeregte Volumen wird so justiert, dass das Spektrometer eine maximale Impulsrate misst. Für feste experimentelle Bedingungen (Röntgenröhre, -optik, Röntgenröhrenhochspannung und -strom, Probe) muss so immer nahezu dieselbe Zählrate erreicht werden.

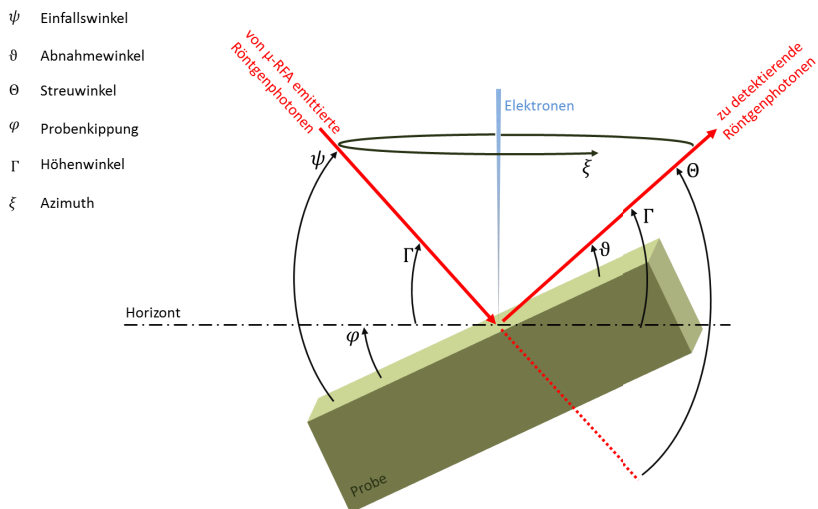


Abb. 3.2 Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Winkel zur Beschreibung der experimentellen Geometrie.

In Abb. 3.2 sind schematisch die Winkel zur Beschreibung der Versuchsgeometrie eingeführt. Bei der *allgemeinen* Versuchsgeometrie befinden sich die Röntgenspektrometer und die Röntgenquelle in einem Höhenwinkel von 35° , die Röntgenquelle bei einem Azimuth von 0° und eines der beiden Röntgenspektrometer (im Austausch) bei einem Azimuth von 30° . Wenn die Versuchsgeometrie bei den Experimenten von dieser *allgemeinen* Versuchsgeometrie abweicht, wird dies in dem jeweiligen Abschnitt dieser Arbeit angeführt.

4. Röntgenröhren

Bei der μ -RFA am REM findet die Anregung mit einer Röntgenröhre und einer sich dahinter befindenden Röntgenoptik statt. Das Anregungsspektrum ist ein instrumenteller Fundamentalparameter für die referenzfreie, auf Fundamentalparametern basierende Quantifizierung und lässt sich aus der Multiplikation des Röntgenröhrenspektrums und der Transmission der Röntgenoptik berechnen. Der Schwerpunkt in diesem Teil der Arbeit liegt in einer experimentellen Bestimmung des Röntgenröhrenspektrums sowie der Bewertung der Unsicherheiten dieses Fundamentalparameters. Auf die Transmission sowie deren Unsicherheiten wird in Kapitel 5 näher eingegangen.

Das Röntgenröhrenspektrum setzt sich aus einem kontinuierlichen Bremsstrahlungsuntergrund und charakteristischen Linien zusammen. Konventionelle Algorithmen für die Berechnung einer solchen Verteilung existieren in der Literatur. [28-30] In dieser Arbeit sollen zunächst die populären Algorithmen zur Berechnung von Röntgenröhrenspektren vorgestellt werden. Am Beispiel einer Röntgenröhre werden die Unterschiede zwischen den Algorithmen verdeutlicht (Abschnitt 4.1). In Abschnitt 4.2 wird ein Ansatz vorgestellt, den Procop & Hodoroaba [24] verwendeten und der in dieser Arbeit weiterentwickelt wurde. Die Idee hinter diesem Ansatz zur Berechnung von Röntgenröhrenspektren ist, dass Röntgenspektren von Anodenmaterialien unter genau definierten Bedingungen an einer kalibrierten REM/EDS-Instrumentierung gemessen werden. Mit diesen Röntgenspektren können empirische Konstanten abgeleitet werden, mit denen es dann möglich ist, Röntgenspektren für alle experimentellen Bedingungen zu berechnen. Als kalibrierte REM/EDS-Instrumentierung wird im Folgenden ein REM/EDS-System bezeichnet, bei dem (i) das EDS hinsichtlich der Spektrometereffizienz und Spektrometerantwortfunktion (siehe Abschnitt 7.1) und (ii) der Elektronenstrahlstrom am REM (siehe Kapitel 3) kalibriert sind. Des Weiteren wurden der Detektorakzeptanzraumwinkel und die Messgeometrie bestimmt (siehe Abschnitt 6.1 und 6.2). Die genaue Kenntnis der Instrumentierung ist für die Weiterentwicklung des Ansatzes von Procop & Hodoroaba [24] ein wesentlicher Bestandteil zur Bestimmung der empirischen Konstanten (in Einheiten wie [Photonen Elektron⁻¹ msr⁻¹]).

Darüber hinaus konnten Röntgenröhrenspektren am REM gemessen werden, indem die Messgeometrie einer Röntgenröhre am REM nachgebildet und die Elektronenanregung des REM ausgenutzt wird. Als Probe wird ein Material genommen, das auch als Anodenmaterial in Röntgenröhren verwendet wird. Durch die kalibrierte REM/EDS-Instrumentierung können die Ergebnisse zur Berechnung eines Röntgenröhrenspektrums anhand dieser am REM gemessenen Röntgenröhrenspektren evalu-

iert werden, siehe Abschnitt 4.3. Abschließend werden in Abschnitt 4.4 die Arbeiten an einem speziellen, kalibrierten Messaufbau beschrieben, mit dem es möglich ist, Röntgenröhrenspektren *direkt* zu messen. Diese gemessenen Röntgenröhrenspektren werden mit den Ergebnissen der vorangegangenen Abschnitte verglichen. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden weitere Unsicherheiten, die in die Berechnung von Röntgenröhrenspektren mit eingehen, präsentiert.

4.1. Gegenüberstellung verschiedener Algorithmen aus der Literatur

Wenn Röntgenfluoreszenzspektren referenzfrei quantifiziert werden, dann wird die Kenntnis des Röntgenröhrenspektrums vorausgesetzt, siehe Gleichung (2.1). Seit den Anfängen der quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse wurde eine Vielzahl von spektralen Verteilungen von Röntgenröhren mit verschiedenen Anodenmaterialien veröffentlicht. [31-35] Jedoch wurden diese Messungen nur für ausgewählte Hochspannungen, Messgeometrien und aus heutiger Sicht einfachen, mit großen Unsicherheiten behafteten Röntgenspektrometern für bestimmte Arten von Röntgenröhren durchgeführt. Aus diesen Röntgenspektren, die nur für bestimmte Messbedingungen eingesetzt werden können, wurden Algorithmen zur Berechnung des emittierten Röntgenspektrums einer Röntgenröhre entwickelt. Mit diesen Algorithmen kann sowohl die Intensität der charakteristischen Linien als auch die des Bremsstrahlungsuntergrunds für verschiedene Anodenmaterialien, Hochspannungen, Ströme und Anodenkipung berechnet werden. Die drei gängigsten Algorithmen aus der Literatur für *side-window* Röntgenröhren werden im Folgenden näher untersucht: (i) Pella et al. [28, 37], (ii) Ebel [29, 36] und (iii) Finkelshtein & Pavlova [30]. Die Literatur, die von den gleichen Autoren als Ergänzung/Erweiterung publiziert wurde, wird zu den vorangegangenen Algorithmen dazugezählt. Die Algorithmen von Pella et al., Ebel und Finkelshtein & Pavlova werden im Anhang (Kapitel 12) beschrieben.

Innerhalb dieser Arbeit wurden alle Algorithmen in Matlab [38] programmiert, um für verschiedene Röntgenröhren auf diese Weise schnell die Röntgenröhrenspektren berechnen und graphisch ausgeben zu können. Der Ausgangspunkt zur Berechnung der kontinuierlichen Bremsstrahlung für alle Algorithmen ist die Gleichung von Kramers. [39] Pella et al. verwenden die Kramers-Gleichung ohne weitere Korrekturen, wohingegen Ebel und Finkelshtein & Pavlova sie modifizieren. Diese Modifikationen wie auch ein kurzer Überblick zur Berechnung der charakteristischen Röntgenstrahlung sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Algorithmen werden im Hinblick auf die Intensitäten der charakteristischen Linien

4. Röntgenröhren

und der spektralen Verteilung der Bremsstrahlung ausgewertet. Darüber hinaus ist in dieser Tabelle ebenso der Ansatz von Procop & Hodoroaba [24] aufgelistet (grau unterlegt). In Abschnitt 4.2 wird auf diesen Ansatz zur Berechnung von Röntgenröhrenspektren näher eingegangen, da er innerhalb dieser Arbeit verbessert und erweitert wurde.

Tabelle 4.1 Übersicht über die gängigsten Algorithmen zur Berechnung von Röntgenröhrenspektren, aufgeteilt in die Ansätze für die charakteristischen Linien und den Bremsstrahlungsuntergrund. Als Letztes ist der Ansatz aufgeführt, der in dieser Arbeit verbessert und weiterentwickelt wurde.

	Charakteristische Röntgenlinien	Bremsstrahlungsuntergrund
Pella et al. ("NIST-Algorithmus") 1985/1991 [28, 37]	<ul style="list-style-type: none"> • Experimentell bestimmte empirische Konstanten, die das Verhältnis der Intensität der charakteristischen Linie zum darunterliegenden Untergrund angeben • 1991 Erweiterung des Algorithmus durch die Mα-Linien und eine vollständigere Beschreibung der L-Serie 	Unkorrigierter „Kramers“ [39] und eine Absorptionskorrektur, die aus den experimentellen Daten mit senkrechtem Elektroneneinfall bestimmt wurde
Ebel 1999/2003 [29, 36]	<ul style="list-style-type: none"> • Ein auf FP basierender Ansatz mit empirischen Konstanten und ein Absorptionsterm, der die vom Elektroneneinfallswinkel abhängige Tiefenverteilung nach Love und Scott [40, 41] berücksichtigt • 2003 Erweiterung des Algorithmus mit den Intensitäten der L-Linien für Elemente von Mo bis Bi 	Zwei Datensätze ("Wiederschwinger & Ebel" und "Schossmann") für die Modifizierung der Kramers-Formel; der Absorptionsterm wird wie bei den charakteristischen Linien berechnet
Finkelshtein & Pavlova 1999 [30]	Halb-empirischer Algorithmus mit Berücksichtigung des Fluoreszenzeffekts durch den Bremsstrahlungsuntergrund mit einem empirischen Faktor	Für die Modifikation des „Kramers“ wird ein Ordnungszahl-abhängiger Exponent verwendet und ein Absorptionsterm nach Philibert [42] (unabhängig vom Einfallswinkel der Elektronen)
Procop & Hodoroaba 2008 [24]	Halb-empirischer Algorithmus; mit einer kalibrierten Instrumentierung können die Intensitäten aus den experimentell bestimmten Röntgenausbeuten ermittelt werden	Modifizierter „Kramers“ [39] mit experimentell ermittelten Konstanten und einer Korrektur für den Einfallswinkel zur Probenoberfläche

Für viele technische Anwendungen in der Medizin oder in der Sicherheitstechnik ist die absolute Intensität (z. B. die Strahlendosis) einer Röntgenröhre von Bedeutung. Bei der referenzfreien RFA-Quantifizierung werden häufig die Ergebnisse auf einen Gesamtgehalt von 100% normiert. Dadurch sind nicht die absoluten Intensitäten des Anregungsspektrums entscheidend, sondern nur die spektrale Verteilung des Röntgenröhrenspektrums. Aus diesem Grund wird neben den absoluten Intensitäten der charakteristischen Linien auch die spektrale Verteilung der charakteristischen Linien (K- zu L-Linieninten-

sität oder L- zu M-Linienintensität) und des Bremsstrahlungsuntergrunds verglichen. Für eine exemplarische Molybdän-Röntgenröhre mit 25° Anodenkippwinkel sind in Tabelle 4.2 die Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlung aus den berechneten Röntgenröhrenspektren der verschiedenen Algorithmen aufgeführt. Darüber hinaus wurde das Verhältnis der L- zu K-Linienintensität berechnet. Da die Algorithmen mit unterschiedlich vielen Linien einer Serie arbeiten, wurden zur Übersicht die Intensitäten einzelner Linien zur Gesamtintensität Mo K α , K und L addiert.

Tabelle 4.2 Intensitäten der charakteristischen Linien aus den berechneten Röntgenröhrenspektren der verschiedenen Algorithmen für eine Molybdän-Röntgenröhre mit einem Anodenkippwinkel von 25° (50 kV und 8 μ m Be-Fenster).

	I (Mo K α)	I (Mo K)	I (Mo L)	I (Mo L) / I (Mo K)
	10 ⁶ Photonen s ⁻¹ msr ⁻¹ μ A ⁻¹			
<i>Pella et al.</i> [28, 37]	0,78	0,78	1,49	1,9
<i>Ebel</i> [29, 36]	0,63	0,75	1,72	2,3
<i>Finkelshtein & Pavlova</i> [30]	0,72	0,86	3,52	4,1
<i>Procop & Hodoroaba</i> [24]	1,01	1,21	2,12	1,8

Relative Abweichungen von über 50% sind zwischen den verschiedenen Algorithmen in den Mo K α - und Mo K-Intensitäten zu beobachten; für die L-Serie liegen sie sogar bei über 100%. Entsprechend groß sind dann auch die Abweichungen für die Verhältnisse der Intensitäten der L- zu K-Strahlung. Dieser Wert ist ein Indiz für die Verteilung der charakteristischen Linien eines Röntgenröhrenspektrums und ist damit entscheidend für die Quantifizierung von Elementen in der Probe, bei denen die ausgewerteten charakteristischen Linien sowohl unterhalb der L- als auch der K-Serie des Mo (in diesem Beispiel einer Röntgenröhre) liegen.

Das für die μ -RFA genutzte Anregungsspektrum besteht aus wenigen Linien mit hohen Intensitäten in üblicherweise zwei energetischen Regionen (die K- und L-Serie für Anodenmaterial mittlerer Ordnungszahl oder die L- und M-Serie für Anodenmaterial hoher Ordnungszahl). Die Intensität des Bremsstrahlungsuntergrunds ist um Größenordnungen kleiner als die der charakteristischen Strahlung. Für die Quantifizierung ist der Verlauf des Bremsstrahlungsuntergrunds trotzdem von Bedeutung. Der Bremsstrahlungsuntergrund kann Elemente in der Probe, deren charakteristische Linien energetisch weit entfernt von den charakteristischen Linien des Anodenelements „liegen“, vergleichbar

gut anregen wie die charakteristische Strahlung des Anodenelements. In Abb. 4.1 sind die spektralen Verteilungen des Bremsstrahlungsuntergrunds aus den berechneten Röntgenröhrenspektren für eine Molybdän-Röntgenröhre mit einem Anodenkippwinkel von 25° dargestellt. Die Intensität wurde auf die aufsummierte Intensität der Mo K-Serie normiert. Die resultierenden relativen Abweichungen in der Intensität des Bremsstrahlungsuntergrunds zwischen den verschiedenen Algorithmen liegen bei über 100%.

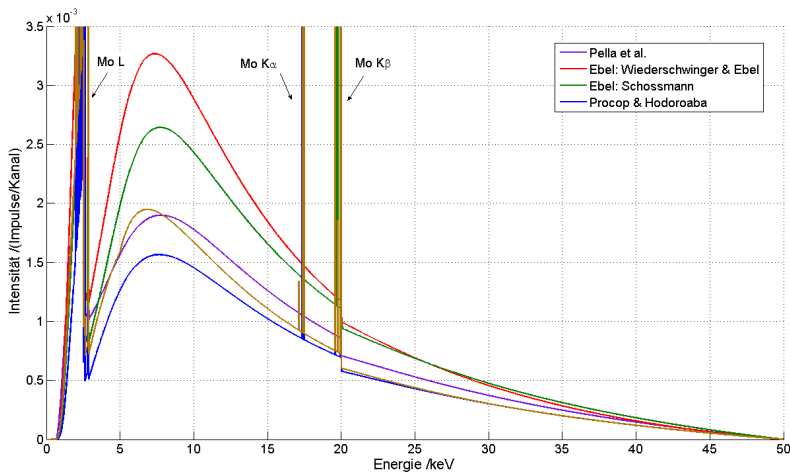


Abb. 4.1 Spektrale Verteilungen des Bremsstrahlungsuntergrunds einer Molybdän-Röntgenröhre mit einem Anodenkippwinkel von 25° (50 kV und $8 \mu\text{m}$ Be-Fenster) der verschiedenen Algorithmen zur Berechnung des Röntgenröhrenspektrums. Die Intensität wurde auf die aufsummierte Intensität der Mo K-Serie normiert. [24, 28-30, 36, 37]

Anhand eines realistischen spektralen Verlaufs des Bremsstrahlungsuntergrunds des Anregungsspektrums lässt sich eine physikalische Untergrundkorrektur für die RFA berechnen. [43] Bisher sind in den kommerziell erwerblichen RFA-Quantifizierungsprogrammen nur mathematisch formale Untergrundkorrekturen (linear, polynominal, exponentiell verschiedener Ordnungen) möglich. Wenn das Anregungsspektrum und insbesondere der spektrale Verlauf des Untergrunds hinlänglich bekannt sind, kann das gestreute Röntgenröhrenspektrum berechnet werden. Mit diesem Streuspektrum ist eine physikalische Untergrundkorrektur mit Stützstellen (falls keine absoluten Intensitäten vorliegen) für die

Quantifizierung möglich.¹ Dies kann insbesondere für die Spurenanalytik mit der RFA oder bei elementreichen Proben (d.h. linienreichen Röntgenspektren) wie z.B. bei Multielementgläsern von Vorteil sein, bei denen die Intensitäten der charakteristischen Strahlung klein sind und stark von der Untergrundkorrektur abhängen.

4.2. Ansatz zur Bestimmung des Röntgenröhrenspektrums am REM/EDS-System

In den letzten Jahren kann ein wachsendes Interesse an der Durchführung der Röntgenmikroanalyse bei niedrigen Energien beobachtet werden. Insbesondere bei fensterlosen Anwendungen, bei neuartigen Röntgenoptiken, bei denen die Transmission im niederenergetischen Bereich hoch ist, oder beim Ausnutzen des sogenannten Wasserfensters ist von Energien unter 1 bis 2 keV die Rede, bei denen charakteristische Linien angeregt werden sollen. Eine gute Anregung im weichen Röntgenbereich bieten Anodenmaterialien mit mittlerer Ordnungszahl aufgrund ihrer niederenergetischen L-Serie. Die in der Literatur vorhandenen Fundamentalparameter-basierten, semi-empirischen Algorithmen zur Berechnung von Röntgenröhrenspektren sind in dieser energetischen Region deutlich ungenauer als im hochenergetischen Bereich, da die entsprechenden Fundamentalparameter der L- und M-Serie von Elementen mittlerer und hoher Ordnungszahl eine hohe Unsicherheit aufweisen.

Mit dem von Procop & Hodoroaba [24] vorgeschlagenen Ansatz wird das Röntgenröhrenspektrum über experimentell ermittelte empirische Konstanten berechnet. Diese empirischen Konstanten werden aus ESMA-Röntgenspektren ermittelt, die an einem kalibrierten REM/EDS-Aufbau an Anodenmaterialien gemessen wurden. Durch die Verwendung von empirischen Konstanten sind viele der sonst benötigten Fundamentalparameter zur Berechnung des Röntgenröhrenspektrums nicht notwendig und die Unsicherheiten dieser Fundamentalparameter haben damit keinen Einfluss auf die Berechnung wie es teilweise bei den anderen Algorithmen der Fall ist, siehe Anhang Kapitel 12. Beispielsweise der Algorithmus von Ebel [29] berechnet die charakteristische Strahlung anhand des atomaren Bremsvermögens, der Fluoreszenzausbeute von Hubbell et al. [44], dem Rückstrefaktor von Myklebust [45] und der Übergangswahrscheinlichkeit von Johnson & White [46]. Die Unsicherheit von jedem dieser

¹ Um eine physikalische Untergrundkorrektur bei Röntgenspektren zur Quantifizierung durchzuführen, benötigt man auch die Spektrometereffizienz und die Spektrometerantwortfunktion. Auf beides wird in Kapitel 7 näher eingegangen.

atomaren Fundamentalparameter (s. Abschnitt 2.4) geht bei Ebel direkt in die Unsicherheit der charakteristischen Strahlung ein. Der Ansatz von Procop & Hodoroaba arbeitet mit experimentell bestimmten empirischen Konstanten. Damit ist es möglich, das Röntgenröhrenspektrum nahezu ohne die oben genannten atomaren Fundamentalparameter, auf Basis von empirischen Konstanten zu berechnen, und die Unsicherheit dieser atomaren Fundamentalparameter somit zu „umgehen“.

Die empirische Konstante zur Berechnung der Intensität der charakteristischen Linien im Röntgenröhrenspektrum ist die Röntgenphotonenausbeute, also die Anzahl der Photonen die pro einfallendes Elektron pro Steradian erzeugt werden. Für den Bremsstrahlungsuntergrund wird ein modifizierter Kramers-Untergrund [39] verwendet, dessen Modifikationsparameter experimentell in dieser Arbeit ermittelt wurden. Die genaue Kenntnis der Instrumentierung, d.h. des Röntgenspektrometers, des Strahlstroms am REM und der Messgeometrie (insbesondere des Detektorakzeptanzraumwinkels), ist die Voraussetzung für eine solche empirische Berechnung von Röntgenröhrenspektren.

Eine erste Serie von Messungen wurde im Jahr 2008 von Procop & Hodoroaba [24] für die Anodenmaterialien Mo, Rh und W durchgeführt. Mit einem neuen, kalibrierten REM/EDS-System konnten die Messungen aus dem Jahr 2008 wiederholt und durch die Anodenelemente Cu, Cr und V erweitert werden. Alle drei neuen Anodenmaterialien besitzen L-Linien unterhalb von 1 keV und die Röntgenphotonen der L-Serie dieser Elemente können damit bei der RFA gut Elemente der Probe im niederenergetischen Bereich anregen. Bei allen Proben handelt es sich um Referenzmaterialien eines Elements. Eine Besonderheit ist, dass die untersuchten Proben Anodenmaterialien für am Markt verfügbare Röntgenröhren [47] sind. Oberflächenrauheit und eventuelle Verunreinigungen des Anodenmaterials werden nicht in den gängigen Algorithmen aus der Literatur betrachtet, nur Röntgenröhrenspektren von idealisierten Anodenmaterialien können berechnet werden. Aber Oberflächenrauheit und Verunreinigungen des Anodenmaterials modifizieren das Anregungsspektrum und können beispielsweise signifikante Einflüsse auf die RFA-Quantifizierung von Spurenelementen haben. Mit dem vorgeschlagenen Algorithmus in dieser Arbeit kann das *echte* Röntgenröhrenspektrum des spezifischen Anodenmaterials ermittelt werden.

4.2.1. Experimentelle Anmerkungen

Die Messungen aus dieser Arbeit profitieren im Gegensatz zu den früheren Messungen aus dem Jahr 2008 von der ausgezeichneten Stabilität des Strahlstroms am nun verfügbaren REM. Für die alten Messungen aus dem Jahr 2008 wurde eine Kalfeldemissionskathode mit niedrigen und instabilen

Strömen eingesetzt, für die neuen Messungen kam ein REM mit einer thermisch unterstützten Schottky-Kathode [26] zum Einsatz, siehe auch Kapitel 3. Dadurch konnten die Unsicherheiten des Strahlstroms, der direkt in die absolute Intensität der Röntgenröhrenspektren eingeht, auf unter 1% reduziert werden. Neben dem Strahlstrom müssen noch zwei weitere physikalische Größen, die signifikante Unsicherheitsquellen dieses Experiments darstellen, bestimmt werden: Der Detektorakzeptanzraumwinkel und die Spektrometereffizienz. Auf die Kalibrierung des Detektorakzeptanzraumwinkels wird in Abschnitt 6.2 näher eingegangen. Die Bestimmung der Spektrometereffizienz findet nach der in Kapitel 7.2 beschriebenen Prozedur statt. Für alle Röntgenröhrenspektren, die zur Bestimmung des Ansatzes zur Berechnung von Röntgenröhrenspektren in diesem Abschnitt beitragen, kann eine Messunsicherheit der Intensität von $\leq 15\%$ abgeschätzt werden. Diese Messunsicherheit ergibt sich aus den Unsicherheiten der drei zuvor genannten Größen (Strahlstrom des REM, Detektorakzeptanzraumwinkel und Spektrometereffizienz).

In einer typischen REM/EDS-Geometrie mit einem senkrechten Elektroneneinfall und einem Abnahmwinkel von 35° wurden die ausgewählten Proben mit Elektronen verschiedener Beschleunigungsspannung (bis 30 keV) bestrahlt. Die emittierten Röntgenspektren wurden mit dem SDD gemessen. Die exzellente Energieauflösung dieses Röntgenspektrometers (123 eV bei der Energie von Mn $K\alpha$) ist geeignet für die Aufgabe, die L-Serie im niederenergetischen Bereich (≤ 2 keV) der V-, Cr- und Cu-Proben energetisch aufzulösen. Erst so ist es möglich, die gemessenen Intensitäten der charakteristischen Linien der L-Serie zuzuordnen. Der angeregte Bereich auf der Probenoberfläche im REM wurde so ausgewählt, dass er der Anregungsfläche auf der Anode in einer am Markt verfügbaren Mikrofokus-Röntgenröhre (MCBM 50-0,6B/M [47]) entspricht, d.h. $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Die Oberfläche der Proben wurde mit Isopropanol gesäubert ohne dass Veränderungen in der Oberflächenmorphologie stattfanden. Für die Rückführung der empirischen Parameter aus den gemessenen Spektren sind ein kalibrierter Aufbau und ein Modell für die Absorptionskorrektur (inklusive Massenschwächungskoeffizienten) notwendig. Das Verfahren zur Durchführung der Absorptionskorrektur der gemessenen Intensitäten für die Berechnung der Röntgenphotonenausbeute liefert der Algorithmus *XPP* von Pouchou und Pichoir [48, 49] mit der Datenbank von Henke [50] für die Massenschwächungskoeffizienten; für den Bremsstrahlungsuntergrund wurde die Absorption nach Philibert [42] berechnet.

4.2.2. Bestimmung der Röntgenphotonenausbeute

Für 11 verschiedene Elektronenenergien zwischen 5 und 30 keV wurden die Röntgenspektren für die sechs Anodenmaterialien (Rh, Mo, W, Cu, Cr und V) unter den zuvor beschriebenen Bedingungen aufgenommen. Zur Bestimmung des empirischen Zusammenhangs zwischen den Röntgenphotonenausbeuten der charakteristischen Linien des Anodenmaterials und der Elektronenenergie wird zunächst der Untergrund von dem gemessenen Röntgenspektren subtrahiert, um die Nettosignalintensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlung zu erhalten. Diese Subtraktion basiert auf der Berechnung eines physikalischen Bremsstrahlungsuntergrunds, der individuell durch Stützpunkte angepasst wird, siehe Abb. 4.2. Der physikalische Bremsstrahlungsuntergrund wird aus der Formel von Kramers [39], der Spektrometereffizienz und einer Absorptionskorrektur berechnet.

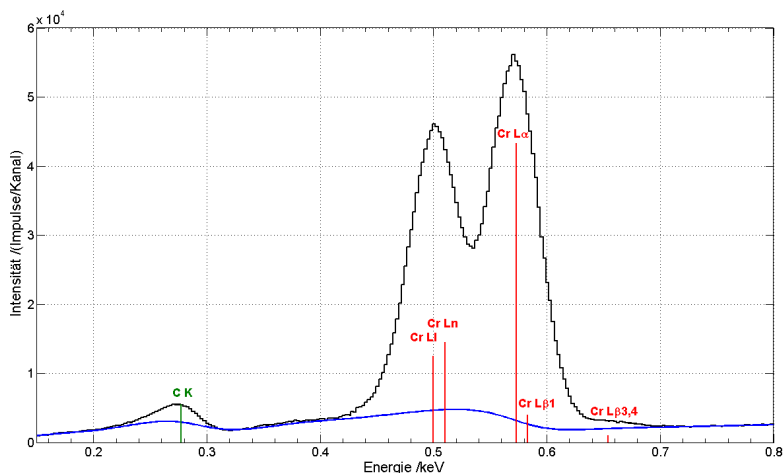


Abb. 4.2 Röntgenspektrum einer Chrom-Probe für den Energiebereich der L-Serie von Chrom. Eingezeichnet ist auch der physikalische Bremsstrahlungsuntergrund in blau, mit dem die Nettointensitäten der L-Serie bestimmt werden.

Die resultierenden Nettosignalspektren werden mit Gaußfunktionen und einem nicht-linearen Anpassverfahren mit $(N + 3)$ freien Parametern entfaltet, siehe Abb. 4.3, und die Nettosignalintensitäten berechnet. Wobei N die Anzahl der charakteristischen Linien in einer Serie ist. Die drei anderen freien Parameter stehen für das Null-Signal-Rauschen und die nicht-lineare Verzerrung der Energieskala der Röntgenspektren (Verstärkungs- und Versatzspannung des Spektrometerverstäkers).

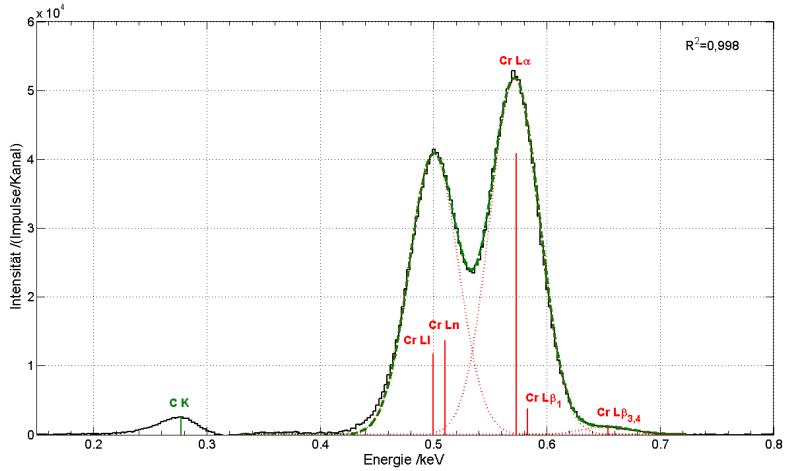


Abb. 4.3 Entfaltung der L-Serie von Cr in einem Röntgenröhrenspektrum einer Chromprobe zur Bestimmung der Nettosignalintensitäten anhand von Gaußfunktionen. Die Intensitäten der (i) Cr Ln und Cr LI und der (ii) Cr L α und Cr L β 1 wurden addiert.

Die aus der Entfaltung resultierenden Linienintensitäten werden durch die elektrische Ladung (die sich aus dem Strahlstrom und der Akquisitionszeit berechnen lässt), den vom Detektor erfassten Akzeptanzraumwinkel, die Spektrometereffizienz und durch den Faktor der Absorptionskorrektur dividiert, so dass man als Ergebnis die Röntgenphotonenausbeute Y in [Photonen $\text{nC}^{-1} \text{msr}^{-1}$] bekommt. Für die verschiedenen Elektronenenergien werden die Röntgenphotonenausbeuten bestimmt und über das Überspannungsverhältnis aufgetragen (siehe Abb. 4.4 für das Beispiel Chrom).

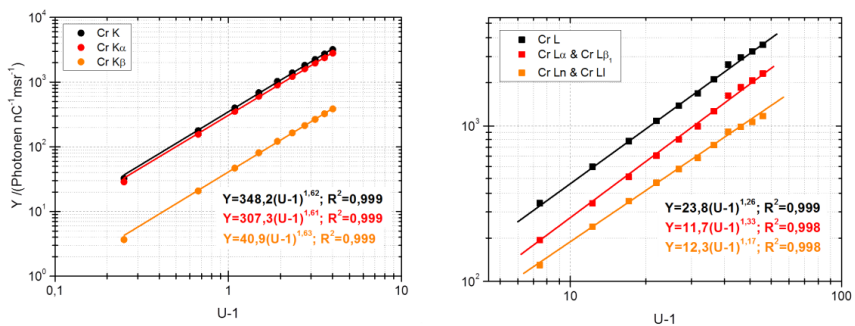


Abb. 4.4 Röntgenphotonenausbeuten Y als Funktion von $U - 1$ der K- und der L-Serie einer Chrom-Probe mit den jeweiligen Funktionen nach Gl. (3.1)

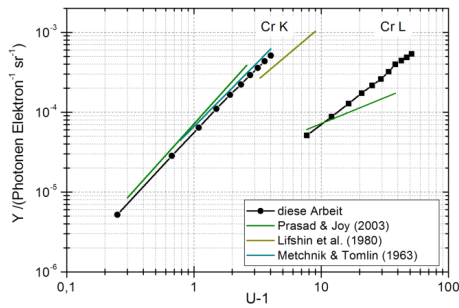


Abb. 4.5 Entwicklung der Röntgenphotonenausbeute Y als Funktion von $U - 1$ für eine Chrom-Probe im Vergleich zur Literatur [51-53]

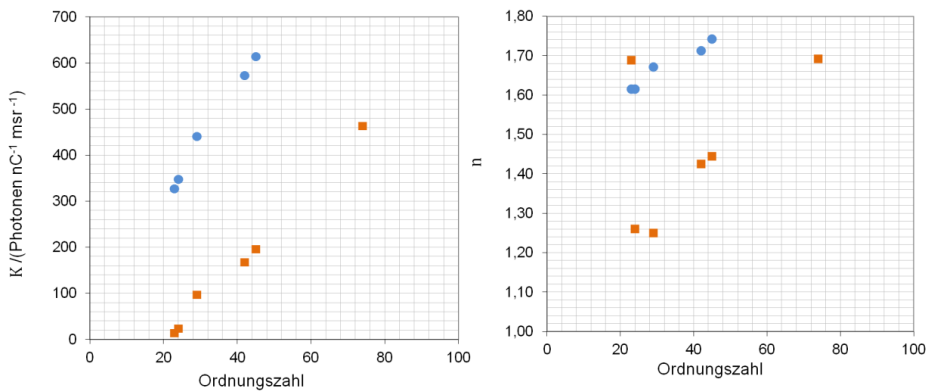


Abb. 4.6 Konstante K und Konstante n in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Probe zur Berechnung der Röntgenphotonenausbeute für die K- und L-Serie. Der Ausreißer bei n für die Ordnungszahl 23 ist durch eine oxidierte Vanadiumoberfläche zu erklären.

Das Überspannungsverhältnis U ergibt sich aus der Division der Elektronenenergie E_0 und der Bindungsenergie für das Photoelektron E_c . Für alle gemessenen Anodenmaterialien konnte Y als Funktion von U gefunden werden:

$$Y = K \cdot (U - 1)^n \tag{4.1}$$

Diese funktionelle Beziehung zwischen der Röntgenphotonenausbeute und dem Überspannungsverhältnis ist aus der Literatur gut bekannt. [51, 52, 54, 55] Der Vergleich mit den Ergebnissen aus der Literatur ist in Abb. 4.5 zu sehen. K und n sind empirische Parameter, die man aus der Auftragung

von Y gegen $U - 1$ in einer doppelt logarithmischen Darstellung ermitteln kann. Die in dieser Arbeit ermittelte Abhängigkeit dieser Parameter von der Ordnungszahl ist in Abb. 4.6 zu erkennen. Für n ist bei der V L-Linie ein Ausreißer zu beobachten. Dieser kann damit erklärt werden, dass es sich bei der Vanadiumprobe um eine oxidierte Vanadiumoberfläche handelt. Das O K-Signal liegt in der L-Serie von Vanadium und erhöht somit die Röntgenphotonenausbeute der V L-Serie. Es handelt sich um die *echte* Röntgenphotonenausbeute dieser Probe, die für eine eingebaute Röntgenröhre zutreffen würde.

Häufig wird die Röntgenphotonenausbeute in der Literatur mit [Photonen Elektron $^{-1}$ sr $^{-1}$] anstelle wie hier mit [Photonen nC $^{-1}$ msr $^{-1}$] berechnet. Der Grund ist der, dass diese Röntgenphotonenausbeuten nicht dem Zweck dienen, damit Röntgenröhrenspektren zu berechnen. Die Abhängigkeit der Röntgenphotonenausbeute in [Photonen Elektron $^{-1}$ sr $^{-1}$] von dem Überspannungsverhältnis kann weiterhin mit Gleichung (3.1) beschrieben werden. Allerdings unterscheiden sich die Röntgenausbeuten in ihren zugehörigen Proportionalitätskonstanten. Für die Röntgenphotonenausbeute in [Photonen Elektron $^{-1}$ sr $^{-1}$] wird im Folgenden die zugehörige Proportionalitätskonstante K^* genannt (zur besseren Unterscheidung von K). Physikalisch handelt es sich bei K^* um die gleiche Größe wie K , nur werden die zugehörigen Werte mit unterschiedlichen Einheiten angegeben. Die Abhängigkeit dieser Konstanten K^* und n von der Ordnungszahl im Vergleich zu den Ergebnissen der Literatur ist in Abb. 4.7 und Abb. 4.8 zu sehen.

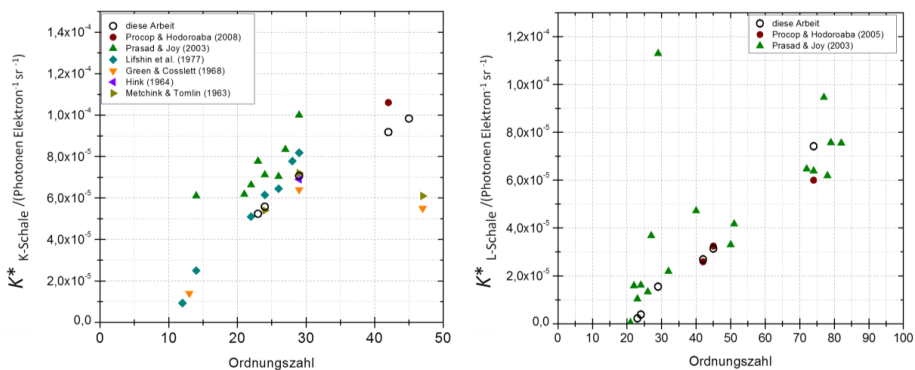


Abb. 4.7 Konstante K^* der K- und L-Schale in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Probe. Ergebnisse dieser Arbeit und aus der Literatur [24, 51-53, 55, 56]

Dadurch dass die maximale Elektronenenergie im REM bei 30 keV liegt, können die Röntgenphotonenausbeuten nur bis zu einem entsprechenden Überspannungsverhältnis bestimmt werden. Die maximale Röhrenspannung einer Röntgenröhre des in dieser Arbeit berücksichtigten Typs ist 50 kV. Deshalb muss die Röntgenphotonenausbeute für jedes Anodenmaterial und für jede Absorptionskante bis zu einem Überspannungsverhältnis, welches einer Röhrenspannung von 50 kV entspricht, extrapoliert werden. Die typische Arbeitshochspannung einer Röntgenröhre des hier dargestellten Typs liegt im Bereich um 40 kV.

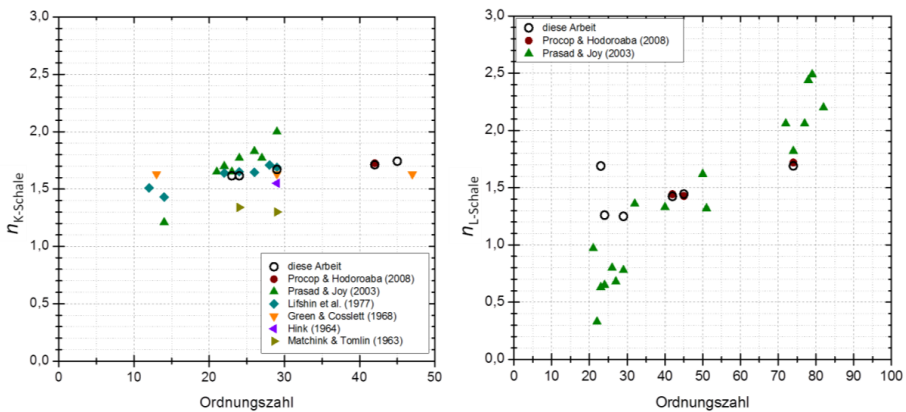


Abb. 4.8 Entwicklung der Konstante n der K- und L-Schale in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Probe. Ergebnisse dieser Arbeit und aus der Literatur [24, 51-53, 55, 56]

4.2.3. Annäherung an den Bremsstrahlungsuntergrund

Für die Berechnung des generierten Bremsstrahlungsuntergrunds I_{BG} für die Röntgenphotonenenergie E wird die Kramers-Formel verwendet, die durch zwei empirische Parameter K_B und m modifiziert wurde: [39]

$$I_{BG} = K_B Z \frac{E_0 - E}{E^m} \quad (4.2)$$

mit der Ordnungszahl der Probe Z und der Energie der anregenden Elektronen E_0 .

Die mittlere Ordnungszahl der emittierenden Probe wird nach einer Arbeit von Donovan & Pingitore [57] berechnet, in der ein elektronzahlgewichteter Durchschnitt vorgeschlagen wird. Eine Absorptionskorrektur nach Philibert wird an dem modifizierten „Kramers“-Untergrund durchgeführt, so dass man

vom generierten auf den emittierten Untergrund gelangt. [42] Um vom emittierten auf den detektierten Bremsstrahlungsuntergrund zurückzurechnen, wird der emittierte Untergrund mit der bekannten Spektrometereffizienz multipliziert. Die beiden freien Parameter K_B und m wurden so gewählt, dass die Abweichung zwischen dem gemessenen Bremsstrahlungsuntergrund und dem mit Gleichung (3.2) berechneten Untergrund minimal ist, siehe Abb. 4.9. Die in dieser Arbeit und in der Literatur gefundene Abhängigkeit der beiden Konstanten K_B und m von der Ordnungszahl ist in Abb. 4.10 zu sehen.

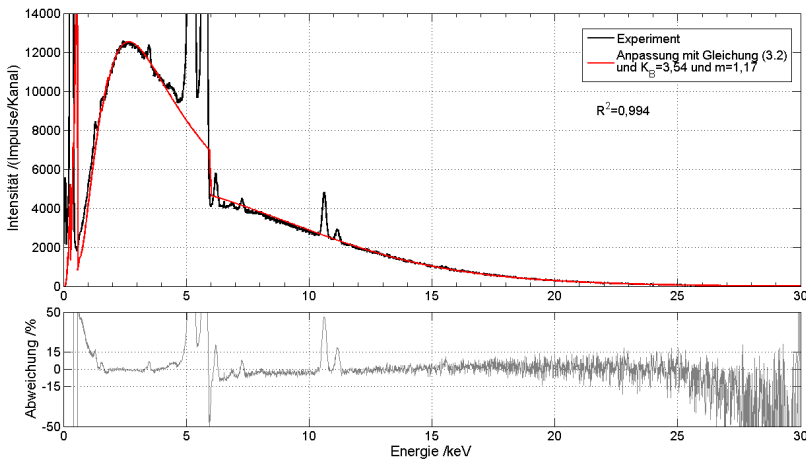


Abb. 4.9 Anpassung des Bremsstrahlungsuntergrunds nach Gleichung (3.2) an einem 30 kV elektronenangeregten Cr-Röntgenspektrum und die relative Abweichung zwischen der Untergrundanpassung und dem gemessenen Röntgenspektrum (grau); die $\pm 10\%$ -Region um 0% ist mit gestrichelten Linien eingegrenzt. Das Bestimmtheitsmaß R^2 wurde nur für die Modellierung des spektralen Untergrunds an dem experimentell berechneten Untergrund berechnet.

Mit diesen neu bestimmten Emissionausbeuten und dem korrigierten Bremsstrahlungsuntergrund konnte der „Procop & Hodoroaba“-Ansatz zur Berechnung von Röntgenspektren durch die neuen Anodenmaterialien erweitert und hinsichtlich seiner Unsicherheiten verbessert werden. In Procop & Hodoroaba [24] wird explizit keine Unsicherheit angegeben, jedoch muss die Unsicherheit als größer abgeschätzt werden als bei den hier aufgeführten Experimenten. Der Grund dafür liegt u.a. an dem instabileren REM-Strom durch die Kaltfelddemissionskathode.

Eine Validierung dieses Ansatzes ist anhand der im REM/EDS gemessenen Röntgenspektren möglich, die unter den Bedingungen zur Bestimmung des Algorithmus gemessen wurden (mit einem Ab-

nahmewinkel von 35° und senkrechtem Einfall der Elektronen). In Abb. 4.11 ist ein Beispiel für eine Chrom-Probe (Material, das auch vom Röntgenröhrenhersteller als Anodenmaterial eingesetzt wird [47]), die mit 30 kV Elektronen angeregt wurde, zu erkennen. Für die Intensitäten der charakteristischen Linien wurde eine relative Abweichung zwischen dem gemessenen und berechneten Röntgenspektrum von $< 4\%$ und im spektralen Untergrund in weiten Energiebereichen von weniger als $\pm 10\%$ gefunden. Größere Abweichungen sind nur durch das statistische Rauschen in der Intensität (ab ~ 15 keV), durch das *Escape*-Signal von Cr K α (bei 3,7 keV, Erklärung siehe Kapitel 7), durch das Fe K-Signal (bei 6,4 keV, Erklärung siehe Abschnitt 7.3) und durch den unzureichend modellierten *Tail* des Röntgenspektrometers (Erklärung siehe Kapitel 7) zu beobachten. Wie Eingangs schon erwähnt, kann die Messunsicherheit der gemessenen Röntgenröhrenspektren, die sich aus der Unsicherheit des Strahlstroms, des Detektorakzeptanzraumwinkels und der Spektrometereffizienz ergibt, mit $\leq 15\%$ abgeschätzt werden. Damit liegen die Abweichungen zwischen dem gemessenen und dem berechneten Röntgenspektrum innerhalb der Messunsicherheit.

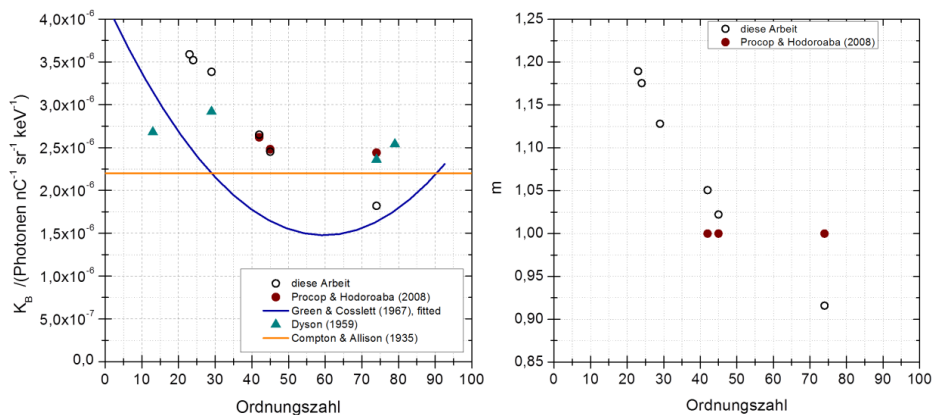


Abb. 4.10 Konstanten K_B und m in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Probe zur Berechnung des Bremsstrahlungsuntergrunds aus dieser Arbeit und der Literatur [24, 58-60]

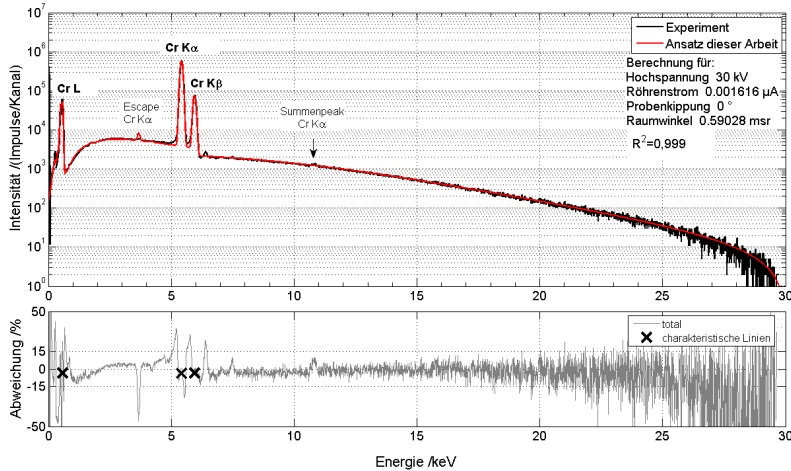


Abb. 4.11 Gemessenes und anhand des in dieser Arbeit entwickelten Ansatz berechnetes Röntgenröhrenspektrum einer Chromprobe, 35° Abnahmewinkel und 30 kV Hochspannung. Im unteren Diagramm ist die Abweichung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Röntgenröhrenspektrum dargestellt. Der Bereich von $\pm 15\%$ ist markiert, da Abweichungen, die kleiner als $\pm 15\%$ sind, mit der Messunsicherheit des gemessenen Röntgenröhrenspektrums erklärt werden können.

4.3. Messung von Röntgenröhrenspektren mit einem kalibrierten REM/EDS-System

In Abschnitt 4.2 wurde der neu bestimmte Ansatz nur mit Röntgenspektren evaluiert, die bei einer Messgeometrie im REM mit 35° Abnahmewinkel und senkrechtem Einfall der Elektronen gemessen wurden. Diese experimentelle Geometrie im REM entspricht nicht der üblichen Geometrie einer Röntgenröhre. Im Folgenden werden Experimente vorgestellt, bei denen die geometrischen und experimentellen Bedingungen einer *side-window* Röntgenröhre im kalibrierten REM/EDS-System nachgebildet wurden, siehe Abb. 4.12. Dies bedeutet, dass der Elektroneneinfall senkrecht zur Horizontalen ist, die Probe um 12° bzw. 25° zum Detektor gekippt wurde und der Detektor sich bei einem Höhenwinkel von 0° befindet. Röntgenspektren der in Abschnitt 4.2 aufgelisteten Anodenmaterialien wurden im REM bei Hochspannungen zwischen 20 und 30 kV aufgenommen. Die Kalibrierung des Elektronenstrahlstroms und des Raumwinkels zum Detektor erfolgte wie in Kapitel 6 beschrieben, die Spektrometereffizienz des verwendeten SDD-EDS wurde mit der in Abschnitt 7.2 erläuterten Prozedur bestimmt. Für die experimentellen Bedingungen wurden mit dem in Abschnitt 4.2 erarbeiteten Algorith-

mus emittierte Röntgenröhrenspektrern berechnet. Diese werden mit der bekannten Spektrometereffizienz multipliziert und mit der Spektrometerantwortmatrix gefaltet. Die detektierten Röntgenröhrenspektrern werden mit den Ergebnissen des Ansatzes verglichen.

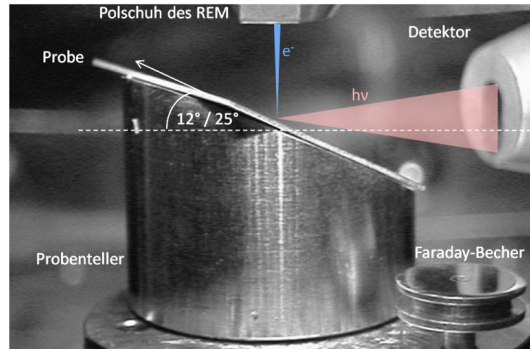


Abb. 4.12 Foto aus der REM-Kammer bei den Messungen von Röntgenröhrenspektrern an einem kalibrierten REM/EDS-System. Die Geometrie im REM für die Anregung und für die Detektion sowie die Probenkipfung wurde an die Geometrie in einer Röntgenröhre angepasst (zur Horizontalen senkrechter Elektroneneinfall, Probe um 12° bzw 25° gekippt und der Detektor befindet sich in der Horizontalen).

In Abb. 4.13 und Abb. 4.14 sind exemplarisch die Ergebnisse für eine Rhodium- und eine Vanadium-Röntgenröhre zu sehen. Sowohl für den Bremsstrahlungsuntergrund als auch für die charakteristischen Linien ist die Abweichung zwischen dem gemessenen und berechneten Röntgenröhrenspektrern in weiten Bereichen kleiner als die Messunsicherheit des gemessenen Röntgenröhrenspektrern. Größere Abweichungen sind nur im hochenergetischen Bereich für Energien > 22 keV, im niederenergetischen Bereich für Energien ≤ 1 keV, für die Fe- und Ni- Fluoreszenzsignale im gemessenen Röntgenspektrum (Erklärung siehe Abschnitt 7.3), für das Summensignal von V K und für das *Escape*-Signal zu beobachten (Erklärung von *Escape*- und Summensignal siehe Kapitel 7).

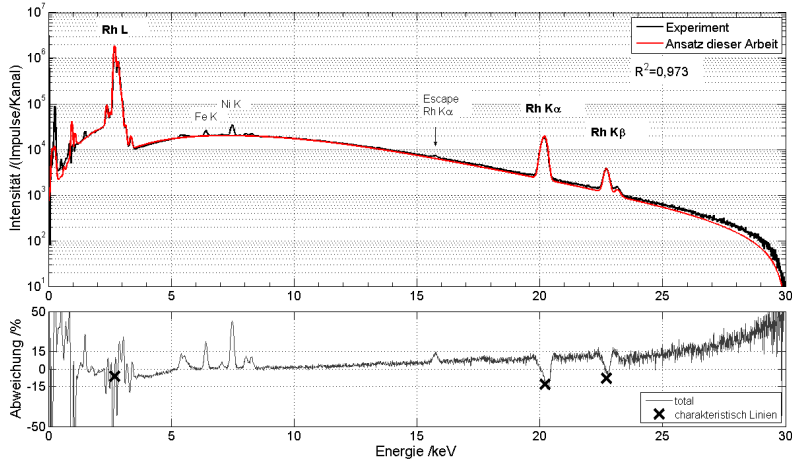


Abb. 4.13 Gemessenes und anhand des in dieser Arbeit entwickelten Ansatz berechnetes Röntgenröhrenspektrum eine Röntgenröhre mit Rh-Anode, 12° Anodenkippwinkel und 30 kV Hochspannung. Im unteren Diagramm ist die Abweichung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Röntgenröhrenspektrum dargestellt. Der Bereich von $\pm 15\%$ ist markiert, da Abweichungen, die kleiner als $\pm 15\%$ sind, mit der Messunsicherheit des gemessenen Röntgenröhrenspektrums erklärt werden können. Das Bestimmtheitsmaß R^2 wurde ohne Berücksichtigung der M-Linien (die nicht im Ansatz zur Berechnung der Röntgenröhrenspektrums) und ohne die Fe- und Ni-Signale ermittelt.

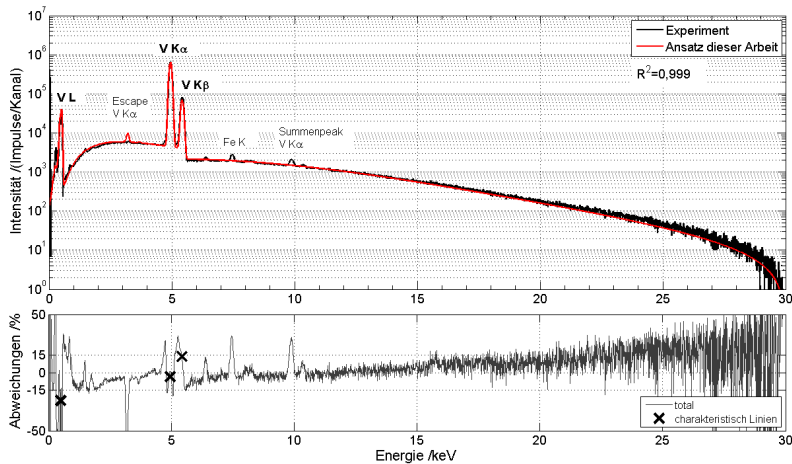


Abb. 4.14 Gemessenes und anhand des in dieser Arbeit entwickelten Algorithmus berechnetes Röntgenröhrenspektrum eine Röntgenröhre mit V-Anode, 25° Anodenkippwinkel und 30 kV Hochspannung. Im unteren Diagramm ist die Abweichung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Röntgenröhrenspektrum dargestellt. Der Bereich von $\pm 15\%$ ist markiert, da Abweichungen, die kleiner als $\pm 15\%$ sind, mit der Messunsicherheit des gemessenen Röntgenröhrenspektrums erklärt werden können. Das Bestimmtheitsmaß R^2 wurde ohne Berücksichtigung der M-Linien (die nicht im Ansatz zur Berechnung der Röntgenröhrenspektrums) und ohne die Fe- und Ni-Signale ermittelt.

4.4. Direkte Messung von Röntgenröhrenspektren

Die Messung eines Röntgenröhrenspektrums, das von einer Röntgenröhre unter Normalbedingungen (wie Hochspannung und Strom) emittiert wird, ist eine sehr anspruchsvolle Aufgabe. Die Gründe sind der hohe Photonenfluss für das Röntgenspektrometer, welches das Röntgenröhrenspektrum messen soll, wie auch dessen unzureichend bekannte Spektrometereffizienz. Zum Zweck der Messung eines Röntgenröhrenspektrums wurde erstmalig ein spezieller Messstand von einem Röntgenröhrenhersteller [47] konzipiert und innerhalb dieser Arbeit hinsichtlich der Spektrometereffizienz und des Detektorakzeptanzraumwinkels kalibriert. Die Besonderheit dieses Aufbaus ist der große Abstand zwischen Röntgenröhre und Röntgenspektrometer, siehe Abb. 4.15.

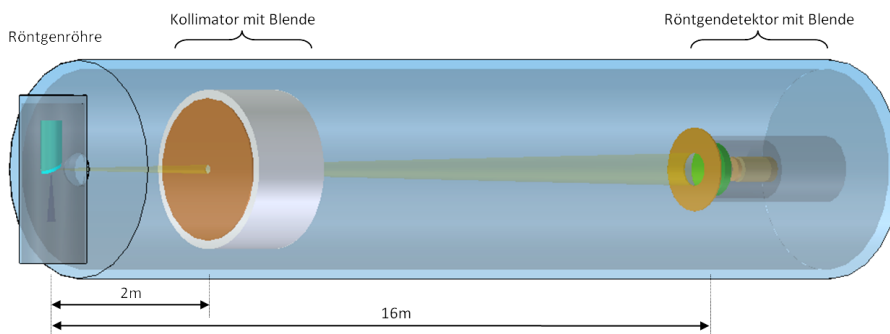


Abb. 4.15 Skizze des kalibrierten Messstands zur Messung von Röntgenröhrenspektren

Der große Abstand ermöglicht die Erfassung eines sehr kleinen Detektorakzeptanzraumwinkels. Damit gelingt es, dass vom emittierten Röntgenröhrenspektrum nur wenige zehntausend Photonen pro Sekunde auf den Detektorkristall treffen. Diese Zählraten können von heutigen SDD-Spektrometern bei langsamster Formungszeit und damit besten Energieauflösungen verarbeitet werden. Der Messstand besteht aus einem 16 m langen Edelstahlrohr, das sich unter Vakuum befindet. Mittels eines Flansches ist es möglich die *side-window* Röntgenröhre an dem einen Ende direkt an das Strahlrohr zu montieren. Es ist seit kurzem sogar möglich, ohne ein zusätzliches Berylliumfenster die Röntgenröhre im Vakuum zu betreiben. Gleiches geschieht mit dem ED-Detektor; dieser befindet sich am anderen Ende des Strahlrohrs im Vakuum. Durch das Vakuum im Strahlengang und den Verzicht von Beryllium-Fenstern wird die Absorption der Röntgenphotonen im Strahlengang an Luft und Beryllium

vermieden. Dadurch ist es möglich, Röntgenphotonen mit Energien auch unter 1 keV zu messen.

Um vom detektierten Röntgenspektrum auf das emittierte Röntgenröhrenspektrum zu schließen, bedarf es der Kenntnis experimenteller und instrumenteller Parameter. Der kritischste instrumentelle Parameter ist die Spektrometereffizienz. Am Messstand kommt ein Bruker SDD XFlash 410-SA zum Einsatz, dessen Spektrometereffizienz mit der in Kapitel 7.2 beschriebenen Prozedur bestimmt wurde. Zu den experimentellen Parametern gehört auch der durch den Detektorkristall erfasste Raumwinkel, der über die aktive Fläche des Detektorkristalls und dessen Abstand zum Emissionsfleck in der Röntgenröhre bestimmt wurde. Um die aktive Fläche des Detektorkristalls genau bestimmen zu können, wurde eine Blende mit einer definierten Fläche vor dem Detektor befestigt. Die nach ca. 16 m quasi-parallele Röntgenstrahlung beleuchtet somit eine Detektorkristallfläche von 7 mm². Der Abstand zwischen Röntgenröhre und Detektorkristall wie auch alle anderen experimentellen Parameter wie Strahlstrom, Hochspannung, usw. wurden vom Röntgenröhrenhersteller kalibriert.

In einem Abstand von 2 m von der Röntgenröhre in Richtung des Detektors befindet sich ein Kollimator mit Blende im Strahlengang. Dieses Kollimatorsystem wurde innerhalb dieser Arbeit entwickelt, um die divergente Strahlung, die an den Strahlrohrwänden gestreut wird, vor dem Detektor abzuschirmen. Andererseits soll mit der Blende nur der Bereich auf dem Anodenmaterial für den Detektor „sichtbar“ sein, der von den Primärelektronen der Röntgenröhre bestrahlt wird (Mikrofokus-Brennfleck). Ein relevanter Sekundärprozess ist, dass Rückstreuelektronen Röntgenphotonen an der Röntgenröhrenwand und dem Anodenfuß erzeugen. Diese emittierten Photonen (z.B. Cu K-Photonen) treten durch den Einsatz der Blende am Kollimator im gemessenen Röhrenspektrum nicht auf.

Mit diesem kalibrierten experimentellen Aufbau ist es möglich vom gemessenen Röntgenröhrenspektrum auf das emittierte Röntgenröhrenspektrum in [Photonen eV⁻¹ msr⁻¹ nA⁻¹ s⁻¹] in absoluten Werten rückzurechnen. Dazu werden folgende Teilschritte durchgeführt, siehe Abb. 4.16:

1. Kalibrierung der Energieachse des gemessenen Röntgenröhrenspektrums anhand des Nullsignals und der charakteristischen Linien des Anodenmaterials.
2. Konstruktion des Bremsstrahlungsuntergrunds anhand eines physikalischen Modells basierend auf dem „Kramers“-Untergrund [39], der Effizienz des Röntgenspektrometers und einer Absorptionskorrektur; in definierten Energiebereichen wird dieser konstruierte Untergrund mit Stützstellen in Abschnitte unterteilt. Mit einer Funktion S_{BG} , die aus stückweise stetigen Polynomen besteht, wird der Untergrund angepasst. Zwischen den Stützstellen können sich die Polynome un-

4. Röntgenröhren

terscheiden.

3. Korrektur des Bremsstrahlungsuntergrunds
4. Entfaltung der charakteristischen Linien zur Berechnung der Nettosignalintensitäten
5. Normierung der charakteristischen Linien und des konstruierten Bremsstrahlungsuntergrunds auf den Strahlstrom, den Detektorakzeptanzraumwinkel und die Akquisitionszeit sowie Division durch die Transmission des Aufbaus und die Spektrometereffizienz.

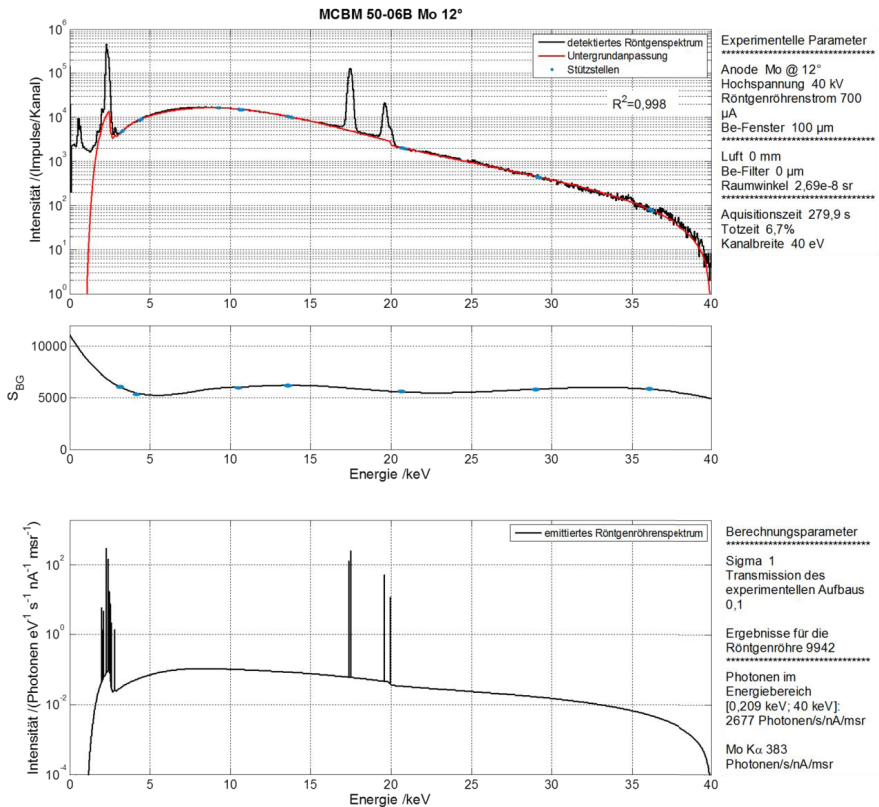


Abb. 4.16 Berechnung des emittierten aus einem detektierten Röntgenröhrenspektrum. Oben das detektierte Röntgenröhrenspektrum mit den Akquisitionsparametern und der Untergrundanpassung. Die Untergrundanpassung wurde mit der Funktion S_{BG} an den detektierten Untergrund angenähert. Die Stützstellen gliedern die Kurve in Abschnitte auf. Die Funktion S_{BG} (mittleres Diagramm) besteht in den verschiedenen Abschnitten aus verschiedenen Polynomen. Unten das berechnete absolut emittierte Röntgenröhrenspektrum mit den wichtigsten Intensitäten der Röntgenröhre im Überblick.

Neben den charakteristischen Linien des Anodenmaterials können auch Signale von Verunreinigungen im Anodenmaterial im detektierten Röntgenröhrenspektrum auftreten, die dann ebenso ausgewertet werden können. Es wird überprüft, ob Nettosignalintensitäten innerhalb eines Energiebereiches, wo Verunreinigungssignale erwartet werden, über der Nachweisgrenzintensität liegen. Wenn dies der Fall ist, werden diese Nettosignalintensitäten der Verunreinigung so ausgewertet wie die des Anodenmaterials. Die charakteristischen Linien der Verunreinigungen sind dann im resultierenden emittierten Röntgenröhrenspektrum vorhanden. Die Intensität der Nachweisgrenze für Verunreinigungen ist hier definiert als eine Intensität die dreimal höher ist als das statistische Rauschen der Intensität des dazugehörigen Untergrunds, siehe Kapitel 9. Als mögliche Verunreinigungen werden Fe, Ni, Cu und W angenommen und Nettosignalintensitäten in den entsprechenden Energieregionen untersucht.

Um die Auswertung zu erleichtern und zu beschleunigen, wurde ein spezielles Softwarepaket in Matlab [38] geschrieben, das die Rechenvorgänge automatisiert. Das Einlesen des gemessenen Röntgenröhrenspektrums sowie der experimentellen Parameter in das Softwarepaket erfolgt über ein definiertes Dateiformat (auf Basis von Microsoft Excel). In die Datei mit den Eingangsinformationen kann dann das Ergebnis des emittierten Röntgenröhrenspektrums gespeichert werden. Zur Überprüfung des ausgewerteten Spektrums stehen mehrere Funktionen zur Verfügung. Zum einen kann die Abweichung des konstruierten Bremsstrahlungsuntergrunds zum gemessenen ausgegeben werden. Darüber hinaus lässt sich die Entfaltung der charakteristischen Linien in den Nettosignalintensitäten darstellen.

Üblicherweise werden Röntgenröhren mit einem Zertifikat begleitet ausgeliefert. Dieses gibt Informationen wie Anodenmaterial, Anodenkippwinkel und die maximale Anodenspannung über die Röntgenröhre an. Mit dem oben beschriebenen Messstand ist es nun möglich, das Zertifikat um das emittierte Röntgenröhrenspektrum in $[\text{Photonen eV}^{-1} \text{msr}^{-1} \text{nA}^{-1} \text{s}^{-1}]$ zu erweitern. Dieses echte Röntgenröhrenspektrum stellt damit ein besonderes Qualitätsmerkmal der Röntgenröhrenspezifikation dar. Der Röntgenröhrenhersteller [47] ist damit der weltweit erste Hersteller, der in der Lage ist, seine Röntgenröhren mit solch einem emittierten Röntgenröhrenspektrum zu zertifizieren. Ein weiterer Nutzen, den Hersteller aus dem absolut emittierten Röntgenröhrenspektrum ziehen können, ist die Qualitätssicherung der Röntgenröhren. Die zeitliche Entwicklung des Röntgenröhrenspektrums (durch „Alterung“) aber auch der Einfluss von möglichen Verunreinigungen des Anodenmaterials oder der Anodenrauheit können an diesem Messstand in Zukunft untersucht werden.

Es ist möglich, die gemessenen und ausgewerteten Röntgenröhrenspektren vom Messstand mit dem Ergebnis des Ansatzes aus Abschnitt 3.2 zur Berechnung von Röntgenröhrenspektren zu vergleichen. Eine Röntgenröhre mit einer um 12° gekippten Molybdänanode wurde am Messstand vermessen und aus dem gemessenen Röntgenspektrum das emittierte Röntgenröhrenspektrum berechnet. Mit dem Ansatz aus Abschnitt 4.2 wird für die Bedingungen dieser Röntgenröhre das Röntgenröhrenspektrum berechnet. Beide Spektren werden in Abb. 4.17 miteinander verglichen. Für die charakteristischen Linien als auch für den Untergrund liegt die Abweichung des berechneten vom gemessenen Röntgenröhrenspektrum im Bereich von $\leq 20\%$.

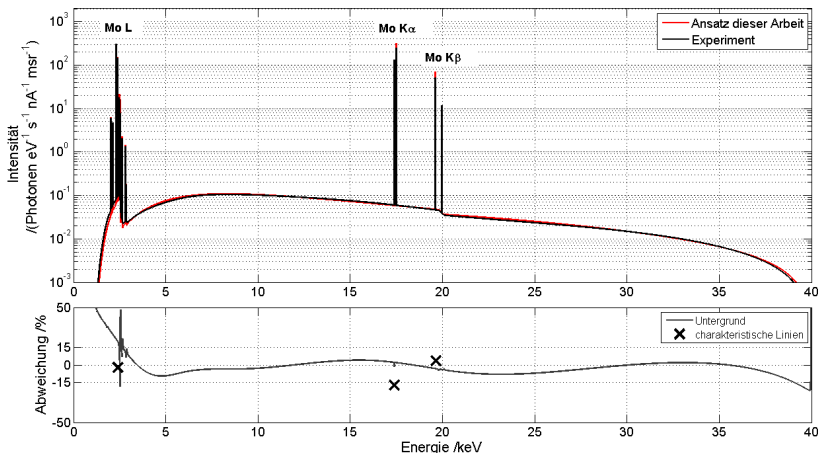


Abb. 4.17 Vergleich der emittierten Röntgenspektren einer Röntgenröhre (MCBM 50-0,6B) mit einer um 12° gekippten Mo-Anode, in schwarz das Ergebnis vom Messstand zur Messung von Röntgenröhrenspektren und in rot das berechnete Spektrum mit dem in dieser Arbeit entwickelten Ansatz.

4.5. Unsicherheiten bei der Berechnung des Röntgenröhrenspektrums

Das berechnete Röntgenröhrenspektrum kann von dem realen Spektrum signifikant abweichen, wenn die experimentellen Eingangsparameter nicht korrekt oder nicht „passend“ für den Algorithmus sind. Einer dieser Parameter ist der Anodenkippwinkel. Häufig kommen in Röntgenröhren Anoden, die um 6° bis 12° gekippt sind, zum Einsatz. Der Hersteller dieser Art μ -RFA-Röntgenröhren gibt eine Unsicherheit dieses Anodenkippwinkels von $\pm 1^\circ$ an. Seit neuestem sind auch Röntgenröhren mit einem

Anodenkippwinkel von 25° erhältlich. [61] Dieser größere Abnahmewinkel zwischen Probenoberfläche und Strahlausgang hat den Vorteil, dass die generierten Photonen beim Austritt aus der Probe weniger re-absorbiert werden. Dies wiederum führt zu einer Erhöhung der Intensitäten der niederenergetischen Photonen. Ein weiterer Vorteil dieser 25° -Röntgenröhren resultiert aus der vom Hersteller angegebenen Unsicherheit von $\pm 1^\circ$. Diese Unsicherheit des Anodenkippwinkels wird an die Unsicherheit des berechneten Röntgenröhrenspektrums weitergegeben. Bei einem Probenkippwinkel von $6^\circ \pm 1^\circ$ unterscheiden sich die berechneten Röntgenröhrenspektren zwischen 0 und 10 keV um bis zu 30% und haben bei 10 keV immer noch eine Abweichung von 10%, siehe Abb. 4.18. Diese Unsicherheit des berechneten Röntgenröhrenspektrums sinkt mit steigendem Kippwinkel, da bei größeren Kippwinkeln die Absorption in der Probe deutlich kleiner ist. Bei *side-window* Röntgenröhren sind Anodenkippwinkel von bis zu 25° kommerziell erhältlich. Für die referenzfreie Quantifizierung sind solche Röntgenröhren aufgrund der deutlich geringeren Unsicherheit der Absorption im niederenergetischen Bereich durch die Unsicherheit des Anodenkippwinkels zu empfehlen.

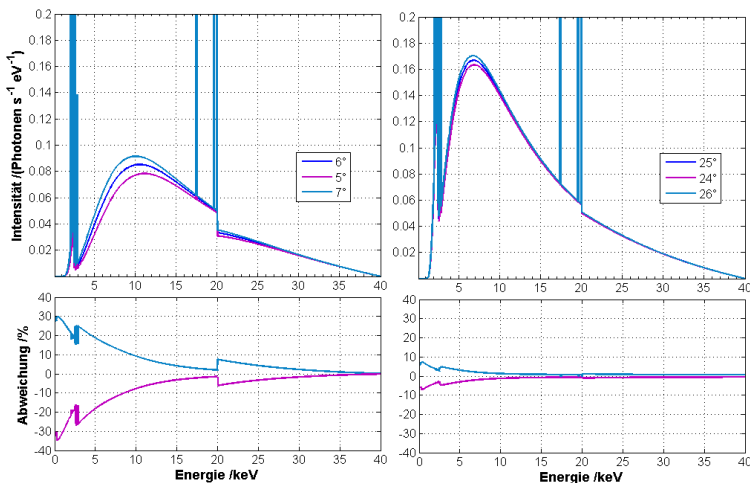


Abb. 4.18 Berechnete Röntgenspektren einer Röntgenröhre mit Mo-Anode und Kippwinkeln von $6^\circ \pm 1^\circ$ und $25^\circ \pm 1^\circ$ (obere Diagramme) und die relativen Abweichungen der Röntgenröhrenspektren (untere Diagramme).

Eine weitere Unsicherheit, die für die Absorption relevant ist, ist die Unebenheit der Oberfläche des Anodenmaterials. Je mehr die Oberfläche von der Anode von einer ideal ebenen Oberfläche abweicht,

desto größer ist der Absorptionsweg, den die Photonen durch die Probe zurücklegen müssen, und umso mehr weicht das reale Röntgenröhrenspektrum vom berechneten, insbesondere im niederenergetischen Bereich, ab.

In Abschnitt 4.2 wurde eine Vanadiumprobe verwendet, die auch als Anodenmaterial in Röntgenröhren zum Einsatz kommen kann. Die Vanadiumprobe zeigte im Bereich der V L-Serie eine deutlich höhere Intensität als wie sie für reines Vanadium zu erwarten gewesen wäre. Diese Intensitätserhöhung kann nur durch eine Überlagerung der O K-Linie mit der V L-Serie erklärt werden. Dies bedeutet, dass sich durch die Verunreinigung der Probe (in dem Fall an der Probenoberfläche mit Sauerstoff) das berechnete und damit erwartete Röntgenröhrenspektrum vom realen unterscheidet. Im Fall der mit Sauerstoff verunreinigten Vanadiumoberfläche würden mit einer solchen Röntgenröhre die Elemente in der Probe, deren Absorptionskante niederenergetischer ist als die V L-Serie, deutlich besser angeregt werden, als wie es erwartet wird. Bei einer Quantifizierung würden diese Elemente folglich überschätzt werden. Auch andere Verunreinigungen, deren charakteristische Linien sich vielleicht nicht mit denen des Anodenmaterials überlagern, führen zu einer Abweichung des berechneten zum realen Röntgenröhrenspektrum und damit zu Unsicherheiten in der Quantifizierung. Sind diese Verunreinigungen im Anregungsspektrum bei der μ -RFA nicht bekannt, können sie als Spurenelemente in der Probe missinterpretiert werden oder zumindest die Analyse von Spurenelementen in der Probe beeinflussen. Weitere Effekte, die zu „anodenfremden“ Signalen führen (wie Fe, Cu oder Pb), und die RFA-Quantifizierung beeinflussen können, werden im Abschnitt 7.3 behandelt.

Die Anwendung der verschiedenen Röntgenröhrenalgorithmen zur Berechnung der Röntgenröhrenspektren und deren Abweichungen in den Intensitäten der charakteristischen Linien (siehe Abschnitt 4.1) kann Auswirkungen auf das Ergebnis der Quantifizierung haben. Sitko [35] hat anhand von verschiedenen Stahlproben (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Mo in Stahl) die relative Intensität der Fluoreszenzlinien in Abhängigkeit vom angewendeten Algorithmus zur Berechnung von Röntgenröhrenspektren untersucht. Er beschränkte sich dabei auf die Algorithmen von Pella et al., Ebel und Finkelshtein & Pavlova. Die relative Intensität ist definiert als das Verhältnis der Intensität einer charakteristischen Linie eines Elements in einer binären, ternären oder Multielementprobe zu der Intensität derselben charakteristischen Linie in einer reinen Probe oder in einer Verbindung (z.B. Oxid). [35] Zwischen den verschiedenen Röntgenröhrenalgorithmen ergaben sich mittlere relative Unterschiede zwischen den errechneten relativen Intensitäten von bis zu 6%.

Zusammenfassung

- Drei konventionelle Algorithmen (Pella et al. [28, 37], Ebel [29, 36], Finkelshtein & Pavlova [30]) zur Berechnung des emittierten Röntgenspektrums einer *side-window* Röntgenröhre wurden in Matlab programmiert und mit einem neuartigen Ansatz (Procop & Hodoroba [24]) verglichen. Abweichungen von über 50% in den berechneten Intensitäten sowohl in den charakteristischen Linien des Anodenmaterials als auch im Bremsstrahlungsuntergrund sind zu verzeichnen.
- Auf Basis einer kalibrierten REM/EDS-Instrumentierung (d.h. kalibrierter Elektronenstrahlstrom im REM, hinsichtlich der Spektrometereffizienz und Spektrometerantwortfunktion kalibriertes Röntgenspektrometer und bei bekannter REM-Geometrie) wurde ein Ansatz zur Berechnung des Röntgenröhrenspektrums und über experimentell ermittelte empirische Konstanten vorgestellt (Procop & Hodoroba [24]). Unsicherheiten der sonst benötigten Fundamentalparameter gehen bei diesem Ansatz nicht in die Berechnung des Röntgenröhrenspektrums ein.
- Die Experimente zu diesem Ansatz wurden für die Anodenelemente Mo, Rh, W wiederholt und durch die Anodenelemente Cu, Cr und V erweitert (insbesondere im Hinblick auf die Unsicherheit des Ansatzes und auf den niederenergetischen Bereich und die L- bzw. M-Serie dieser Elemente).
- Die Geometrie einer *side-window* Röntgenröhre wurde an einem kalibrierten REM/EDS-System nachgeahmt. Die gemessenen Röntgenröhrenspektren wurden mit den Röntgenröhrenspektren, die mit dem Ansatz aus dieser Arbeit berechnet wurden, verglichen. Die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Röntgenröhrenspektren sind kleiner als die Messunsicherheit des gemessenen Röntgenröhrenspektrums (mit Ausnahme von Spektrometerartefakten und in dem Energiebereich zwischen $\leq 1\text{ keV}$ und $>22\text{ keV}$)
- An einem speziell entwickelten Messstand bei einem Röntgenröhrenhersteller können Röntgenröhrenspektren mit einem herkömmlichen SDD-Spektrometer direkt gemessen werden. Dies ist aufgrund des sehr großen Abstandes zwischen Röntgenröhre und Röntgenspektrometer möglich. Dieser Messstand ist kalibriert, so dass man aus dem detektierten Röntgenröhrenspektrum das absolut emittierte Röntgenröhrenspektrum in $[\text{Photonen eV}^{-1} \text{msr}^{-1} \text{nA}^{-1} \text{s}^{-1}]$ berechnen kann.

Anhand eines auf Matlab-basierendem Softwarepakets kann dies automatisiert geschehen. Damit ist es für den Röntgenröhrenhersteller möglich, Röntgenröhren mit dem zugehörigen emittierten Röntgenröhrenspektrum zertifiziert auszuliefern. Mögliche Verunreinigungen, die im Röntgenröhrenspektrum gemessen werden, können berücksichtigt werden. Das direkt gemessene Röntgenröhrenspektrum vom kalibrierten Messstand wird mit einem berechneten Röntgenröhrenspektrum (mit dem hier gemessenen und berechneten Ansatz) verglichen. Die Abweichungen zwischen diesen beiden unabhängigen Methoden zur Bestimmung von Röntgenröhrenspektren sind kleiner als 20%.

- Unsicherheiten, die in das Röntgenröhrenspektrum eingehen, sind u.a. verbunden mit dem Anodenkippwinkel, Verunreinigungen des Anodenmaterials und einer Abweichung von der ideal ebenen Anodenoberfläche. Diese Unsicherheiten werden im direkt gemessenen Röntgenspektrum erfasst und können im vorgeschlagenen Ansatz zur Berechnung von Röntgenröhrenspektren berücksichtigt werden. Bei den konventionellen Algorithmen zur Berechnung der Röntgenröhrenspektren wird von „idealen“ Proben und -materialien ausgegangen.
- Bei der Quantifizierung an μ -RFA-Röntgenspektren mit kommerziellen Softwareprogrammen geschieht die Untergrund-Rekonstruktion auf mathematischen und empirischen Verfahren. In Zukunft soll der Untergrund auf Basis gut bekannter Röntgenröhrenspektren physikalisch modelliert werden. Durch die genauere Beschreibung des spektralen Untergrundes ist folglich die Unsicherheit in den Nettosignalintensitäten besser, da diese durch eine Korrektur des Untergrundes vom gemessenen Röntgenspektrum ermittelt werden. Anhand der zuverlässigeren Nettosignalintensitäten können die Spurenelementanalytik der μ -RFA verbessert bzw. die Nachweisgrenzen verringert werden.

5. Polykapillare Röntgenoptiken

Seit mehr als zwei Jahrzehnten werden polykapillare Röntgenoptiken in der Röntgenfluoreszenzanalyse zum Zweck der Fokussierung oder Parallelisierung eines Röntgenstrahls eingesetzt. [62, 63] Die Röntgenoptiken bestehen aus Bündeln einiger tausend gebogener Glaskapillaren mit einem inneren Kapillardurchmesser von wenigen Mikrometern. Durch Totalreflexion an den inneren Wänden dieser Glaskapillaren wird die in die Kapillaren eintretende Röntgenstrahlung weitergeleitet. [64] Für Röntgenstrahlung ist das Reflexionsvermögen von Glas an Luft für einen großen Einfallswinkelbereich sehr gering. Der Grenzwinkel θ_c , ab dem eine Totalreflexion auftritt, ist umgekehrt proportional zur Energie der eintreffenden Strahlung E :

$$\sin\theta_c = \frac{n_K}{n_L} \cong 2,04 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{\rho[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]}}{E[\text{keV}]} \quad (5.1)$$

mit den Brechzahlen für das Kapillarmaterial n_K und der Luft n_L , sowie der Dichte des Kapillarmaterials ρ . [65] Durch technologische Weiterentwicklungen im Bereich der Glaszusammensetzung, dem Glasziehverfahren und des geometrischen Aufbaus ist es möglich Volllinsen [66] zum Sammeln der emittierten Röntgenstrahlung von der Mikrofokus-Röntgenröhre sowie zum Weiterleiten und Fokussieren auf die Proben für die Mikrofokus-Röntgenfluoreszenz-Analyse zu verwenden. [3, 15, 24, 67, 68] Für große REM-Probenkammern haben diese Röntgenoptiken eine Länge von bis zu 40 cm.

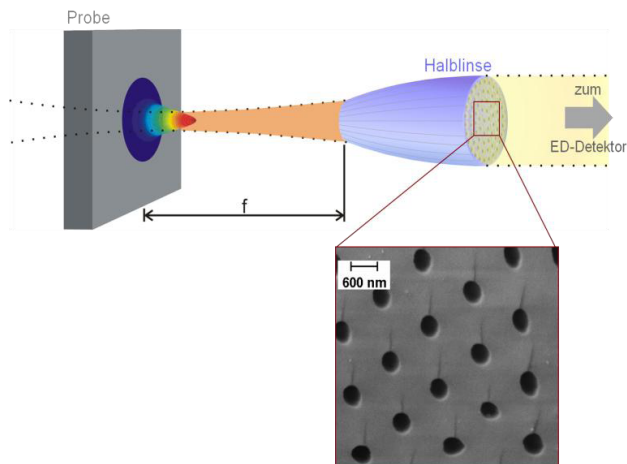


Abb. 5.1 Schematische Darstellung einer Halblinse im parallelisierenden Modus. Divergente Röntgenstrahlung wird von der Probe durch die Röntgenoptik zum Detektor parallelisiert. Eingezeichnet ist der Fokusbereich f . Eine REM-Aufnahme bei 5 kV Hochspannung zeigt die Oberfläche einer untersuchten Halblinse mit den Eingängen der Glaskapillaren.

Eine weitere Art polykapillarer Röntgenoptik ist die so genannte „Röntgenhalblinse“. Sie wird in den meisten Fällen so verwendet, dass sie den parallelen Röntgenstrahl vom Synchrotron auf eine Probe fokussiert. Eine Halblinse kann aber auch dafür eingesetzt werden, dass sie divergente Röntgenstrahlung zum Detektor parallelisiert, siehe Abb. 5.1. Dies findet Anwendung in der konfokalen Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse. [69-71]

Wenn polykapillare Röntgenoptiken das emittierte Röntgenspektrum (entweder von der Röntgenröhre oder von der angeregten Probe) weiterleiten und fokussieren sollen, gelingt dies immer nur mit einem Teil der emittierten Röntgenstrahlung (der die Bedingungen der Totalreflektion erfüllt siehe Gleichung (4.1) und der nicht von Fehlstellen/Inhomogenität im Aufbau der Optik oder des Glases absorbiert wird). Das Röntgenspektrum, das durch die polykapillare Röntgenoptik weitergeleitet wurde, unterscheidet sich also vom emittierten Röntgenröhrenspektrum hinsichtlich seiner spektralen Verteilung. Deshalb ist es wichtig, die Röntgenoptik zu charakterisieren und deren Eigenschaften zu kontrollieren. Die genaue Kenntnis dieser Eigenschaften hat einen bedeutenden Einfluss auf die qualitativen und insbesondere quantitativen Ergebnisse der μ -RFA. Deshalb stellt die Entwicklung einer Prozedur, die direkt an den Herstellungsprozess der Optiken anschließen soll, ein wichtiges Werkzeug zur routinemäßigen Charakterisierung von polykapillaren Röntgen-Mikrolinsen im parallelisierenden Modus dar. In Abschnitt 5.1 wird die Entwicklung einer Charakterisierung von Röntgenhalblinsen auf Basis der Experimente von Wolff et al. [72] zu einer Prozedur im Labor auf Basis einer Routine beschrieben. Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit die zeitliche Stabilität der Transmission (als wichtigste Eigenschaft der Röntgenoptik für die RFA-Quantifizierung) in einem Zeitraum von über drei Jahren untersucht. Bei der μ -RFA am REM kann man anwendungsorientiert die Röntgenröhre und -optik austauschen. Die reale Transmission einer Röntgenoptik ist allerdings empfindlich von der Justage der Röntgenoptik relativ zum Anregungsspot auf der Anode in der Röntgenröhre abhängig. Ein kleiner Versatz kann zu einer niedrigeren Transmission insgesamt oder einer veränderten Transmissionsfunktion (für die RFA-Quantifizierung noch bedeutsamer) führen.

5.1. Routinemäßige Charakterisierung von Röntgenhalblinsen

Das Ziel dieser Untersuchungen ist die Entwicklung einer Routineprozedur zur Charakterisierung von Röntgenhalblinsen mit einem REM/EDS-System ausgehend von den Experimenten von Wolff et al.

[72]. Die Parameter, die mittels dieser im Folgenden vorgeschlagenen Routineprozedur bestimmt werden, können in Form eines die Röntgenoptik begleitenden Zertifikates vom Röntgenoptikerhersteller an den Nutzer weitergegeben werden. Die wichtigsten Parameter von polykapillaren Röntgenoptiken sind der (i) Fokusabstand, (ii) die Halbwertsbreite (FWHM) der Akzeptanzfläche sowie (iii) die Transmission. Die Akzeptanzfläche ist für Halblinsen nur im parallelisierenden Modus definiert und ist die Fläche in der Fokusebene aus der emittierte Röntgenstrahlung durch die Röntgenoptik gesammelt und parallelisiert wird. [72] Häufig wird die Akzeptanzfläche in der Literatur auch als „Spot“ bezeichnet.

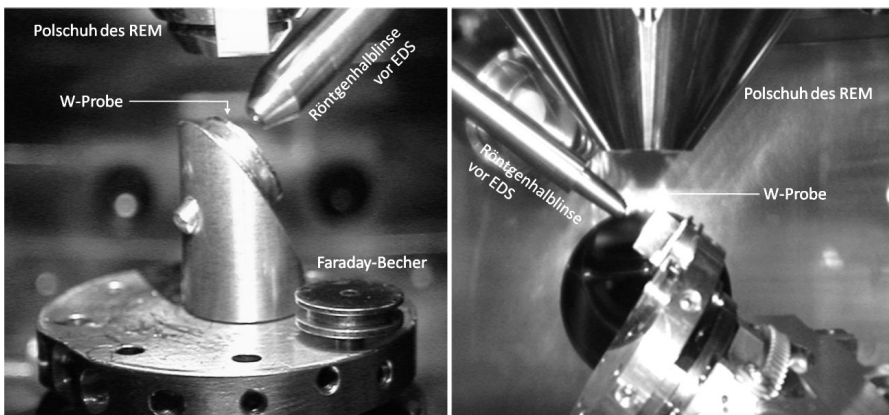


Abb. 5.2 Fotos der experimentellen Anordnung zur Charakterisierung von Röntgenhalblinsen mit verschiedenen REM/EDS-Systemen: bei der BAM (links) und beim Röntgenoptikerhersteller (rechts). Die Halblinse wird mit einem Adapter stabil vor das EDS montiert, so dass Röntgenstrahlung von der Probe durch die Halblinse gesammelt und zum EDS parallelisiert wird.

Die hier vorgeschlagene Routineprozedur erfordert ein REM mit angeschlossenem EDS. Es wird sich zu Nutze gemacht, dass das elektronenstrahlinduzierte Anregungsvolumen im Vergleich zur Akzeptanzfläche der Röntgenhalblinse klein ist. Die meisten Messungen wurden mit dem im Kapitel 3 beschriebenen REM-System durchgeführt. Da die Prozedur für eine routinemäßige Charakterisierung von Halblinsen im parallelisierenden Modus beim Hersteller gedacht ist, wurde sie auf ein REM eines Röntgenoptik-Herstellers übertragen. Bei dem REM-EDS-System des Röntgenoptikerherstellers handelt es sich um ein Zeiss EVO 40 REM mit angeschlossenem Bruker QUANTAX Si(Li)-EDS. Insgesamt waren nur kleine Modifikationen notwendig (hauptsächlich durch Unterschiede in der Spektrometer-Software verursacht), um auch beim Hersteller die Messungen und die Auswertung akkurat durchführen zu können. Mittels eines Adapters wird die Halblinse [16] stabil vor das EDS so montiert, dass

Röntgenstrahlung von der Probe durch die Röntgenoptik gesammelt und zum EDS parallelisiert wird.

Die Oberfläche der Probe wird senkrecht zur Halblinsenachse orientiert, siehe Abb. 5.2.

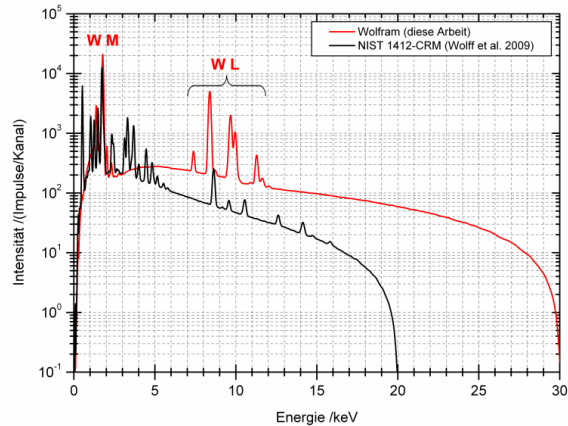


Abb. 5.3 Monte-Carlo-Simulation von detektierten Röntgenspektren einer reinen Wolframprobe bei 30 kV (—) und einer NIST 1412 CRM-Probe bei 20 kV (—; wie in [72]) bei Elektronenanregung detektiert mit einem Si(Li), d.h. das emittierte Spektrum wurde mit der Spektrometereffizienz multipliziert und mit den Spektrometerantwortfunktionen gefaltet (ohne statistisches Rauschen in der Intensität).

Als Probe kommen Materialien aus Elementen mit hoher Ordnungszahl zum Einsatz, da beim Beschuss mit Elektronen ein hoher Bremsstrahlungsuntergrund emittiert wird und somit über einen weiten Energiebereich hohe Zählraten erreicht werden können. So erhält man eine ausreichend hohe Zählstatistik in kurzer Zeit - ein entscheidender Faktor für die Durchführung des Verfahrens im Routinebetrieb. Für die Experimente wurde als Probe ein Wolfram (100)-Kristall und eine Hochspannung von 30 kV ausgewählt. Die Vorteile, die sich aus der Verwendung eines Materials mit hoher Ordnungszahl ergeben, können im Vergleich zu einer Multielementglasprobe und anhand einer Monte-Carlo-Simulation sichtbar gemacht werden, siehe Abb. 5.3: Über einen weiten Energiebereich (ab ca. 5 keV) sind die Zählraten des 30 kV-Röntgenspektrums von der Wolframprobe sowohl im Untergrund als auch in den charakteristischen Linien (W L-Signale) höher als die Intensitäten des 20 kV Spektrums der NIST 1412 CRM-Probe (Multielementglas), das bei der Anregung in Referenz [72] verwendet wird. Die Spektren wurden unter identischen Detektionsbedingungen und mit derselben Monte-Carlo-Software [73] simuliert.

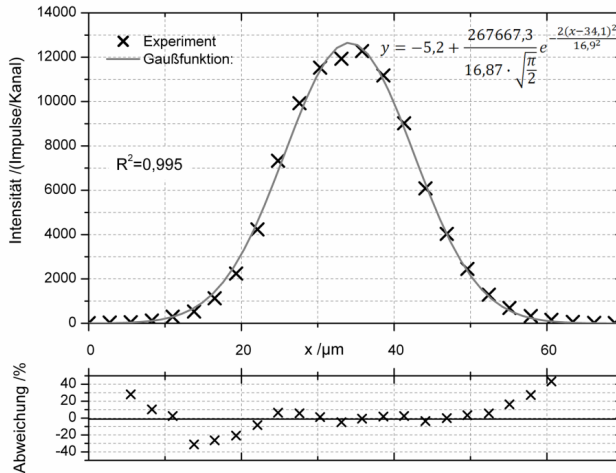


Abb. 5.4 Experimentell bestimmter *line scan* (x) durch das Zentrum der Akzeptanzfläche für Photonenergien von 10 keV sowie die dazugehörige Gaußfunktion (—) zu sehen, darunter befinden sich die dazugehörigen relativen Abweichungen zwischen der Gaußfunktion und den gemessenen Daten.

In Abb. 5.2 ist die experimentelle Anordnung für die beiden eingesetzten Instrumente zu sehen. Die Probenoberfläche ist um 55° zum Detektor gekippt, so dass die Probenoberfläche senkrecht zur Linse-Detektor-Achse steht (der Höhenwinkel des EDS am REM beträgt 35°). Der Elektronenstrahl rastert über die Probenoberfläche in Schrittweiten von wenigen Mikrometern, so dass die Schrittweite deutlich kleiner als die erwartete FWHM der Akzeptanzfläche der Röntgenhalblinse ist. Die hier beschriebene Prozedur schließt die Akquisition sowohl von *maps* als auch von *line scans* über die Akzeptanzfläche der Halblinse ein.² Die Probenkipfung wurde unter Berücksichtigung der entsprechenden *Scan*-Richtung des Elektronenstrahls mit der REM-Steuerungssoftware und der Funktion *Tilt Correction* korrigiert. Diese Funktion passt die Abstände, in denen der Elektronenstrahl über die Probenoberfläche rastert, der Kippung der Probe durch eine trigonometrische Korrektur an. Eine Akquisition von unverzerrten *maps* wird so möglich. Diese Korrektur wie auch die Vergrößerung des REM wurden anhand einer Referenzprobe mit bekannten lateralen Strukturen gesichert. [74]

Grundsätzlich stellen die Einstellungen des Pulsprozessors am EDS einen wichtigen Parameter bei den Experimenten dar: Wenn der Elektronenstrahl über die Akzeptanzfläche rastert, variiert die detek-

² Als *line scans* oder *maps* werden Messungen bezeichnet, bei denen das detektierte Röntgenspektrum mit der Position des Elektronenstrahls des REM auf der Probenoberfläche verknüpft wird. Beim *line scan* rastert der Elektronenstrahl des REM über eine vorher definierte, gerade Linie (beim *map* über eine definierte Fläche). Die Messpunkte des Rasters werden im Folgenden Pixel bezeichnet. In jedem Pixel wird ein Röntgenspektrum aufgenommen.

tierte Zählrate stark von wenigen Impulsen pro Sekunde am Rand bis hin zu einigen tausend im Zentrum der Akzeptanzfläche. Die automatische Auswahl der Prozessorgeschwindigkeit wurde ausgeschaltet, da diese zu langsam reagiert, wenn schnelle *maps* akquiriert werden. Artefakte in den Messungen werden so vermieden. Ein fester Prozessor mit adäquat kurzer Formungszeit wurde ausgewählt. Für den Fall, dass die Totzeit im Zentrum der Akzeptanzfläche mehr als 10% überschreitet, ist eine Korrektur der Totzeit notwendig. Dies konnte mit einem *line scan* von der *Thermo NSS Software* überprüft werden. Diese Software ermöglicht den Zugang zu jedem einzeltem Spektrum, so dass einzelne Signalintensitäten ausgewertet werden. In Abb. 5.4 ist ein *line scan* über die Akzeptanzfläche einer Halblinse für die Photonenenergie von 10 keV zu sehen. Die Intensitäten konnten mit einer Gaußfunktion so akzeptabel angepasst werden (im zentralen Bereich der Akzeptanzfläche eine relative Abweichung von weniger als 10%), so dass im Folgenden die Akzeptanzfläche einer Röntgenhalblinse immer mit einer Gaußfunktion genähert wird. Um das statistische Rauschen in der Intensität (in den *maps* oder *line scans*) zu verringern, wurde ein *channel binning*³ durchgeführt. So wird nachfolgend für charakteristische Linien des Wolframs als auch für ausgewählte Bereiche des Bremsstrahlungsuntergrunds in den Spektren verfahren.

5.1.1. Fokusabstand

Die Bestimmung der Größe der Akzeptanzfläche als auch der Transmission einer Röntgenoptik erfordert Messungen, bei der sich die Probeoberfläche in der Fokusebene der Optik befindet. Um die Fokusebene der Halblinse zu finden, wird der Abstand zwischen Probe und Halblinse variiert. Die Startposition sollte so gewählt sein, dass der Abstand ungefähr mit dem Fokusabstand des fokussierenden Modus der Halblinse übereinstimmt. Es gibt zwei Möglichkeiten an einem REM/EDS-System den Proben-Optik-Abstand zu variieren: (i) das Detektor-Optik-System wird verschoben und die Spektrometerposition verbleibt unverändert oder (ii) die Probenbühne wird bewegt und die Position des Detektor-Optik-Systems bleibt konstant. In beiden Fällen wird für eine bestimmte Photonenergie die Größe der Akzeptanzfläche für verschiedene Abstände entweder durch *maps* oder *line scans* ermittelt. Ein Beispiel für die Bestimmung der Fokusebene durch die Akquisition von *maps* und das Variieren der Probenposition durch Bewegen der Probenbühne ist in

Abb. 5.5 zu sehen.

³ Als *channel binning* wird das Addieren der Intensitäten einer festen Anzahl von benachbarten Energiekanälen im gesamten Röntgenspektrum zu einer Intensität eines Energiekanals bezeichnet. Dies wird häufig durchgeführt, um das statistische Rauschen der Intensität zu verringern.

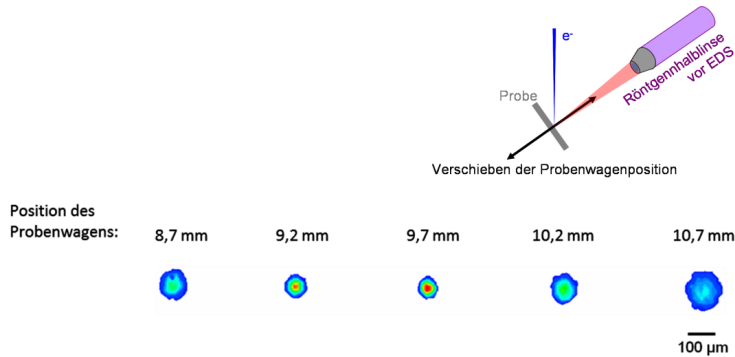


Abb. 5.5 *Maps* der Akzeptanzfläche bei 8,4 keV ($W L\alpha$) in Abhängigkeit zum relativen Abstand der Halblinse zur Probenoberfläche in Darstellung eines thermalen Farbschemas und oben rechts schematisch die experimentelle Durchführung. Die Position, die die kleinste Akzeptanzfläche liefert, entspricht dem gesuchten Fokusabstand.

Von links nach rechts steigt der relative Abstand durch Bewegen des Probenwagens (Position des Detektor-Optik-Systems bleibt konstant). Alle Akzeptanzflächen wurden in der gleichen Akquisitionszeit aufgenommen. Die visuelle Auswertung der Akzeptanzflächen zeigt, dass die Fläche in der Mitte die kleinste FWHM hat. Das bedeutet, dass in diesem Fall der dazugehörige Abstand dem Fokusabstand der Halblinse im parallelisierenden Modus entspricht. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Intensitäten für die Akzeptanzfläche im korrekt eingestellten Fokusabstand die höchsten sind. Diese visuelle Bestimmung der Akzeptanzgröße eignet sich als schnelles Verfahren mit entsprechend großen Ungenauigkeiten, die direkt in die Auswertung der Energieabhängigkeit der Akzeptanzfläche sowie der Transmission der Röntgenhalblinse eingehen.

Zur Verbesserung der Genauigkeit wird für verschiedene Abstände, die nahe am Fokusabstand sind, die FWHM der Akzeptanzfläche ermittelt, siehe Abb. 5.6. Der Fokusabstand der Röntgenoptik kann durch das Minimum der FWHM angegeben werden. Größere und kleinere Abstände zwischen Optik und Probenoberfläche sind entsprechend „außerhalb des Fokus“ und führen zu erhöhten FWHM. Allerdings ist diese Methode zeitaufwendiger als die zuvor beschriebene visuelle Ermittlung der Größe der Akzeptanzfläche. Für repräsentative Photonenenergien wurde das Minimum der FWHM der Akzeptanzfläche immer in gleichem Abstand beobachtet. Bei der Untersuchung der Position des Akzeptanzentrums für verschiedene Photonenenergien konnte für die in dieser Arbeit verwendeten Optiken keine also chromatische Aberration festgestellt werden. Der ermittelte fokale Abstand wird für alle folgenden Messungen unverändert gelassen.

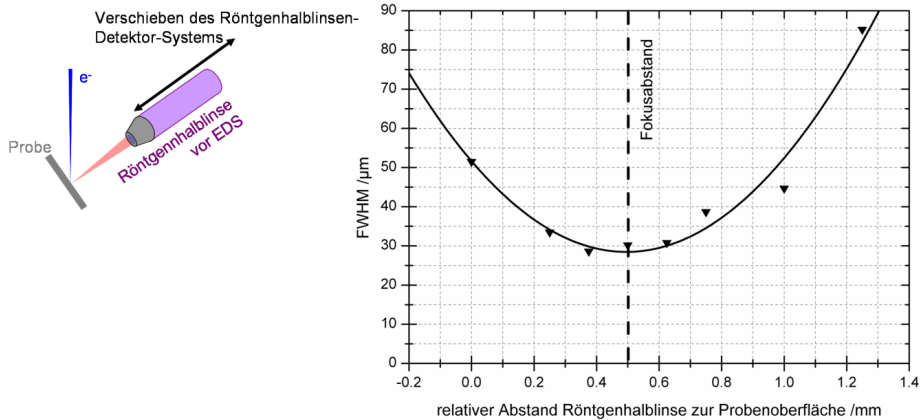


Abb. 5.6 FWHM der Akzeptanzfläche einer Röntgenhalblinse in Abhängigkeit zum relativen Abstand der Halblinse zur Probenoberfläche für 8,4 keV ($W\text{ }L\alpha$) ▼ und eine polynomischer Kurvenanpassung —. Für jeden Abstand wurde ein *line scan* durch das Zentrum der Akzeptanzfläche akquiriert und die dazugehörige FWHM bestimmt; oben rechts schematisch die experimentelle Durchführung.

Um den Fokusabstand der Halblinse als absoluten Wert zu ermitteln, wird sich eine spezielle Option eines modernen REM, der *TouchAlarm*, zu Nutze gemacht. Das Gehäuse des EDS, das normalerweise elektrisch isoliert ist, wurde mit einem Kupferband elektrisch leitend mit der REM-Kammer verbunden. Die Probe wurde vorsichtig von der Fokusposition in Richtung Optik bewegt bis ein Kontakt vorliegt. Der Fokusabstand kann nun aus den Koordinaten der Probenbewegung bestimmt werden. Für die untersuchte Halblinse wurde ein Fokusabstand ermittelt, der mit dem zertifizierten Wert des Herstellers übereinstimmt. Der Hersteller bestimmt den Fokusabstand durch eine direkte Messung der Halblinse in fokussierender Richtung⁴.

Die Bestimmung des Fokusabstandes ist eine anspruchsvolle Aufgabe sowohl für den parallelisierenden sowie für den fokussierenden Modus. Üblicherweise wird die *knife edge*-Methode [75] angewandt. Die zuvor vorgeschlagene Prozedur für den parallelisierenden Modus lässt sich in zwei Teilschritte unterteilen: (i) Bestimmung der Position mit der entsprechend kleinsten FWHM der Akzeptanzfläche und (ii) Messung des Abstandes zwischen Fokusebene und Halblinse. Die Messunsicherheit des ersten Schritts kann aus Abb. 5.5 und Abb. 5.6 mit ungefähr $\pm 200\ \mu\text{m}$ bzw. $\pm 100\ \mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Für die Probenwagenposition, bei welcher der *TouchAlarm* aktiviert wird, kann eine Messunsicherheit von etwa $\pm 50\ \mu\text{m}$ erreicht werden. Für typische Fokusabstände von ca. 5 mm ergibt

⁴ Eine „direkte“ Messung des Fokusabstands (und der Akzeptanzfläche) im fokussierenden Modus wird mit einer weit entfernten Röntgenquelle (für quasi-parallele Strahlung) und einer CCD-Kamera durchgeführt.

dies eine relative Messunsicherheit von maximal 5%. Die Positionierung der Probenoberfläche in die Fokusebene ist von entscheidender Bedeutung für die anschließende Bestimmung der FWHM und der Transmission der Röntgenhalblinse.

5.1.2. FWHM der Akzeptanzfläche

Wie oben beschrieben soll sich die Probenoberfläche in der Fokusebene befinden. Die Energieabhängigkeit der FWHM der Akzeptanzfläche kann durch zwei orthogonale *line scans* durch das Zentrum der Akzeptanzfläche bestimmt werden. Sowohl die Intensitäten der charakteristischen Linien als auch des Bremsstrahlungsuntergrundes werden berücksichtigt. Wie bereits erwähnt, entspricht die Intensitätsverteilung eines solchen *line scans* bei verschiedenen Energien einer Gauß-Verteilung. Die entsprechenden Halbwertsbreiten sind in Abb. 5.7 aufgetragen.

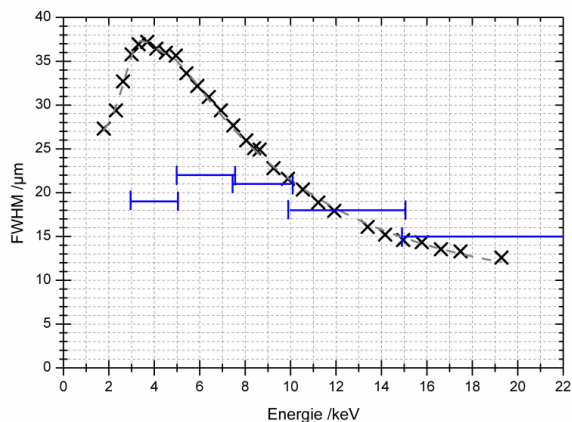


Abb. 5.7 FWHM der Akzeptanzfläche einer Röntgenhalblinse in Abhängigkeit von der Energie (x). Die gestrichelte Kurve stellt den angenommenen kontinuierlichen Verlauf dieser Abhängigkeit dar. Die vom Hersteller zertifizierten Werte der FWHM im fokussierenden Modus der Halblinse sind in blau dargestellt. Damit kann die Beobachtung von Wolff et al. [72] bestätigt werden, dass FWHM im fokussierenden Modus im Vergleich zu den FWHM im parallelsierenden Modus über einen weiten Energiebereich kleiner sind.

Als eine Alternative zu den *line scans* kann die FWHM durch die Akquisition von *maps* und einem zweidimensionalen Gaußfunktion der Intensitätsverteilungen bestimmt werden. Die Energieabhängigkeit der FWHM wird in Abb. 5.8 qualitativ deutlich. Um die Auswertung als Routine-Prozedur zu etablieren, wurde ein Software-Paket geschrieben, das die experimentellen Daten importiert, eine Totzeitkorrektur durchführt, eine zweidimensionale Gaußkurve über die Intensitäten anpasst und die

FWHM berechnet, siehe Abb. 5.9. Es wird in der Literatur [72] über Röntgenhalblinsen, die denen in dieser Arbeit ähneln, berichtet, dass (i) bei hohen Photonenergien die FWHM sinkt und dass (ii) die FWHM von dem Modus der Halblinse (fokussierend oder parallelisierend) abhängt. Unsere Ergebnisse können bestätigen beide Erkenntnisse.

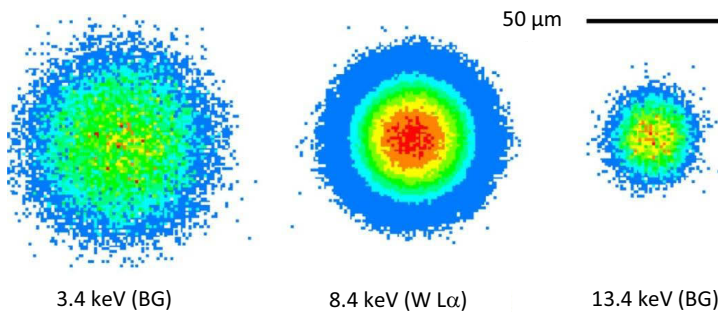


Abb. 5.8 *Maps* der Akzeptanzfläche für drei Photonenergien. Die *maps* der charakteristischen Linien bieten eine bessere Zählstatistik als die *maps* des Bremsstrahlungsuntergrunds (BG). Die Intensitäten sind normiert auf die maximale Intensität jedes *maps* und im thermalen Farbschema dargestellt.

In Abb. 5.7 sind sowohl die Abnahme der Halbwertsbreite bei höheren Energien als auch die FWHM im parallelisierenden Modus sowie Angaben des Herstellers für den fokussierenden Modus dargestellt. Im fokussierenden Modus ist die FWHM kleiner als im parallelisierenden Modus, insbesondere für Energien unterhalb von 10 keV. Die Messunsicherheit der ermittelten FWHM kann auf unter 10% geschätzt werden, wenn die Fokusebene mit hoher Genauigkeit bestimmt wurde und die Totzeit des Röntgenspektrometers in der Mitte der Akzeptanzfläche nicht größer als 10% ist, anderenfalls muss eine Korrektur der Totzeit durchgeführt werden.

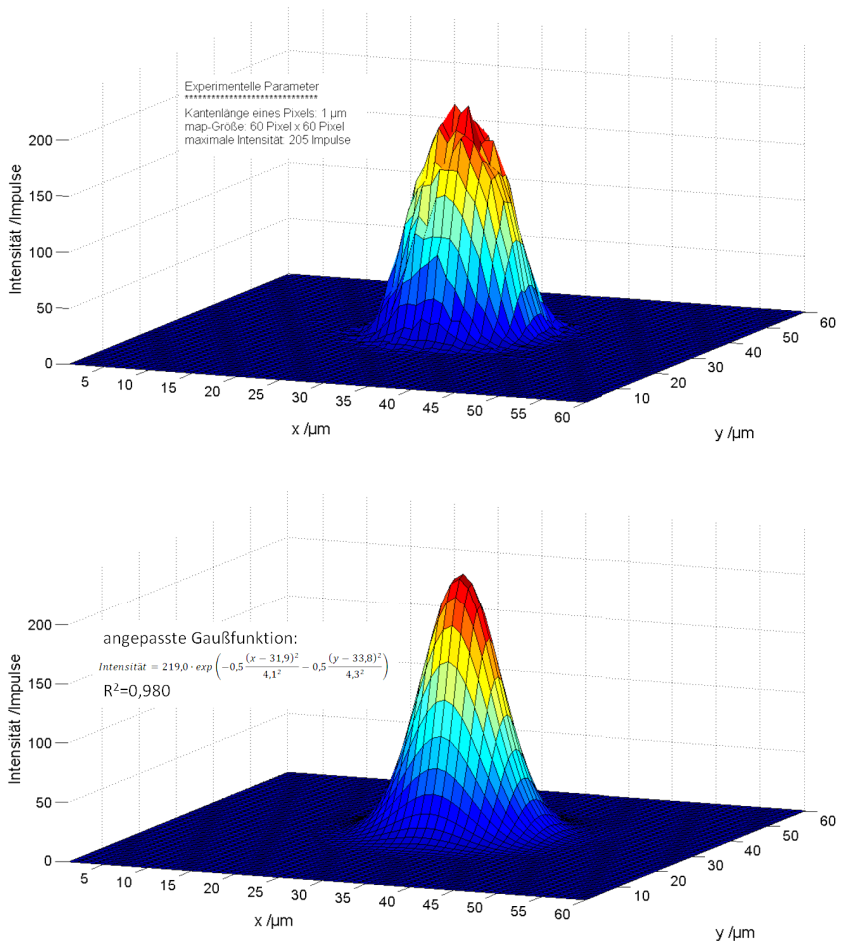


Abb. 5.9 Die gemessene und die anhand einer Gaußfunktion angepasste Intensitätsverteilung der Akzeptanzfläche bei der Energie Mn K α . Die im oberen Diagramm gemessene Intensitätsverteilung wird anhand eines selbstgeschriebenen Softwarepakets hinsichtlich der Totzeit korrigiert und mit einer zweidimensionalen Gaußfunktion angepasst. Die FWHM der Akzeptanzfläche kann so routinemäßig bestimmt werden.

5.1.3. Transmission

Über einen weiten Energiebereich kann eine polykapillare Röntgenoptik Röntgenstrahlung mittels Totalreflexion an der inneren Kapillarenoberfläche transmittieren. Parameter wie Biegeradius der Kapillaren, Oberflächenrauheit und Glasmaterial beeinflussen diese Transmission, die darüber hinaus stark mit der Photonenenergie variiert. In den letzten Jahren wurden große technologische Anstreng-

ungen (bei den verwendeten Gläsern und bei der Kombination des Glases und der Struktur) unternommen, um Röntgenoptiken speziell für den niedrigen Energiebereich (unter 5 kV) mit einer möglichst hohen Transmission zu entwickeln. [66] Die Transmission einer Röntgenoptik ist definiert als energieabhängiges Verhältnis von ausgehendem zu eingehendem Photonenfluss. Bei einer Bestimmung der Transmission durch zwei direkte Messungen (mit und ohne Röntgenhalblinse im Strahlengang) würden die Zählraten zu hoch für gängige EDS sein. Deshalb wird auf die Messung von Streuspektren zurückgegriffen. Hierbei wird die Transmission einer Röntgenoptik durch zwei Streuspektren von leichten Materialien bestimmt, die sowohl mit als auch ohne Optik aufgenommen wurden. Anschließend werden diese Spektren dann durcheinander dividiert. [75-77] In dieser Arbeit wird auf diesen Ansatz zurückgegriffen. Anstelle von Streuspektren wurde in dieser Prozedur das ESMA-Röntgenspektrum einer reinen Wolframprobe verwendet. Damit ist die Anregungsquelle (in der Probe) sogar präziser definiert.

Das Spektrum "ohne" Halblinse bezieht sich auf eine andere Messgeometrie, einen anderen Detektorakzeptanzraumwinkel, als das mit Halblinse detektierte Spektrum (mit Optik: Ω^{SL} ; ohne Optik: Ω^0). Eine Normierung auf den Detektorakzeptanzraumwinkel wurde deshalb durchgeführt. Falls sich der Strahlstrom i_{St} und die Akquisitionszeiten t bei beiden Messungen unterscheiden, fand eine weitere Normierung auf diese Größen statt. Wenn alle notwendigen Normierungen durchgeführt wurden, lässt sich die „absolute“ Transmission (ausgedrückt in Prozent) berechnen. Ohne Normierung ergibt die Division der beiden Röntgenspektren nur den energieabhängigen Verlauf der Transmission. Die absolute Transmission $T_A(E)$ bei der Photonenenergie E und der dazugehörigen kreisrunden Fläche A um das Zentrum der Akzeptanzfläche ergibt sich aus

$$T_A(E) = \frac{\sum_{j=1}^J I_j(E)}{i_{St} \cdot t \cdot \Omega^{SL}} / \frac{I_0(E) \cdot J}{i_{St}^0 \cdot t^0 \cdot \Omega^0} \quad (5.2)$$

bei dem die Parameter ohne Indizierung zu den Messungen mit Halblinse gehören und die Indizierung 0 die Parameter der Messung ohne Halblinse bezeichnet. $I_j(E)$ ist die Intensität bei der Photonenenergie E in dem Pixel j der betrachteten kreisrunden Fläche A mit der Gesamtzahl an Pixeln J (gemessen mit Halblinse). $I_0(E)$ kennzeichnet die Intensität bei der Photonenenergie E in dem ohne Optik gemessenen Spektrum. Im Gegensatz zu der Messung mit Optik, bei dem zwei orthogonale *line scans* oder ein *map* der Akzeptanzfläche akquiriert werden, kann die Messung ohne Optik nur aus einer einzigen Spektrogrammaufnahme bestehen. Für die Messung mit Optik, ergibt sich der Detektorakzeptanzraumwin-

kel aus dem Fokusabstand und der Eingangsfläche der Optik. Diese Eingangsfläche kann sehr genau aus einer REM-Aufnahme bestimmt werden, siehe Abb. 5.10. Für die Messungen ohne Optik wurde eine kalibrierte Blende zur akkuraten Bestimmung der Akzeptanzfläche des Detektors verwendet. [78]

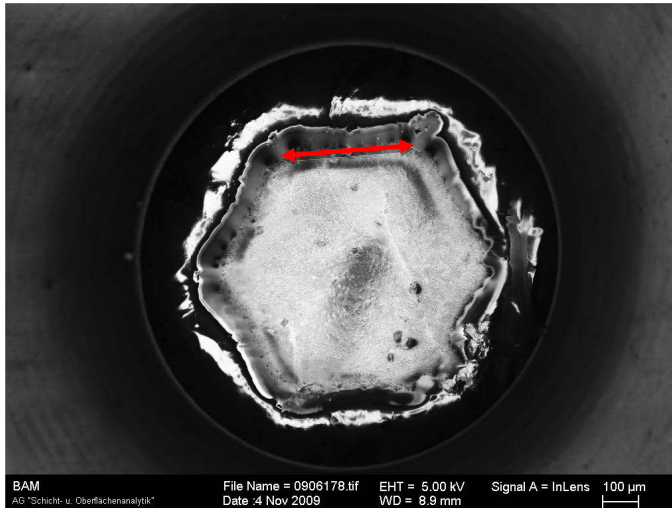


Abb. 5.10 REM-Aufnahme der Eingangsfläche der verwendeten Halblinse bei 5 kV Hochspannung. Die Eingangsfläche dieses Typs Röntgenhalblinse kann man als Sechseck nähern. Mit einer Kantenlänge (roter Pfeil) von $380\ \mu\text{m}$ lässt sich eine Eingangsfläche von $0,38\ \text{mm}^2$ ermitteln.

Ebenso wie für die Bestimmung der FWHM zuvor wird die Transmission aus den Intensitäten der charakteristischen Linien und des Bremsstrahlunguntergrundes berechnet. Um das statistische Rauschen in der Intensität in jedem Pixel des *maps* zu verringern und um eine mögliche Verschiebung in der Energieskala der Spektren zu kompensieren, ist das zuvor erwähnte *channel binning* besonders wichtig. Die Transmission im Zentrum der Akzeptanz in Abhängigkeit der Energie ist in Abb. 5.11 dargestellt. Eine maximale Transmission von etwa 11% kann bei einer Energie von 10-11 keV beobachtet werden. Die Transmission ändert sich, wenn konzentrische Flächen unterschiedlicher Größen um das Zentrum der Akzeptanzfläche berücksichtigt werden (siehe Abb. 5.12). Die Intensität aller Pixel in der betrachteten Fläche wurde hierbei aufsummiert. Es kann in Abb. 5.12 beobachtet werden, dass je kleiner die Fläche um das Zentrum ist, desto größer wird die Transmission. Eine andere Darstellung der Transmission über der Energie für verschieden große Flächen kann erfolgen, wenn man die Flächengröße aus der Standardabweichung σ der entsprechenden Gauß'schen Funktionen der Akzeptanzflä-

che herleitet. Die Energieabhängigkeiten der Transmission für 1σ , 2σ und 3σ sind in Abb. 5.13 zu sehen. Zusätzlich konnte auch eine lokale Transmission für jede beliebige Stelle innerhalb der Emissionsebene angegeben werden. Diese Transmission ergibt sich aus der normierten Intensität in den entsprechenden Pixeln des akquirierten *maps*.

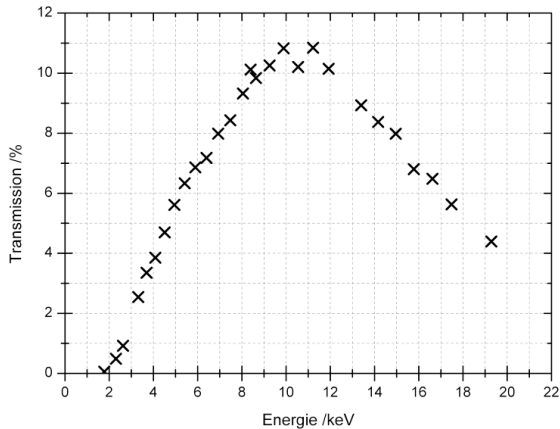


Abb. 5.11 Transmission im Zentrum der Akzeptanz einer Röntgenhalblinse bestimmt aus den charakteristischen Linien und dem Bremsstrahlungsuntergrund.

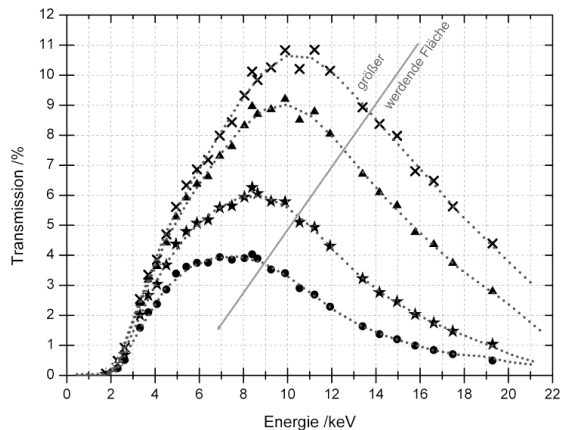


Abb. 5.12 Transmission für vier relevante kreisförmige Flächen rund um das Zentrum der Akzeptanzfläche einer Röntgenhalblinse: X für das Zentrum, ▲ für einen Radius von 8 μm , ★ für einen Radius von 15 μm und ● für einen Radius von 23 μm .

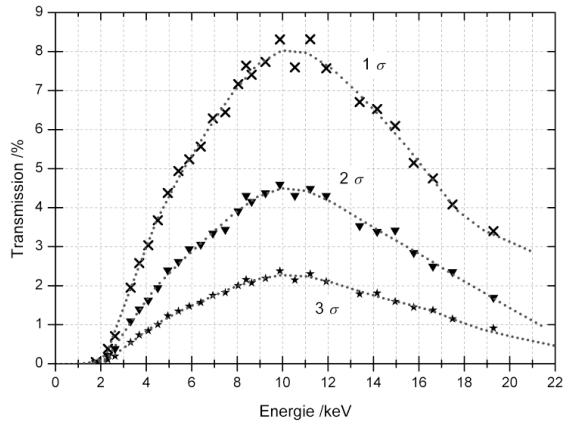


Abb. 5.13 Transmission für vier relevante kreisförmige Flächen in Einheiten der Standardabweichung σ der an die Intensitätsverteilung angepassten Gaußfunktionen der Akzeptanzfläche: \times für 1σ , \blacktriangledown für 2σ , \star für 3σ . Zu beachten ist, dass σ sich mit der Energie ändert.

Bei den Messungen wurden sowohl *line scans* durch das Zentrum des Akzeptanzbereiches als auch *maps* getestet. Die Durchführung des hier beschriebenen Verfahrens dauert etwa einen halben Arbeitstag. Si(Li)-EDS *line scans* sind ein zeitsparender Kompromiss für die Messungen mit *maps*. Wenn ein SDD-EDS zur Verfügung steht, kann ein viel höherer Strahlstrom am REM zum Einsatz kommen. Dies ermöglicht die Akquisition von *maps* in einer akzeptablen Zeit mit ähnlicher Zählstatistik.

Alle in dieser Arbeit bestimmten Transmissionskurven zeigen eine maximale Transmission bei etwa 8 bis 11 keV. Ähnliche Ergebnisse sind in der Literatur für andere Röntgenhalblinsen im parallelisierenden und im fokussierenden Modus [72, 79] als auch für Volllinsen [75] gefunden worden. Die Verringerung der Transmission bei höheren Energien wird vor allem durch die bekannte Abnahme des kritischen Winkels der Totalreflexion bei höheren Energien verursacht. Aus Gleichung (4.2) lässt sich dies ableiten: Je größer die Energie, desto kleiner ist der kritische Winkel, desto weniger Photonen werden an den Kapillarwänden reflektiert und damit werden umso weniger Photonen durch die Halblinse transmittiert. Die Abnahme der Transmission bei niedrigeren Energien kann durch die verstärkte Absorption (vermindertes Reflektionsvermögen) der niederenergetischeren Photonen an den inneren Kapillarwänden erklärt werden.

Verschiedene Darstellungen der Transmission werden in dieser Arbeit vorgeschlagen. Die Abhängigkeit der Transmission von den unterschiedlich großen Kreisflächen um das Zentrum des Akzeptanzbereiches (wie in Abb. 4.12) könnte für den Fall relevant sein, wenn Blenden mit unterschiedlich großen Durchmessern in der Fokusebene der Halblinse positioniert werden. Die Verschiebung des Transmissionsmaximums mit zunehmender Fläche zu niedrigeren Energien (wie in Abb. 5.12) kann durch die Zunahme des Einfallwinkels erklärt werden, so dass der reflektierte Anteil an hochenergetischen Photonen verringert wird. Eine andere Art der Darstellung der Transmission, wie in Abb. 5.13, ist von Relevanz, wenn der volle Akzeptanzbereich der Röntgenhalblinse bestrahlt wird und die Transmission für ein bestimmtes Vertrauensniveau angegeben wird. Die Standardabweichung σ der Gauß-Funktionen kann in Einheiten der FWHM ausgedrückt werden, so dass die Energieabhängigkeit der Transmission gemäß Abb. 5.7 dargestellt werden kann. Auf diese Weise ändern sich die in der *map* berücksichtigten Flächen zur Bestimmung der Transmission mit der Energie.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Bestimmung der absoluten Transmission eine herausfordernde messtechnische Aufgabe ist, die kaum in der Literatur diskutiert wird. Dies liegt an der Notwendigkeit der genauen Kenntnis der kritischen instrumentellen Parameter, insbesondere des Detektorakzeptanzraumwinkels. Bei den hier präsentierten Messungen kann die Messunsicherheit des Detektorakzeptanzraumwinkels auf unter 10% abgeschätzt werden. Aufgrund von weiteren Faktoren wie der Zählstatistik und der damit verbundenen Gaußfunktion, wird die relative Messunsicherheit der Transmission auf nicht mehr als 20% angenommen. Die Messunsicherheit des Elektronenstrahlstroms als auch der Akquisitionszeit ist vernachlässigbar klein. Abhängig von der untersuchten Röntgenhalblinse trägt die Zählstatistik für niedrige Energien unterhalb von 3 keV und hohe Energien oberhalb von 15 keV maßgeblich zur Gesamtmessunsicherheit mit bei.

5.2. Zeitliche Stabilität der Transmission von Volllinsen

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Routineprozedur ist zur Charakterisierung von Röntgenhalblinsen im parallelisierenden Modus erarbeitet worden. Diese polykapillaren Röntgenhalblinsen finden erst seit neuesten ihren Einsatz in der μ -RFA. [69-71] Bei der μ -RFA am REM werden üblicherweise Röntgenvolllinsen zum Sammeln, Weiterleiten und zur Fokussierung der von der Röntgenröhre emittierten Röntgenstrahlung auf die Probe genutzt. Der für die referenzfreie Quantifizierung signifi-

kante Parameter einer Röntgenoptik ist die Transmission. Für Volllinsen existieren in der Literatur Prozeduren, mit der die Transmission einer Röntgenvolllinse bestimmt wird. [75-77] Üblicherweise wird die Transmission (beispielsweise bei der Neuinstallation der μ -RFA) einmal bestimmt. Soweit bekannt, existieren noch keine Studien, zur Langzeitstabilität einer Röntgenoptik mit Betrachtung der Transmission. Mit der von Hodoroaba & Procop beschriebenen Prozedur [76] wurde die Transmission zweier Röntgenvolllinsen über einen Zeitraum von mehr als drei Jahren regelmäßig bestimmt. In diesen drei Jahren war die μ -RFA-Quelle am REM in regelmäßigem Gebrauch (ca. 20 Stunden pro Monat). Dazu zählen auch Umbauten, die eine Neujustage der Röntgenoptik zur Röntgenröhre erfordern. Die zeitliche Entwicklung der Transmission für beide Volllinsen ist in Abb. 5.14 zu erkennen. Unter Berücksichtigung einer 10% Unsicherheit bei der Bestimmung der Transmission für den Energiebereich zwischen 5 und 15 keV haben sich die Volllinsen bezüglich ihrer Transmission nicht verändert. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die in Kapitel 3 beschriebene Prozedur zur Kalibrierung der μ -RFA-Quelle, die immer nach den Umbauten an der Röntgenquellen durchgeführt wird, gleiche Transmissionen im Bereich der Messunsicherheiten liefert.

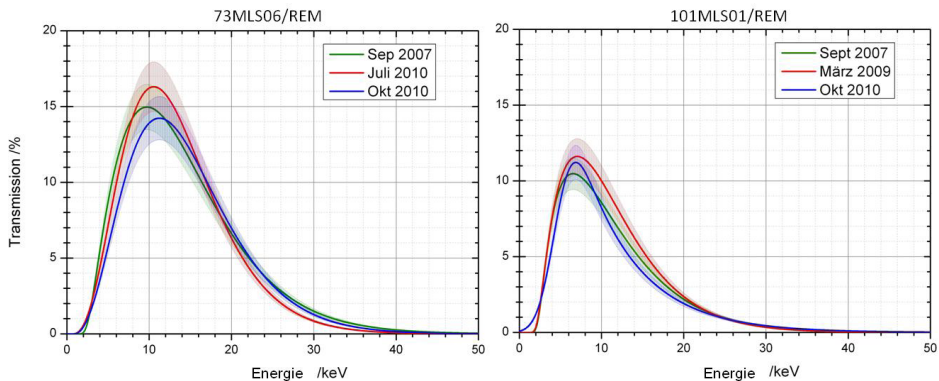


Abb. 5.14 Zeitliche Entwicklung der Transmission zweier Volllinsen . Für die bestimmte Transmission wird eine Unsicherheit von 10% im relevanten Bereich zwischen 5 und 15 keV angenommen.

Zusammenfassung

- In dieser Arbeit konnte eine Routineprozedur zur Charakterisierung von Röntgenhalblinsen im parallelisierenden Modus mit einem REM/EDS-System entwickelt werden.
- Mittels dieser vorgeschlagenen Routineprozedur können die wichtigsten Parameter von

polykapillaren Röntgenoptiken bestimmt werden: (i) Fokusabstand, (ii) die Halbwertsbreite der Akzeptanzfläche sowie (iii) die Transmission. Für die Transmission wurden verschiedene Darstellungen erarbeitet.

- Die Routineprozedur konnte ohne größeren Aufwand erfolgreich auf das REM/EDS-System eines Röntgenoptikherstellers übertragen werden. Damit ist es in Zukunft möglich, Röntgenhalblinsen direkt im Anschluss des Fertigungsprozesses zu charakterisieren. Die Parameter können an den Nutzer als begleitendes Zertifikat übergeben werden.
- Die Transmission zweier polykapillarer Volllinsen ist über einen Zeitraum von drei Jahren regelmäßig bestimmt worden und hat sich als stabil herausgestellt. Die Volllinsen fanden innerhalb dieses Zeitraums regelmäßig Anwendung an dem μ -RFA-Aufsatz fürs REM.

6. Prozeduren zur Bestimmung der signifikanten Parameter der Messgeometrie

In dieser Arbeit ist der Detektorakzeptanzraumwinkel (üblicherweise nur „Raumwinkel“) ein entscheidender Parameter

- für die Bestimmung des absolut emittierten Röntgenröhrenspektrums am REM/EDS-System wie auch an dem speziellen Messstand (siehe Kapitel 4),
- für die Prozedur zur Bestimmung der absoluten Transmission von Röntgenhalb- (siehe Kapitel 5) und Röntgenvolllinsen nach Hodoroaba & Procop [76] sowie
- für die Modellierung von μ -RFA-Röntgenspektren für verschiedenen Anwendungen (siehe Kapitel 9 und 10).

Neben diesem gibt es bei der μ -RFA am REM noch weitere Größen, die mit der Messgeometrie zusammenhängen. Sie können signifikant für die in der Arbeit vorgestellten Prozeduren zur Charakterisierung der instrumentellen Fundamentalparameter und für die referenzfreie RFA-Quantifizierung sein. Im Folgenden werden diese Parameter aufgelistet, ihre Unsicherheiten abgeschätzt und mögliche Prozeduren zur Bestimmung bzw. Kalibrierung vorgestellt. Diese Prozeduren wurden innerhalb dieser Arbeit an dem REM/EDS-System durchgeführt.

6.1. Eintritts-, Austritts- und der Streuwinkel

Da die Mikrofokus-Röntgenquelle und das Röntgenspektrometer an die festen Öffnungen (*Ports*) des REM geflanscht werden, sind der Eintritts-, Austritts- und der Streuwinkel durch die Geometrie des REM bestimmt. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Rasterelektronenmikroskop war der Höhenwinkel für die Röntgenquelle und für das Röntgenspektrometer 35° . Bei allen Experimenten war der Azimut der Röntgenquelle 30° und der des Detektors 0° . Aus diesen beiden Winkeln ergibt sich der Streuwinkel der Experimente von $155,5^\circ$. Die Unsicherheit dieser Winkel wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht, kann aber mit weniger als 1° abgeschätzt werden.

6.2. Detektorakzeptanzraumwinkel

Der Detektorakzeptanzraumwinkel ist definiert als der Quotient aus einer Fläche auf der Innenseite einer Kugel und dem Quadrat des Radius derselben Kugel. Der Detektorakzeptanzraumwinkel ergibt sich aus der aktiven Fläche auf dem Spektrometerkristall und dem Abstand zwischen dieser Oberfläche zu der Probenoberfläche. Beide Größen wurden unabhängig voneinander bestimmt.

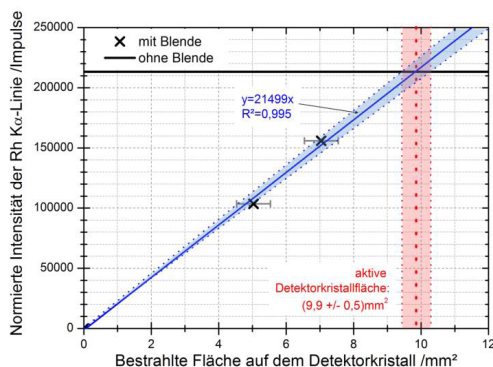


Abb. 6.1 Die auf die Aquisitionszeit und den Strahlstrom normierte Intensität der Rh $K\alpha$ -Linie in Abhängigkeit von der bestrahlten Fläche auf dem Detektorkristall zur Bestimmung der aktiven Fläche des Detektorkristalls. Die bestrahlte Fläche auf dem Detektorkristall konnte mit Blenden variiert werden.

Die aktive Fläche des Spektrometerkristalls (Erklärung siehe Kapitel 7) wurde nach dem von Maenhaut & Raemdonck [78, 80] beschriebenen Verfahren bestimmt. Dazu wurden Blenden mit verschieden großen Blendenöffnungen vor der Detektor-Elektronenfaller vor dem Detektorkristall platziert. Die Blendenöffnungen wurden so gewählt, dass unterschiedlich große Flächen auf dem Spektrometerkristall bestrahlt werden. Bei immer gleichbleibender Anregung einer Probe wird die Intensität einer charakteristischen Linie eines Elementes in der Probe bei verschieden großen Blendenöffnungen vor dem Detektor gemessen. Der Abstand zwischen Probe und Detektorkristall verbleibt während des gesamten Experiments unverändert. Die auf den Strahlstrom und die Akquisitionszeit normierten Intensitäten werden über die bestrahlte Fläche auf dem Detektorkristall aufgetragen, siehe Abb. 6.1. Der Nullpunkt in dem Diagramm sowie der lineare Zusammenhang zwischen der Intensität und der bestrahlten Fläche werden angenommen. Die Extrapolation der Messpunkte ergibt einen Schnittpunkt mit der Intensität der charakteristischen Linie, die ohne Blende gemessen wurde. Der Abszissen-

achsenabschnitt dieses Schnittpunktes ergibt die gesuchte aktive Detektorfläche.

Bei dieser Messung ist die Blendenöffnungsfläche genauer als 1% bekannt. Die größte Unsicherheit der Messung beruht auf der Berechnung der bestrahlten Fläche auf dem Detektorkristall. Dafür müssen die Blendenöffnungsfläche und der Abstand zwischen Blende und Detektorkristall bekannt sein. Der Abstand wurde mit Angaben des Röntgenspektrometerherstellers mit einer relativen Unsicherheit von 5% bestimmt. Der Abstand zwischen dem Kristall des Röntgenspektrometers und der Probenoberfläche muss für die Ermittlung des Detektorakzeptanzraumwinkels bekannt sein. Mit den Angaben des REM- und Röntgenspektrometerherstellers konnte dieser Abstand bestimmt werden.

Grundsätzlich gilt, dass alle Messungen möglichst bei großen Abständen zwischen dem Kristall des Röntgenspektrometers und der Probenoberfläche durchgeführt werden sollten. Dadurch verringert sich die relative Unsicherheit dieses Abstandes und der bestimmte Detektorakzeptanzraumwinkel kann als besser bekannt angenommen werden. Die Unsicherheit der aktiven Detektorkristallfläche kann mit etwa 5% ($9,9 \text{ mm}^2 \pm 0,5 \text{ mm}^2$) und die Unsicherheit für den Abstand mit ca. 8% ($120 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$) angegeben werden, so dass insgesamt die Unsicherheit des Detektorakzeptanzwinkels von ca. 10% abgeschätzt werden kann.

6.3. Detektorakzeptanzbereich

Insbesondere bei großen Wechselwirkungsvolumina, wie es bei der Anregung von leichten Matrices mit Photonen der Fall ist, spielt der Akzeptanzbereich des Detektors eine entscheidende Rolle. Bei der in Abschnitt 7.2 vorgeschlagenen Prozedur mit einer Plexiglas-Probe liegt das Anregungsvolumen sogar cm^3 -Bereich. Für die Spektrometerkalibrierung im Labor muss darauf geachtet werden, dass beide Röntgenspektrometer (das kalibrierte und das „unkalibrierte“) über denselben Detektorakzeptanzbereich verfügen. Näher wird darauf in Abschnitt 7.2.3 eingegangen.

Zusammenfassung

- Eintritts-, Austritts- und der Streuwinkel werden von den Öffnungen (*Ports*) am REM für den Detektor und die Röntgenquellen bestimmt, ihre Unsicherheit wurde innerhalb dieser Arbeit nicht verbessert und kann mit $< 1\%$ abgeschätzt werden.

- Für die vorgeschlagenen Prozeduren aus den anderen Kapiteln dieser Arbeit sind der Detektorakzeptanzraumwinkel und der Elektronenstrahlstrom (als nicht geometrischer Parameter) signifikante Größen, deren Unsicherheit direkt in die zu charakterisierende Größe eingeht. Es wird eine Prozedur zu Bestimmung des Detektorakzeptanzraumwinkels mit einer Unsicherheit von 10% vorgestellt, die auch an unserem REM/EDS-System zum Einsatz kam.
- Der Detektorakzeptanzbereich – also das „Sichtfeld“ des Detektors – ist ein weiterer Parameter, der insbesondere bei der RFA an leichten Matrices von Bedeutung ist. Die Unsicherheit dieser Größe kann nur schwer abgeschätzt werden.

7. Energiedispersive Röntgenspektrometer

Neben der Röntgenröhre und der Röntgenoptik müssen die Eigenschaften einer weiteren Komponente für die standardfreie Quantifizierung mit der Röntgenmikroanalyse bekannt sein: die des Röntgenspektrometers. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Röntgenspektrometern handelt es sich ausschließlich um energiedispersive Röntgenspektrometer (EDS) mit Halbleiterdetektoren. Bei dieser Art Röntgenspektrometer wird die auf den Detektor eintreffende Röntgenstrahlung im Detektorkristall infolge photoelektrischer Absorption in eine Ladungsträger-Lochpaar-Wolke umgesetzt. Die Anzahl der Ladungsträger ist idealerweise proportional zur Energie des Röntgenphotons. So kann jedes einzelne Röntgenphoton bezüglich seiner Energie gemessen und in den jeweiligen Energiekanal einsortiert werden. Durch statistische Prozesse im Detektor und in der nachgeschalteten Elektronik kommt es zu einer Verbreiterung der natürlichen Linienbreite. Diese Verbreiterung ist energieabhängig und charakterisiert ein Röntgenspektrometer (nach ISO 15632:2002: die FWHM wird bei der Energie $Mn K\alpha$ angegeben). [81, 82] Die Eigenschaften des Röntgenspektrometers lassen sich im Wesentlichen durch die Spektrometereffizienz und die Spektrometerantwortfunktionen charakterisieren. Die Spektrometereffizienz ε ist definiert als die Wahrscheinlichkeit, dass ein auf den Detektor einfallendes Photon als ein Impuls durch das Spektrometer erfasst wird. Die Spektrometereffizienz ist stark abhängig von der Photonenenergie und wird hauptsächlich durch den Aufbau des Detektors bestimmt. Die Spektrometereffizienz ε kann beschrieben werden durch die folgende Gleichung: [83]

$$\varepsilon = \prod_w \exp(-\mu_w d_w) \cdot [T + (1 - T)] \exp(-\mu_{Si} d_{sg}) \cdot \exp(-\mu_{fc} d_{fc}) \cdot \exp(-\mu_{dl} d_{dl}) \cdot (1 - \exp(-\mu_{sc} d_{sc})) \cdot (1 - \eta)(1 - \sigma_e), \quad (7.1)$$

wobei μ der Massenschwächungskoeffizient und d die Dicke der absorbierenden Schichten sind. Der Index w steht für alle Elemente in der Fensterfolie, Si und sg für das Silizium-Stützgitter des Fensters, fc für den Frontkontakt, dl für die Totschicht, sc für den Halbleiter-Detektorkristall. η steht für die Wahrscheinlichkeit eines *Escape*-Impulses (Erklärung weiter unten) und σ_e für den Verlust von Impulsen im Hauptsignal durch die Emission von Photoelektronen und Augerelektronen aus dem aktiven Bereich des Halbleiterkristalls. [83] Einfallende monochromatische Strahlung wird als ein Röntgenspektrum mit Hauptsignal und Spektrometerartefakten detektiert. Dieses Resultat des komplexen Detektionsprozesses monochromatischer Strahlung kann in Form der sogenannten Spektrometerantwortfunktion modelliert werden, siehe Abb. 7.1.

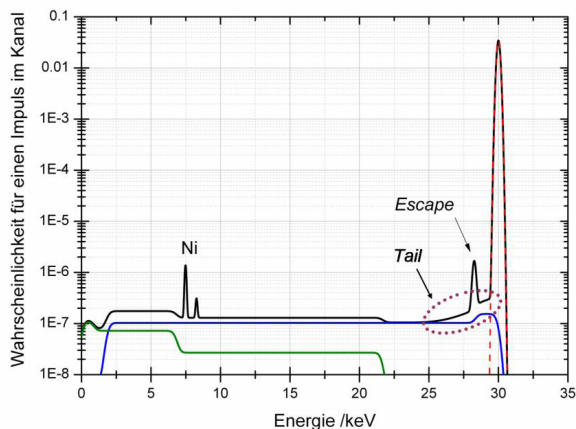


Abb. 7.1 Die modellierte „Antwort“ eines energiedispersiven Röntgenspektrometers auf den Einfall monoenergetischer Photonen mit einer Energie von 30 keV (Spektrometerantwortfunktion; schwarz). Berücksichtigt sind die Wahrscheinlichkeiten für die gaußförmige Verbreiterung des Hauptsignals (rot, gestrichelte Linie), den durch unvollständige Ladungsträgersammlung entstehenden *Tail* (lila gepunktete Markierung), *Shelf* (grün vom Frontkontakt und blau vom Detektorkristall), den *Escape*-Effekt sowie die Wahrscheinlichkeit für Fluoreszenz des Ni-Frontkontakts (beides in schwarz). [84]

Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Photon in einem bestimmten Energiekanal des Spektrums registriert wird. Die Form dieser Funktion ist abhängig von der Energie der auf das Röntgenspektrometer einfallenden Photonen. Für alle Energiekanäle im Spektrum ergeben diese Funktionen die sogenannte Spektrometerantwortmatrix, die neben der Spektrometereffizienz den zweiten Parameter zur Charakterisierung eines Röntgenspektrometers darstellt. [85, 86] Das Hauptsignal besteht aus einem gaußförmigen Signal mit *Tail*, der durch eine unvollständige Ladungsträgersammlung im Detektorkristall zustande kommt. Die Ladungsträgerverluste führen zu einer verminderten Hauptsignalintensität und zu Impulsen am niederenergetischen Rand des Hauptsignals. Ein weiteres Spektrometerartefakt ist das *Escape*-Signal, das durch die photoelektrische Absorption eines einfallenden Photons und der darauffolgenden Emission eines Si K-Photons oder eines Augerelektrons entsteht. Wenn das Si K-Photon im Kristall nicht wieder absorbiert wird und diesen verlässt, bewirkt dieser Energieverlust das *Escape*-Artefakt. Die Energie des auf den Detektor einfallenden Photons wird dann um die Energie des Si K-Photons vermindert ($E - E_{SiK}$) im Spektrum registriert. [87] Wenn ein einfallendes Photon in der inaktiven Schicht des Kristalls absorbiert wird und ein Si K Photon produziert wird, kann dieses in den aktiven Schichten des Si-Kristalls detektiert werden. Dieser Effekt wird interne (Si-)

Fluoreszenz genannt. Summensignale (in der Literatur auch als *Pile-Up* bezeichnet) entstehen im Spektrum, wenn mehrere Photonen in Zeitabständen, die kleiner als die Formungszeit des Röntgenspektrometers sind, auf den Detektorkristall treffen. Die Photonen werden dann als ein Impuls registriert. Dies tritt besonders oft bei hohen Eingangszählraten auf. Durch die Diffusion von Ladungsträgern in und aus inaktiven Schichten im Si-Kristall und im Frontkontakt entsteht der *Shelf*-Untergrund. [81] Alle hier aufgeführten Spektrometerartefakte werden in der Spektrometerantwortmatrix des Röntgenspektrometers berücksichtigt. [88]

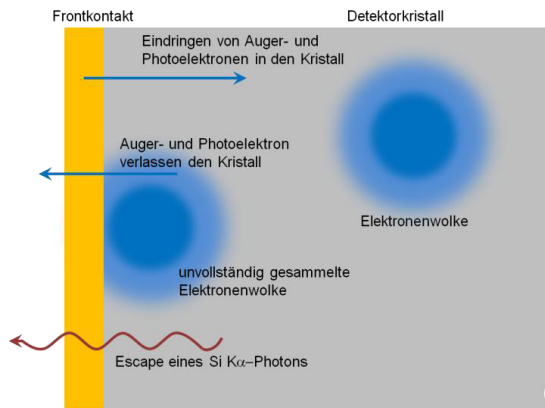


Abb. 7.2 Schematische Darstellung der maßgeblichen physikalischen Prozesse im Detektorkristall eines EDS [86]

7.1. Kalibrierung des Referenzspektrometers am Synchrotron

Ein Si(Li)-Detektor mit einem dünnen Polymer-Fenster wurde am Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung BESSY II [27] hinsichtlich seiner Spektrometereffizienz und Spektrometerantwortmatrix kalibriert. [89-91] Zur Bestimmung der Spektrometereffizienz kamen zwei Methoden zum Einsatz. Bei beiden wurde ein spezieller Synchrotronmodus mit einer reduzierten Anzahl an Elektronen, die im Ring gespeichert werden, zu Nutze gemacht:

- (i) Der Fluss monochromatisierter Synchrotronstrahlung wurde mit kalibrierten Si-Photodioden gemessen. Bei gleichem Photonenfluss wird die Anzahl der detektierten Photonen vom Si(Li)-Detektor betrachtet und mit dem Ergebnis der Photodiode verglichen. Aus diesem Vergleich kann die Spektrometereffizienz des Si(Li)-EDS ermittelt werden. Für Photonenenergien zwischen 50

und 1500 eV konnte die Spektrometereffizienz mit einer relativen Messunsicherheit von 1,5 bis 2% angegeben werden. Aus den gemessenen Effizienzen konnte mit Gleichung (6.1) und freien Parametern für die Schichtdicken im Detektor eine kontinuierliche Effizienzkurve bis zu einer Energie von 1,5 keV modelliert werden.

(ii) Die Synchrotronstrahlung von wenigen Elektronen, die im Magnetfeld des Synchrotrons abgelenkt werden, kann auf Basis von fundamentalen Gesetzen der Elektrodynamik berechnet werden. [92] Die relative Unsicherheit liegt bei weniger als 1%. Durch den Vergleich der vom Si(Li)-EDS gemessenen und der berechneten Intensität ist es möglich die Effizienz des Si(Li)-Röntgenspektrometers von 0 bis zu 60 keV zu ermitteln.

Die Spektrometerantwortfunktionen konnten experimentell durch den Einfall monochromatisierter Synchrotronstrahlung bei verschiedenen Energien ermittelt werden. Mit dieser Prozedur am Synchrotron ist es möglich ein Si(Li)-EDS rückführbar bezüglich seiner Spektrometereffizienz und seiner Spektrometerantwortmatrix zu charakterisieren. Auf diese Weise ist es möglich geworden, ein kalibriertes Röntgenspektrometer an einem Rasterelektronenmikroskop zu betreiben. Das Si(Li)-EDS dieser Arbeit wurde innerhalb von früheren Projekten in Zusammenarbeit mit der PTB charakterisiert und dient in dieser Arbeit als Referenzspektrometer.

7.2. Charakterisierung von EDS im Labor

So wichtig die Eigenschaften des Röntgenspektrometers für die Quantifizierung mittels Elektronen- oder Photonenanregung auch sind, so präzise und einmalig, aber auch teuer und aufwendig ist eine Charakterisierung mittels Synchrotronstrahlung. Innerhalb dieser Arbeit wurde eine Prozedur weiterentwickelt, um im Labor, alternativ zur Synchrotronmessung, ein EDS bis 50 keV zu kalibrieren.

Als Folge einer unzureichenden Kenntnis der Schichtdicken, einer möglichen Degradation, einer Verschmutzung des EDS oder auch durch Elektronikartefakte kann die berechnete Effizienz aus Gleichung 7.1 mit den Herstellerangaben für die Schichtdicken von der realen Effizienz abweichen. Diese Abweichungen bzw. Unsicherheiten in der Effizienz gehen direkt in das referenzfreie Quantifizierungsergebnis der RFA oder ESMA ein. Ein in dieser Arbeit neu entwickeltes Verfahren der experimentellen Bestimmung der Effizienz eines unkalibrierten Röntgenspektrometers bis zu 50 keV durch die bekannte Effizienz eines kalibrierten Röntgenspektrometers und durch Messungen an geeigneten Referenz-

materialien kam zum Einsatz. Das Verfahren besteht aus dem Vergleich der mit beiden Röntgenspektrometern aufgenommenen Röntgenspektren eines Referenzmaterials. Zwei Methoden wurden kombiniert, um die Effizienz des unkalibrierten EDS am REM bis zu 50 keV zu bestimmen.

Die erste Methode nutzt die Elektronenanregung des REM und ein speziell entwickeltes Referenzmaterial (EDS-TM001). [93] Über den Energiebereich, der charakteristisch für EDX am REM ist (von 300 eV bis ca. 15-20 keV) kann dieses Referenzmaterial charakteristische Linien emittieren, die bei der ersten Methode ausgenutzt werden. Diese Methode wurde innerhalb eines EU-Projekts getestet und auf die verschiedenen unkalibrierten Röntgenspektrometertypen angewandt (siehe Abschnitt 7.2.1). [83]

Die zweite Methode beruht auf der Streuung von polychromatischen Photonen an einem weiteren Referenzmaterial (siehe Abschnitt 7.2.2). Dieses Referenzmaterial wurde so gewählt, dass eine intensive Streuung von Röntgenphotonen über einen Energiebereich bis 50 keV erreicht wird - also eine Probenmatrix mit niedriger mittlerer Ordnungszahl, die als guter Streukörper bekannt ist. Für die Anregung mit polychromatischen Röntgenphotonen wird die Mikrofokus-Röntgenquelle mit der Rhodium-Röntgenröhre verwendet (siehe Kapitel 3). Das unkalibrierte Röntgenspektrometer, für das das neue Verfahren getestet wurde, war ein Silizium-Drift-Detektor (SDD) mit einem Beryllium-Fenster (XFlash 1001, Röntec GmbH, Berlin) aus der ersten SDD-Generation. Diese hier vorgeschlagene Prozedur kann bautechnische Angaben zu den zu kalibrierenden Röntgenspektrometern erfordern, die von den Spektrometerhersteller Bruker Nano GmbH und Thermo Fisher Scientific bereitgestellt wurden.

Im Allgemeinen werden nur die Impulse im Hauptsignal für die quantitative Analyse verwendet. Dafür wurde die sogenannte Signaleffizienz, die als das Verhältnis der Intensität im Hauptsignal zu der Gesamtzahl der einfallenden monoenergetischen Photonen definiert ist, eingeführt. [81] In dieser Arbeit wurde die Signaleffizienz unter Berücksichtigung der *Escape*-Korrektur bestimmt. Um den Summeneffekt zu minimieren, wurden die Messungen bei niedrigen Totzeiten durchgeführt. Im Folgenden wird detailliert auf die Experimente und die Auswertung der beiden zuvor kurz beschriebenen Methoden eingegangen.

7.2.1. Elektronenanregung

Eine speziell entwickeltes Referenzmaterial, welches aus den Elementen C, Al, Mn, Cu und Zr (EDS-TM001) [93] besteht, kam bei diesem Telexperiment zum Einsatz. Die Anregung mit 10 kV

und 30 kV Elektronen gibt neun getrennte charakteristische Linien von C K (0,28 keV) bis zu Zr K β (17,7 keV), siehe Abb. 7.3 und Abb. 7.4.

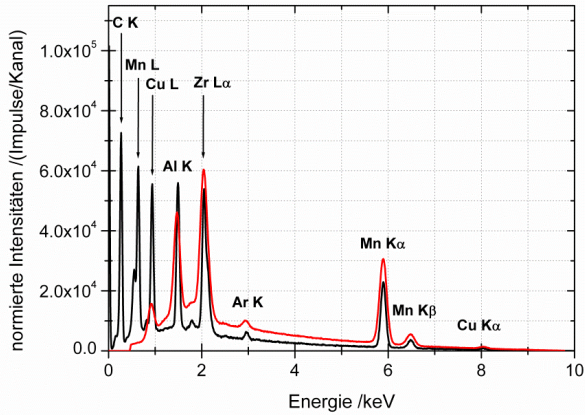


Abb. 7.3 ESMA-Röntgenspektren vom Referenzmaterial EDS-TM001 bei 10 kV Hochspannung am REM aufgenommen mit dem Referenz- (schwarz) und dem unkalibrierten Röntgenspektrometer (rot); die Spektren wurden auf die jeweilige Effizienz der zwei Röntgenspektrometer bei 5,9 keV (Energie von Mn K α) normiert.

Die Röntgenspektren wurden bei senkrechtem Einfall der Elektronen und bei einem Abnahmewinkel der Röntgenspektrometer von 35° im REM gemessen. Die unkalibrierten Effizienzen ε_{uk}^h bei den neun Energien der charakteristischen Linien h ergeben sich aus dem Verhältnis der Nettointensitäten der charakteristischen Signale I_{uk}^h, I_{ref}^h (gemessen mit dem unkalibrierten und dem Referenzspektrometer) und aus den bekannten Referenzeffizienzen ε_{ref}^h [83]:

$$\varepsilon_{uk}^h = c^* \cdot \frac{I_{uk}^h}{I_{ref}^h} \cdot \varepsilon_{ref}^h \quad (7.2)$$

Die Konstante c^* ergibt sich aus den unterschiedlichen Akquisitionsparametern: Strahlstrom, Detektorakzeptanzraumwinkel und Aquisitionszeit. Alternativ kann c^* durch Normierung auf eine ausgewählte charakteristische Linie n bestimmt werden:

$$\varepsilon_{uk}^h = \frac{I_{uk}^h/I_{uk}^H}{I_{ref}^h/I_{ref}^H} \cdot \frac{\varepsilon_{uk}^H}{\varepsilon_{ref}^H} \cdot \varepsilon_{ref}^h \quad (7.3)$$

Der Index H markiert Größen einer Röntgenlinie in einem Energiebereich, wo die absorbierenden Schichten einen irrelevant kleinen Einfluss auf die Effizienz haben. In diesem Fall resultiert der Nor-

mierungsfaktor im Wesentlichen aus der Transparenz des Fensters. Für das EDS-TM001-Material sind die Intensitäten auf die Mn $K\alpha$ (5,9 keV)-Intensität normiert. Diese Röntgenlinie hat hohe Intensitäten sowohl im 10 kV- als auch im 30 kV-Spektrum.

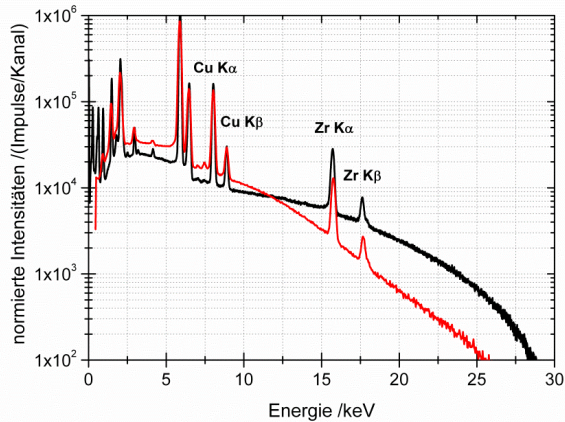


Abb. 7.4 ESMA-Röntgenspektren von EDS-TM001 bei 30 keV Hochspannung am REM aufgenommen mit dem Referenz- (schwarz) und dem unkalibrierten Röntgenspektrometer (rot); die Spektren wurden auf die jeweilige Effizienz der zwei Röntgenspektrometer bei 5,9 keV normiert.

Für Al K -(1,5 keV), Zr L -(2,1 keV) und die erwähnte Mn $K\alpha$ -Linie sollte die Effizienz für das unkalibrierte Röntgenspektrometer, die sich aus den 10 und 30 keV-Spektren ergibt, die gleiche sein. Eine kontinuierliche Effizienzkurve auf Basis von Gleichung 6.1 mit den Dicken als freie Parameter wurde mit den neun Effizienzwerten, die als Stützstellen dienten, angepasst. Das Ergebnis der Effizienzkalibrierung mittels Elektronenanregung des unkalibrierten Röntgenspektrometers ist in Abb. 7.5 zu sehen. Zu beachten ist, dass die Effizienzen für Energien unterhalb von 2 keV (C K , Mn L , Cu L und Al K) durch zwei Effekte nur mit einer sehr hohen Unsicherheit bestimmt werden konnten: die Absorption im Be-Fenster und zum erhebliche Anteil aufgrund des *Shelf*-untergrunds.

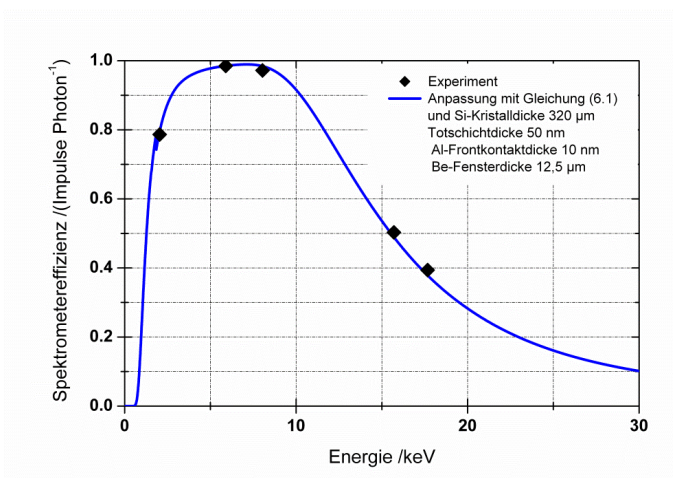


Abb. 7.5 Aus der Elektronenanregung des EDS-TM001-Materials bestimmte Spektrometereffizienz eines unkalibrierten SDD mit einem 12,5 µm dicken Be-Fenster: experimentell ermittelte Effizienzwerte (◆) und die durch diese Stützstellen angepasste Kurve aus Gleichung (6.1) (—)

7.2.2. Photonenanregung

Die Erweiterung des Verfahrens durch die Photonenanregung bietet die Möglichkeit, die Spektrometereffizienz am REM mit Messpunkten bis zu 50 keV zu bestimmen. Die Effizienz bis zu einer solch hohen Energie zu kennen, ist notwendig, da die μ -RFA bis 50 keV betrieben wird. Für die Anregung mit polychromatischen Photonen bis zu 50 keV wurde die Mikrofokus-Röntgenquelle mit einer Rh-Anode verwendet. Plexiglas kam als Referenzmaterial mit leichter Matrix für diese Messungen zum Einsatz. Die Probenoberfläche befand sich in horizontaler Ebene und sowohl der Photoneinfallswinkel als auch der Abnahmewinkel waren 35°. Im Gegensatz zu den Röntgenspektren mit Elektronenanregung dominiert bei diesen Spektren der hohe Untergrund. Dieser ergibt sich aus der Streuung der Röntgenröhrenphotonen an der leichten Matrix des Referenzmaterials. Abb. 7.6 zeigt die beiden Röntgenspektren des Plexiglases, die mit den beiden Röntgenspektrometern bei gleicher Geometrie im REM gemessen wurden. Zusätzlich zu dem hohen Streuuntergrund können die elastisch und unelastisch gestreuten Photonen der Rh K- und Rh L-Linien beobachtet werden. Ein schwaches Zr-Signal aus der Kollimatorblende des SDD ist erkennbar. Darüber hinaus sind geringfügige Fe- und Ni-Linien in beiden Röntgenspektren vorhanden, deren Ursprung entweder in der REM-Kammer, im Probenwagen oder in der Röhren-Anode als Verunreinigung zu finden ist. Kleine Pb L-Intensitäten werden durch Fluores-

zenz der Elektronenfälle des Si(Li)-Detektors, in der Blei ist, erzeugt. Diese geringen Beiträge sind für das hier vorgestellte Verfahren zur Effizienzbestimmung irrelevant. Die Fluoreszenzlinien des Referenzmaterials (also C K und O K) sind ebenso von geringer Bedeutung für die hier vorgestellte Prozedur. Zur Berechnung der Effizienz wurde Gleichung (7.2) an eine kontinuierliche Effizienz-Kurve angepasst (siehe Abb. 7.7), d.h. in der Gleichung wurden die Nettosignalintensitäten durch Energiekanalintensitäten ersetzt.

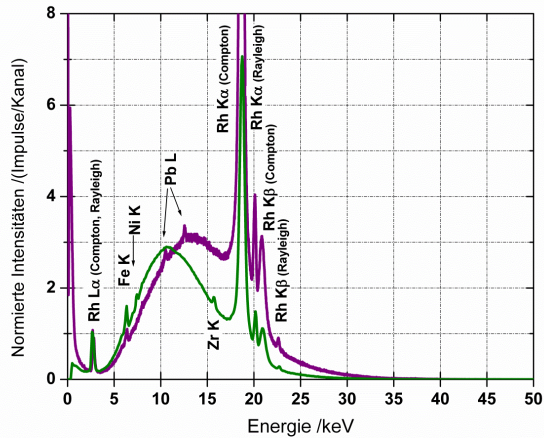


Abb. 7.6 Röntgenstreuungsspektren einer Plexiglas-Probe gemessen mit dem unkalibrierten (- grün) und dem Referenzspektrometer (- violett). Die Spektren wurden auf die Effizienz bei der Energie der Mn $K\alpha$ -Linie eines jeden Röntgenspektrometers normiert.

Wie oben für die Elektronenanregung beschrieben, kann ϵ^* aus den Akquisitionsparametern oder dem Effizienz-Verhältnis an einer festen Photonenenergie definiert werden. Es wurde hier wieder die Energie der Mn $K\alpha$ -Linie ausgewählt. Die Daten wurden geglättet, um das hohe Rauschen zu korrigieren. Darüber hinaus wurden die elastisch und inelastisch gestreuten Rh K-Linien als zusätzliche Überprüfung ausgewertet und als unabhängige Validierung benutzt. Die daraus resultierende Effizienz (siehe Kreise in Abb. 7.7) stehen in guter Übereinstimmung mit der kontinuierlichen Kurve.

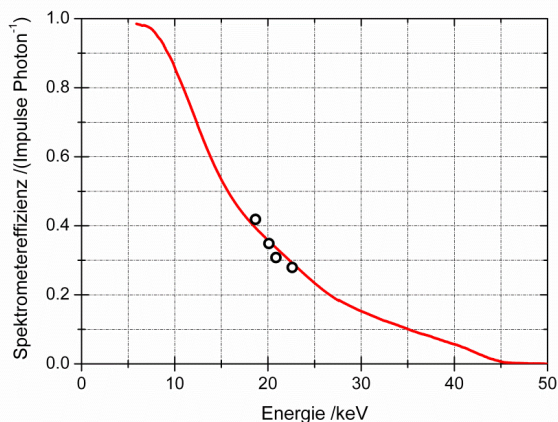


Abb. 7.7 Kontinuierliche Effizienzkurve im Hochenergiebereich des unkalibrierten Röntgenspektrometers aus den Experimenten mit Photonenanregung nach Glättung (—) nach einem gleitenden Durchschnitt⁵ [94]. Die Effizienz, die sich aus den gestreuten Rh K-Signalintensitäten ergibt (○), bestätigt das Ergebnis.

7.2.3. Spektrometereffizienz bis 50 keV

Die Effizienzen, die experimentell unabhängig mit Elektronen- und Photonen-Anregung gewonnen wurden, zeigen in weiten Photonenenergiebereichen übereinstimmende Ergebnisse. Dies kann durch einen Vergleich der Effizienzen bei der Energie der Zr $K\alpha$ - (15,8 keV) und Zr $K\beta$ - (17,7 keV) Linien überprüft werden, siehe Abb. 7.8. Um eine Effizienz-Kurve von 0 bis 50 keV für das unkalibrierte Röntgenspektrometer zu erzeugen, wurden die Ergebnisse der Elektronen- und Photonenanregung bei der Energie der Mn $K\alpha$ -Linie gekoppelt. Die Unsicherheiten der berechneten Gesamteffizienz ergibt sich aus den signifikantesten Unsicherheitsquellen: die Unsicherheit der (i) Zähl-Statistik, (ii) der Nettosignalintensitäten und (iii) der Effizienz des Referenzspektrometers. [91] Die Unsicherheit der Zähl-Statistik ist besonders kritisch für die Photonenanregung in den Energiebereichen, in denen der Streuuntergrund niedrig ist, also oberhalb von 20 keV. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Nettosignalintensitäten ist für die Effizienz aus der Elektronenanregung von Bedeutung. Aufgrund des erheblichen *Shelfs* des SDD, der in dieser Studie verwendet wird, ist die Bestimmung der Nettosignalintensitäten besonders in der niederenergetischen Region kritisch. Diese Art der Unsicherheiten kann durch die Berücksichtigung einer realistischen Be-Fensterdicke, wie sie vom Hersteller angegeben wird,

⁵ Der geglättete Wert mit Index i ist der Durchschnitt der Datenpunkte im Intervall $[i-(500-1)/2, i+(500-1)/2]$.

reduziert werden. [95] Die Unsicherheiten der Effizienz des Referenzspektrometers ist über den gesamten Energiebereich klein ($< 2\%$). [91] Anzumerken ist, dass die Unsicherheit, die aus der elektronischen Impulsverarbeitung des Röntgenspektrometers resultiert, nicht in einer theoretischen Effizienz nach Gleichung (6.1) berücksichtigt werden kann. Die experimentell ermittelte Effizienz in dieser Arbeit berücksichtigt mögliche Effekte aus der elektronischen Impulsverarbeitung, dennoch muss auf die Abhängigkeit der Effizienz von der Zählrate geachtet werden. Durch weitere Experimente konnte gezeigt werden, dass Aluminium ebenso ein geeigneter Streuer wie das hier vorgestellten Plexiglas (PMMA) ist.

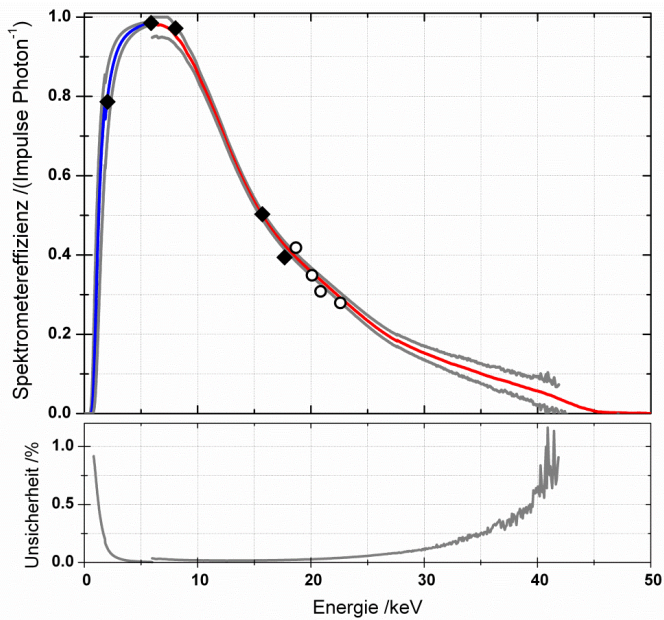


Abb. 7.8 Gesamteffizienz des unkalibrierten SDD, die aus den verschiedenen Messergebnissen resultiert: (i) Elektronenanregung (blaue Kurve und \diamond) und (ii) Photonenanregung (rote Kurve und \circ). Die absoluten (oben) und relativen (unten) Unsicherheiten in grau

Das beschriebene Verfahren wurde dem modernen SDD-Röntgenspektrometer neuester Generation, welches in dieser Arbeit zum Einsatz kam, wiederholt. [96] Aufgrund des dünneren Polymer-Fensters und des dickeren Kristalls ist die Effizienz bei niedrigen und hohen Energien deutlich höher. Die Energieauflösung und die Spektrometer-Artefakte (entscheidend für die Bestimmung der Nettosignalinten-

sitäten vor allem im niederenergetischen Bereich) sind bei diesem Röntgenspektrometer kleiner. Es ist zu erwarten, dass die Unsicherheiten der Effizienz signifikant kleiner sind. Der auf diese Weise kalibrierte SDD-EDS kam bei den Messungen in Abschnitt 4.2 zum Einsatz.

Ein wesentlicher analytischer Vorteil eines kalibrierten SDD als instrumenteller Teil eines kalibrierten Aufbaus ist die Möglichkeit zur Berechnung des emittierten Röntgenröhrenspektrums [Photonen $\text{nA}^{-1} \text{s}^{-1} \text{msr}^{-1} \text{eV}^{-1}$] von direkt gemessenen Röntgenröhrenspektralen (siehe Abschnitt 4.4). Die Aufgabe ist besonders anspruchsvoll aufgrund des großen Energiebereichs über dem die Spektrometereffizienz bekannt sein muss. Dieser Energiebereich geht deutlich über 10 bis 15 keV, wie es häufig am REM erforderlich ist, hinaus.

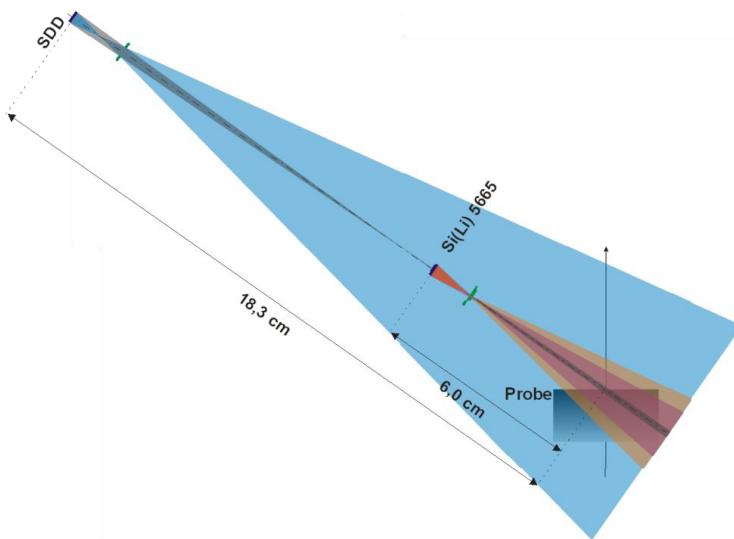


Abb. 7.9 Maßstabgetreue Darstellung der Akzeptanzbereiche des unkalibrierten SDD-Röntgenspektrometers und des Referenzdetektors (BAM-Si(Li)) in der jeweiligen Mess- und Detektorgeometrie. In der Skizze mit eingetragen sind die jeweiligen Abstände der Detektorkristalle zur Probenoberfläche.

Eine besondere Problematik und damit mögliche Messunsicherheit ist bei der Photonenanregung zum Tragen gekommen: Der Akzeptanzbereich (auch das Sichtfeld) eines Detektors. Für die Spektrometereffizienz, wie sie hier vorgeschlagen wurde, muss darauf geachtet werden, dass beide Röntgenspektrometer (das kalibrierte und das unkalibrierte) über denselben Detektorakzeptanzbereich verfügen. Insbesondere bei großen Wechselwirkungsvolumina, wie es bei der Anregung von leichten Matrizen mit Photonen der Fall ist, spielt der Akzeptanzbereich des Detektors eine entscheidende

Rolle. Bei der in der Prozedur vorgeschlagenen Anregung mit Photonen und einer Plexiglas-Probe kann das Anregungsvolumen sogar mehrere cm^3 betragen.

Für einen der in dieser Arbeit untersuchten und zu kalibrierenden SDD hat es sich aufgrund der Mess- und Spektrometergeometrie als schwierig erwiesen, dass beide Detektoren den gleichen Akzeptanzbereich haben (also auf die aktive Fläche beider Detektoren das gleiche emittierte Spektrum trifft), siehe Abb. 7.9. Durch die Verwendung eines geeigneten Kollimatorsystems vor dem Detektor und der genauen Kenntnis der Geometrie im Detektor (Abstand zwischen Detektorkristall und Elektronenfaller, usw.) ist es möglich, aber nicht einfach die Sichtfelder beider Röntgenspektrometer im Wechselwirkungsbereich der Probe anzugleichen.

7.3. Weitere Artefakte

Für die qualitative wie auch quantitative μ -RFA sind noch weitere Artefakte bei der Detektion der Photonen zu beachten, die den Nachweis insbesondere von Spurenelementen in der Probe (eine routinemäßige Aufgabe der RFA) beeinflussen können.

Je kleiner der Abstand zwischen Detektor und Probenoberfläche ist, desto größer werden der erfasste Detektorakzeptanzraumwinkel und damit der Unterschied im Abnahmewinkel für Photonen, die auf den Detektor treffen. Der Abnahmewinkel ist für Photonen, die bei verschiedenen Positionen im Anregungsvolumen generiert werden (links in Abb. 7.10), wie auch für Photonen, die auf verschiedene Positionen auf dem Detektorkristall treffen (rechts in Abb. 7.10), unterschiedlich. Folglich ist die Eigenabsorption der Probe für die von der Probe generierten Photonen umso unterschiedlicher, je kleiner die Abstände zwischen Detektor und Probenoberfläche sind.⁶ Dieser Effekt tritt besonders bei flachen Abnahmewinkeln zwischen Probenoberfläche und Detektor auf (bei den Anodenoberflächen in Röntgenröhren liegt der Abnahmewinkel zwischen 6 und 25°). Insbesondere bei der RFA, bei der das Anregungsvolumen bei Proben mit niedriger Ordnungszahl bis zu einigen cm betragen kann, ist dieser Effekt relevant. In der Sherman-Gleichung (siehe Abschnitt 2.3) wird üblicherweise nur mit einem Abnahmewinkel gerechnet. Wenn die verschiedenen Abnahmewinkel nicht berücksichtigt werden und nicht über sie integriert wird, dann stellt dieser Effekt insbesondere bei der referenzfreien Quantifizierung eine wichtige Quelle von Messunsicherheiten dar, die sich insbesondere bei den leichten Ele-

⁶ Dies gilt ebenso für die Detektorkristallfläche: je größer diese ist, umso unterschiedlicher ist die Eigenabsorption, die die Photonen erfahren.

menten im niederenergetischen Bereich bemerkbar machen. Deshalb wird empfohlen, den Detektor möglichst weit von der Probenoberfläche zu entfernen, da dann die Photonen, die auf den Detektor treffen, eine kleinere Divergenz haben und die Näherung mit nur einem Abnahmewinkel besser zutrifft. Die sinkenden Zählraten limitieren allerdings diesen Ansatz.

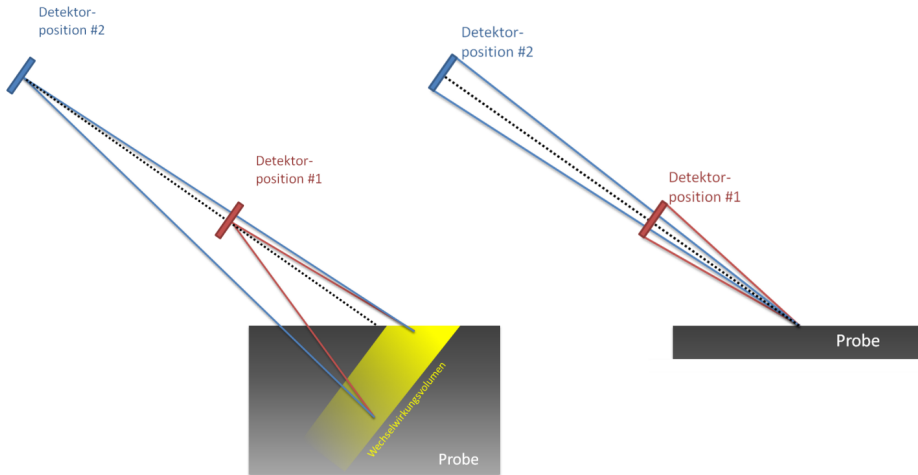


Abb. 7.10 Unterschiede im Abnahmewinkel für zwei Detektorpositionen. Links: für verschiedene Positionen im Wechselwirkungsvolumen der Probe, in dem Photonen generiert werden. Rechts: für verschiedene Positionen auf dem Detektor, auf dem die emittierten Photonen eintreffen. Je weiter der Detektor von der Probenoberfläche entfernt ist, desto kleiner ist die Divergenz der Photonen auf dem Detektorkristall und desto genauer ist die Eigenabsorptionskorrektur, wenn wie üblich nur mit einem mittleren Abnahmewinkel gerechnet wird.

Ein weiter Abstand zwischen Probenoberfläche und Detektor hat zur Folge, dass man z. B. Eisen, Nickel und Kupfersignale im detektierten Spektrum findet. Diese entstehen durch Fluoreszenz ausgelöst durch die von der Probe emittierten Röntgenphotonen, die auf die inneren Kammerwände des REM und der Einbauten treffen. Eine Spurenanalytik für diese Elemente ist in dieser Messgeometrie nicht möglich. In Abb. 7.11 sind ESMA-Röntgenspektren einer reinen Rhodiumprobe für verschiedene Messgeometrien des Detektors aufgenommen. Das Spektrum, das bei einem Detektorabstand zur Probe von 120 mm aufgenommen wurde, zeigt deutliche Fe K-, Ni K- und Cu K-Signale. Um in der Probe diese Elemente mit sehr geringen Gehalten nachweisen zu können, muss man den Detektor näher an der Probe positionieren (schwarzes Spektrum). Dies führt zu einer größeren Unsicherheit der Absorptionskorrektur im niederenergetischen Bereich, insbesondere bei kleinen Abnahmewinkeln wie zuvor erwähnt.

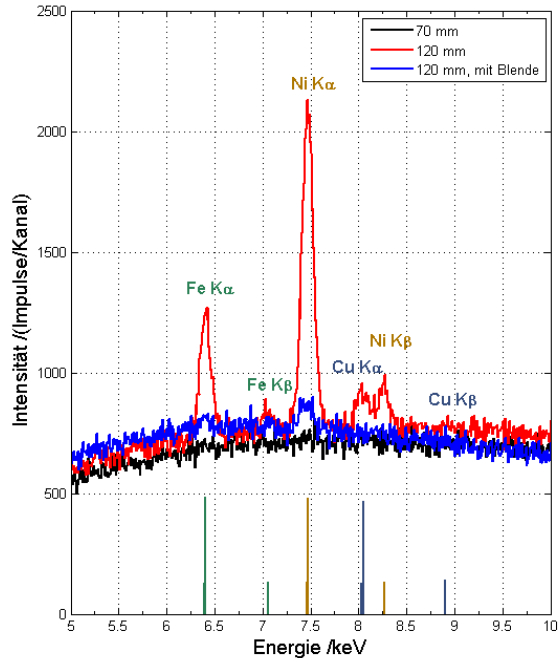


Abb. 7.11 Fluoreszenzsignale von Fe, Ni und Cu in 30 kV ESMA-Röntgenspektren einer reinen Rhodiumprobe für verschiedene Detektorakzeptanzraumwinkel: schwarzes Spektrum für einen Abstand zwischen Detektor und Probenoberfläche von 70 mm, rotes Spektrum für einen Abstand von 120 mm und blaues Spektrum für ebenfalls 120 mm jedoch mit einer Blende vor dem Detektor mit einer Blendenöffnungsfläche von $0,85 \text{ mm}^2$.

Eine andere Möglichkeit wäre, dass man bei großem Abstand zwischen Probe und Detektor den Akzeptanzbereich des Detektors durch eine Blende vor dem Detektor minimiert. Dafür muss sichergestellt werden, dass der Akzeptanzbereich des Detektors mit Blende ausreichend groß für große Wechselwirkungsvolumina leichter Matrizen bei Photonenanregung ist. Wenn dies nicht der Fall ist, sieht der Detektor nur einen Teil des Wechselwirkungsvolumens und misst einen entsprechend geringeren Teil des emittierten Röntgenspektrums der Probe. Außerdem sinkt proportional zur Verringerung der bestrahlten Detektorfläche die Zählrate. Ebenso muss bei einer Blende vor dem Detektor beachtet werden, dass die kalibrierte Spektrometereffizienz möglicherweise nicht mehr für die aufgenommenen Röntgenspektren gilt: Die Spektrometereffizienz kann bei Inhomogenität im Detektorkristall unterschiedlich sein. Wenn sich eine Blende vor dem Detektor befindet, wird nur ein Teil der Detektoroberfläche bestrahlt. Falls sich die bestrahlte Detektoroberfläche bei Messungen mit Blende zu der bestrahlten Detektorfläche bei den Messungen zur Spektrometerkalibrierung unterscheidet, kann die

Spektrometereffizienz desselben Röntgenspektrometers für beide Messungen unterschiedlich sein.

Darüber hinaus können auch, abhängig vom verwendeten Detektor, weitere Elemente beobachtet werden, die durch Fluoreszenzanregung an den Blenden oder des Elektronenkollimators entstehen können. In Abb. 7.6 ist ein Zr K-Signal von der Blende des SDD und ein Pb L-Signal der Elektronfalle des Si(Li)-Detektors zu erkennen. In beiden Fällen wird die Spurenanalytik für diese Elemente beeinträchtigt (siehe Kapitel 9: *RoHS*, Nachweisgrenze von Pb). Wie bei den Detektorartefakten zuvor beschrieben, kann eine Si K-Linie durch interne Fluoreszenz ebenso in den Röntgenröhrenspektren auftreten (insbesondere bei leichten Matrizen). Bei kalibrierten Röntgenspektrometern steckt dieses Si K-Signal ebenso wie die Signale der Elemente des Frontkontakts (Ni, Al, Au) in der Spektrometerantwortmatrix des Röntgenspektrometers. Bei automatischer Signalidentifikation mit einer gängigen EDS-Software in Röntgenspektren werden diese Elemente häufig korrekt identifiziert, werden aber als „in der Probe vorhanden“ fehlinterpretiert. Eine Quantifizierung von Si oder Elementen des Frontkontakts in Spurengehalten in der Probe mit diesen überlagerten Si- oder Frontkontaktsignals ist bei gut bekannter Spektrometerantwortmatrix möglich, aber schwierig.

Seit Mitte der neunziger Jahre kommen immer häufiger SDD-EDS zum Einsatz, da sie im Vergleich zum Si(Li)-EDS deutlich höhere Zählraten verarbeiten können. Der Trend zu immer höheren Zählraten führt allerdings dazu, dass vermehrt Summensignale in den vom SDD-EDS gemessenen Spektren zu beobachten sind. Ohne eine korrekte Summensignal-Korrektur können diese Summensignale fehlinterpretiert werden und fälschlicherweise als Spuren von Elementen in der Probe interpretiert werden, die nicht in der Probe vorhanden sind. Bei einem erst kürzlich durchgeführten Ringversuch an einer Multielementglasprobe mit einem hohen Anteil an Si und Ca wurde schon bei Zählraten von unter 5000 Impulsen pro Sekunde Summensignale mit dem SDD-EDS gemessen. Ohne durchgeführte Summensignal-Korrekturen konnten Impulse oberhalb der Nachweisgrenze bei der Energie von Zr L (2,04 keV) beobachtet werden, der jedoch durch den Summensignal-Effekt von Si $K\alpha$ (1,7 keV) und Ca $L\alpha$ (0,3 keV) Photonen bewirkt wird. Bei allen elementreichen Proben gibt es eine Vielzahl von Kombinationen, die bei zu hohen Zählraten „synthetische“ charakteristische Linien im Spektrum erzeugen und Elemente im Spurenbereich als fälschlicherweise existent in der Probe nachweisen. Weitere bekannte Beispiele sind die Überlagerung von Ca $K\alpha$ - und Si K-Photonen zu Impulsen bei der Energie der Cr K-Photonen im Spektrum und Al K- und Ca $K\alpha$ Photonen zu Impulsen bei der V $K\alpha$ -Energie. [97, 98]

Zusammenfassung

- Die Kalibrierung des in dieser Arbeit verwendeten energiedispersiven Referenzröntgenspektrometers am Synchrotron hinsichtlich seiner Spektrometereffizienz und seiner Spektrometerantwortmatrix wird beschrieben.
- Dieses Referenzspektrometer wird für die vorgestellte Prozedur zur Bestimmung der Spektrometereffizienz eines unkalibrierten Röntgenspektrometers bis 50 keV im Labor benötigt. Diese Prozedur nutzt sowohl die Elektronenanregung wie auch die Photonenanregung einer REM/EDS-Instrumentierung mit angeschlossenem μ -RFA-System.
- Auf die Schwierigkeiten der verschiedenen Akzeptanzbereiche bei verschiedenen Detektoren, insbesondere bei großen Wechselwirkungsvolumina, wie sie bei der μ -RFA an leichten Matrizen auftritt, wird eingegangen.
- Auf weitere Artefakte und Effekte, die die Detektion von Röntgenspektren an einem REM/EDS-System beeinflussen und die Konsequenzen für die qualitative und quantitative RFA haben, wird hingewiesen.

8. Referenzfreie Quantifizierung von Röntgenspektren repräsentativer Probenklassen

In diesem Kapitel wird die referenzfreie quantitative μ -RFA an verschiedenen repräsentativen Probenklassen vorgestellt. Im Hinblick auf die instrumentellen Fundamentalparameter, die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellt wurden, werden die Unsicherheiten bei der Quantifizierung näher betrachtet. Die verwendete Software für die referenzfreie Quantifizierung der μ -RFA ist das kommerziell erhältliche *iMOXS-Quant 2.56*, die auf Basis von EDAX-Vision ausgebaut wurde. Die Gleichung, auf der die Berechnung beruht, ist die Sherman-Gleichung, die in Abschnitt 2.3 näher beschrieben wurde.

Bei den Proben handelt es sich um mineralogische Verbindungen (Pyrit FeS_2), verschiedene Messingsorten, Stähle und Multielementgläser, siehe Tabelle 8.1. Für diese Untersuchungen wurden zertifizierte Referenzmaterialien ausgewählt. Es wurden sowohl Messungen mit der μ -RFA am REM als auch mit der ESMA durchgeführt. Bei den Experimenten mit der μ -RFA kamen sowohl die kommerziell verwendete Röntgenoptik und anstelle der Röntgenoptik ein Doppelkollimator (DK) zum Einsatz. Damit ist es möglich, den Einfluss der Transmission als wichtigste Kenngröße der Röntgenoptik und die damit verbundenen Messunsicherheit bei der Quantifizierung zu untersuchen.

Tabelle 8.1 Übersicht über die untersuchten zertifizierten Referenzmaterialien (eingeteilt in die verschiedenen Probenklassen), die durchgeführten Experimente und die angewandte referenzfreie Quantifizierung der ESMA- und (μ -)RFA-Röntgenspektren.

ZRM		Experimente		Quantifizierung	
<i>Messing-legierung</i>	BAM 368 BAM 375 BAM 387 BAM 388	Röntgenoptik 101MLS01/REM	Doppelkollimator	μ -RFA	ESMA
<i>Stahl</i>	D 288-1 JK-37				
<i>Glas</i>	C3 D3 CZ4003 CZ4004				
<i>mineralogische Verbindungen</i>	Pyrit				

Für die Photonenanregung im REM wurde die Röntgenröhre mit einer um 25° gekippten Rhodiumanode und einem extra dünnen ($8\ \mu\text{m}$ anstelle der üblicherweise $100\ \mu\text{m}$) Be-Austrittsfenster verwendet. [61] Diese Röntgenröhre bietet sich für die referenzfreie Quantifizierung an, da die Unsicherheit bei der Berechnung der Absorption für das Röntgenröhrenspektrum deutlich kleiner ist als bei flacheren Anodenwinkeln, siehe Abschnitt 4.5. Das dünne Be-Austrittsfenster der Röntgenröhre absorbiert weniger niederenergetische Photonen, so dass die Anregung der niederenergetischen charakteristischer Linien verbessert wird. Die Hochspannungen am REM und an der Röntgenröhre wurden optimal für die Anregung der charakteristischen Linien der Elemente in der Probe gewählt. Als Röntgenspektrometer kam das am Synchrotron kalibrierte Si(Li)-ED-Röntgenspektrometer zum Einsatz (siehe Abschnitt 7.1). Die ED-ESMA-Röntgenspektren wurden mit der Software *Noran System Six (NSS) 2.1* referenzfrei quantifiziert. Bei dieser Software wird auf Basis der Kramers Formel [39] ein theoretischer Untergrund berechnet. Die Nettosignalfächen der zu quantifizierenden Elemente erhält man durch die Subtraktion des berechneten Untergrunds vom gemessenen ESMA-Spektrum. Die ermittelten Nettosignalintensitäten werden durch das „Phi-Rho-Z“-Modell von Matrixeffekten korrigiert. [99].

Das Röntgenröhrenspektrum wie auch die Spektrometereffizienz der verwendeten kalibrierten Instrumentierung wurden von der Quantifizierungssoftware berechnet. Die Transmission der bei den μ -RFA-Messungen eingesetzten Vollinse wurde mit der in Abschnitt 5.2 erläuterten Prozedur bestimmt und bei der referenzfreien Quantifizierung angewendet.

8.1. Stöchiometrische Verbindungen: Pyrit

Als mineralogische Probe wurde ein Pyritkristall (FeS_2) verwendet (ohne Zertifikat). Anhand der bekannten Stöchiometrie der Verbindung von Pyrit lässt sich mittels der Summenformel der Gehalt von Eisen und Schwefel in der Probe berechnen. Die Quantifizierungsergebnisse sind in Abb. 8.1 dargestellt. Die relativen Abweichungen zwischen der referenzfreien quantitativen Analyse mit der μ -RFA am REM gemessen mit einem Doppelkollimator und dem stöchiometrischen Gehalt liegen bei 2%. Quantifiziert man die ESMA-Daten, so lassen sich vergleichbare Ergebnisse erzielen. Die größten Abweichungen sind bei der Quantifizierung der μ -RFA-Spektren, die mit der Röntgenoptik gemessen wurden, zu finden. Die relativen Abweichungen zum stöchiometrischen Gehalt liegen bei ungefähr

15%. Im Vergleich zu den akzeptablen Ergebnissen der μ -RFA mit dem Doppelkollimator kam bei diesem Versuch mit Röntgenoptik nur die Messunsicherheit der Transmission bei der Quantifizierung hinzu. Auf sie ist die Erhöhung der Abweichung zurückzuführen. Die Transmission ist im Bereich der Energie der charakteristischen Linien des S $K\alpha$ (2,3 keV) sehr unsicher. Eine große Unsicherheit in der Transmission für diese Energie führt zu einer großen Unsicherheit in den quantifizierten Ergebnissen für den S-Gehalt. Aufgrund der Normierung auf 100% bei der Quantifizierung wird der berechnete Gehalt des Fe ebenso beeinflusst.

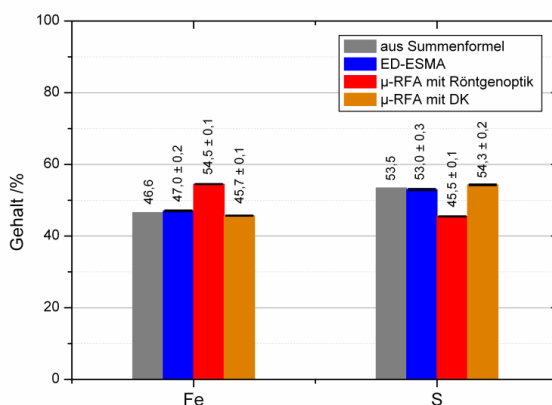


Abb. 8.1 Quantifizierungsergebnisse einer Pyritprobe gemessen mit der μ -RFA am REM, mit und ohne Röntgenoptik, im Vergleich zur ESMA. Die Unsicherheit der Quantifizierungsergebnisse ist der (statistische) Fehler in den Nettsignalintensitäten, der von der jeweiligen Quantifizierungssoftware angegeben wird.

Ein Vorteil der μ -RFA zeigt sich bei dieser Art Proben, die nicht leitfähig sind. Sie können ohne zusätzlichen Präparationsaufwand mit der μ -RFA gemessen werden; wohingegen bei der ESMA eine Beschichtung erfolgen muss, da sonst elektrische Aufladungseffekte die Messung beeinflussen.

In Abb. 8.1 ist zu jedem Gehalt noch die Unsicherheit eingezeichnet, die die Quantifizierungssoftware als Fehler angibt, der aber hauptsächlich auf der statistischen Messunsicherheit beruht. Diese Unsicherheit ist allerdings in allen hier vorgestellten Ergebnissen deutlich kleiner als die Abweichung zum Gehalt des Referenzmaterials. Dies wird als Indiz für systematische Fehler bei den hier angewandten Methoden gewertet.

8.2. Messing: BAM 387 (ERM-EB387)

Es wurden verschiedene zertifizierte Messing-Referenzmaterialien untersucht. Die vorgestellten Ergebnisse am Referenzmessing BAM 387 [93] sind repräsentativ für die Ergebnisse der anderen Messingproben. BAM 387 besteht hauptsächlich aus Cu, Zn und Ni mit Spurenelementen von unter anderem Fe und Mn im $\mu\text{g/g}$ -Bereich. Für eine optimale Anregung der Hauptelemente wurde für die ESMA eine Hochspannung von 20 kV und für die μ -RFA eine Hochspannung von 30 kV gewählt. Die Röntgenspektren sind in Abb. 8.2 gegenübergestellt. Deutlich ist der um mindestens eine Größenordnung niedrigere spektrale Untergrund im μ -RFA-Röntgenspektrum zu erkennen. Im Allgemeinen kann die μ -RFA in Hinblick auf die Spurenelementanalyse von diesem niedrigen spektralen Untergrund im Vergleich zur ESMA profitieren.

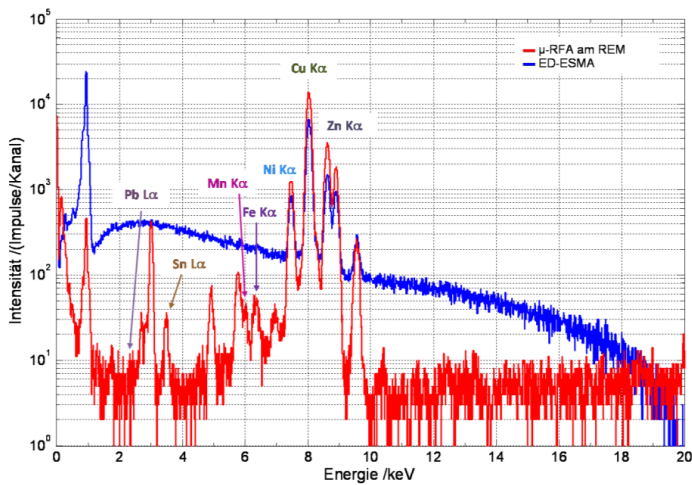


Abb. 8.2 ESMA- und μ -RFA-Röntgenspektren des Messingreferenzmaterials BAM 387

Bei diesem Messingreferenzmaterial werden im μ -RFA-Röntgenspektrum noch zusätzliche Beugungssignale bei 3,0, 5,8, 6,3 und 7,0 keV gemessen, die auf die kristalline Struktur der Probe zurückzuführen sind. Diese haben zur Folge, dass die Signale der Spurenelemente nicht frei von Überlagerungen mit diesen Beugungssignalen sind. Auch ein Kippen um 20° und Rotieren der Probe half nicht, um ein solches Überlappen zu verhindern. Aufgrund dessen wurden nur die Hauptelemente der Probe bei der

Quantifizierung in Betracht gezogen. Bei der referenzfreien Quantifizierung von Cu und Zn liegen die relativen Abweichungen vom Zertifikat für alle drei Experimente bei 1 bis 2%, siehe Abb. 8.3. Bei Ni vergrößert sich die relative Abweichung auf 7% für die ESMA und die μ -RFA mit Doppelkollimator und auf 10% für die μ -RFA mit Röntgenoptik.

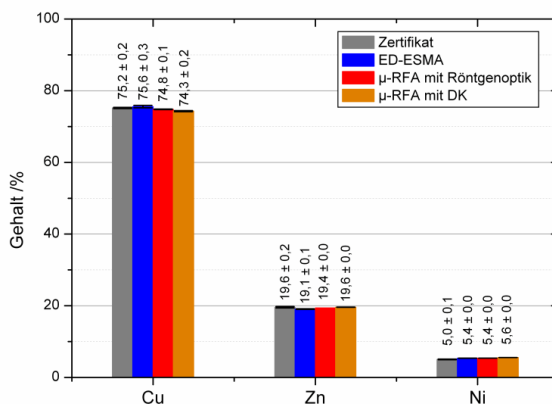


Abb. 8.3 Quantifizierungsergebnisse einer Messingprobe BAM 387 gemessen mit der μ -RFA am REM mit und ohne Röntgenoptik im Vergleich zur ESMA. Die Unsicherheit der Quantifizierungsergebnisse ist der (statistische) Fehler, der von der jeweiligen Quantifizierungssoftware angegeben wird.

Alle drei Hauptelemente haben energetisch benachbarte charakteristische Linien, die für die Quantifizierung ausgewertet wurden (bei allen Elementen die K-Serie). Die Spektrometereffizienz hat bei diesen Energien Werte, die nur eine kleine Unsicherheit aufweist. Sie wird in diesem Energiebereich fast ausschließlich nur durch die Transmission des Eingangsfensters des Röntgenspektrometers bestimmt und hat deshalb in diesem Energiebereich ein Plateau, siehe Abb. 8.4. Die Transmission der eingesetzten Röntgenoptik hat bei rund 8 keV ihr Maximum. Dadurch ist die Unsicherheit die aus diesen beiden Größen herrührt generell geringer als für Energieregionen im niederenergetischen (< 3 keV) oder hochenergetischen Bereich (>15 keV), wo die relative Unsicherheit Werte von 100% annehmen kann. Dadurch dass nur ein vergleichsweise kleiner Energiebereich bei der Quantifizierung berücksichtigt wird, hat der Verlauf der Spektrometereffizienz wie auch der Transmission der Röntgenoptik in Abhängigkeit von der Energie nur einen verhältnismäßig kleinen Einfluss auf das Quantifizierungser-

gebnis.

Ein weiterer Punkt ist, dass die K-Serie der Elemente in der Probe zur Quantifizierung benutzt wird. Die atomaren Fundamentalparameter sind für diese Elemente in dieser Energeregion gut bekannt (siehe Abschnitt 2.4). Bei der Quantifizierung einer solchen Probe, deren Elemente so energetisch naheliegende charakteristische Linien haben, spielen Matrixeffekte eine entscheidende Rolle. Dies bedeutet, dass in der Probe die Cu K β -Photonen (8,9 keV) eine hohe Absorption vom Ni (K-Absorptionskante vom Ni: 8,3 keV) erfahren und damit das Ni in der Probe „intern“ zur Fluoreszenz anregen (sekundäre Fluoreszenz). Gleiches passiert mit den Zn K β -Photonen (9,6 keV) und der Cu-Absorption (K-Absorptionskante vom Cu: 9,0 keV). Der Einfluss solcher Matrixeffekte wird nicht in dieser Arbeit behandelt, sollte bei dieser Probe erwähnt sein.

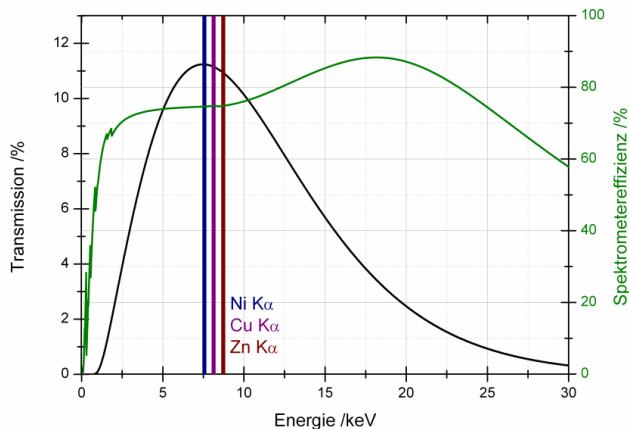


Abb. 8.4 Die Transmission der Röntgenoptik und die Spektrometereffizienz des Röntgenspektrometers, die bei den hier vorgestellten Ergebnissen zum Einsatz kam. Eingezeichnet sind die Energien der charakteristischen K α -Photonen der Elemente Ni, Cu und Zn, die Hauptelemente in der Messingprobe sind.

8.3. Hochlegierter Stahl: JK 37

Bei dem untersuchten zertifizierten Referenzmaterial JK 37 [100] handelt es sich um einen hochlegierten Stahl, der überwiegend aus Fe, Cr und Ni zu ungefähr gleichen Massenanteilen besteht. Ähnlich wie beim Messing im Abschnitt davor beeinflussen Beugungssignale die Spurenanalytik mit der μ -RFA. Die Quantifizierungsergebnisse der ESMA- und RFA- Röntgenspektren sind in Abb. 8.5 zu se-

hen. Für die Hauptelemente ist eine relative Abweichung der Ergebnisse vom Zertifikat von maximal 3 % für alle drei Experimente zu beobachten. Bei den Hauptelementen sind die quantitativen Ergebnisse der μ -RFA mit und ohne Optik zur ESMA gleichwertig gut. Wie bei der Messingprobe BAM 387 sind die ausgewerteten charakteristischen Linien der Hauptelemente energetisch benachbart. Die Transmission der polykapillaren Röntgenoptik und die Spektrometereffizienz sind bei diesen Energien sehr ähnlich. Wie zu erwarten, sind die Unsicherheiten leicht größer als beim Messing, da nicht wie beim Messing direkt benachbarte Elemente in der Probe sind. Der Cu-Gehalt (nach dem Zertifikat von 0,94 wt%) wird sowohl bei der ESMA als auch mit der μ -RFA ohne Optik mit 12-13% Abweichung berechnet. Für Mo, Mn und Si sind die relativen Abweichungen aller Ergebnisse zum Zertifikat größer. Spurenelemente werden aufgrund der Beugungseffekte nicht quantitativ bestimmt.

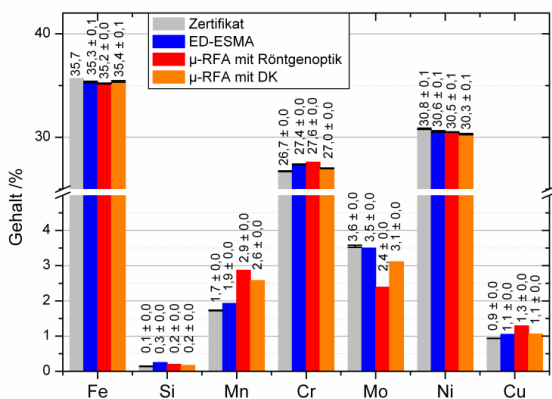


Abb. 8.5 Quantifizierungsergebnisse einer Stahlprobe JK37 [100] gemessen mit der μ -RFA am REM mit und ohne Röntgenoptik im Vergleich zur ESMA. Die Unsicherheit der Quantifizierungsergebnisse ist der (statistische) Fehler, der von der jeweiligen Quantifizierungssoftware angegeben wird.

8.4. Multielementglas: C3

Eine besondere Herausforderung stellt die Analytik von Elementen der mittleren und hohen Ordnungszahl mit Gehalten von kleiner als 1% in „leichten“ Matrices wie Gläsern, Keramiken, Polymeren, usw. dar. Zur Bestimmung der Gehalte sind die Nettosignalfächen der Elemente aus dem RFA-Spektrum

erforderlich. Diese können nur über eine geeignete Untergrundkorrektur bestimmt werden. Dieser Untergrund ist kompliziert und besteht hauptsächlich aus gestreuten Röntgenröhrenphotonen. Insbesondere bei „leichten“ Matrizen ist der Untergrund intensiv. Bei der Bestimmung der Nettosignalfächen ist eine passende Untergrundkorrektur notwendig, stellt aber aufgrund seiner komplizierten Form eine Quelle von Unsicherheiten dar. Die Verfahren, die für die Untergrund-Rekonstruktion von den Quantifizierungssoftwarepaketen *iMOXS-Quant* und *WinAxil* angewandt werden, sind nur mathematischer (empirischer) Natur. [101, 102]

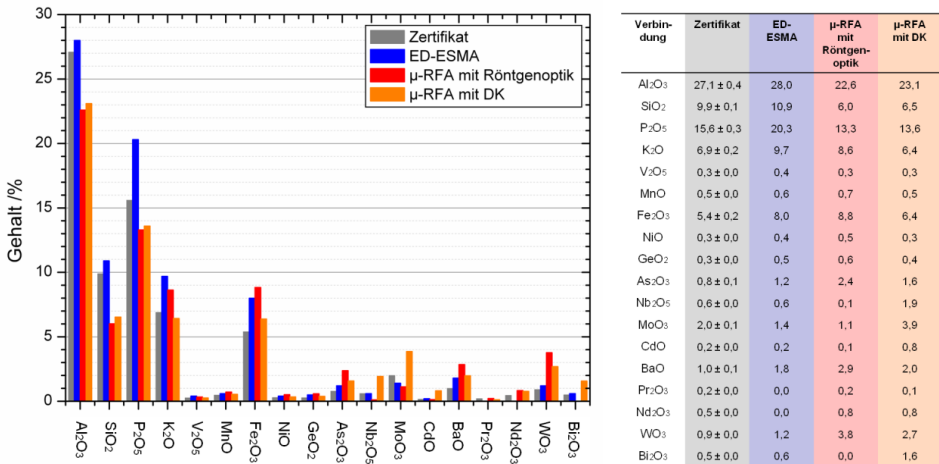


Abb. 8.6 Quantifizierungsergebnisse einer Multielementglasprobe C3 [18] gemessen mit der μ-RFA am REM, mit und ohne Röntgenoptik, im Vergleich zur ESMA.

Im Gegensatz zu den Messing- und Stahlproben handelt es sich bei den Gläsern um amorphe Strukturen, die die Röntgenphotonen nicht beugen. An Gläsern kann deshalb ohne die störenden Überlagerungen mit Beugungssignalen Spurenanalytik betrieben werden. Bei den üblichen referenzfreien Quantifizierungsprozeduren müssen alle Elemente aus der analysierten Probe identifiziert und ggf. als KENO-Elemente⁷ gesetzt werden. Üblicherweise wird die Summe der Gehalte auf 100% normiert. Falls die Analyse eines dieser Elemente fehlerhaft ist oder ein Element nicht berücksichtigt ist, dann kann dies zu großen Fehlern bei der Analyse der anderen Elemente führen. In Gläsern findet sich ein

⁷ Elemente, die in der Probe als vorhanden angenommen werden und deren Gehalt bekannt ist. Bei der Quantifizierung können solche KENO-Elemente (*known elements but not observed*) mit ihren Gehalten berücksichtigt werden.

hoher Anteil an leichten Elementen, der aufgrund der schlechten Photonisationswirkungsquerschnitte und der niedrigen Transmission der Optik nur schwierig oder gar nicht angeregt und quantifiziert werden kann. Diese Elemente sollten bei einer referenzfreien Quantifizierung als KENO-Elemente gesetzt werden.

Aus der Probenklasse Multielementgläser wird die referenzfreie Quantifizierung der μ -RFA (und zum Vergleich die Quantifizierung mit der ESMA) am Referenzglas C3 [18] exemplarisch vorgestellt. Die ESMA- und (μ -)RFA-Röntgenspektren sind in Abb. 2.6 zu sehen. Wie in der Einleitung (Kapitel 2) erwähnt, können mittels der RFA Spurenelemente wie Sr, Pb, Zr und Mo eindeutig im Glas nachgewiesen werden. Im ESMA-Röntgenspektrum liegen die Intensitäten dieser Elemente nur knapp oberhalb oder auch im Rauschen des Bremsstrahlungsuntergrunds und sind damit nicht oder nur schlecht nachweisbar. Die Elemente niedriger Ordnungszahl haben im ESMA-Röntgenspektrum deutlich höhere Signal-zu-Untergrund-Verhältnisse als im μ -RFA-Röntgenspektrum.

Für die referenzfreie Quantifizierung werden als KENO-Verbindungen Na_2O und B_2O_3 mit den Gehalten aus dem Zertifikat gesetzt. Der hohe Anteil Sauerstoff in der Glasprobe wird aus der Stöchiometrie mit den anderen Elementen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.6 zu sehen. Generell zeigt sich auch hier, dass Gläser für die Elektronenanregung als auch Photonenanregung schwierig zu quantifizieren sind. Die Abweichungen des berechneten Gehalts der Haupt-, Neben- wie auch Spurenelementen zum Zertifikat sind groß. Begründet werden kann dies damit, dass über den nahezu gesamten Energiebereich bis 15 keV charakteristische Linien der Elemente in der Probe für die Quantifizierung ausgewertet werden. Das bedeutet, dass für gute Quantifizierungsergebnisse das Röntgenspektrometer, die Transmission der Röntgenoptik wie auch die Spektrometereffizienz über einen weiten Energiebereich bekannt sein müssen. Die RFA profitiert bei den Gläsern, die elektrisch nichtleitenden Proben sind, von dem geringeren Präparationsaufwand (bei der ESMA muss eine Beschichtung zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit an der Oberfläche erfolgen).

Zusammenfassung

- Referenzmaterialien bzw. stöchiometrische Proben verschiedener Probenklassen wurden mit der μ -RFA am REM mit Röntgenoptik und ohne Röntgenoptik, dafür mit Doppelkollimator gemessen und referenzfrei mit einem kommerziellen Softwareprogramm quantifiziert. Damit ist es möglich, den Einfluss und die Unsicherheit der Transmission der Röntgenoptik auf das Quantifizierungser-

gebnis zu bestimmen.

- Es konnte gezeigt werden, dass bei der Quantifizierung der Hauptelemente einer Probe die Ergebnisse der μ -RFA ohne Röntgenoptik vergleichbar mit den Ergebnissen von der ESMA sind. Durch die Verwendung der Röntgenoptik vergrößert sich die Unsicherheit der Quantifizierungsergebnisse durch die zusätzliche Unsicherheit, die durch die Transmission der Röntgenoptik eingebracht wird. Dass sich dies nur bei der Quantifizierung von Elementen auswirkt, bei denen die charakteristischen Linien energetisch weit entfernt sind, wurde gezeigt.
- Der Nachteil der Überlagerung der Beugungssignale mit den charakteristischen Linien von Spurenelementen in der Probe wurde an einer Messing- und Stahlprobe diskutiert. Eine Spurenanalytik ist in diesem Fall nicht möglich, obwohl die μ -RFA insbesondere für die schweren Spurenelemente das Potenzial hätte. Der Gehalt der Hauptelemente konnte mit allen drei Messmethoden für die Stahl und Messingproben mit einer relativen Abweichung von $< 3\%$ bestimmt werden.
- An amorphen Gläsern können mit der μ -RFA Spurenelemente identifiziert werden, die die ESMA nicht nachweisen kann. Bei der referenzfreien RFA-Quantifizierung müssen KENO-Elemente festgelegt und die Auswertung unter Berücksichtigung von Oxiden eingeschaltet werden. Die Unsicherheit der Konstruktion des relativ hohen spektralen Untergrunds in den röntgenangeregten Spektren ist größer als bei den Metallproben oder dem Pyrit. Darüber hinaus gehen die Unsicherheiten der Spektrometereffizienz wie auch der Transmission der Röntgenoptik über einen weiten Energiebereich direkt in die Quantifizierung mit ein, so dass die Messunsicherheit der Ergebnisse bei diesen Proben deutlich größer ist.

9. Bestimmung der Nachweisgrenzen am Beispiel von RoHS-relevanten Elementen

Für den qualitativen Nachweis von Elementen in einer Probe sowohl mit der ESMA als auch mit der μ -RFA am REM ist das Verhältnis der Intensität des charakteristischen Signale und des darunterliegenden spektralen Untergrunds (*S/B-ratio*) entscheidend. Bei der ESMA setzt sich dieser Untergrund aus der Bremsstrahlung der Elektronen und den Spektrometerartefakten (siehe Kapitel 7) zusammen. Mit steigender Ordnungszahl der Elemente in der Probe nimmt der Bremsstrahlungseffekt zu (siehe Abschnitt 4.1, Gleichung von Kramers [39]). Diese Bremsstrahlung limitiert die relative Nachweisgrenze der ESMA auf etwa 0,1% Massenanteil eines Elementes. [81, 103] Bei der RFA entfällt der Bremsstrahlungseffekt⁸. Aus diesem Grund besteht das RFA-Röntgenspektrum nur aus dem gestreuten Anregungsspektrum und den Spektrometerartefakten. Deshalb sind die *S/B-ratios* bei der RFA, insbesondere bei Elementen, die für die Photonenanregung hohe Ionisationswirkungsquerschnitte haben (siehe Abb. 2.5, Elemente mit hoher Ordnungszahl), deutlich größer und die Nachweisgrenzen um ein bis zwei Größenordnungen besser als die der ED-ESMA. Sparks konnte schon 1980 theoretisch zeigen, dass bei der elektroneninduzierten Röntgenemission die *S/B-ratios* um Faktor 100 bis 1000 niedriger liegen als bei der photoneninduzierten Röntgenemission. [104]

Generell ist die Nachweisgrenze für ein bestimmtes Element bei der ESMA als auch bei der RFA abhängig von dem untersuchten charakteristischen Signal, der Probenmatrix und von den Messbedingungen. [105] Die Leistungsfähigkeit der neuen μ -RFA am REM soll nun hinsichtlich der Nachweisgrenzen systematisch untersucht werden. Dabei wird ein Materialsystem bestehend aus schweren Spurenelementen in einer leichten Matrix verwendet, das eine typische Anwendung der RFA darstellt. Im Hinblick auf eine aktuelle Problemstellung wurden die Nachweisgrenzen für Pb, Br, Cd, Hg, und Cr in einer leichten Matrix bestimmt. In der EU-Richtlinie *RoHS* wird der Grenzwert dieser Elemente und bestimmter Verbindungen dieser Elemente in den elektronischen Produkten geregelt. In dieser Arbeit wurde am Beispiel von ABS- (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer) Referenzproben untersucht, ob mit den mit der μ -RFA am REM erreichbaren Nachweisgrenzen für Spuren in Kunststoffproben eine Konformität zu dieser Richtlinie erreicht werden kann. Dazu wurden die Nachweisgrenzen (LoD) dieser Messmethode für die Elemente aus der *RoHS*-Richtlinie auf Grundlage

⁸ Bremsstrahlung kann auch durch die Compton-Elektronen auftreten und zu einem niederenergetischen Untergrund führen.

der DIN ISO11843:2006-Norm ermittelt. Darüber hinaus wird gezeigt, dass sich die Nachweisgrenzen durch Modifikationen der experimentellen Bedingungen optimieren lassen. Anhand eines physikalischen Algorithmus wird gezeigt, dass die Nachweisgrenzen ohne Messungen an Referenzmaterialien vorhergesagt werden können.

9.1. RoHS-Directive 2002/95/EG und die Referenzmaterialien

Bis 2020 wird die Menge des jährlich anfallenden Elektroschrotts in der EU auf 12,3 Mio Tonnen ansteigen (2005: ca. 9 Mio Tonnen). Nur etwa ein Drittel dieser Menge wird derzeit offiziell separat gesammelt. [106-108] Um den Gehalt gängiger toxischer Substanzen in elektrischen und elektronischen Produkten zu begrenzen, wurde die so genannte *RoHS*- (engl.: *Restriction of the use of certain hazardous substances in electronic products*) Richtlinie seit Mitte 2006 in der EU in Kraft gesetzt. [109, 110] Für homogene Materialien dürfen mit gewissen Ausnahmen die Grenzwerte folgender Substanzen nicht überschritten werden:

- 1000 µg/g Blei, Quecksilber, sechswertiges Chrom, polybromierte Biphenyle und polybromierte Diphenylether
- 100 µg/g Cadmium.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen kommt ein Satz bestehend aus zehn Referenzmaterialien (BAM H001 bis BAM H010) zum Einsatz, von denen eines (BAM H010) zertifiziert ist. [93, 111] Diese Referenzmaterialien bestehen aus einer Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer- (ABS) Matrix, einem Polymer das häufig in der Elektronikindustrie verwendet wird. Mit Hinblick auf die Grenzwerte der *RoHS*-Richtlinie wurde dieses Polymer mit *RoHS*-relevanten Elementen in unterschiedlichen Gehalten versehen. Die Massenanteile sind mit NAA und ICP-MS bestimmt und decken einen Bereich von < 0,1 bis zu 1500 µg/g ab. Das Material wird in Form von Scheiben mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Dicke von 6 mm untersucht. Die mikroskopische Homogenität wurde mit Synchrotron-µ-RFA-Messungen sichergestellt. [112] Anhand dieser Referenzmaterialien kann untersucht werden, ob die µ-RFA am REM empfindlich genug ist, die Elemente nach der *RoHS*-Richtlinie nachzuweisen. Mit der µ-RFA am REM kann nicht die Wertigkeit oder die Verbindungen eines Elements untersucht werden. Somit wird im Folgenden nicht die Nachweisgrenze von sechswertigem Chrom oder spezieller Bromverbindungen (wie es in der *RoHS*-Richtlinie gefordert ist) untersucht, sondern die Nachweisgrenzen

der Elemente ermittelt.

9.2. Bestimmung der Nachweisgrenze

In der DIN ISO 11843-2:2006 „Erkennungsfähigkeit – Teil 2: Verfahren im Fall der linearen Kalibrierung“ werden methodenübergreifende Definitionen und Herleitungen beschrieben, die im Zusammenhang mit der Aufgabe stehen, unkalibrierte Systemzustände zu untersuchen, ob diese vom Grundzustand abweichen. [113] Diese Norm ist anwendbar auf (i) kontinuierliche Messgrößen, (ii) Messgrößen, die eine Normalverteilung aufweisen, und (iii) auf Messprozesse, bei denen eine funktionale Beziehung in Form einer Kalibriergeraden zwischen dem Erwartungswert der Messgröße und dem Wert der Zustandsgröße existiert. Alle drei Bedingungen sind für die μ -RFA am REM erfüllt, denn die Intensität eines charakteristischen Signals ist eine kontinuierliche Größe, die sich normalverteilt. Zwischen dieser Intensität und dem Gehalt des zugehörigen Elements in der Probe lässt sich eine funktionale Beziehung finden. Die DIN 32645:2008-11-Norm „Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung“ spezifiziert diese methodisch allgemein gehaltene ISO-Norm auf das Anwendungsgebiet der chemischen Analytik, um damit Begriffe wie die Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze und Bestimmungsgrenze festzulegen.

„Für die Nachweisgrenze ist nicht die Höhe des Leerwertes ausschlaggebend, sondern nur seine Unsicherheit. Ein konstanter Leerwert könnte immer vom Probensignal abgezogen werden. Die Nachweisgrenze wäre dann gleich Null.“ [114] In beiden Normen werden zwei Wege vorgeschlagen, die Unsicherheit des Leerwertes zu bestimmen: Durch die Mehrfachmessung einer Leerprobe direkt oder indirekt durch die Extrapolation der Kalibriergeraden. Die Kalibriergerade ergibt sich aus der funktionalen Beziehung des Erwartungswerts der Messgröße (hier: Gehalt eines Elements in der Probe) und dem Wert der Zustandsgröße (hier: Nettosignalfäche einer charakteristischen Linie des Elements). Die Ergebnisse beider Methoden sind in der Regel nicht gleich; die Ergebnisse der direkten Methode sind maßgebend. Für beide Normen berechnet sich die Nachweisgrenze C_{LoD} nach der direkten Methode mit

$$C_{LoD} = \frac{I_{LoD} - \bar{I}_{bl}}{m_{cal}} = \frac{k_{LoD} \cdot \sigma_{bl}^*}{m_{cal}} \quad (9.1)$$

wobei I_{LoD} das Messsignal an der Nachweisgrenze, \bar{I}_{bl} der Mittelwert des Messsignals der Leerprobe, σ_{bl}^* die Standardabweichung des Messsignals der Leerprobe, m_{cal} die Steigung der Kalibriergeraden

sind. Der Vorfaktor k_{LoD} wird in der Literatur häufig mit einem Wert von 3 angegeben (ISO18115-1:2010 und Vorgaben der IUPAC [115]). Der Vorfaktor $k_{LoD} = 3$ entspricht einem Vertrauenslevel von 99,86%, wenn die Werte I_{bl} einer Normalverteilung folgen. D.h. mit 99,86% Wahrscheinlichkeit erreichen die Leerwerte I_{bl} nicht den Wert I_{LoD} (einseitiger statistischer Test, *type I error* oder *α error*). α ist dann die Wahrscheinlichkeit, einer falschen Annahme des Vorhandenseins der Komponente im Material. In der oben genannten ISO- und DIN-Norm wird der Vorfaktor über

$$k_{LoD} = t_{fg;\alpha} \sqrt{\frac{1}{m_{LoD}} + \frac{1}{n_{LoD}}} \quad (9.2)$$

mit $fg = n_{LoD} - 1$ Freiheitsgrade, m_{LoD} der Anzahl der Messungen an der Analyseprobe, n_{LoD} der Anzahl der Messungen an den Leerproben und $t_{fg;\alpha}$ dem Quantil der t-Verteilung bei einseitiger Fragestellung für den Fehler erster Art berechnet.

Entsprechend den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung kann aus den beiden Normen der Vertrauensbereich der Nachweisgrenze aus dem Vertrauensbereich der Standardabweichung des Leerwerts anhand von Faktoren κ_o und κ_u berechnet werden. Diese Faktoren werden an die Nachweisgrenze multipliziert, um die obere und untere Grenze des Vertrauensbereichs zu berechnen, und sind abhängig vom Signifikanzniveau und dem verwendeten Freiheitsgrad.

Im Folgenden wird nach der DIN ISO 11843-2:2006 und DIN 32645:2008-11 die Nachweisgrenzen für Elemente, auf die sich die *RoHS*-Richtlinie bezieht in ABS, für die μ -RFA am REM bestimmt. Da bei dem Satz an ABS-Referenzmaterialien für die Anwendung der *RoHS*-Richtlinie [111] auch Leerproben vorhanden sind, kann die DIN ISO 11843-2:2006 und DIN 32645:2008-11 mit der Kalibriergeradenmethode angewendet werden. In Abb. 9.1 sind schematisch die einzelnen Teilschritte, die zur Bestimmung der Nachweisgrenze eines Elementes in einer Probe anhand eines charakteristischen Signals für die μ -RFA am REM notwendig sind, dargestellt. Die Nachweisgrenze wird anhand (i) einer Kalibriergeraden, die die Beziehung zwischen der Intensität eines charakteristischen Signals über dem Gehalt des Elements in der Probe bildet, und (ii) der Standardabweichung der Intensität des Rauschens einer Leerprobe bestimmt. Die aus den Messbedingungen resultierenden und gesetzten Konstanten zur Berechnung sind $\alpha = 0,05$, $fg = 8$, $m_{LoD} = 1$, $n_{LoD} = 9$, $k_{LoD} = 3,536$, $\kappa_o = 2,04$ und $\kappa_u = 0,66$.

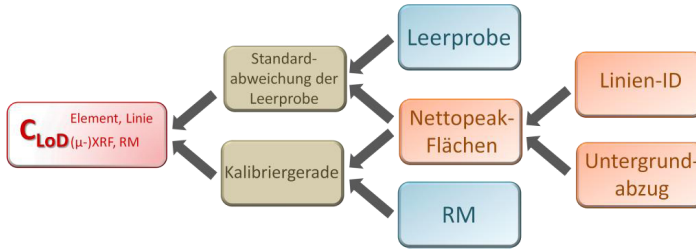


Abb. 9.1 Schematische Darstellung der Teilschritte zur Bestimmung der Nachweisgrenze der μ -RFA am REM für ein bestimmtes Element in einer Matrix anhand einer charakteristischen Linie

Es wurden Messungen mit einer μ -RFA am REM mit der Röntgenröhre mit Rh-Anode bei 40 kV Hochspannung an den ABS-Referenzmaterialien unter gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Zur Bestimmung der Kalibriergeraden werden aus den Röntgenspektren die Nettopeakflächen der charakteristischen Signale der RoHS-relevanten Elemente in der ABS-Probe bestimmt. Dazu müssen die jeweiligen charakteristischen Linien identifiziert und der darunterliegende spektrale Untergrund abgezogen werden. Die Intensität über einen Energiebereich um das zu erwartende Signal wird ermittelt. Dies ist eine anspruchsvolle Aufgabe, da die Intensität der Signale teilweise nur knapp größer beziehungsweise häufig auch kleiner als das statistische Rauschen im Untergrund sind. Für die gleiche Untergrundkorrektur und dieselben Energiebereiche wird die Intensität des Rauschens in der Leerprobe aus zehn Messungen an der Leerprobe bestimmt. Die Standardabweichung des Leerwerts wird daraus ermittelt.

Die Nachweisgrenze kann nur anhand von Signalen bestimmt werden, die keine Überlappungen mit Signalen anderer Elemente aufweisen. Bei dem durchgeführten Experiment mit einer Anregung durch eine Röntgenröhre mit Rhodiumanode sind die intensivsten überlappungsfreien Signale Cr $K\alpha$ und Cr $K\beta$, Hg $L\alpha$, Pb $L\alpha$ und Br $K\beta$ (Br $K\alpha$ überlappt sich mit der Hg L-Serie), siehe Abb. 9.2. Die Cd L-Serie überlagert sich mit den gestreuten Rh L-Signale und die Intensität der Cd K-Photonen ist bei den geringen Cd-Gehalten in der Probe zu schwach, so dass die Nachweisgrenze des Cd bei diesen experimentellen Bedingungen mit größer als 200 $\mu\text{g/g}$ abgeschätzt werden kann. Der maximale Gehalt von Cd in den ABS-Referenzproben liegt bei 183 $\mu\text{g/g}$.

In Abb. 9.3 sind die gemessenen Intensitäten der Nettopeakflächen des Cr K-Signals in Abhängigkeit von dem bekannten Gehalt des Cr in den ABS-Referenzmaterialien aufgetragen. Die Kalibriergerade, die durch die Methode der linearen Regression ermittelt wurde, ist eingezeichnet. Aus der

Standardabweichung der Leerproben und der Steigung der Kalibriergeraden kann anhand der Gleichung (8.1) die Nachweisgrenze der μ -RFA am REM für Cr mit $12 \leq 18 \leq 37 \mu\text{g/g}$ bestimmt werden. Die Streuung der Intensität des Rauschens in der Nullprobe ist für zehn Messungen eingezeichnet.

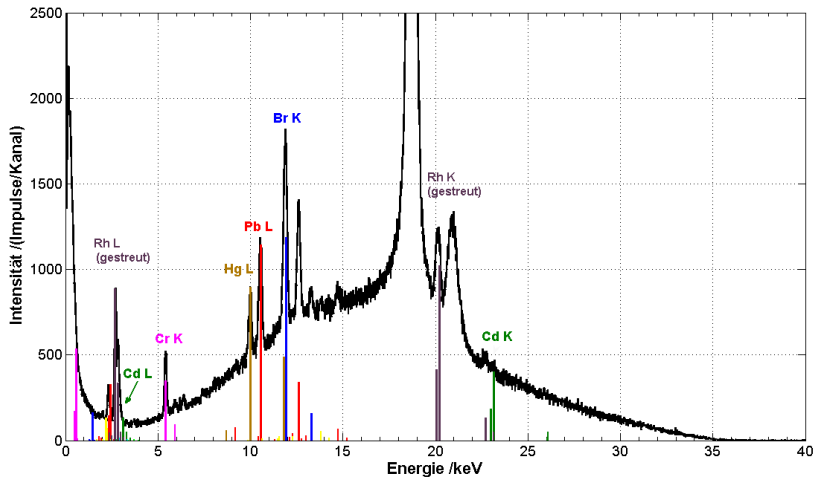


Abb. 9.2 μ -RFA-Röntgenspektrum des ABS-Referenzmaterials mit allen fünf *RoHS*-relevanten Elementen (BAM H010): [93] Pb 479 $\mu\text{g/g}$, Br 240 $\mu\text{g/g}$, Cd 93 $\mu\text{g/g}$, Cr 470 $\mu\text{g/g}$, Hg 415 $\mu\text{g/g}$

Diese Nachweisgrenze lässt sich an drei Röntgenspektren mit Cr-Gehalten deutlich über, knapp über und deutlich unter der Nachweisgrenze sehr gut veranschaulichen, siehe Abb. 9.4. Bei einem Cr-Gehalt von rund 1500 $\mu\text{g/g}$ ist ein deutliches Cr-Signal zu erkennen, dieses verschwindet bei einem Gehalt von 7 $\mu\text{g/g}$ in der Probe. Erst bei einem Gehalt von 47 $\mu\text{g/g}$ ist ein Cr-Signal über dem Rauschen des Untergrunds zu beobachten. In Abb. 9.5 sind die zu den anderen nachweisbaren Elementen zugehörigen Kalibriergeraden und die berechneten Nachweisgrenzen dargestellt.

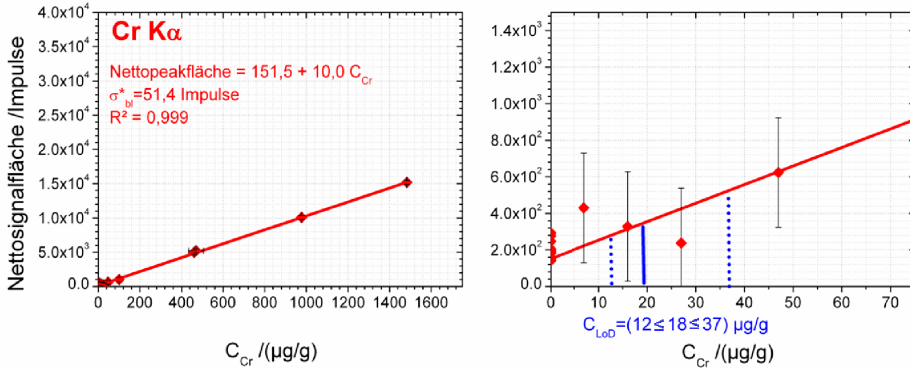


Abb. 9.3 Die Nettosignalfächen von Cr K α in Abhängigkeit vom Massenanteil in der ABS-Referenzmaterialien (BAM H001 bis BAM H010) mit den abgeschätzten Unsicherheiten und die zugehörige Kalibriergerade, rechts ein Ausschnitt des linken Diagramms um die Nachweisgrenze des Cr.

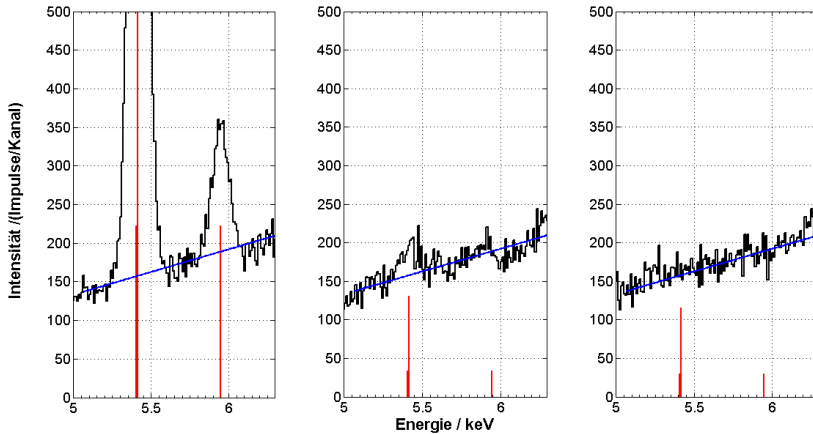


Abb. 9.4 μ -RFA-Röntgenspektren im Energiebereich der Cr K-Linien für drei Referenzmaterialien mit verschiedenen Cr-Massenanteil: oberhalb (links, 1483 $\mu\text{g/g}$), knapp oberhalb (Mitte, 47 $\mu\text{g/g}$) und unterhalb (rechts, 7 $\mu\text{g/g}$) der Nachweisgrenze der μ -RFA am REM von Cr.

9. Bestimmung der Nachweisgrenzen am Beispiel von RoHS-relevanten Elementen

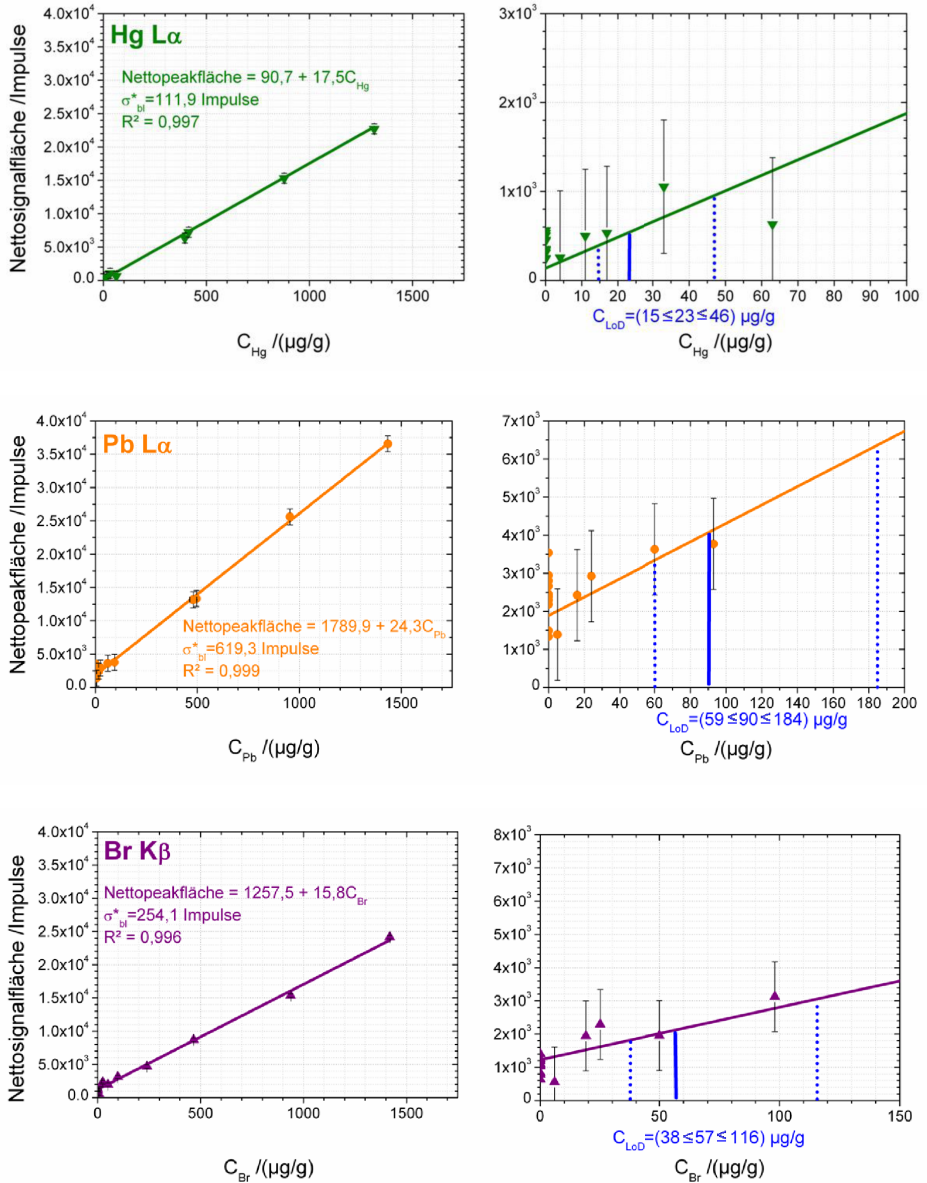


Abb. 9.5 Die Kalibriergeraden und Nachweisgrenzen mit Vertrauensbereich aller RoHS-relevanten Elemente in ABS-Referenzmaterialien (BAM H001 bis BAM H010) der μ -RFA am REM, die mit einer Röntgenröhre mit Rhodumanode angeregt wurden.

9.3. Verbesserung der Nachweisgrenze durch Optimierung der experimentellen Bedingungen

Bei der μ -RFA am REM mit einer Röntgenröhre mit Rhodiumanode ist es nicht möglich eine Nachweisgrenze von weniger als 200 $\mu\text{g/g}$ für Cd im ABS-Referenzmaterial zu erzielen. Die μ -RFA am REM erlaubt es, die Röntgenanregung durch ein anderes Anodenmaterial zu ändern. Dadurch kann man die Anregung charakteristischer Röntgenlinien der Elemente in der Probe gezielt verbessern (siehe Abb. 2.2) und Überlagerungen mit gestreuten charakteristischen Anodenphotonen vermeiden.

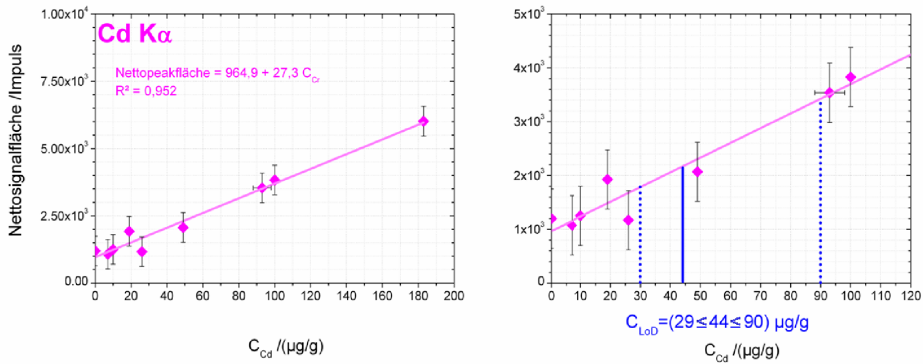


Abb. 9.6 Kalibrierkurve zur Bestimmung der Nachweisgrenze von Cd in ABS-Referenzmaterial (BAM H001 bis BAM H010) der μ -RFA am REM bei Anregung einer Röntgenröhre mit Wolframanode

Die Messungen aus dem vorangegangenen Abschnitt wurden mit der μ -RFA am REM an denselben ABS-Referenzmaterialien wiederholt. Bei diesen Versuchen wurde die Röntgenröhre mit Rhodiumanode gegen eine mit Wolframanode ausgetauscht. Obwohl hier keine Überlagerungen zwischen den gestreuten charakteristischen Röntgenröhrenphotonen und der Cd L Serie auftritt, ist es auch mit dieser Röntgenröhre nicht möglich die Anregung der Cd L-Linien so zu verbessern, dass eine Nachweisgrenze von weniger als 200 $\mu\text{g/g}$ erreichbar wird. Durch den deutlich höheren Bremsstrahlungsuntergrund der Anregung mit der Wolframanode wird bei diesen Experimenten die Cd K-Serie besser angeregt. Damit lässt sich eine Kalibrierkurve für Cd im ABS-Referenzmaterial erzeugen und die Nachweisgrenze von 44 $\mu\text{g/g}$ bestimmen, siehe Abb. 9.6. Durch Überlagerungen der gestreuten Wolfram L-Serie mit den Hg L α Signal ist es nicht möglich, die Nachweisgrenze von Hg zu ermitteln.

Die Nachweisgrenzen der *RoHS*-relevanten Elemente in den ABS-Referenzmaterialien (BAM H001 bis BAM H010) sind in Tabelle 9.1 für die jeweiligen benutzen experimentellen Bedingungen eingetragen. Die Nachweisgrenze für Cd konnte optimiert werden; die Nachweisgrenze der anderen Elemente hat sich ebenso verändert. Neben dem hier vorgestellten Experiment mit Wolframanode wurde ein weiteres Experiment mit als auch ohne Röntgenoptik durchgeführt. Die Ergebnisse sind ebenso in Tabelle 9.1 aufgelistet.

Tabelle 9.1 Veränderungen in den experimentellen Bedingungen führen zu veränderten Nachweisgrenzen von *RoHS*-relevanten Elementen in ABS-Referenzmaterial. Im oberen Bereich der Tabelle die experimentellen Bedingungen für drei Messungen und im unteren Bereich der Tabelle die berechneten Nachweisgrenzen für die μ -RFA am REM für RoHS-relevante Elemente.

Messung	1	2	3
Röntgenröhren-anode	Rh 25°	Rh, 25°	W, 12°
Hochspannung [kV]	40	40	40
Röhrenstrom [μ A]	700	700	700
Röntgenoptik	ohne (DK)	mit	ohne (DK)
Ω_Q [msr]	0.03	1.92	0.03
Ω_D [msr]	1.57	1.57	1.57
Akquisitionszeit [s]	2000	1000	2000
	C_{LoD} I(μg/g)	C_{LoD} I(μg/g)	C_{LoD} I(μg/g)
Hg	15 ≤ 23 ≤ 46	93 ≤ 141 ≤ 287	-
Pb	59 ≤ 90 ≤ 184	57 ≤ 87 ≤ 177	90 ≤ 137 ≤ 279
Cd	-	-	29 ≤ 44 ≤ 90
Cr	12 ≤ 18 ≤ 37	13 ≤ 19 ≤ 39	20 ≤ 31 ≤ 62
Br	38 ≤ 57 ≤ 116	96 ≤ 146 ≤ 298	121 ≤ 184 ≤ 375

Für Röntgenstrahlung unterliegt die statistische Verteilung des Intensitätssignals einer Poisson-Verteilung. Deshalb gilt, dass die Standardabweichung des Intensitätssignals die Wurzel dieser Intensität ist. Bei höheren Signalintensitäten durch längere Akquisitionszeiten, kleine Detektorakzeptanzraumwinkel oder höherer Röntgenröhrenströme verbessert sich somit das Verhältnis vom Fluoreszenzsignal zur Standardabweichung des Untergrunds (Rauschen). Somit lassen sich durch höhere Fluoreszenz- und insbesondere höhere Intensitäten im Untergrund geringere Nachweisgrenzen erzielen (bis zu der theoretischen Nachweisgrenze der Methode). Dieses Fluoreszenzintensitätssignal-Rausch-Verhältnis lässt sich ausgehend von der Poissonverteilung mit einer fallenden Wurzel-Funktion beschreiben. Längere Akquisitionszeiten sind nur dann zweckmäßig, solange sich dieses Verhältnis

nis im stark abfallenden Bereich der Wurzelfunktion befindet (ein signifikanter Nutzen in relevanten Akquisitionszeiten). Bei den hier vorgestellten Messungen wurde darauf geachtet, dass sich dieses Fluoreszenzsignal-zu-Rauschverhältnis nicht mehr signifikant mit längeren Akquisitionszeiten ändert.

9.4. Vorhersage der Nachweisgrenze durch die Modellierung von RFA-Spektren

Bei gut bekannten experimentellen Bedingungen und für beliebige Proben ist es möglich, die Nachweisgrenze für Elemente in der Probe ohne Messungen vorherzusagen zu können. Basierend auf einem Softwarepaket [43] ist eine Modellierung von μ -RFA-Röntgenspektren möglich. Der Algorithmus arbeitet mit (i) einem berechneten Anregungsspektrum (siehe Abschnitt 4.2), (ii) der realen Transmission der Röntgenoptik (siehe Kapitel 5), (iii) der Kenntnis des Röntgenspektrometers bezüglich der Spektrometereffizienz (siehe Kapitel 7), (iv) der genauen Kenntnis der Messgeometrie bei der μ -RFA-Messung am REM (siehe Kapitel 6) und (v) den Wechselwirkungen der Röntgenstrahlen mit den Atomen in der Probe. Wenn für verschiedene Gehalte eines Elements in der Probe Röntgenspektren modelliert werden können, ist es möglich, eine theoretische Kalibrierkurve für die μ -RFA am REM zu erstellen und daran die Nachweisgrenze für das Element vorherzusagen, siehe Abb. 9.7.

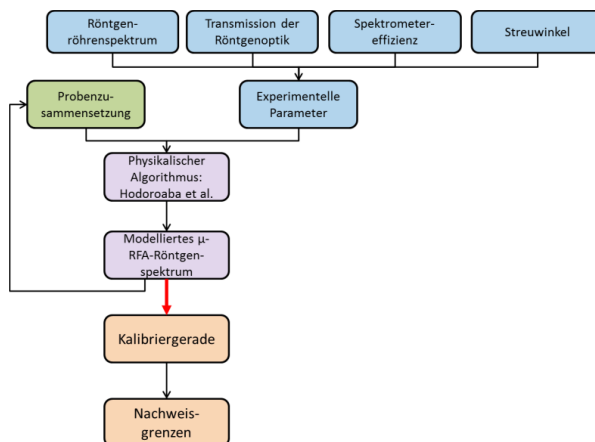


Abb. 9.7 Schema zur Vorhersage von Nachweisgrenzen der μ -RFA am REM anhand eines physikalischen Algorithmus zur Berechnung von Röntgenröhrenspektren. [43]

Für die ABS-Referenzmaterialien und für die experimentellen Bedingungen der μ -RFA am REM aus Abschnitt 9.2 wurden Röntgenspektren modelliert. In Abb. 9.8 ist das gemessene und das auf Basis dieses Algorithmus modellierte μ -RFA-Röntgenspektrum für das BAM H010-Referenzmaterial exemplarisch dargestellt. Aus den modellierten Röntgenspektren werden die Nettosignalintensitäten eines Elements bestimmt. Mit den bekannten Gehalten des Elementes (die in den Algorithmus eingegeben wurden) können synthetische Kalibriergerade erzeugt werden. Durch die Modellierung von Röntgenspektren an Leerproben oder mit der bekannten Beziehung, dass sich die Standardabweichung im Untergrund aus der Wurzel der Intensität ergibt, lässt sich die Standardabweichung der Intensität des Leerwerts ermitteln. Mit diesem Wert und der Steigung der Kalibriergeraden lassen sich die Nachweisgrenzen für beliebige Elemente in beliebigen Matrizen bestimmen. Ein Vergleich der experimentell bestimmten und modellierten Nachweisgrenzen für die *RoHS*-Elemente in ABS wird in Abb. 9.9 angegeben. Die Übereinstimmung ist akzeptabel und die Abweichungen können physikalisch erklärt werden. Diese beruhen auf sekundären Effekten, die nicht im Algorithmus enthalten sind (z.B. sekundäre Fluoreszenz). Anhand eines solchen physikalischen Modells ist es möglich, für beliebige Elemente in allen Proben, ohne Messung an Referenzmaterialien die Nachweisgrenze der μ -RFA am REM vorherzusagen zu können.

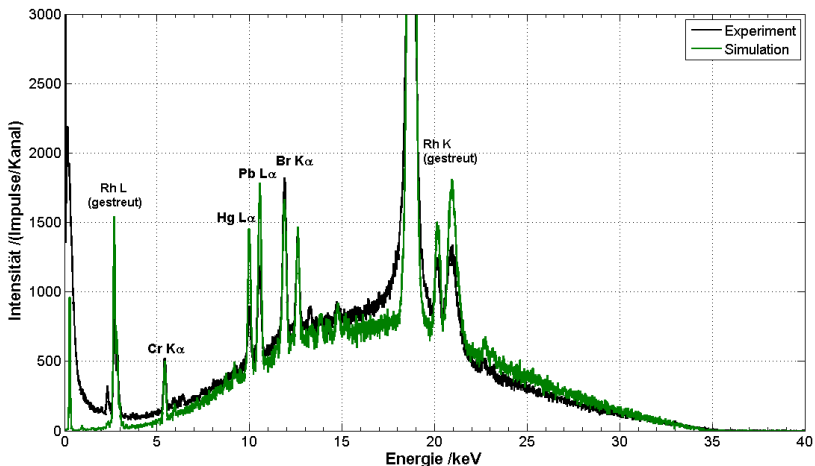


Abb. 9.8 μ -RFA-Röntgenspektren des ABS-Referenzmaterials BAM H010 anhand eines physikalischen Algorithmus [43] berechnet und experimentell bestimmt.

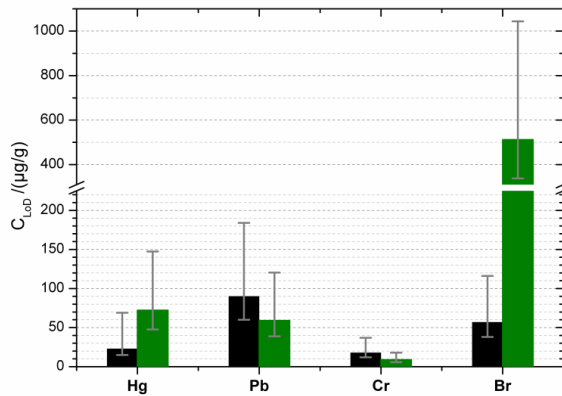


Abb. 9.9 Nachweisgrenzen, die aus den Experimenten (schwarz, vergleiche Tabelle 9.1) und auf der Grundlage eines physikalischen Algorithmus [43] ermittelt wurden (grün)

Zusammenfassung

- Die Nachweisgrenzen der RoHS-relevanten Elemente in ABS der μ -RFA am REM (sowohl mit Röntgenoptik als auch ohne Röntgenoptik und dafür mit Doppelkollimator) wurden bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass ABS-Proben hinsichtlich ihrer Konformität mit der RoHS-Richtlinie für die Elemente Hg, Pb und Cd untersucht werden können. Der Nachweis von sechswertigem Chrom und von Bromverbindungen, die in der RoHS reguliert sind, können nicht mit der μ -RFA untersucht werden. Anstelle dessen wurde die Nachweisgrenze für die Elemente Cr und Br in ABS ermittelt.
- Die Optimierung der experimentellen Bedingungen, d.h. Variation der anregenden Röntgenquelle, erlaubt es, die Nachweisgrenzen für einzelne Elemente zu verbessern.
- Eine Vorhersage der Nachweisgrenze durch Berechnung von RFA-Spektren auf der Grundlage eines physikalischen Algorithmus ist möglich und wurde am Beispiel des ABS-Referenzmaterials für RoHS-relevante Elemente demonstriert.

10. Berücksichtigung des Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisses zur Erweiterung der μ -RFA

Die Sherman-Gleichung (siehe Abschnitt 2.3), die vielen referenzfreien RFA-Quantifizierungsprogrammen zu Grunde liegt, nutzt die Intensitäten der Fluoreszenzlinien zur Bestimmung der Gehalte der Elemente in Probe. Wenn die mittlere Ordnungszahl der Probe klein ist, wird neben den Fluoreszenzlinien auch ein in der Probe gestreutes Röntgenspektrum des einfallenden Anregungsspektrums gemessen. Dieses gestreute Röntgenspektrum kann ebenso verwendet werden, um analytische Informationen über die Probenzusammensetzung zu gewinnen. Eine solche Untersuchung der gestreuten Röntgenstrahlung soll nicht die RFA ersetzen, sondern den Informationsgehalt, den man aus einem μ -RFA-Röntgenspektrum gewinnt, vergrößern. Arbeiten mit Gammastrahlung zeigten, dass es möglich ist, anhand der Streueigenschaften zwischen Epoxidharzplatten, Wasser und Ethanol [116] und zwischen Titanlegierungen mit bis zu 15 wt-% Al und Zr [117] unterscheiden zu können. Webster & Lilicrap untersuchten die Möglichkeit, mit Röntgenstrahlen den Mineralgehalt in Knochen zu bestimmen. [118] In vielen Studien wurde Synchrotronstrahlung [119], in anderen die Strahlung eines Radioisotops zur Anregung [116-118] genutzt. Die Gruppe um Donativi et al. [120] war eine der ersten, die eine Röntgenröhre mit anschließender *Sekundäranodentechnik*⁹ [121] verwendet hat, um nahezu monochromatisierte Röntgenstrahlung innerhalb eines transportablen Aufbaus zur Untersuchung der Streueigenschaften von Proben mit einer mittleren Ordnungszahl von 6 bis 22 zu testen.

Innerhalb dieser Arbeit wurde zum ersten Mal für die μ -RFA am REM der Versuch unternommen sowohl qualitativ als auch quantitativ aus dem gestreuten Anteil des Röntgenröhrenspektrums im detektierten μ -RFA-Spektrum Hinweise über die chemische Zusammensetzung der Probe zu erlangen. Dazu wird dieses Kapitel mit einer kurzen Übersicht über den theoretischen Hintergrund der Streuung von Röntgenphotonen eingeleitet. Das sogenannte Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis und dessen Abhängigkeit von der Ordnungszahl werden eingeführt. Zu beachten ist, dass bei Multi-elementproben eine gemittelte Ordnungszahl der Probe benutzt wird. Im zweiten Abschnitt wird gezeigt, dass es durch die Berücksichtigung der Röntgenstreuung möglich ist, Materialien, die dieselbe Röntgenfluoreszenz zeigen, durch ihre Röntgenstreuung unterscheiden zu können. Darüber hinaus

⁹ Ein Röntgenröhrenspektrum, welches bezüglich des Streusignals partiell gefiltert wurde, wird zur Anregung einer zweiten Anode verwendet, das Fluoreszenzspektrum dieser zweiten Anode wird zur Anregung der eigentlichen Probe genutzt.

wird experimentell und anhand eines physikalischen Algorithmus eine Kalibrierkurve „Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl“ bestimmt. Mit dieser Kalibrierkurve ist es möglich semi-quantitative Aussagen über die Zusammensetzung einer Probe zu gewinnen.

10.1. Theoretischer und experimenteller Hintergrund der Streuung von Röntgenphotonen

Bei der Bestrahlung von Materie mit Röntgenphotonen treten drei wesentliche Wechselwirkungsarten auf:

- (i) die photoelektrische Absorption („PA“),
- (ii) die elastische (kohärente) Streuung an gebundenen Elektronen, auch Rayleigh-Streuung („Ra“),
und
- (iii) die unelastische (inkohärente) Streuung an gebundenen Elektronen, auch (atomare) Compton-Streuung („Co“).

In Abb. 10.1 ist der Massenschwächungskoeffizient (in $[\text{cm}^2 \text{g}^{-1}]$) in Abhängigkeit von der Photonenenergie für zwei Elemente, Kohlenstoff repräsentativ für die Elemente niedriger Ordnungszahl und Wolfram repräsentativ für die Elemente hoher Ordnungszahl, aufgetragen. Der Massenschwächungskoeffizient, der die Schwächung elektromagnetischer Strahlung in einer Probe beschreibt, wird für Röntgenstrahlung durch Beiträge der drei zuvor beschriebenen Wechselwirkungsarten bestimmt.

Die photoelektrische Absorption ist dominant für niedrige Energien der anregenden Röntgenphotonen. Von den drei Wechselwirkungsarten besitzt sie die stärkste Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl der Probe. Der Wirkungsquerschnitt ist nahezu proportional zu \bar{Z}^4 (mit der mittleren Ordnungszahl der Probe \bar{Z}). Diese Wechselwirkungsart kann wie in Kapitel 1 beschrieben neben der Emission eines Augerelektrons auch zur Fluoreszenzstrahlung führen. Die Röntgenfluoreszenz wird üblicherweise für die Quantifizierung eingesetzt, siehe Kapitel 2.3.

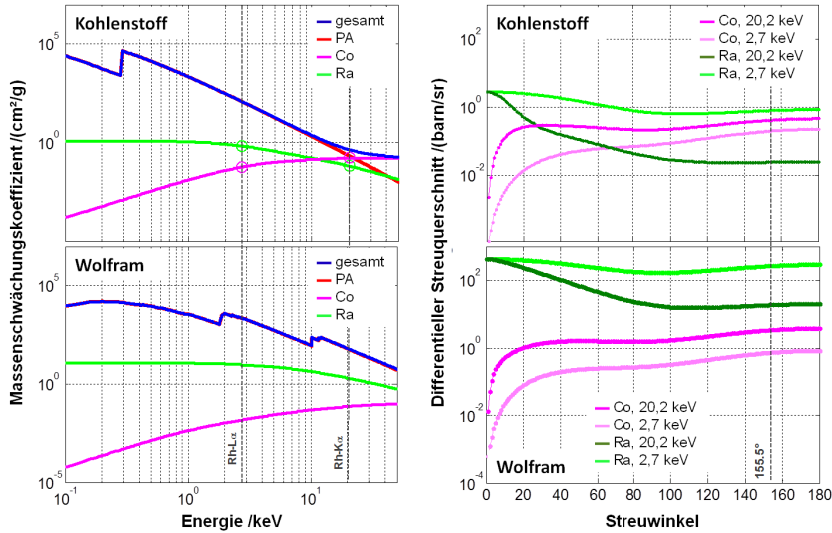


Abb. 10.1 Massenschwächungskoeffizient in Abhängigkeit von der Photonenenergie und die differentielle Streuquerschnitte für Compton- und Rayleigh-Streuung in Abhängigkeit von dem Streuwinkel bei den Energien 20,2 keV (Rh $K\alpha$) und 2,7 keV (Rh $L\alpha$) für zwei Elemente (Kohlenstoff und Wolfram). Die Hauptkomponenten des gesamten Massenschwächungskoeffizient (gesamt) für Röntgenphotonen sind der Massenschwächungskoeffizient der Photoabsorption (PA), der Massenstreuquerschnitt der Compton- (Co) und Rayleighstreuung (Ra). Hervorgehoben sind Massenschwächungskoeffizienten bei den Energien der Rh $K\alpha$ und Rh $L\alpha$ -Linien (Röntgenröhren mit einer Rhodiumanode wurden in dieser Arbeit eingesetzt) und der bei den Experimenten verwendete Streuwinkel von $155,5^\circ$.

Im Unterschied zur Fluoreszenz ist die Streuung von Röntgenphotonen anisotrop. Die differentielle Wechselwirkungsquerschnitte der Rayleigh- und Compton-Streuung ($\frac{d\sigma_{Ra}(E,\theta)}{d\Omega}$ und $\frac{d\sigma_{Co}(E,\theta)}{d\Omega}$) an gebundenen Elektronen lassen sich mit

$$\frac{d\sigma_{Ra}(E,\theta)}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma_{Th}(E,\theta)}{d\Omega} \right) F^2(q, Z) \quad (10.1)$$

$$\frac{d\sigma_{Co}(E,\theta)}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma_{KN}(E,\theta)}{d\Omega} \right) S(q, Z) \quad (10.2)$$

beschreiben. Dabei sind θ der Streuwinkel, $q = q(E, \theta)$ der Impulsübertrag [122], $\frac{d\sigma_{Th}(\theta, E)}{d\Omega}$ und $\frac{d\sigma_{KN}(\theta, E)}{d\Omega}$ die Streuquerschnitte von Thomson und Klein-Nishina an freien Elektronen. [43] In den Formeln 10.1 und 10.2 werden diese Streuquerschnitte, die für freie Elektronen gelten, mit Funktionen, die den Elektronenzustand im gebundenen Atom beschreiben, erweitert: der atomare Formfaktor $F(q, Z)$ für die Rayleigh-Streuung und die inkohärente Streufunktion $S(q, Z)$ für die Compton-Streuung. [123] Die differentielle Wechselwirkungsquerschnitte der Rayleigh- und Compton-Streuung (im Fol-

genden nur noch Streuquerschnitt genannt) sind abhängig von der Streugeometrie, der Energie der Photonen und der mittleren Ordnungszahl der Probe, siehe Abb. 10.1 und Abb. 10.2. Die Streuquerschnitte der Rayleigh-Streuung variieren stärker mit der Ordnungszahl als die Streuquerschnitte der Compton-Streuung.

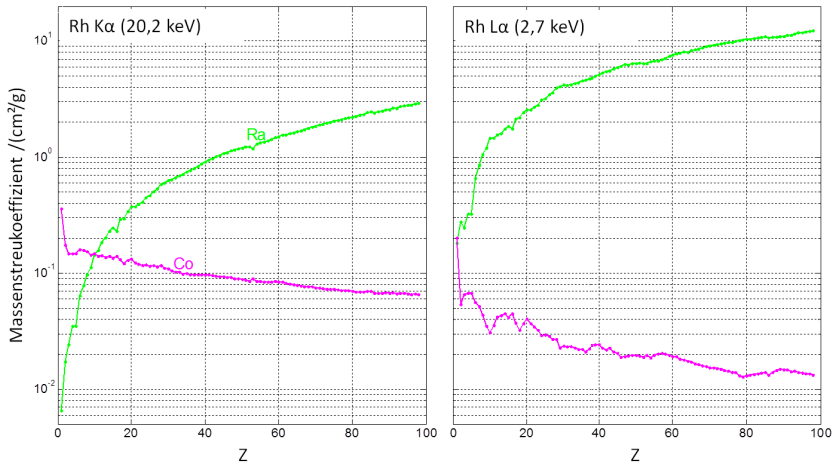


Abb. 10.2 Die berechneten Massenstreuoeffizienten der Rayleigh- und Compton-Streuung in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Probe für die Photonenergien der Energie der Rh K α - (links) und Rh L α -Linie (rechts).

Der Energieverlust E' , den ein Röntgenphoton bei der Compton-Streuung erfährt, wird auch *Compton shift* genannt und ist abhängig von der Energie des einfallenden Photons und der Streugeometrie:

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_e c^2} (1 - \cos\theta)} \quad (10.3)$$

Mit dieser Formel wird nur das Zentrum des Compton-Signals beschrieben. Aufgrund der Bewegung des gebundenen Elektrons findet noch ein Dopplereffekt bei der Wechselwirkung zwischen Photon und Elektron statt, der zu einer Verbreiterung des Compton-Signals führt. [43]

Bildet man das Verhältnis dieser beiden Streuquerschnitte R mit Gleichung 10.1 und 10.2, so kommt man auf: [120]

$$R = \frac{\left(\frac{d\sigma_{Ra}(\theta, E)}{d\Omega}\right)}{\left(\frac{d\sigma_{Co}(\theta, E)}{d\Omega}\right)} = P(\alpha, \theta) \frac{F^2(q, Z)}{S(q, Z)} \quad (10.4)$$

mit $P(\alpha, \theta)$ als Funktion des Verhältnisses der einfallenden Photonenergie zur Ruheenergie des Elektrons und des Streuwinkels. Das Verhältnis R aus Gleichung 10.3 gilt nur für Elementproben; für Multielementproben wird die Summe über die in atomaren Anteilen gewichteten Formfaktoren und inkohärenten Streufunktionen gebildet. [116] In Abb. 10.3 ist der Massenschwächungskoeffizient, der sich aus der Integration von R über alle Detektorakzeptanzraumwinkel ergibt, in Abhängigkeit von der Ordnungszahl aufgetragen. Wie Holt et al. [124] und Donativi et al. [120] berichten, konnte genähert eine Proportionalität von R zu Z^{-2} gefunden werden.

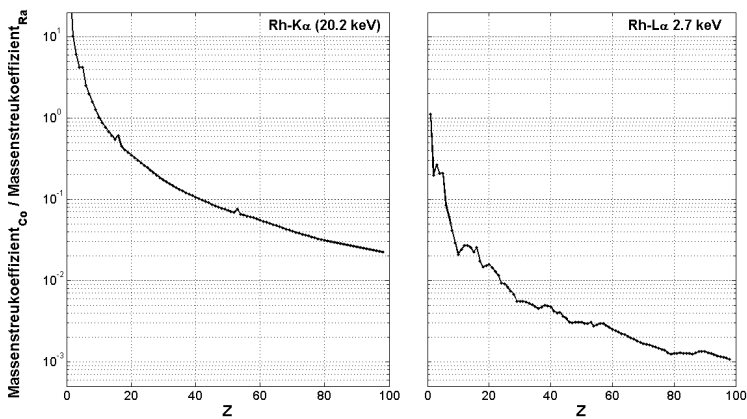


Abb. 10.3 Verhältnis der Massenstreukoeffizienten für die Compton- und Rayleigh-Streuung in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Probe für die Photonenergien die der Energie der Rh K α (links) und Rh L α -Linie (rechts).

Die Konsequenzen für die Streuung von Röntgenphotonen sind:

- (i) je kleiner die mittlere Ordnungszahl der Matrix der Probe ist und je größer die Energie der Röntgenphotonen ist, desto größer ist der Anteil der Röntgenstreuung im μ -RFA-Spektrum im Vergleich zur Photoabsorption (siehe Abb. 10.1 links) und
- (ii) je kleiner die mittlere Ordnungszahl der Matrix der Probe ist, desto größer ist das detektierte Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis.

Für Proben mit unterschiedlicher mittlerer Ordnungszahl ist es selbst ohne Berücksichtigung der Fluoreszenz möglich, sie durch ihr Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis zu unterscheiden. Dies ist insbesondere für Proben mit kleiner Ordnungszahl möglich, da sich bei diesen das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis stärker mit der mittleren Ordnungszahl ändert als bei Proben mit höherer

Ordnungszahl.

Mit dem Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis kann auch das Vorhandensein von Elementen in der Probe, die für die RFA „unsichtbar“ sind, überprüft werden. Als „unsichtbar“ werden die Elemente Wasserstoff und Helium bezeichnet, bei denen die Röntgenfluoreszenz durch die zu geringe Anzahl an Elektronen im Atom nicht stattfinden kann (bei diesen Atomen befinden sich im unangeregten Zustand alle Elektronen in der innersten Schale). Für die μ -RFA am REM werden die Elemente bis zu einer Ordnungszahl von 10 als „unsichtbar“ bezeichnet, da diese Elemente nur sehr unwahrscheinlich mit der Emission eines charakteristischen Photons relaxieren, siehe Abb. 2.3.

Das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Ordnungszahl anzusehen anstelle der einzelnen Komponenten (entweder Rayleigh oder Compton wie in Abb. 8.2) bietet sich an. Es ist so möglich, die Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisse mehrerer Röntgenspektren, die mit unterschiedlichen Strahlströmen, Akquisitionszeit und Detektorakzeptanzraumwinkeln, aber gleicher Streugeometrie aufgenommen wurden, ohne weitere Normierung miteinander zu vergleichen.

Im Folgenden sind Experimente aufgeführt, mit denen gezeigt werden soll, dass das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis genutzt werden kann, um das analytische Potential der μ -RFA am REM insbesondere bei Proben mit einem hohen Gehalt an Elementen niedriger Ordnungszahl zu verbessern. Bei allen Experimenten wurden sowohl die Anregungs- und Detektionsbedingungen als auch die Streugeometrie gleich gelassen. Der Streuwinkel betrug bei allen Messungen $155,5^\circ$. Als Anregung diente eine Rhodium-Röntgenröhre mit einem Anodenkippwinkel von 25° (siehe Kapitel 3). Die von der Röntgenröhre emittierte Röntgenstrahlung wurde mit einer Röntgenoptik oder mit einem Doppelkollimator auf die Proben geleitet. Die Hochspannung an der Röntgenröhre wurde so ausgewählt, dass die Rh $K\alpha$ -Linien (bei 20 keV) optimal angeregt werden (d.h. zwischen 30 und 45 kV). Die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung wurde mit dem immer gleichen Röntgenspektrometer und bei gleichen Röntgenspektrometereinstellungen gemessen (Si(Li)-EDS, siehe Kapitel 3). Zur Bestimmung des Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisses müssen die Nettosignalfächen des Streusignals über eine Untergrundkorrektur und über eine geeignete Wahl von Energiebereichen bestimmt werden. Dies kann sich allerdings aufgrund der Breite der Signale (insbesondere beim Comptonssignal im hohen Energiebereich) und durch Überlagerungen (beispielsweise mit Beugungssignalen) als schwierig erweisen. Da die Röntgenspektren immer mit der gleichen Formungszeit des EDS aufgenommen wurden, kann in dieser Arbeit anstelle der Nettosignalfäche die Signalthöhe der Rayleigh- und Comp-

ton-gestreuten Rhodiumsignale (ohne Untergrundkorrektur bei den qualitativen Experimenten in Abschnitt 10.2) zur Bestimmung des Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisses herangezogen werden. Bei der in dieser Arbeit gewählten Anregung mit einer Röntgenröhre mit Rhodiumanode bei einer Hochspannung zwischen 30 und 45 kV, wurden immer die intensivsten gestreuten Linien ausgewertet, d.h. Rayleigh- und Compton-gestreuete Rh $K\alpha$ -Signale.

Die mittlere Ordnungszahl einer Multielementprobe wurde mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$\bar{Z} = \sum_i w_i Z_i \quad (10.4)$$

wobei Z_i die Ordnungszahl und w_i den Massenanteil des Elementes i repräsentiert.

10.2. Halb-quantitative Anwendungen des Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisses

Um aus den μ -RFA-Spektren zusätzlich zur Röntgenfluoreszenz auch analytische Informationen durch die Streueigenschaften der Probe zu bekommen, wird eine Kalibrierkurve für das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisses in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl bestimmt. [125] Diese Kalibrierkurve gilt nur für eine bestimmte Streugeometrie und eine Röntgenanregung (Röntgenröhre, Hochspannung an der Röntgenröhre, Röntgenoptik). Damit ist es möglich, anhand des gemessenen Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisses die mittlere Ordnungszahl unbekannter Proben zu bestimmen.

Zur Ermittlung der Kalibrierkurve wurden Röntgenphotonen einer μ -RFA-Röntgenquelle an Referenzmaterialien mit einer mittleren Ordnungszahl zwischen 5 und 24 (siehe Tabelle 10.1) gestreut. Die experimentellen Bedingungen waren eine Röntgenanregung mit der Röntgenröhre mit 25° gekippter Rhodiumanode, 45 kV Hochspannung, die Röntgenoptik 73MLS06/REM, ein Streuwinkel von 155,5° und das kalibriertes Si(Li)-Röntgenspektrometer. Das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis der Rh $K\alpha$ -Linie wurde über der zugehörigen mittleren Ordnungszahl der Probe aufgetragen, siehe Abb. 10.4. Wie aus dem Verhältnis der Massenschwächungskoeffizienten für die Rayleigh- und Compton-Streuung (siehe Abb. 10.3) zu erwarten ist, nimmt das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis mit kleiner werdender mittlerer Ordnungszahl zu.

Tabelle 10.1 Übersicht über die verwendeten (zertifizierten) Referenzmaterialien und deren mittlere Ordnungszahl für die Kalibrierkurve für das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl. In Klammern steht die angenommene Unsicherheit der mittleren Ordnungszahl.

Probe	Hersteller/ Referenzmaterial	Summenformel	mittlere Ordnungszahl
PE	Technoplast V. Treskow GmbH, 56112 Lahnstein	C ₂ H ₄	5,3 (\pm 0,5)
PS	Gutta Werke GmbH, 77746 Schutterwald	C ₈ H ₈	5,6 (\pm 0,5)
Glaskohlenstoff	SPI Supplies / Structure Probe, Inc, West Chester, PA, USA	C	6,0 (\pm 0,5)
PMMA	<i>unbekannt</i>	C ₅ H ₈ O ₂	6,2 (\pm 0,5)
Benzoessäure	<i>unbekannt</i>	C ₇ H ₆ O ₂	6,3 (\pm 0,5)
SiO ₂	<i>unbekannt</i>	SiO ₂	10,8 (\pm 0,5)
PVC	Technoplast V. Treskow GmbH, 56112 Lahnstein	C ₂ H ₃ Cl	12,2 (\pm 0,5)
Al	VAW R-15-3	Al (99,9995% rein)	13,0 (\leq 0,1)
AlMg	BAM 310, BAM	Al 99,85 Mg1	13,1 (\leq 0,1)
TiC	CERAC incorporated SS-271-SPEC	TiC (99,5% rein)	18,8 (\leq 0,1)
VN	CERAC incorporated SS-295-SPEC H84995-G-1	VN (99,5% rein)	19,6 (\leq 0,1)
Cr ₂ N	CERAC incorporated Special E H65069-A-1A	Cr ₂ N (99% rein)	20,7 (\leq 0,1)
Pyrit	<i>unbekannt</i>	FeS ₂	20,7 (\pm 0,5)
V	CERAC incorporated SS229-SPEC	V (99,7% rein)	23,0 (\leq 0,1)
Cr	<i>unbekannt</i>	Cr	24,0 (\pm 0,5)
Cu	BAM 370, BAM	Cu	29,0 (\leq 0,1)

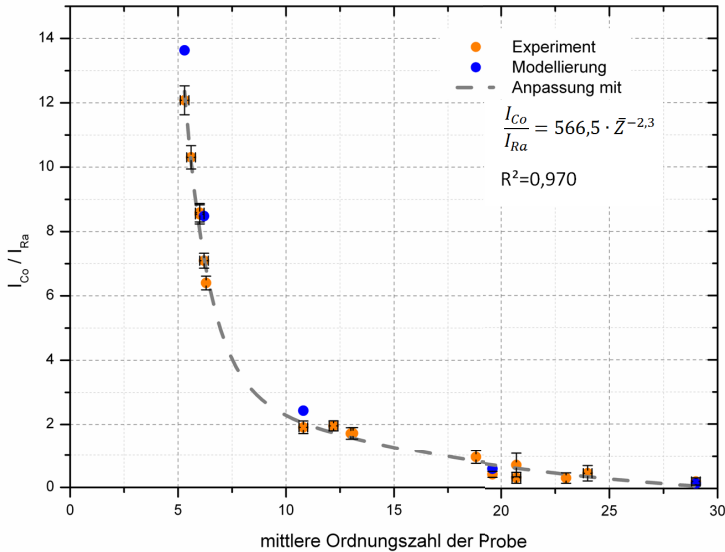


Abb. 10.4 Kalibrierkurve für das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl für eine Streugeometrie mit einem Streuwinkel von $155,5^\circ$ und eine Anregung durch eine Röntgenröhre mit Rhodiumanode bei einer Hochspannung von 45 kV und unter Verwendung einer Röntgenoptik.

Ein entwickeltes Softwarepaket zur Modellierung von μ -RFA-Röntgenspektren wurde verwendet [43], um die experimentell bestimmte Kalibrierkurve zu überprüfen. Dabei kommt der in Kapitel 4.2 dieser Arbeit ermittelte Algorithmus zur Berechnung von Röntgenspektren und die aus Kapitel 5 beschriebene Prozedur der Bestimmung der Transmission zum Einsatz. Mit diesem Anregungsspektrum und der genauen Kenntnis der Instrumentierung (insbesondere der Spektrometereffizienz siehe Kapitel 7, aber auch Detektorakzeptanzraumwinkel siehe Abschnitt 6.2, Strahlstrom, Aquisitionszeit) kann das μ -RFA-Röntgenspektrum für fünf Referenzproben modelliert werden. Aus diesen berechneten Röntgenspektren lässt sich das zu erwartende Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis bestimmen.

Mit diesen modellierten Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnissen ist auch gezeigt, dass es möglich ist, für andere experimentelle Bedingungen (Röntgenanregung und Streugeometrie) eine synthetische Kalibrierkurve zu erzeugen ohne die für eine experimentelle Kalibrierkurve notwendigen Referenzmaterialien und ohne den Messaufwand.

Mit den experimentellen als auch synthetischen Kalibrierkurven ist es durchführbar, die analytischen Fähigkeiten der μ -RFA von Proben mit einem hohen Anteil an für die Röntgenfluoreszenz „unsichtbaren“ Elementen zu verbessern. Im Folgenden soll dies anhand von Beispielen veranschaulicht werden.

10.2.1. TiO_2 in PET

Eine Polyethylenterephthalat-(PET) Probe mit einem unbekanntem Gehalt an TiO_2 wurde mit der μ -RFA am REM unter experimentellen Bedingungen, die auch für die Kalibrierkurve angewandt wurden, vermessen, siehe Abb. 10.5. Die einzige Fluoreszenz im Röntgenspektrum stammt vom Ti. Wie erwartet ist im Röntgenspektrum keine Fluoreszenz von C oder O zu beobachten. Additive sind durch ihre Fluoreszenz nicht gefunden worden. Nur unter Berücksichtigung der Fluoreszenz von Ti ist es nicht möglich, den Gehalt des Ti in der Probe zu ermitteln. Deshalb wird zusätzlich das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis der Rh $K\alpha$ -Linie untersucht. Bei dieser Probe ergibt sich ein Verhältnis von 3,3. Anhand der für die experimentellen Bedingungen universellen Kalibrierkurve (Abb. 10.4) kann die zu diesem Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis zugehörige mittlere Ordnungszahl bestimmt werden (siehe Abb. 10.6). Es resultiert eine mittlere Ordnungszahl der PET-Probe mit TiO_2 von 8,0. Die Stöchiometrie von reinem PET ist bekannt. Mit der Summenformel lässt sich eine mittlere Ordnungszahl von 6,5 berechnen. Ein TiO_2 -Gehalt von 6,1 at-% in der Probe führt zu einer mittleren Ordnungszahl von 8,0.

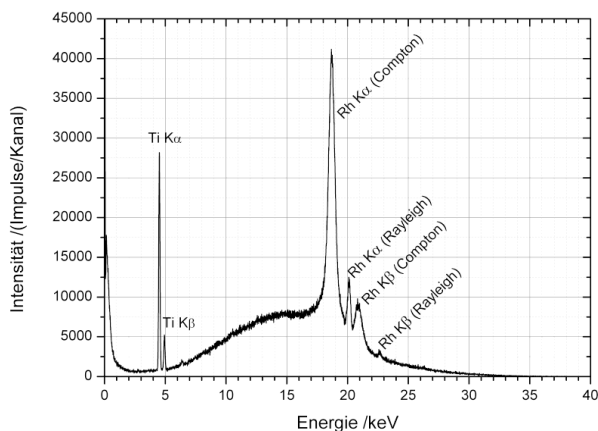


Abb. 10.5 RFA-Röntgenspektrum einer PET-Probe mit unbekanntem Gehalt an Ti. Das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis dieser Probe beträgt 3,3.

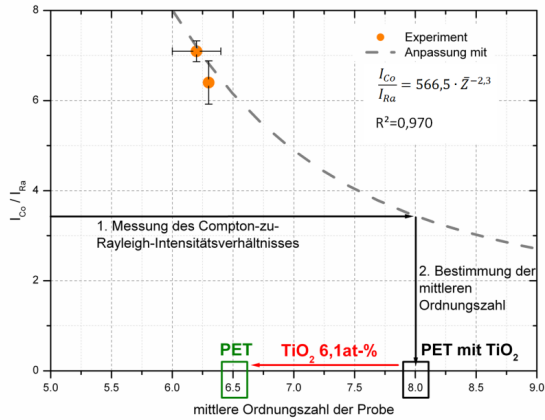


Abb. 10.6 Bestimmung des Titangehalts einer PET-Probe anhand des Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisses und der Kalibrierkurve.

10.2.2. Wasserstoff in leichte Matrices

Proben mit kleinen mittleren Ordnungszahlen gestalten sich häufig als schwierig für die Analytik der RFA, die üblicherweise nur auf der Röntgenfluoreszenz basiert. Jedoch ist das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis insbesondere für diese Proben empfindlich. Im Folgenden soll anhand von drei Proben (Polyethylen (PE), Polystyrol (PS) und Glaskohlenstoff) gezeigt werden, dass bei diesen leichten Matrices ein Unterschied in der mittleren Ordnungszahl von 0,7 sich deutlich in den Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnissen bemerkbar macht, siehe Abb. 10.7.

Der Wasserstoff in diesen reinen Kohlenstoff- oder Kohlenwasserstoffproben kann keine Fluoreszenz erzeugen. Darüber hinaus ist die Wahrscheinlichkeit für die Relaxation des photoelektrisch angeregten Kohlenstoffs über Augerelektronen deutlich größer als über die Emission eines charakteristischen C K-Photons, siehe Abb. 2.3. Die wenig intensive C-Fluoreszenzlinie überlagert sich außerdem mit dem niederenergetischen spektralen Untergrund, der durch die Bremsstrahlung der Compton-Elektronen entsteht. Seitens der RFA ist es also nicht möglich, Aussagen über die Zusammensetzung dieser Proben zu treffen. Doch aufgrund ihrer Röntgenstreuungseigenschaften, welche sich wiederum durch ein verändertes Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis in den Röntgenspektren ausdrückt, können Angaben über die Unterschiede in der Zusammensetzung getroffen werden.

Alle drei Proben wurden unter zuvor genannten experimentellen Bedingungen mit der μ -RFA am REM gemessen. Die Abmaße der Proben waren gleich und das Probenvolumen wurde so gewählt, dass sich das Anregungsvolumen in der Probe befindet. Die auf den elastisch gestreuten Rh $K\alpha$ -Signal normierten Röntgenspektren sind in Abb. 10.7 zu sehen. Deutlich unterscheiden sich die Intensitäten der unelastisch gestreuten Rh $K\alpha$ -Signale.

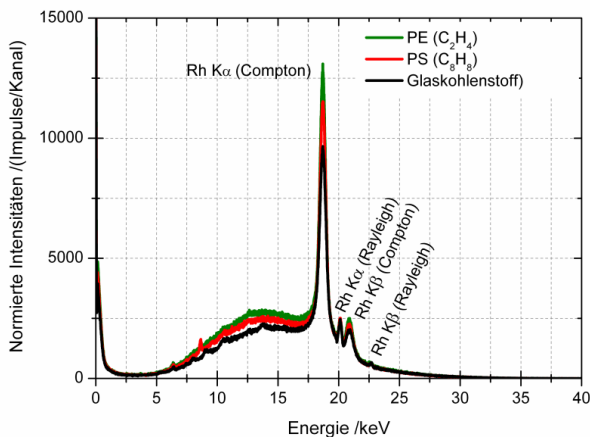


Abb. 10.7 RFA-Röntgenspektren einer PE-, PS- und Glaskohlenstoffprobe gemessen unter den gleichen Anregungsbedingungen und der gleichen Streugeometrie. Die Röntgenspektren sind auf die Signalhöhe der Rayleigh-Signale der Rh $K\alpha$ -Linie normiert. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied in der Intensität des Comptonsignals der gleichen Linie. Die Intensität des Comptonsignals ist klein für Proben mit einer hohen mittleren Ordnungszahl (Glaskohlenstoff) und groß für Proben mit kleiner mittleren Ordnungszahl (PE).

In Tabelle 10.2 sind die Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisse dieser Spektren mit den jeweiligen Dichten der Proben gegenübergestellt. Entsprechend der Theorie (siehe Abschnitt 10.1) hat der Glaskohlenstoff mit der höchsten mittleren Ordnungszahl das kleinste und PE mit einer kleinen mittleren Ordnungszahl das größte Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis. Die Beugungssignale zwischen 7 und 15 keV beim Glaskohlenstoff als auch die Fluoreszenzsignale von Cu und Fe verursacht durch die REM-Apparatur (siehe Kapitel 7.3) haben keinen Einfluss auf das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis. Es konnten keine Additive in den Proben durch Röntgenfluoreszenz beobachtet werden. Anhand von μ -RFA-Röntgenspektren ist es nur durch die Berücksichtigung des Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisses möglich, die Proben voneinander unterscheiden zu können. Halb-

quantitativ können analytische Aussagen bezüglich der mittleren Ordnungszahl der Probe gemacht werden.

Tabelle 10.2 Mittlere Ordnungszahl und das aus den Röntgenspektren bestimmte Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisse des Rh $K\alpha$ -Signale der PE-, PS und der Glaskohlenstoffproben.

Probe	Chemische Zusammensetzung	theoretische mittlere Ordnungszahl	I_{Co}/I_{Ra}
PE [126]	C_2H_4	5,3	5,4
PS [127]	C_8H_8	5,6	4,8
Glaskohlenstoff [128]	C	6,0	4,0

10.2.3. Mineralogie: Fluor in Topas

Das dritte Beispiel kommt aus dem Bereich der Mineralogie: Zwei Topaskristalle wurden mit der μ -RFA am REM untersucht. Die Ergebnisse wurden mit der ESMA überprüft. Beide Kristalle haben die gleichen Abmaße, so dass das Anregungsvolumen in beiden Kristallen gleich ist. Die Kristalle unterscheiden sich in ihrer Färbung. Der weiße Topas wird im Folgenden als Topas #1 und der bräunliche als Topas #2 bezeichnet. Topaskristalle bestehen aus $Al_2SiO_4(OH,F)_2$. Die Hydroxidionen können bei einem natürlichen Topas maximal 55% der Fluoridionen ersetzen. [129]

Das Ergebnis der Messung mit der μ -RFA am REM ist in Abb. 10.8 zu sehen. Deutlich sind die beiden Fluoreszenzsignale des Al und Si in der Probe zu erkennen. Die Fluoreszenzsignale des Sauerstoffs und des Fluors konnten ebenso wie Fluoreszenzsignale von Fremdelementen in der Probe nicht beobachtet werden. Wie erwartet, ist das Intensitätsverhältnis des Al- und des Si-Signale in beiden Spektren gleich. Neben diesen Fluoreszenzsignalen sind noch einer Vielzahl von Beugungssignalen zu erkennen, die durch die Beugung von Photonen an der kristallinen Struktur der Probe entstehen (entsprechend dem Bragg'schen Gesetz). [130] Sie können identifiziert werden, indem die Netzebenen der Probe gegen den Einfallswinkel der Photonen bewegt werden (im Fall der μ -RFA am REM wird die Probe rotiert oder gekippt). Wenn sich diese Beugungssignale nicht mit einem Fluoreszenz- oder

Streusignal überlagern, haben sie keinen Einfluss auf das hier vorgestellte qualitative Ergebnis. Wenn man nur die Informationen aus der Röntgenfluoreszenz für die qualitative Analyse heranzieht, kann man beide Proben nicht voneinander unterscheiden.

Berücksichtigt man neben der Röntgenfluoreszenz auch die Röntgenstreuung werden die μ -RFA-Röntgenspektren der Topas-Kristalle unterscheidbar. Die Intensitäten der Rayleigh- und Compton-Signale sind verschieden, siehe Abb. 10.8 rechte Seite. Der Topas #2 hat ein kleineres Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis als Topas #1. Dies wird mit einer größeren mittleren Ordnungszahl der Probe interpretiert. Für den Topas #2 kann deshalb auf einen höheren Fluoridionen-Anteil geschlossen werden, da die Fluorierung zu einer höheren mittleren Ordnungszahl führt.

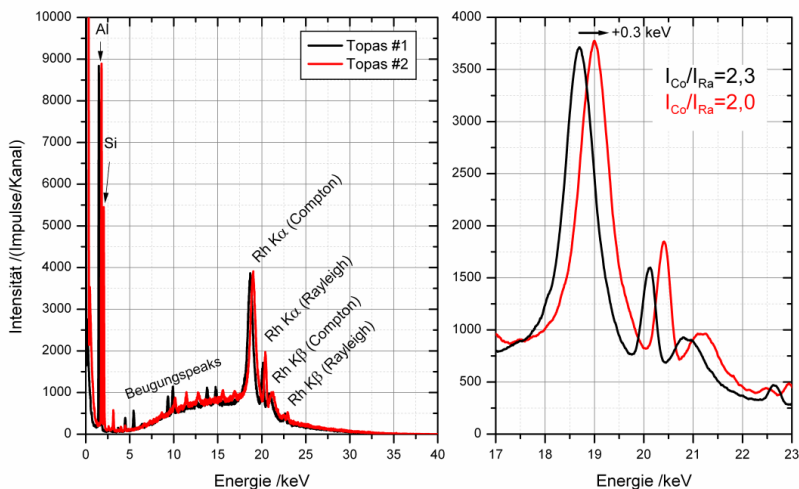


Abb. 10.8 μ -RFA-Röntgenspektren zweier Topaskristalle, gemessen unter den gleichen Bedingungen (gleiche Röntgenanregung, Streugeometrie und Röntgenspektrometer). Zur besseren Sichtbarkeit der Intensitätsunterschiede der Signale wurde die Energieskala des Topas #2 um 0,3 keV verschoben.

Zur Überprüfung dieses Ergebnisses wurden ESMA-Röntgenspektren dieser Topaskristalle aufgenommen. Für die EPMA-Messungen wurden beide elektrisch nicht leitende Kristalle mit einer Kohlenstoffschicht zur Vermeidung elektrischer Aufladungen bedampft. Das Ergebnis der EPMA-Messung mit 10 kV Elektronen an beiden Kristallen ist in Abb. 10.9 zu erkennen. Diese Röntgenspektren wurden bei gleichen Detektorakzeptanzraumwinkeln und gleichen Elektronenstrom aufgenommen sowie

auf die Akquisitionszeit normiert. Bis auf den Wasserstoff können alle Topas-typischen Elemente in beiden Röntgenröhrenspektren bestimmt werden. Es wurde nur Kohlenstoff als Fremdelement in den Röntgenspektren identifiziert. Dieser Kohlenstoff stammt aus der Beschichtung und hat auf das Ergebnis keinen Einfluss. In den EPMA-Röntgenspektren in Abb. 10.9 ist zu beobachten, dass die Intensität des Al K- und Si K-Signale gleich ist. Dahingegen unterscheidet sich die Intensität der O K- und F K-Signale. Gedeutet werden kann dies damit, dass sich in Topas #1 mehr Hydroxidionen und in Topas #2 mehr Fluoridionen befinden. Aus der Summenformel kann man für einen vollständig fluoridierten Topas eine theoretische mittlere Ordnungszahl von 10,59 und für einen zu 55% hydroxierten [129] Topas eine theoretische mittlere Ordnungszahl von 10,46 berechnen. Dies bedeutet, dass sich bei der Berücksichtigung der Röntgenstreuung in den Röntgenspektren Unterschiede in der mittleren Ordnungszahl von weniger als 0,13 beobachten lassen.

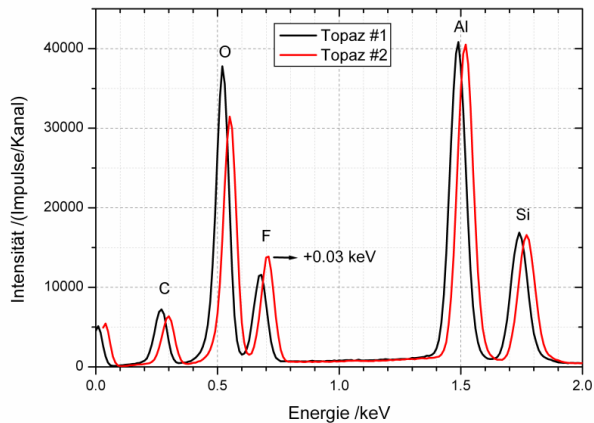


Abb. 10.9 ESMA-Röntgenspektren zweier Topaskristalle, gemessen unter den gleichen Bedingungen (gleiche Röntgenanregung, Streugeometrie und Röntgenspektrometer). Zur besseren Sichtbarkeit der Intensitätsunterschiede der Signale wurde die Energieskala des Topas #2 um 0,03 keV verschoben.

Zusammenfassung

- Die Eigenschaft einer Probe, Röntgenphotonen zu streuen kann, für die Analyse der Probe ausgenutzt werden. Insbesondere bei Proben mit einem hohen Gehalt an Elementen, die für die RFA „unsichtbar“ sind, kann das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis Aufschluss über die mittlere Ordnungszahl der Probe geben.
- Anhand von Proben mit niedriger mittleren Ordnungszahl und mineralogischen Proben konnte experimentell gezeigt werden, dass sich die Proben in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Für die Röntgenfluoreszenz waren die Proben nicht zu unterscheiden. Damit war es möglich, das üblicherweise auf die Röntgenfluoreszenz beschränkte Anwendungsgebiet der μ -RFA am REM durch die Berücksichtigung der Röntgenstreuung zu erweitern.
- Es lässt sich sowohl experimentell als auch auf Basis eines physikalischen Streumodells eine Kalibrierkurve „Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl der Probe“ für eine bestimmte Streugeometrie und Anregung ermitteln. Mit dieser empirisch ermittelten Kalibrierkurve ist es möglich auch halb-quantitative Informationen über Gehalte abhängig von der mittleren Ordnungszahl zu bestimmen. Mit der synthetischen Kalibrierkurve ist es nicht notwendig Referenzmaterialien zu vermessen.

11. Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wurden die instrumentellen Fundamentalparameter der μ -RFA am REM charakterisiert. Es wurden insbesondere die instrumentellen Fundamentalparameter berücksichtigt, die in die Sherman-Gleichung [6] für die referenzfreie RFA-Quantifizierung eingehen. Diese Untersuchungen wurden an einem kalibrierten EDS/REM-System durchgeführt werden. Dadurch war es möglich die Messunsicherheiten der instrumentellen Fundamentalparameter zu evaluieren und zu verringern. Insbesondere bei der referenzfreien Quantifizierung können die Unsicherheiten der instrumentellen Fundamentalparameter einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis haben. Ausgehend vom emittierten Röntgenröhrenspektrum, über die Transmission der polykapillaren Röntgenoptik, die Messgeometrie und die Spektrometereffizienz wurde jeder instrumentelle Fundamentalparameter einzeln untersucht. Neben der Verbesserung der instrumentellen Fundamentalparameter der μ -RFA am REM wurde auf Messartefakte, die in Zusammenhang mit den Fundamentalparametern stehen und die die quantitative als auch qualitative μ -RFA beeinflussen können, eingegangen.

Die relevanten publizierten Algorithmen zur Berechnung des emittierten Röntgenröhrenspektrums wurden diskutiert. Die Abweichungen der berechneten Intensitäten für die charakteristischen Linien zwischen den verschiedenen Algorithmen betrug für eine exemplarische *side-window* Röntgenröhre mit Mo-Anode mehr als 50%. Bei der Modellierung des Bremsstrahlungsuntergrunds und der Berechnung der niederenergetischen charakteristischen Linien waren die Abweichungen zwischen den Algorithmen noch größer. Ein neuer Ansatz von Procop & Hodoroaba zur Berechnung des Röntgenröhrenspektrums auf Basis einer kalibrierten REM/EDS-Instrumentierung und über empirische Konstanten wurde vorgestellt. Durch die Verwendung von empirischen Konstanten sind viele der sonst benötigten Fundamentalparameter zur Berechnung des Röntgenröhrenspektrums nicht notwendig und die Unsicherheiten dieser Fundamentalparameter beeinflussen nicht das berechnete Röntgenröhrenspektrum. Durch das moderne und kalibrierte REM/EDS-System ist es möglich, den Ansatz von Procop & Hodoroaba insbesondere im Hinblick auf den niederenergetischen Energiebereich und die niederenergetischen charakteristischen Linien zu wiederholen und durch neue Anodenelemente zu erweitern. Am REM/EDS-System konnte ein experimenteller Aufbau realisiert werden, der die Geometrie einer Röntgenröhre nachbildet, so dass Röntgenröhrenspektren für sechs verschiedene Anodenmaterialien aufgenommen wurden. Darüber hinaus konnten an einem speziell entwickelten Messstand Röntgenröhrenspektren mit einem herkömmlichen SDD-Röntgenspektrometer direkt gemessen wer-

den. Aus dem detektierten Röntgenröhrenspektrum wurde die absolut emittierte Intensität in [Photonen $\text{eV}^{-1} \text{msr}^{-1} \text{nA}^{-1} \text{s}^{-1}$] berechnet. Automatisiert kann dies mit einem entwickelten Softwarepaket geschehen. Das direkt gemessene Röntgenröhrenspektrum vom kalibrierten Messstand und das nach dem Algorithmus, der in dieser Arbeit weiterentwickelt wurde, berechnete Röntgenröhrenspektrum wurden verglichen. Die relative Übereinstimmung zwischen diesen unabhängig voneinander bestimmten Röntgenröhrenspektren liegt bei weniger als 20%.

Für die Charakterisierung von Röntgenhalblinsen im parallelisierenden Modus wurde eine Routineprozedur entwickelt. Der Fokusabstand, die Energieabhängigkeit der FWHM der Akzeptanzfläche sowie verschiedene Darstellungen der Transmission einer Röntgenoptik können mittels dieser Prozedur an einem REM/EDS-System bestimmt werden. Die Transmission von Röntgenvolllinsen wurde hinsichtlich der zeitlichen Stabilität untersucht.

Geometrische Parameter wie die Detektorakzeptanz, der zugehörige Detektorakzeptanzraumwinkel, Eintritts-, Austritts-, Streuwinkel und der Strahlstrom am REM wurden bezüglich ihrer Unsicherheiten untersucht. Gegebenenfalls wurden Prozeduren zur Bestimmung dieser Parameter, die auch für die Messungen in der Arbeit ihre Anwendungen fanden, vorgestellt.

Eine neue Prozedur zur Ermittlung der Spektrometereffizienz eines energiedispersiven Röntgenspektrometers bis 50 keV wurde vorgestellt. Die Elektronen- wie auch Photonenanregung an einem REM/EDS-System mit angeschlossener μ -RFA-Röntgenröhre mit Röntgenoptik an speziell ausgewählten Referenzmaterialien wurde für die Prozedur genutzt. Zwei ED-Röntgenspektrometer unterschiedlicher Generationen wurden nach dieser Prozedur kalibriert. Eines der kalibrierten Röntgenspektrometer kam später am Messstand zur direkten Messung von Röntgenröhrenspektren zum Einsatz, das andere wurde für die Weiterentwicklung des Ansatzes zur Berechnung der Röntgenröhrenspektren verwendet.

Die Kalibrierung des Röntgenspektrometers und der geometrischen Fundamentalparameter war notwendig, um die Prozeduren an den Röntgenoptiken und Röntgenröhren durchzuführen. Durch die Charakterisierung der instrumentellen Fundamentalparameter der μ -RFA am REM konnten im zweiten Teil dieser Arbeit, verschiedene Anwendungen der μ -RFA am REM unter Berücksichtigung des Einflusses der instrumentellen Fundamentalparameter diskutiert und entwickelt werden. Mit einem Fokus auf die Unsicherheiten der instrumentellen Fundamentalparameter und der Übertragung dieser Unsicherheiten auf das Quantifizierungsergebnis wurden verschiedene Probenklassen mit der μ -RFA

vermessen und referenzfrei quantifiziert. In einem Methodenvergleich zwischen der μ -RFA und der ESMA am REM wurden die Schwierigkeiten und die Quantifizierungsergebnisse beider Methoden diskutiert. Die zweite Anwendung ist die Bestimmung der Nachweisgrenze der μ -RFA am REM anhand von Referenzproben, die zur Untersuchung der RoHS-Richtlinie hergestellt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die Nachweisgrenzen der μ -RFA am REM für Cd, Hg und Pb in den ABS-Proben unterhalb der von der RoHS-gesetzten Grenzgehalt liegt. Die Nachweisgrenzen von Cr und Br in ABS wurden bestimmt und nicht deren spezielle Verbindungen wie in der *RoHS* gefordert. Eine Optimierung der experimentellen Bedingungen ermöglicht, die Nachweisgrenzen für einzelne Elemente zu verbessern. Auf der Grundlage eines physikalischen Algorithmus, der die instrumentellen Fundamentalparameter der μ -RFA nutzt, konnten Nachweisgrenzen durch Modellierung von RFA-Röntgenspektren vorhergesagt werden. Die Ergebnisse bezüglich der Bestimmung und Kalibrierung der instrumentellen Fundamentalparameter aus dem ersten Teil der Arbeit kommen dem Algorithmus zur Modellierung von RFA-Röntgenspektren zu Gute. Zuletzt konnte gezeigt werden, dass die Eigenschaft einer Probe, Röntgenphotonen zu streuen, ein analytisches Potential birgt. Das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis ist abhängig von der mittleren Ordnungszahl der Probe. Insbesondere bei Proben mit einem hohen Gehalt an Elementen, die mit der RFA nicht erfasst werden können, kann diese Abhängigkeit ausgenutzt werden, um sie über die „Verschiebung“ der mittleren Ordnungszahl nachweisen zu können. Dies wurde an Beispielen von leichten Matrizen (PE, PS und Glaskohlenstoff), an mineralogischen Proben (Topaskristalle) und an einem mit TiO_2 beladenen Polymer gezeigt. Mittels einer experimentell bestimmten Kalibriergeraden für das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl der Probe können halb-quantitative Elementanalysen für ausgewählte Proben erfolgen.

12. Anhang

12.1. Bestimmtheitsmaß

Um die Varianz einer experimentell bestimmten Größe x mit n Elementen und einer analytisch angepassten Funktion y mit ebenso n Elementen beschreiben zu können, wird das Bestimmtheitsmaß R^2 angewandt. Dieses statistische Maß entspricht bei nur einer unabhängigen Variablen, d.h. bei einer einfachen Regression, dem Quadrat der Pearson'schen Korrelationskoeffizienten r_{xy} :

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

mit $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ und $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$.

Das Bestimmtheitsmaß kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen: 0 bedeutet, dass x und y unabhängig voneinander sind, und 1, dass x vollständig mit y beschrieben werden kann. [131, 132]

12.2. Röntgenröhren-Algorithmen aus der Literatur

Im Folgenden sollen die Algorithmen zur Berechnung des emittierten Röntgenröhrenspektrums aus der Literatur vorgestellt werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden alle Algorithmen auf die folgenden Einheiten umgewandelt: Die Intensität des Bremsstrahlungsuntergrunds wird in [Photonen $\text{nC}^{-1} \text{msr}^{-1} \text{eV}^{-1}$] und die Intensität der charakteristischen Linien in [Photonen $\text{nC}^{-1} \text{msr}^{-1}$] angegeben. Allen Algorithmen liegt ein Bremsstrahlungsuntergrund nach Kramers [39] zugrunde: Die Intensität des Bremsstrahlungsuntergrunds $I^{\text{Kramers}}(E)$ innerhalb eines Energieintervalls dE bei der Energie E kann ausgedrückt werden als

$$I^{\text{Kramers}}(E) = N(E)dE = K_E Z \left[\frac{(E_0 - E)}{E} \right] dE$$

mit der primären Energie der einfallenden Elektronen E_0 , $N(E)$ der Anzahl der Bremsstrahlungsphotonen bei der Energie E , der Ordnungszahl der Probe Z und K_E einer Proportionalitätskonstante.

12.2.1. Pella et al. (1985/1991) [28, 37]

Dieser Algorithmus ist der älteste, der drei berücksichtigten Algorithmen aus der Literatur, und wird oft als *NIST-Modell* bezeichnet. Der Algorithmus basiert auf empirischen Konstanten für die Berechnung der Absorptionskorrektur wie auch für die Intensitäten der charakteristischen Linien. Diese Konstanten wurden aus Experimenten mit der Elektronenstrahlmikrosonde unter senkrechtem Einfall und einem Abnahmewinkel von 40° abgeleitet. Im Gegensatz zum Algorithmus von Ebel [29] oder von Procop & Hodoroaba [28] kann bei Pella et al. der Einfallswinkel der Elektronen nicht variiert werden. Pella et al. berechnen den spektralen Untergrund auf Basis der Formel von Kramers, die im Gegensatz zu den anderen Algorithmen unkorrigiert bleibt:

$$I_{BG}^{Pella}(E) = 1,1 \cdot 10^{-7} \cdot Z \cdot (E_0 - E) \cdot E \cdot f^* \cdot W_{Be}^{Pella}$$

mit einem Absorptionsterm für das Be-Fenster, der nur von der Dicke des Be-Fensters d_{Be} abhängt:

$$W_{Be}^{Pella} = \exp\left(-0,35 \left(\frac{c \cdot h}{E}\right)^{2,86} d_{Be}\right)$$

und einer Absorptionskorrektur nach Heinrich [42], die durch experimentelle Daten modifiziert wurde:

$$f^* = (1 + C_{Pella} \cdot \xi)^{-2}$$

$$\text{mit } C_{Pella} = \frac{1 + (1 + 2,56 \cdot 10^{-3} \cdot Z^2)^{-1}}{\left(1 + 2,56 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{c \cdot h}{E_0 \cdot Z^2}\right) \cdot (0,25 \cdot \xi + 10^4)} \text{ und } \xi = \left(E_0^{1,65} - E^{1,65}\right) \frac{\mu}{h \cdot c \cdot \sin(\vartheta)},$$

wobei μ der Massenabsorptionskoeffizient für die Probe, ϑ der Abnahmewinkel, C_{Pella} ein experimentell bestimmter Faktor, h das plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit sind.

Die Intensität der charakteristischen Strahlung wurde durch ein Verhältnis der Intensitäten der charakteristischen Linie zum „darunter liegenden“ spektralen Untergrund bei der Energie der charakteristischen Linie experimentell bestimmt:

$$I_{ChL}^{Pella}(E) = \exp\left[0,5 \left(\frac{U - 1}{1,17U + 3,2}\right)^2\right] \cdot \left[\frac{a}{b + Z^4} + d\right] \cdot \left[\frac{U \cdot \ln U}{U - 1} - 1\right]$$

U ist die Überspannung und gleich dem Verhältnis der primären Elektronenenergie E_0 und der Energie der Absorptionskante zu der dazugehörigen Röntgenlinie E_c . a , b und d sind aus den Experimenten bestimmte Konstanten. Die Werte dieser Konstanten aus dem Jahr 1985 für den intensiven Linien der K- und L-Serie wurden im Jahr 1991 für die L-Linien mit geringerer Intensität als auch für die M-Serie erweitert.

12.2.2. Ebel (1999/2003) [29, 36]

Ebel verwendet für die Berechnung der Intensität des Bremsstrahlungsuntergrunds einen nach Smith & Reed [133] modifizierten Kramers-Untergrund [39] mit den Konstanten x_{SR} und n_{SR} . Wobei er letztere auf 1 setzt:

$$I^{SR} \sim Z^{n_{SR}} \left(\frac{E_0}{E} - 1 \right)^{x_{SR}}$$

Der Absorptionsterm arbeitet mit einer Verteilungsfunktion (DDF *depth distribution function*) nach Love & Scott (Gleichverteilung bis zu einer bestimmten Tiefe $2\bar{\rho z}$) für die Generation von Röntgenphotonen in der Probe [41, 134, 135] und wurde so angepasst, dass der Bremsstrahlungsuntergrund auch für beliebige Einfallswinkel der Elektronen berechnet werden kann:

$$f^{LS} = \frac{1 - \exp\left(-\mu_j(E) \cdot 2\bar{\rho z} \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \vartheta}\right)}{-\mu_j(E) \cdot 2\bar{\rho z} \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \vartheta}}$$

mit dem Massenschwächungskoeffizienten $\mu_j(E)$ bei der Energie E für das Element j , dem Einfallswinkel ψ , dem Abnahmewinkel ϑ .

Die Intensität des Bremsstrahlungsuntergrunds wird nach Ebel mit zwei Konstanten C_{Ebel} und x_{Ebel} wie folgt berechnet:

$$I_{BG}^{Ebel} = C_{Ebel} Z \left(\frac{E_0}{E} - 1 \right)^{x_{Ebel}} \cdot f^{LS}$$

Für die Konstanten haben Wiederschwinger und Ebel wie auch Schossmann folgende Werte angegeben: [29, 45]

Wiederschwinger & Ebel:

$$C_{Ebel}^{WE} = 1,36 \cdot 10^{-3} msr^{-1} nC^{-1} eV^{-1} \quad \text{und} \quad x_{Ebel}^{WE} = 1,0314 - 0,0032Z + 0,0047E_0$$

Schossmann:

$$C_{Ebel}^S = 1,35 \cdot 10^{-3} msr^{-1} nC^{-1} eV^{-1} \quad \text{und} \quad x_{Ebel}^S = 1,109 - 0,00435Z + 0,00175E_0.$$

Für die Berechnung der Intensitäten der charakteristischen Strahlung wird ein semi-empirischer Ansatz mit dem zuvor vorgestellten Absorptionsterm und der nach Love & Scott bestimmten Verteilungsfunktion [41, 134, 135] vorgestellt:

$$I_{ChL}^{Ebel}(E) = \frac{1}{S_{jk}} R^M \omega_{jk} p_{jk} f^{LS} K_{Ebel}$$

Der Faktor für das atomare Bremsvermögen für das Element j und der ionisierten Schale k ergibt sich aus

$$\frac{1}{S_{jk}} = \frac{n_k^E b_k^E}{Z} (U \cdot \ln U + 1 - U) \left[1 + 16,05 \sqrt{\frac{0,0135Z \sqrt{U} \cdot \ln U + 2(1 - \sqrt{U})}{E_c} \frac{U \cdot \ln U + 1 - U}{U \cdot \ln U + 1 - U}} \right]$$

wobei n_k^E die Anzahl der Elektronen in der Schale k ist (K-Schale: 2, L-Schale:8), b_k^E ein vom Autor konstanter Wert von 0,35 für die K-Schale und 0,25 für die L-Schale annimmt und U das Überspannungsverhältnis ist. Der von Myklebust empfohlene Rückstreufaktor R^M wird angewandt: [45]

$$R^M = 1 - 0,0081517Z + 3,613 \cdot 10^{-5} Z^2 + 0,009583Z e^{-U} + 0,001141 E_0.$$

Die Fluoreszenzausbeute ω_{jk} von Hubbell et al. [44] und die Übergangswahrscheinlichkeiten p_{jk} von Johnson & White werden verwendet. [46] Die Konstante K_{Ebel} wurde von Wiederschwinger, Ebel et al. und Schossmann et al. aus Experimenten abgeleitet:

Für die $K\alpha$ -Linie: $K_{Ebel} = 5 \cdot 10^4 \text{msr}^{-1} \text{nC}^{-1}$

Für die $K\beta$ -Linie: $K_{Ebel} = 5 \cdot 10^4 \text{msr}^{-1} \text{nC}^{-1}$

Für die $L\alpha$ -Linie: $K_{Ebel} = 6,9 \cdot 10^4 \text{msr}^{-1} \text{nC}^{-1}$

Der Algorithmus wurde 2003 für die Berechnung der Intensität weiterer L-Linien für die Elemente von Mo bis Bi erweitert.

12.2.3. Finkelshtein und Pavlova (1999) [30]

Bei diesem Algorithmus wird die Intensität des Bremsstrahlungsuntergrunds auf Basis einer korrigierten Kramers Formel [39] nach Reed [136] und Statham [137] vorgeschlagen und wie folgt ausgedrückt:

$$I_{BG}^{Finkelshtein}(E) = 4,4 \cdot 10^{-7} \cdot Z \cdot (E_0 - E) \cdot E \cdot \left(\frac{E_0}{2E}\right)^{a_{Finkelshtein}} \frac{1}{L} f(\chi) \cdot R^{GY} W_{Be}^{Finkelshtein}$$

mit Modifikator $a_{Finkelshtein}$ (siehe Abb. 12.1) und

dem Bremsgesetz nach Bethe $L = \ln \left[\frac{1166}{E_I} \cdot \frac{2E_0 + E}{3} \right],$

der mittlere Ionisationsenergie $E_I = 11,5 \cdot Z,$

der Absorptionskorrektur nach Philibert [42] $f(\chi),$

dem Rückstreufaktor nach Goldstein, Yakowitz [138] $R^{GY},$

Be-Absorptionsterm des Be-Fensters

$$W_{Be}^{Finkelshtein} = \exp\left(-0,35 \cdot \left(\frac{c \cdot h}{E}\right)^{2,86} \cdot \rho_{Be} \cdot d_{Be}\right)$$

mit dem Massenschwächungskoeffizient für Be und der Dicke des Be-Fensters.

Für die Berechnung der Intensität der charakteristischen Linien wird der folgende Ansatz von Finkelshtein und Pavlova vorgeschlagen:

$$I_{ChL}^{Finkelshtein} = 10^{-3} \omega_q P_{lq} \frac{n_q b_q}{2Z} [U \ln U - (U - 1)] \frac{1}{L} f(\chi) \cdot R^{GY} \cdot W_a \frac{1}{4\pi} (1 + \Delta_q)$$

mit der mittleren Fluoreszenzausbeute der q -Serie ω_q , der relativen Intensität der l -Linie der q -Serie P_{lq} , der Anzahl der Elektronen in der q -Serie n_q und den Parametern der Ionisationsquerschnitte

$$b_k = 0,6055 \text{ und } b_l = \frac{2,519}{Z-26,6} - 0,0968 + 0,0103 \cdot Z.$$

Im Gegensatz zu den anderen hier vorgestellten Algorithmen wird in diesem die sekundäre Fluoreszenz durch den spektralen Untergrund als ein zusätzlicher Faktor berücksichtigt:

$$\Delta_q = 1,098 \cdot 10^{-5} \cdot Z^2 \cdot \frac{S_q - 1}{S_q} \cdot \frac{E_q}{n_q \cdot b_q} \cdot L(\mu_E^{eff}, \mu_l)$$

mit dem Sprungfaktor S_q . Der Faktor $L(\mu_E^{eff}, \mu_l)$ wird als 0,75 für die K-Serie von Elementen mit hoher Ordnungszahl vorgeschlagen. Für die L-Serie und für Elemente mit kleiner Ordnungszahl ist der Korrekturterm Δ_q klein. Der Algorithmus ist unabhängig vom Einfallswinkel der Elektronen.

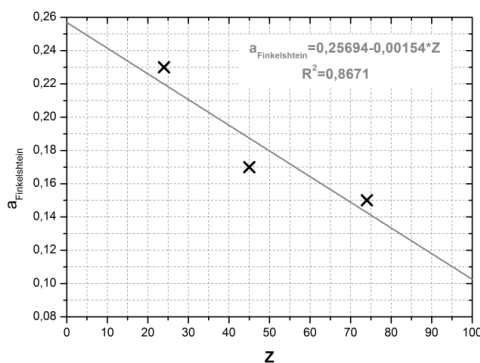


Abb. 12.1 Der von Finkelshtein & Pavlova vorgeschlagene Modifikator $a_{Finkelshtein}$ in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z für die Berechnung des Bremsstrahlungsuntergrunds nach Kramers. Drei Werte wurden von den Autoren vorgegeben und für alle Werte können über eine einfache lineare Interpolation bestimmt werden.

13. Verzeichnisse

13.1. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1 Schematischer Aufbau dieser Arbeit.....	15
Abb. 2.1 Prinzip der Röntgenfluoreszenz.....	17
Abb. 2.2 Wechselwirkungsquerschnitte für die Ionisation in Abhängigkeit von der Energie	18
Abb. 2.3 Fluoreszenzausbeute in Abhängigkeit von der Ordnungszahl	18
Abb. 2.4 Schematischer Aufbau der μ -RFA am REM.....	20
Abb. 2.5 Wechselwirkungsquerschnitte der Ionisation in Abhängigkeit von der Ordnungszahl	21
Abb. 2.6 Röntgenspektren eines Multielementglasstandards D3	23
Abb. 2.7 Wechselwirkungen, die für die RFA relevant sind	25
Abb. 3.1 Experimenteller Aufbau des REM/EDS-Systems mit μ -RFA-Röntgenquelle	28
Abb. 3.2 Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Winkel zur Beschreibung der experimentellen Geometrie.....	29
Abb. 4.1 Spektrale Verteilungen des Bremsstrahlungsuntergrunds einer Molybdän-Röntgenröhre	34
Abb. 4.2 Röntgenspektrum einer Chrom-Probe für den Energiebereich der L-Serie	38
Abb. 4.3 Entfaltung der L-Serie von Cr	39
Abb. 4.4 Röntgenphotonenausbeuten Y als Funktion von $U - 1$ der K- und der L-Serie einer Chrom-Probe	39
Abb. 4.5 Entwicklung der Röntgenphotonenausbeute Y als Funktion von $U - 1$ für eine Chrom-Probe im Vergleich zur Literatur.....	40
Abb. 4.6 Konstante K und Konstante n in Abhängigkeit von der Ordnungszahl	40
Abb. 4.7 Konstante k^* der K- und L-Schale in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Probe.....	41
Abb. 4.8 Entwicklung der Konstante n der K- und L-Schale in Abhängigkeit von der Ordnungszahl...	42
Abb. 4.9 Anpassung des Bremsstrahlungsuntergrunds nach Gleichung (3.2) an einem 30 kV elektronenangeregten Cr-Röntgenspektrum	43

Abb. 4.10 Konstanten K_B und m in Abhängigkeit von der Ordnungszahl.....	44
Abb. 4.11 Gemessenes und anhand des in dieser Arbeit entwickelten Ansatz berechnetes Röntgenröhrenspektrum einer Chromprobe, 35° Abnahmewinkel und 30 kV Hochspannung.....	45
Abb. 4.12 Foto aus der REM-Kammer bei den Messungen von Röntgenröhrenspektren an einem kalibrierten REM/EDS-System.	46
Abb. 4.13 Gemessenes und anhand des in dieser Arbeit entwickelten Ansatz berechnetes Röntgenröhrenspektrum eine Röntgenröhre mit Rh-Anode, 12° Anodenkippwinkel und 30 kV Hochspannung.	47
Abb. 4.14 Gemessenes und anhand des in dieser Arbeit entwickelten Algorithmus berechnetes Röntgenröhrenspektrum eine Röntgenröhre mit V-Anode, 25° Anodenkippwinkel und 30 kV Hochspannung.	47
Abb. 4.15 Skizze des kalibrierten Messstands zur Messung von Röntgenröhrenspektren	48
Abb. 4.16 Berechnung des emittierten aus einem detektierten Röntgenröhrenspektrum	50
Abb. 4.17 Vergleich der emittierten Röntgenspektren einer Röntgenröhre (MCBM 50-0,6B) mit einer um 12° gekippten Mo-Anode.....	52
Abb. 4.18 Berechnete Röntgenspektren einer Röntgenröhre mit Mo-Anode und Kippwinkeln von $6^\circ \pm 1^\circ$ und $25^\circ \pm 1^\circ$	53
Abb. 5.1 Schematische Darstellung einer Halblinse im parallelisierenden Modus	57
Abb. 5.2 Fotos der experimentellen Anordnung zur Charakterisierung von Röntgenhalblinsen	59
Abb. 5.3 Monte-Carlo-Simulation von detektierten Röntgenspektren einer reinen Wolframprobe bei 30 kV (–) und einer NIST 1412 CRM-Probe bei 20 kV (–; wie in [72]).....	60
Abb. 5.4 Experimentell bestimmter <i>line scan</i> (×) durch das Zentrum der Akzeptanzfläche für Photonenenergien von 10 keV	61
Abb. 5.5 <i>Maps</i> der Akzeptanzfläche bei 8,4 keV (W $L\alpha$) in Abhängigkeit zum relativen Abstand der Halblinse zur Probenoberfläche	63
Abb. 5.6 FWHM der Akzeptanzfläche einer Röntgenhalblinse in Abhängigkeit zum relativen Abstand der Halblinse zur Probenoberfläche für 8,4 keV (W $L\alpha$)	64
Abb. 5.7 FWHM der Akzeptanzfläche einer Röntgenhalblinse in Abhängigkeit von der Energie	65
Abb. 5.8 <i>Maps</i> der Akzeptanzfläche für drei Photonenenergien.....	66
Abb. 5.9 Die gemessene und die anhand einer Gaußfunktion angepasste Intensitätsverteilung der Akzeptanzfläche bei der Energie Mn $K\alpha$	67
Abb. 5.10 REM-Aufnahme der Eingangsfläche der verwendeten Halblinse bei 5 kV Hochspannung .	69

Abb. 5.11 Transmission im Zentrum der Akzeptanz einer Röntgenhalblinse	70
Abb. 5.12 Transmission für vier relevante kreisförmige Flächen rund um das Zentrum der Akzeptanzfläche	70
Abb. 5.13 Transmission für vier relevante kreisförmige Flächen in Einheiten der Standardabweichung σ der an die Intensitätsverteilung angepassten Gaußfunktionen der Akzeptanzfläche	71
Abb. 5.14 Zeitliche Entwicklung der Transmission zweier Vollinsen	73
Abb. 6.1 Die auf die Aquisitionszeit und den Strahlstrom normierte Intensität der Rh $K\alpha$ -Linie in Abhängigkeit von der bestrahlten Fläche auf dem Detektorkristall	76
Abb. 7.1 Die modellierte „Antwort“ eines energiedispersiven Röntgenspektrometers auf den Einfall monoenergetischer Photonen mit einer Energie von 30 keV	80
Abb. 7.2 Schematische Darstellung der maßgeblichen physikalischen Prozesse im Detektorkristall ..	81
Abb. 7.3 ESMA-Röntgenspektren vom Referenzmaterial EDS-TM001 bei 10 kV Hochspannung am REM aufgenommen mit dem Referenz- (schwarz) und dem unkalibrierten Röntgenspektrometer (rot)	84
Abb. 7.4 ESMA-Röntgenspektren von EDS-TM001 bei 30 keV Hochspannung am REM aufgenommen mit dem Referenz- (schwarz) und dem unkalibrierten Röntgenspektrometer (rot)	85
Abb. 7.5 Aus der Elektronenanregung des EDS-TM001-Materials bestimmte Spektrometereffizienz eines unkalibrierten SDD	86
Abb. 7.6 Röntgenstreuungsspektren einer Plexiglas-Probe gemessen mit dem unkalibrierten (- grün) und dem Referenzspektrometer (- violett)	87
Abb. 7.7 Kontinuierliche Effizienzkurve im Hochenergiebereich des unkalibrierten Röntgenspektrometers aus den Experimenten mit Photonenanregung	88
Abb. 7.8 Gesamteffizienz des unkalibrierten SDD	89
Abb. 7.9 Maßstabgetreue Darstellung der Akzeptanzbereiche des unkalibrierten SDD-Röntgenspektrometers und des Referenzdetektors	90
Abb. 7.10 Unterschiede im Abnahmewinkel für zwei Detektorpositionen	92
Abb. 7.11 Fluoreszenzsignale von Fe, Ni und Cu in 30 kV ESMA-Röntgenspektren einer reinen Rhodiumprobe für verschiedene Detektorakzeptanzraumwinkel	93
Abb. 8.1 Quantifizierungsergebnisse einer Pyritprobe	98
Abb. 8.2 ESMA- und μ -RFA-Röntgenspektren des Messingreferenzmaterials BAM 387	99
Abb. 8.3 Quantifizierungsergebnisse einer Messingprobe BAM 387	100

Abb. 8.4 Die Transmission der Röntgenoptik und die Spektrometereffizienz des Röntgenspektrometers	101
Abb. 8.5 Quantifizierungsergebnisse einer Stahlprobe JK37	102
Abb. 8.6 Quantifizierungsergebnisse einer Multielementglasprobe C3	103
Abb. 9.1 Schematische Darstellung der Teilschritte zur Bestimmung der Nachweisgrenze	110
Abb. 9.2 μ -RFA-Röntgenspektrum des ABS-Referenzmaterials mit allen fünf <i>RoHS</i> -relevanten Elementen.....	111
Abb. 9.3 Die Nettosignalfächen von Cr K α in Abhängigkeit vom Massenanteil in der ABS-Referenzmaterialien	112
Abb. 9.4 μ -RFA-Röntgenspektren im Energiebereich der Cr K-Linien für drei Referenzmaterialien mit verschiedenen Cr-Massenanteil	112
Abb. 9.5 Die Kalibriergeraden und Nachweisgrenzen mit Vertrauensbereich aller <i>RoHS</i> -relevanten Elemente.....	113
Abb. 9.6 Kalibrierkurve zur Bestimmung der Nachweisgrenze von Cd in ABS-Referenzmaterial.....	114
Abb. 9.7 Schema zur Vorhersage von Nachweisgrenzen der μ -RFA am REM anhand eines physikalischen Algorithmus zur Berechnung von Röntgenröhrenspektren.....	116
Abb. 9.8 μ -RFA-Röntgenspektren des ABS-Referenzmaterials BAM H010 anhand eines physikalischen Algorithmus [43] berechnet und experimentell bestimmt.....	117
Abb. 9.9 Nachweisgrenzen, die aus den Experimenten (schwarz, vergleiche Tabelle 9.1) und auf der Grundlage eines physikalischen Algorithmus [43] ermittelt wurden (grün)	118
Abb. 10.1 Massenschwächungskoeffizient in Abhängigkeit von der Photonenenergie und die differentielle Streuquerschnitte für Compton- und Rayleigh-Streuung in Abhängigkeit von dem Streuwinkel	121
Abb. 10.2 Die berechneten Massenstreuoeffizienten der Rayleigh- und Compton-Streuung in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Probe	122
Abb. 10.3 Verhältnis der Massenstreuoeffizienten für die Compton- und Rayleigh-Streuung in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Probe	123
Abb. 10.4 Kalibrierkurve für das Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl	127
Abb. 10.5 RFA-Röntgenspektrum einer PET-Probe	128
Abb. 10.6 Bestimmung des Titangehalts einer PET-Probe.....	129
Abb. 10.7 RFA-Röntgenspektren einer PE-, PS- und Glaskohlenstoffprobe	130

Abb. 10.8 μ -RFA-Röntgenspektren zweier Topaskristalle	132
Abb. 10.9 ESMA-Röntgenspektren zweier Topaskristalle	133
Abb. 12.1 Der von Finkelshtein & Pavlova vorgeschlagene Modifikator $a_{Finkelshtein}$ in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z	143

13.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 Vergleich verschiedener Charakteristika und Kriterien der ED-ESMA und der μ -RFA am REM/EDS	22
Tabelle 3.1 Die in dieser Arbeit verwendeten <i>side-window</i> Röntgenröhren mit den wichtigsten Parametern	27
Tabelle 4.1 Übersicht über die gängigsten Algorithmen zur Berechnung von Röntgenröhrenspektren	32
Tabelle 4.2 Intensitäten der charakteristischen Linien aus den berechneten Röntgenröhrenspektren der verschiedenen Algorithmen für eine Molybdän-Röntgenröhre.....	33
Tabelle 8.1 Übersicht über die untersuchten zertifizierten Referenzmaterialien.....	96
Tabelle 9.1 Veränderungen in den experimentellen Bedingungen führen zu veränderten Nachweisgrenzen	115
Tabelle 10.1 Übersicht über die verwendeten (zertifizierten) Referenzmaterialien und deren mittlere Ordnungszahl	126
Tabelle 10.2 Mittlere Ordnungszahl und das aus den Röntgenspektren bestimmte Compton-zu-Rayleigh-Intensitätsverhältnisse.....	131

13.3. Publikationsverzeichnis der Autorin

Im Folgenden findet sich eine Aufstellung der wissenschaftlichen Publikationen, die im Rahmen dieser Dissertation angefertigt wurden:

Veröffentlichungen

- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, **24**, 1034, The determination of the efficiency of an energy dispersive X-ray spectrometer up to 50 keV with a SEM, Rackwitz, V.; Warrikhoff, A.; Panne, U. und Hodoroaba, V.-D.
ausgewähltes Titelthema und Gestaltung des Titelblatts der Journal of Analytical Atomic Spectrometry-Ausgabe
- *Microscopy and Microanalysis*, 2009, **15** (Suppl 2), 1122, X-Ray Scattering and its Benefits for X-Ray Spectrometry at the SEM, Hodoroaba, V.-D.; Rackwitz, V. und Reuter, D.
- *Microscopy and Microanalysis*, 2010, **16** (Suppl 2), Characterization of Polycapillary X-Ray Semilenses with SEM/EDX, Rackwitz, V.; Procop, M. und Hodoroaba, V.-D.
- *Microscopy and Microanalysis*, 2010, **16** (Suppl 2), Determination of Emitted X-Ray Tube Spectra by Means of a Calibrated Instrumental Setup, Rackwitz, V.; Warrikhoff, A.; Panne, U. und Hodoroaba, V.-D.
- *Microscopy and Microanalysis*, 2010, **16** (Suppl 2), Micro-Focus X-Ray Fluorescence (μ -XRF) as an Extension of the Analytical SEM, Hodoroaba, V.-D.; Rackwitz, V. und Reuter, D.
- *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2010, **268**, 3568–3575, X-ray scattering in X-ray fluorescence spectra with X-ray tube excitation – Modelling, experiment, and Monte-Carlo simulation, Hodoroaba, V.-D., Radtke, M., Vincze, L., Rackwitz, V. und Reuter, D.
- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, **26**, 499–504., A routine procedure for the characterisation of polycapillary X-ray semi-lenses in parallelising mode with SEM/EDS, Rackwitz, V., Procop, M., Bjeoumikhova, S., Panne, U. und Hodoroaba, V.-D.
- *Microscopy and Analysis*, 2011, **134** (Europe), 11-13, A Microfocus X-ray Source for Improved EDS and XRF Analysis in the SEM, Procop, M., Hodoroaba, V.-D. und Rackwitz, V.

- *Microscopy and Microanalysis*, 2010, **17** (Suppl 2), Advanced Elemental Analysis with ED-EPMA, WD-EPMA and μ -XRF at a SEM, Hodoroaba, V.-D.; Salge, T.; Terborg, R. und Rackwitz, V.
- Calculation of X-ray tube spectra by means of photon generation yields and a modified Krauers background, Rackwitz, V.; Panne, U.; und Hodoroaba, V.-D., *X-Ray Spectrometry*, *akzeptiert*.
- Limits of Detection of μ -XRF with the SEM/EDS for RoHS relevant Elements, Rackwitz, V.; Ostermann, M.; Panne, U.; und Hodoroaba, V.-D., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry / The Analyst / Analytical Chemistry*, *in Bearbeitung*.
- Rayleigh-to-Compton Intensity Ratio for analytical purposes for the μ -XRF Analysis, Rackwitz, V.; Panne, U.; und Hodoroaba, V.-D., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B / X-Ray Spectrometry / Analytical Chemistry*, *in Bearbeitung*.

Vorträge

- Forschungsseminar des Instituts für Optik und Atomare Physik "Moderne Analytische Methoden der Physik", Technische Universität Berlin, 03. Februar 2009, Kalibrierung eines Messstandes für Röntgenröhren, Rackwitz, V. und Hodoroaba, V.-D.
- Anwendertreffen Thermo Scientific, Institut für Giessereitechnik (IfG), Düsseldorf, 21.-22. April 2009, Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) am REM, Rackwitz, V.; Hodoroaba, V.-D. und Procop, M.
- European Microbeam Analysis Society EMAS 2009, 11th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, Gdynia/Rumia, Gdansk, Polen, 10.-14. Mai 2009, The Determination of the efficiency of an energy dispersive X-ray spectrometer up to 50 keV with a SEM, Rackwitz, V.; Hodoroaba, V.-D.; Procop, M.; Warrikhoff, A.; Scholze, F. und Panne, U.
ausgewählter Vortrag für die EMAS Young scientists' session
- 15. Tagung Festkörperanalytik, Chemnitz, 12.-16. Juli 2009, Mikrofokus-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) am Rasterelektronenmikroskop (REM), Rackwitz, V.; Hodoroaba, V.-D. und Procop, M.

- 20th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis ICXOM20, Karlsruhe, 14.-18. September 2009, X-Ray Scattering and its Benefits for X-Ray Spectrometry with a Scanning Electron Microscope (SEM), Hodoroaba, V.-D.; Rackwitz, V. und Reuter, D.
- Nutzertreffen iMOXS, Berlin, 01.-02. Oktober 2009, Evaluierung von iMOXS-Quant unter Verwendung von Referenzmaterialien, Rackwitz, V.
- European Conference On X-Ray Spectrometry EXRS 2010, Figueira da Foz, Coimbra, Portugal, 20.-25. Juni 2010, Characterisation of Polycapillary X-Ray Semi-lenses with SEM/EDX, Rackwitz, V.; Hodoroaba, V.-D. und Procop, M.
- Microscopy & Microanalysis 2010, Portland, USA, 01.-05. August 2010, Micro-Focus X-Ray Fluorescence (μ -XRF) as an Extension of the Analytical SEM, Hodoroaba, V.-D.; Rackwitz, V. und Reuter, D.
- European Microbeam Analysis Society EMAS 2011, 12th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, Angers, Frankreich, 15.-19. Mai 2011, Limits of Detection of μ -XRF with SEM for RoHS relevant Elements, Rackwitz, V., Ostermann, M., Panne, U. Und Hodoroaba, V.-D.
ausgewählter Vortrag für die EMAS Young scientists' session
- International Union of Microbeam Analysis Societies IUMAS V/ALC'11, Seoul, Korea, 22.-27. Mai 2011, Advanced Elemental Analysis with ED-EPMA, WD-EPMA and μ -XRF at a SEM, Hodoroaba, V.-D., Salge, T., Terborg, R. und Rackwitz, V.

Poster

- ANAKON 2009, Berlin, Adlershof, 17.-20. März 2009, Quantitative, standardless X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis – Uncertainties at the Determination of the X-Ray Tube Spectrum, Rackwitz, V.; Hodoroaba, V.-D. und Panne, U.
- European Microbeam Analysis Society EMAS 2009, 11th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, Gdynia/Rumia, Gdansk, Polen, 10.-14. Mai 2009, The Determination of the efficiency of an energy dispersive X-ray spectrometer up to 50 keV with a SEM, Rackwitz, V.; Hodoroaba, V.-D.; Procop, M.; Warrikhoff, A. (rtw); Scholze, F. und Panne, U.

- European Microbeam Analysis Society EMAS 2009, 11th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, Gdynia/Rumia, Gdansk, Polen, 10.-14. Mai 2009, The Uncertainties at the Determination of the X-Ray Tube Spectral Distribution, Rackwitz, V.; Hodoroaba, V.-D.; Warrikhoff, A. und Panne, U.
EMAS-Posterpreis
- Microscopy & Microanalysis 2009, Richmond, Virginia, USA, 26.-30. Juli 2009, X-Ray Scattering and its Benefits for X-Ray Spectrometry at the SEM, Hodoroaba, V.-D.; Rackwitz, V. und Reuter, D.
- Euroanalysis 2009, Innsbruck, Österreich, 6.-10. September 2009, Micro-Focus X-Ray Fluorescence (μ XRF) Analysis with a Scanning Electron Microscope (SEM), Rackwitz, V.; Hodoroaba, V.-D. und Panne, U.
- 20th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis ICXOM20, Karlsruhe, 14.-18. September 2009, The Uncertainties at the Determination of the X-Ray Tube Spectral Distribution, Rackwitz, V.; Hodoroaba, V.-D.; Warrikhoff, A. und Panne, U.
- 20th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis ICXOM20, Karlsruhe, 14.-18. September 2009, Characterisation of Polycapillary X-Ray Semi-Lenses with a Scanning Electron Microscope (SEM), Rackwitz, V.; Hodoroaba, V.-D. und Procop, M.
ICXOM-Posterpreis
- PRORA 2009 - Fachtagung Prozessnahe Röntgenanalytik, Berlin, 26.-27. November 2009, Zertifizierung von Röntgenröhrenspektren an einem kalibrierten Messstand, Rackwitz, V.; Warrikhoff, A.; Panne, U. und Hodoroaba, V.-D.
- European Microbeam Analysis Society EMAS 2010, 9th EMAS Regional Workshop, Amsterdam, Die Niederlande, 25.-28. April 2010, Determination of emitted X-ray tube spectra by means of a calibrated instrumental setup, Rackwitz, V.; Warrikhoff, A.; Panne, U. und Hodoroaba, V.-D.
- European Conference On X-Ray Spectrometry EXRS 2010, Figueira da Foz, Coimbra, Portugal, 20.-25. Juni 2010, Determination of emitted X-ray tube spectra by means of a calibrated instrumental setup, Rackwitz, V.; Warrikhoff, A.; Panne, U. und Hodoroaba, V.-D.

- Microscopy & Microanalysis 2010, Portland, USA, 01.-05. August 2010, Characterization of Polycapillary X-Ray Semilenses with SEM/EDX, Rackwitz, V.; Procop, M. und Hodoroaba, V.-D.
- Microscopy & Microanalysis 2010, Portland, USA, 01.-05. August 2010, Determination of Emitted X-Ray Tube Spectra by Means of a Calibrated Instrumental Setup, Rackwitz, V.; Warrikhoff, A.; Panne, U. und Hodoroaba, V.-D.
- European Microbeam Analysis Society EMAS 2011, 12th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, Angers, Frankreich, 15.-19. Mai 2011, An Attempt of μ -XRF Analysis by Exploiting the Rayleigh-to-Compton Intensity Ratio, Rackwitz, V., Ostermann, M., Panne, U. und Hodoroaba, V.-D.
EMAS-Posterpreis
- European Microbeam Analysis Society EMAS 2011, 12th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, Angers, Frankreich, 15.-19. Mai 2011, Limits of Detection of μ -XRF with SEM for RoHS relevant Elements, Rackwitz, V., Ostermann, M., Panne, U. und Hodoroaba, V.-D.
- European Microbeam Analysis Society EMAS 2011, 12th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, Angers, Frankreich, 15.-19. Mai 2011, Performance Check of EDS X-Ray Spectrometers - Extension to high Count Rates, Hodoroaba, V.-D., Lippitz, J., Kraft, B., Rackwitz, V. und Terborg, R.
- Microscopy & Microanalysis 2011, Nashville, Tennessee, USA, 07.-11. August 2010, Advanced Elemental Analysis with ED-EPMA, WD-EPMA and μ -XRF at a SEM, Hodoroaba, V.-D.; Salge, T., Terborg, R. und Rackwitz, V.
- PRORA 2011 - Fachtagung Prozessnahe Röntgenanalytik, Berlin Adlershof, 24.-25. November 2011, Limits of Detection of μ -XRF with SEM for RoHS relevant Elements, Rackwitz, V., Ostermann, M., Panne, U., Hodoroaba, V.-D.

13.4. Literaturverzeichnis

- [1] K. Janssens, F.C.V. Adams, A. Rindby, Comparison with other microanalytical techniques - K. Janssens, *Microscopic X-ray fluorescence analysis* (2000), Chichester: Wiley, 211-243.
- [2] P. Horowitz, J.A. Howell, Scanning X-ray microscope using synchrotron radiation, *Science* **178** (1972), 4061, 608-611.
- [3] A. Bjeoumikhov, N. Langhoff, J. Rabe, R. Wedell, A modular system for XRF and XRD applications consisting of a microfocuss X-ray source and different capillary optics, *X-Ray Spectrometry* **33** (2004), 4, 312-316.
- [4] D.C. Wherry, B.J. Cross, T.H. Briggs, An Automated X-Ray Microfluorescence Materials Analysis System, *Advances in X-Ray Analysis* **31** (1988), 93-98.
- [5] B.J. Cross, D.C. Wherry, X-Ray Microfluorescence Analyzer for Multilayer Metal Films, *Thin Solid Films* **166** (1988), 263-272.
- [6] J. Sherman, The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures, *Spectrochimica Acta* **7** (1955), 283-306.
- [7] W.T. Elam, B.D. Ravel, J.R. Sieber, A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations, *Radiation Physics and Chemistry* **63** (2002), 2, 121-128.
- [8] G. Zschornack, *Atomdaten für die Röntgenspektralanalyse* (1989), Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- [9] D.K.G. Deboer, Fundamental parameters for X-ray fluorescence analysis, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **44** (1989), 11, 1171-1190.
- [10] D.C. Joy, Fundamental constants for quantitative X-ray microanalysis, *Microscopy and Microanalysis* **7** (2001), 2, 159-167.
- [11] R. Jenkins, R. Manne, R. Robin, C. Senemaud, Nomenclature system for X-ray spectroscopy, *Pure Appl. Chem.* **63** (1991), 735-746.
- [12] H. Bubert, H. Jenett, *Surface and Thin Film Analysis* (2002), Weinheim, Wiley-VCH.
- [13] M. Procop, *Elektronenstrahlmikroanalyse am Rasterelektronenmikroskop, Leitfaden*, (2006).
- [14] K. Janssens, F.C.V. Adams, A. Rindby, Interaction of X-Rays with Matter - J. E. Fernández, *Microscopic X-ray fluorescence analysis* (2000), Chichester: Wiley, 17-62.
- [15] I. Pozsgai, X-Ray Microfluorescence Analysis inside and outside the Electron-Microscope, *X-Ray Spectrometry* **20** (1991), 5, 215-223.
- [16] IFG Institute for Scientific Instruments, <http://www.ifg-adlershof.de>.
- [17] XOS, <http://www.xos.com>.
- [18] Universal glass set for XRF, Breitländer Eichproben und Labormaterial GmbH.
- [19] Universität Salzburg, Bereich: Materialforschung Röntgenfluoreszenzanalyse, <http://www.sbg.ac.at/aff/tech-transfer/messtechnik/roentgenfluor.pdf>.
- [20] vdz. Deutsche Zementindustrie, <http://www.vdz-online.de/300.html>.

- [21] Hüttenwerke Krupp Mannesmann, http://www.hkm.de/0-swf/vom-erz-zum-stahl/vom_erz_zum_stahl.pdf.
- [22] Euronorm-CRM 090-1 1% Carbon Steel, Bureau of Analysed Samples Limited, Newham Hall, Middlesbrough, England.
- [23] Euronorm-CRM 096-1 Low S Low Ca Steel, Bureau of Analysed Samples Limited, Newham Hall, Middlesbrough, England.
- [24] M. Procop, V.-D. Hodoroba, X-ray fluorescence as an additional analytical method for a scanning electron microscope *Microchimica Acta* **161** (2008), 3-4, 413-419.
- [25] M. Müller, Hochauflösende Röntgenemissionsspektrometrie im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung, *Dissertation* (2010).
- [26] FEI, <http://www.fei.com>.
- [27] Helmholtz-Zentrum Berlin, <http://www.helmholtz-berlin.de/>.
- [28] P.A. Pella, L.Y. Feng, J.A. Small, An Analytical Algorithm for Calculation of spectral Distributions of X-Ray Tubes for quantitative X-ray-Fluorescence Analysis, *X-Ray Spectrometry* **14** (1985), 3, 125-135.
- [29] H. Ebel, X-ray tube spectra, *X-Ray Spectrometry* **28** (1999), 4, 255-266.
- [30] A.L. Finkelshtein, T.O. Pavlova, Calculation of X-ray tube spectral distributions, *X-Ray Spectrometry* **28** (1999), 1, 27-32.
- [31] J.V. Gilfrich, L.S. Birks, Spectral Distribution of X-Ray Tubes for quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, *Analytical Chemistry* **40** (1968), 7, 1077-1080.
- [32] J.V. Gilfrich, Burkhalt, Pg, R.R. Whitlock, E.S. Warden, L.S. Birks, Spectral Distribution of a thin window rhodium target x-ray spectrographic tube, *Analytical Chemistry* **43** (1971), 7, 934.
- [33] R. Gorgl, P. Wobrauschek, C. Strelt, H. Aiginger, M. Benedikt, Energy-Dispersive Measurements and Comparison of Different Spectra from Diffraction X-Ray Tubes, *X-Ray Spectrometry* **24** (1995), 4, 157-162.
- [34] T.C. Loomis, H.D. Keith, Spectral Distribution of X-rays produced by a general electric EA 75 Cr/W Tube at various applied constant voltages, *X-Ray Spectrometry* **5** (1976), 2, 104-114.
- [35] R. Sitko, Influence of X-ray tube spectral distribution on uncertainty of calculated fluorescent radiation intensity, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **62** (2007), 8, 777-786.
- [36] H. Ebel, L iota, L alpha(1,2), L eta, L beta(1,2,3,4,5,6) and L gamma(1,2,3) spectra of x-ray tubes, *X-Ray Spectrometry* **32** (2003), 1, 46-51.
- [37] P.A. Pella, L. Feng, J.A. Small, Addition of M-Series and L-Series Lines to NIST Algorithm for Calculation of X-Ray Tube Output Spectral Distributions, *X-Ray Spectrometry* **20** (1991), 3, 109-110.
- [38] MathWorks, <http://www.mathworks.de/products/matlab/>.
- [39] H.A. Kramers, On the theory of X-ray absorption and of the continuous X-ray spectrum, *Philosophical Magazine* **46** (1923), 275, 836-871.
- [40] G. Love, M.G. Cox, V.D. Scott, Versatile atomic number correction for electron-probe microanalysis, *Journal of Physics D-Applied Physics* **11** (1978), 1, 7-21.

- [41] G. Love, V.D. Scott, A critical-appraisal of some recent correction procedures for quantitative electron-probe microanalysis, *Journal of Physics D-Applied Physics* **13** (1980), 6, 995-1004.
- [42] K.F.J. Heinrich, 10.3 Generalized Models for Primary Absorption - Philibert's Absorption Model, *Electron Beam X-ray Microanalysis* (1981), Van Nostrand Reinhold Company 271-278.
- [43] V.-D. Hodoroaba, M. Radtke, L. Vincze, V. Rackwitz, D. Reuter, X-ray scattering in X-ray fluorescence spectra with X-ray tube excitation - Modelling, experiment, and Monte-Carlo simulation, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **268** (2010), 24, 3568-3575.
- [44] J.H. Hubbell, P.N. Trehan, N. Singh, B. Chand, D. Mehta, M.L. Garg, R.R. Garg, S. Singh, S. Puri, A review, bibliography, and tabulation of K, L, and higher atomic shell X-ray-fluorescence yields, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **23** (1994), 2, 339-364.
- [45] R.L. Myklebust, An evaluation of X-ray loss due to electron backscatter, *Journal De Physique* **45** (1984), NC-2, 41-42.
- [46] G.G.J. Johnson, E. White, X-ray emission and keV tables for nondiffractive analysis, *ASTM Data Series DS* **46** (1970).
- [47] rtw Röntgentechnik Dr. Warrikhoff GmbH, <http://www.rtwxray.de/>.
- [48] J.L. Pouchou, F. Pichoir, Basic expressions of "PAP" computation for quantitative EPMA, *Proc. ICXOM 11* (J. D. Brown, R. H Packwood, eds.) (1986), Uni. Western Ontario, 249-253.
- [49] D.E. Newbury, A simplified version of the PAP model for matrix corrections in EPMA - Pouchou, J. L. and Pichoir, F, *Microbeam Analysis* (1988), San Francisco : San Francisco Press, 315.
- [50] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission and reflection at E=50-30,000eV, Z=1-92, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **55** (1993), 2, 349-349.
- [51] M.S. Prasad, D.C. Joy, Measurements of absolute X-ray generation efficiency for selected K, L, and M-lines, *Scanning* **25** (2003), 4, 210-215.
- [52] E. Lifshin, M.F. Ciccarelli, R. Bolon, New Measurements of the Voltage dependence of absolute X-ray Yields, *International Congress on X-ray Optics and Microanalysis. Proc. 8th ICXOM, Boston. 1977* (1977/1980), 141-148.
- [53] V. Metchnik, S.G. Tomlin, On the Absolute Intensity of Emission of Characteristic X Radiation, *Proceedings of the Physical Society of London* **81** (1963), 523, 956-&.
- [54] D.C. Joy, The efficiency of X-ray production at low energies, *Journal of Microscopy-Oxford* **191** (1998), 74-82.
- [55] M. Green, V.E. Cosslett, Measurements of K, L and M shell x-ray production efficiencies, *Journal of Physics D-Applied Physics* **1** (1968), 4, 425.
- [56] W. Hink, Die absolute Intensität der durch Elektronenstoss in einer dicken Cu-Antikathode erzeugten K alpha-Strahlung, *Zeitschrift Fur Physik* **177** (1964), 4, 424-440.
- [57] J.J. Donovan, N.E. Pingitore, Compositional averaging of continuum intensities in multielement compounds, *Microscopy and Microanalysis* **8** (2002), 5, 429-436.
- [58] M. Green, V.E. Cosslett, Efficiency of production of characteristic X-radiation in thick targets of a pure element, *Proceedings of the Physical Society of London* **78** (1961), 505, 1206.

- [59] N.A. Dyson, The Continuous X-ray Spectrum from Electron-opaque Targets, *Proceedings of the Physical Society of London* **73** (1959), 474, 924-936.
- [60] A. Compton, S.K. Allison, *X-Rays in Theory and Experiment* **D. Van Nostrand Company** (1935).
- [61] M. Procop, V.-D. Hodoroaba, A. Bjeoumikhov, R. Wedell, A. Warrikhoff, Improvements of the low-energy performance of a micro-focus x-ray source for XRF analysis with the SEM, *X-Ray Spectrometry* **38** (2009), 4, 308-311.
- [62] M.A. Kumakhov, Channeling of photons and new X-ray optics, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **48** (1990), 1-4, 283-286.
- [63] M.A. Kumakhov, Capillary optics and their use in x-ray analysis, *X-Ray Spectrometry* **29** (2000), 5, 343-348.
- [64] M. Haschke, M. Haller, Examination of poly-capillary lenses for their use in micro-XRF spectrometers, *X-Ray Spectrometry* **32** (2003), 3, 239-247.
- [65] M. von Ardenne, G. Musiol, U. Klemradt, *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*, Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch, 846.
- [66] A. Bjeoumikhov, N. Langhoff, R. Wedell, V. Beloglazov, N. Lebed'ev, N. Skibina, New generation of polycapillary lenses: manufacture and applications, *X-Ray Spectrometry* **32** (2003), 3, 172-178.
- [67] B.J. Cross, K.C. Witherspoon, Integrated XRF in the SEM, *Microscopy and Microanalysis* **10** (2004), 104-105.
- [68] A. Bjeoumikhov, V. Arkadiev, F. Eggert, V.D. Hodoroaba, N. Langhoff, M. Procop, J. Rabe, R. Wedell, A new microfocus x-ray source, iMOXS, for highly sensitive XRF analysis in scanning electron microscopes, *X-Ray Spectrometry* **34** (2005), 6, 493-497.
- [69] B. Kanngiesser, W. Malzer, I. Reiche, A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up - First archaeometric applications, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **211** (2003), 2, 259-264.
- [70] W. Malzer, B. Kanngiesser, A model for the confocal volume of 3D micro X-ray fluorescence spectrometer, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **60** (2005), 9-10, 1334-1341.
- [71] B. De Samber, G. Silversmit, R. Evens, K. De Schamphelaere, C. Janssen, B. Masschaele, L. Van Hoorebeke, L. Balcaen, F. Vanhaecke, G. Falkenberg, L. Vincze, Three-dimensional elemental imaging by means of synchrotron radiation micro-XRF: developments and applications in environmental chemistry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **390** (2008), 1, 267-271.
- [72] T. Wolff, I. Mantouvalou, W. Malzer, J. Nissen, D. Berger, I. Zizak, D. Sokaras, A. Karydas, N. Grlj, P. Pelicon, R. Schutz, M. Zitnik, B. Kanngiesser, Performance of a polycapillary half lens as focussing and collecting optic-a comparison, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **24** (2009), 5, 669-675.
- [73] NIST DTSA-II, www.nist.gov/dtsa.
- [74] Chessy SEM test sample, PLANO GmbH Wetzlar.
- [75] T. Sun, X. Ding, Measurements of energy dependence of properties of polycapillary x-ray lens by using organic glass as a scatterer, *Journal of Applied Physics* **97** (2005), 12.
- [76] V.-D. Hodoroaba, M. Procop, Determination of the real transmission of an x-ray lens for micro-focus XRF at the SEM by coupling measurement with calculation of scatter spectra, *X-Ray Spectrometry* **38** (2009), 3, 216-221.

- [77] W.T. Elam, J.A. Nicolosi, R.B. Shen, B.E. Scruggs, Scatter Spectra Method for X-Ray Fluorescent Analysis with Optical Components, *United States Patent No. 6,845,147* (2005).
- [78] W. Maenhaut, H. Raemdonck, Accurate Calibration of a Si(Li) Detector for PIXE Analysis, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **229** (1984), 1, 123-136.
- [79] K. Proost, L. Vincze, K. Janssens, N. Gao, E. Bulska, M. Schreiner, G. Falkenberg, Characterization of a polycapillary lens for use in micro-XANES experiments, *X-Ray Spectrometry* **32** (2003), 3, 215-222.
- [80] M. Procop, Measurement of X-ray emission efficiency for K-lines, *Microscopy and Microanalysis* **10** (2004), 4, 481-490.
- [81] F. Eggert, *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop* (2005), Books on Demand GmbH, Norderstedt.
- [82] ISO 15632:2002: Microbeam Analysis Instrumental specification for energy dispersive X-ray spectrometers with semiconductor detectors.
- [83] M. Alvisi, M. Blome, M. Griepentrog, V.-D. Hodoroaba, P. Karduck, M. Mostert, M. Nacucchi, M. Procop, M. Rohde, F. Scholze, P. Statham, R. Terborg, J.F. Thiot, The determination of the efficiency of energy dispersive X-ray spectrometers by a new reference material, *Microscopy and Microanalysis* **12** (2006), 5, 406-415.
- [84] M. Procop, EDXTOOLS - Computer programmes for the determination of critical EDX spectrometer parameters, *Mikrochimica Acta* **132** (2000), 2-4, 527-530.
- [85] J.L. Campbell, A. Perujo, B.M. Millman, Analytic Description of Si(Li) Spectral Lineshapes Due to Monoenergetic Photons, *X-Ray Spectrometry* **16** (1987), 5, 195-201.
- [86] F. Scholze, M. Procop, Modelling the response function of energy dispersive X-ray spectrometers with silicon detectors, *X-Ray Spectrometry* **38** (2009), 4, 312-321.
- [87] S.J.B. Reed, N.G. Ware, Escape peaks and internal fluorescence in xray spectra recorded with lithium drifted silicon detectors, *Journal of Physics E-Scientific Instruments* **5** (1972), 6, 582-&.
- [88] T. Eggert, Die spektrale Antwort von Silizium-Röntgendetektoren, *Dissertation* (2004).
- [89] B. Beckhoff, R. Klein, M. Krumrey, F. Scholze, R. Thornagel, G. Ulm, X-ray detector calibration in the PTB radiometry laboratory at the electron storage ring BESSY II, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **444** (2000), 1-2, 480-483.
- [90] F. Scholze, M. Procop, Measurement of detection efficiency and response functions for an Si(Li) x-ray spectrometer in the range 0.1–5 keV, *X-Ray Spectrometry* **30** (2001), 2, 69-76.
- [91] F. Scholze, B. Beckhoff, M. Kolbe, M. Krumrey, M. Müller, G. Ulm, Detector Calibration and Measurement of Fundamental Parameters for X-Ray Spectrometry, *Mikrochimica Acta* **155** (2006), 1, 275-278.
- [92] J. Schwinger, On the Classical Radiation of Accelerated Electrons, *Physical Review* **75** (1949), 12, 1912-1925.
- [93] BAM Webshop, <http://www.webshop.bam.de>.
- [94] Origin 6.0 Onlinehilfe - Origin: Glättung mit Gleitendem Durchschnitt, <http://www.originlab.de>

- [95] Moxtek DuraBeryllium X-ray Windows <http://www.moxtek.com/x-ray-windows/duraberyllium.html>.
- [96] Bruker XFlash® 5010 Datasheet, http://www.bruker-axs.com/fileadmin/user_upload/pdf_pool/BAXS/Technical%20Documents/Products_BrukerNano/Product_Info_EDS/SpSh_5010_en_rev4_0_lowres.pdf.
- [97] D.E. Newbury, Visualizing Low-Contrast Compositional Microstructures with SDD-EDS X-ray Spectrum Imaging in the Scanning Electron Microscope, *Vortrag bei Microscopy & Microanalysis 2010 Meeting, Portland OR USA* (2010).
- [98] R. Mott, N. Ritchie, Performance Metrics For SDD / Digital Pulse Processor Combinations, *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* **16(Suppl. 2)** (2010), 954-955.
- [99] G.F. Bastin, F.J.J. Van Loo, H.J.M. Heijligers, Evaluation of the use of Gaussian $\phi(\rho z)$ curves in quantitative electron probe microanalysis: A new optimization, *X-Ray Spectrometry* **13** (1984), 2, 91-97.
- [100] JK 37 Highly Alloyed Steel, Swedish Institute for Metals Research, SE-114 28 Stockholm, Sweden.
- [101] Canberra WinAxil X-Ray Analysis Software (S-5005), <http://www.canberra.com/products/438012.asp>.
- [102] B. Vekemans, K. Janssens, L. Vincze, F. Adams, P. Vanespen, Analysis of X-ray Spectra by Iterative Least Squares (AXIL): New Developments, *X-Ray Spectrometry* **23** (1994), 6, 278-285.
- [103] Mikroanalytik.de, <http://www.mikroanalytik.de>.
- [104] C.J.J. Sparks, X-Ray Fluorescence Microprobe for Chemical Analysis, *Synchrotron Radiation Research* (1980), 459.
- [105] H. Kaiser, Die Berechnung der Nachweisempfindlichkeit, *Spectrochimica Acta* **3** (1947), 1, 40-67.
- [106] H. Kafsack, Industrie soll mehr Elektroschrott wiederverwerten, *FAZ.net Frankfurter Allgemeine* (2011).
- [107] Unmengen Elektroschrott illegal exportiert, *FOCUS Online* (2010).
- [108] B. Rapkay, J. Haug, EuropaThemen-direkt: Elektroschrott & Recycling, (2010).
- [109] Amtsblatt der Europäischen Union - Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 2003 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoff in Elektro- und Elektronikgeräten. 13.02.2003.
- [110] Official Journal of the European Union - Commission decision of 18 August 2005 amending Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council for the purpose of establishing the maximum concentration values for certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
- [111] C. Mans, C. Simons, S. Hanning, A. Janssen, D. Alber, M. Radtke, U. Reinholz, A. Buhler, M. Kreyenschmidt, New polymeric candidate reference materials for XRF and LA-ICP-MS - development and preliminary characterization, *X-Ray Spectrometry* **38** (2009), 1, 52-57.

[112] C. Simons, C. Mans, S. Hanning, A. Janssen, M. Radtke, U. Reinholz, M. Ostermann, M. Michaelis, J. Wienold, D. Alber, M. Kreyenschmidt, Study on microscopic homogeneity of polymeric candidate reference materials BAM H001-BAM H010 by means of synchrotron mu-XRF and LA-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25** (2010), 1, 40-43.

[113] ISO, International Organization for Standardization, <http://www.iso.org>.

[114] DIN ISO 11843-2:2006: Erkennungsfähigkeit – Teil 2: Verfahren im Fall der linearen Kalibrierung.

[115] J. Mocak, A.M. Bond, S. Mitchell, G. Scollary, A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques (technical report), *Pure and Applied Chemistry* **69** (1997), 2, 297-328.

[116] J. Shakeshaft, H.M. Morgan, S.C. Lillicrap, Gamma-ray scattering for fat fraction measurement, *Physics in Medicine and Biology* **42** (1997), 7, 1403-1413.

[117] M.J. Cooper, A.J. Rollason, R.W. Tuxworth, Gamma-ray scattering studies of composition variations in alloys, *Journal of Physics E-Scientific Instruments* **15** (1982), 5, 568-572.

[118] D.J. Webster, S.C. Lillicrap, Coherent-Compton scattering for the assesment of bone mineral content using heavily filtered x-ray beams, *Physics in Medicine and Biology* **30** (1985), 6, 531-539.

[119] P. Duvauchelle, G. Peix, D. Babot, Effective atomic number in the Rayleigh to Compton scattering ratio, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **155** (1999), 3, 221-228.

[120] M. Donativi, S. Quarta, R. Cesareo, A. Castellano, Rayleigh to Compton ratio with monochromatic radiation from an X-ray tube (preliminary results), *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **264** (2007), 1, 189-193.

[121] K. Doi, C.J. Vyborny, G. Holje, Development of a Rigid Fluorescent X-Ray Source for Monoenergetic Radiation Studies in Radiographic Imaging, *Radiology* **142** (1982), 1, 233-236.

[122] R.E. Van Grieken, A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry Revised and Expanded (Practical Spectroscopy)* (1993), Marcel Dekker Inc.

[123] J.H. Hubbell, W.J. Veigele, E.A. Briggs, R.T. Brown, D.T. Cromer, R.J. Howerton, Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4** (1975), 471-538.

[124] R.S. Holt, M.J. Cooper, D.F. Jackson, Gamma-ray scattering techniques for non-destructive testing and imaging, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **221** (1984), 1, 98-104.

[125] O. Sogut, A. Kucukonder, E. Buyukkasap, Dependence on average atomic number of coherent/incoherent scattering intensity ratios in compounds, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **87** (2004), 1, 15-23.

[126] Technoplast v. Treskow GmbH, 56112 Lahnstein, <http://www.technoplast-onlineshop.de>.

[127] Gutta Werke GmbH, 77746 Schutterwald.

[128] SPI Supplies/Structure Probe, West Chester, USA, <http://www.2spi.com>.

[129] A. Watenphul, B. Wunder, Temperature dependence of the OH-stretching frequencies in topaz-OH, *Physics and Chemistry of Minerals* **37** (2010), 2, 65-72.

- [130] D. Meschede, Gerthsen Physik 22. Auflage, *Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag* (2004).
- [131] Bestimmtheitsmaß in Microsoft Office 2003, <http://office.microsoft.com/de-de/excel-help/bestimmtheitsmass-HP005209247.aspx>.
- [132] Die Korrelation von Merkmalen, <http://www.mathe-online.at/materialien/klaus.berger/files/regression/korrelation.pdf>.
- [133] D.G.W. Smith, S.J.B. Reed, The calculation of background in wavelength-dispersive electron micro-probe analysis, *X-Ray Spectrometry* **10** (1981), 4, 198-202.
- [134] G. Love, V.D. Scott, Evaluation of a new correction procedure for quantitative electron-probe microanalyse, *Journal of Physics D-Applied Physics* **11** (1978), 10, 1369-1376.
- [135] G. Love, V.D. Scott, Updating correction procedures in quantitative electron-probe microanalysis, *Scanning* **4** (1981), 3, 111-130.
- [136] S.J.B. Reed, The shape of the continuous X-ray spectrum and background corrections for energy-dispersive electron microprobe analysis, *X-Ray Spectrometry* **4** (1975), 1, 14-17.
- [137] P.J. Statham, The generation, absorption and anisotropy of thick-target bremsstrahlung and implications for quantitative energy dispersive analysis, *X-Ray Spectrometry* **5** (1976), 3, 154-168.
- [138] J.I. Goldstein, H. Yakowitz, *Practical Scanning Electron Microscopy* (1975), Plenum Press, New York.

Danksagung

Zum Abschluss meiner Arbeit möchte ich mich bei allen ganz herzlich bedanken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben:

Zu besonderem Dank fühle ich mich Herrn Dr. Hodoroaba verpflichtet, der mich wissenschaftlich betreut hat. Auf sein offenes Ohr bei allen anfallenden Problemen, seine Geduld wie auch Unterstützung durch viele hilfreiche Diskussionen über die Interpretation der Messergebnisse konnte ich mich immer verlassen. Bei Herrn Prof. Panne bedanke ich mich für die Überlassung des interessanten Themas, die Möglichkeit, diese Dissertation mit ihm als Doktorvater anfertigen zu können, und die wertvollen Ratschläge der letzten drei Jahre. Ebenso möchte ich auch meinem Arbeitsgruppenleiter Herrn Dr. Unger für die Unterstützung insbesondere während der Zeit des Schreibens dieser Dissertation danken.

Bei Herrn Dr. Procop bedanke ich mich für die vielen Gespräche und Diskussionen, bei denen ich von seinem Know-how und seiner Kompetenz profitieren konnte. Einige der von ihm geschriebenen Softwarepakete wurden für die Arbeit verwendet.

Mein Dank gilt auch Frau Benemann und Frau Strauss für die herzliche Zusammenarbeit in den REM-Laboren und die Hilfe, mit der sie mir jederzeit zur Seite standen. Unverzichtbar während dieser Zeit war auch die Unterstützung von Herrn Dr. Gross, meinem Bürokollegen, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand.

Ich möchte mich auch bei allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe BAM 6.4 und bei Frau Büttner bedanken, die mich in vielerlei Hinsicht bei den großen und kleinen Problemen unterstützt haben.

Mein Dank gilt auch den Projektpartnern: rtw Röntgen-Technik Dr. Warrikhoff, im speziellen Herrn A. Warrikhoff, Herrn Dr. Warrikhoff, Herrn Gaens und Herrn Dr. Bohmeier, und dem IFG Institute for Scientific Instruments, insbesondere Herrn Dr. Bjeoumikhov. Bei Herrn Dr. Ostermann möchte ich mich für das zur Verfügungstellen der RoHS-Referenzmaterialien bedanken, mit denen die vorgestellten Ergebnisse gelangen.

Abschließend danke ich für die finanzielle Unterstützung durch das BAM-Doktoranden-Programm.