

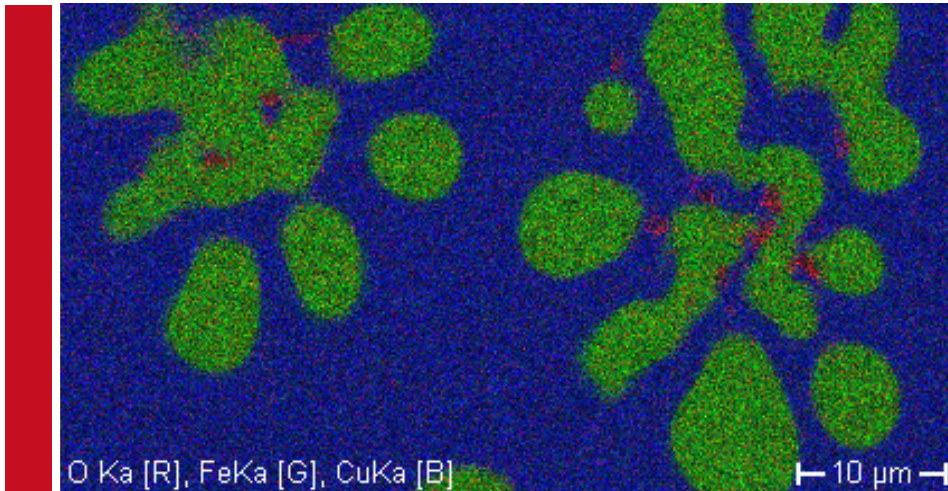
Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Physikalische Grundlagen
 - 2.1. Röntgenspektren
 - 2.2. Halbleiterdetektor
 - 2.3. Escape-Peak
 - 2.4. Pulse Pileup
3. Auswertung
 - 3.1. Untergrundabzug
 - 3.2. Peakentfaltung
 - 3.3. Quantitative Analyse
 - 3.4. Elementverteilungsbilder (Mapping)
4. Versuchsdurchführung
5. Literatur

Die im Skript genannten Fragen dienen der Vorbereitung zum Versuch und werden für die Vorsprache benötigt.

1. Einleitung

Bei der Mikrobereichsanalyse soll die qualitative und die quantitative Elementzusammensetzung einer Probe mit hoher Auflösung ($1 \mu\text{m}^3$) zerstörungsfrei analysiert werden. Dazu wird in einem Raster-Elektronenmikroskop (SEM) die durch den Elektronenstrahl erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung detektiert. Erfolgt diese Detektion mit Hilfe von Kristallspektrometern, dann wird von wellenlängendispersiver Röntgenanalyse (WDX) gesprochen, oder es wird sogar das gesamte SEM in „Mikrosonde“ umgetauft. Erfolgt die Detektion der Röntgenstrahlung über die Energie, dann wird von energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) gesprochen. In beiden Fällen ist „nur“ ein zusätzlicher Detektor in einem Rasterelektronenmikroskop erforderlich. EDX-Detektoren sind deutlich kleiner und weniger aufwendig, so dass sie an den meisten SEMs zu finden sind. Die spektral höher auflösenden WDX-Spektrometer haben eine bessere Nachweisempfindlichkeit, bleiben jedoch aufgrund der komplexeren und zeitaufwändigen Bedienung und Auswertung speziellen Anwendungen vorbehalten.



Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) Energy dispersive X-ray analysis (EDX)

Skript zum EDX-Praktikum an der ZELMI der TU Berlin

Ort: Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie
KWT-Gebäude, Sekr. KWT 2, Raum 09

Zeit: 13:00 Uhr

Betreuung: Dr. Dirk Berger
Ulrich Gernert
Jörg Nissen
Iryna Driehorst
Christoph Fahrenson
Tel. 314 23 484

Protokollabgabe: dirk.berger@tu-berlin.de

2. Physikalische Grundlagen

2.1 Röntgenspektren

Röntgenbremsstrahlung

Bei der elastischen Streuung der Primärelektronen (PE) am Atomkern der Probenatome werden die PEs beschleunigt und strahlen daher die sog. Röntgenbremsstrahlung ab:

$$I_e(E)dE = k_1 * i * Z * (E_{max} - E)dE \quad \text{(Kramersche Formel)} \quad (1)$$

$$\text{bzw. } I_\lambda(\lambda)d\lambda = k_2 * i * Z * \left(\frac{\lambda}{\lambda_{min}} - 1\right) * \frac{1}{\lambda} d\lambda \quad (2)$$

$I_\lambda(\lambda)$	Intensitätsdichte
$I_\lambda(\lambda) d\lambda$	spektrale Intensität
E, λ	Energie, Wellenlänge der Röntgenstrahlung
E_{max}	Energie der Primärelektronen
λ_{min}	kürzeste Wellenlänge der Röntgenstrahlung
i	Elektronenstrom auf das Target
Z	Ordnungszahl
$k_{1,2}$	Konstante

Das Bremskontinuum hat eine scharfe Begrenzung bei E_{max} und ein Maximum bei $\lambda = 3/2 \lambda_{min}$ mit $\lambda_{min} = c * h / E_{max}$. Wird das Bremskontinuum über der Energie aufgetragen, so hat die Verteilung ebenfalls ein Maximum, dass jedoch nur durch die Absorption der niederenergetischen Röntgenquanten in der Probe zustande kommt.

Frage 1: Ist das Bremskontinuum geeignet zur Analyse der Elementzusammensetzung?

Zusätzlich sind im Spektrum der Röntgenbremsstrahlung, die die Probe verlässt, Absorptionskanten des Probenmaterials sichtbar. Position und Höhe der Absorptionskanten sind spezifisch für die Elementzusammensetzung, jedoch sind mittels SEM-EDX die Nachweisempfindlichkeiten nicht ausreichend.

Charakteristische Röntgenstrahlung

Bei der inelastischen Streuung der Primärelektronen (PE) am Atomkern der Probenatome werden Innerschalen-Elektronen ionisiert. Die freiwerdende Energie bei der nachfolgenden Relaxation eines Elektrons aus eine höheren Schale wird in Form von Röntgenstrahlung emittiert. Abbildung 1 zeigt das allgemeine Termschema mit den gängigen Bezeichnungen der Übergänge. In der Nomenklatur der Übergänge folgt folgendem Muster:

$$X_{\lambda_n}$$

X: K, L, M, ... Schale, auf der Übergang endet

λ : Schale, auf der Übergang startet, oder fortlaufend

n: Unterschale

Frage 2: Welche Energieniveaus gibt es im Atom? Welche Übergänge sind erlaubt?

Aus der exakten Kenntnis der Energie der Röntgenquanten lässt sich eindeutig auf Element und Übergang schließen. Leider lässt die begrenzte Energieauflösung des EDX-Detektors das in der Praxis manchmal nicht zu.

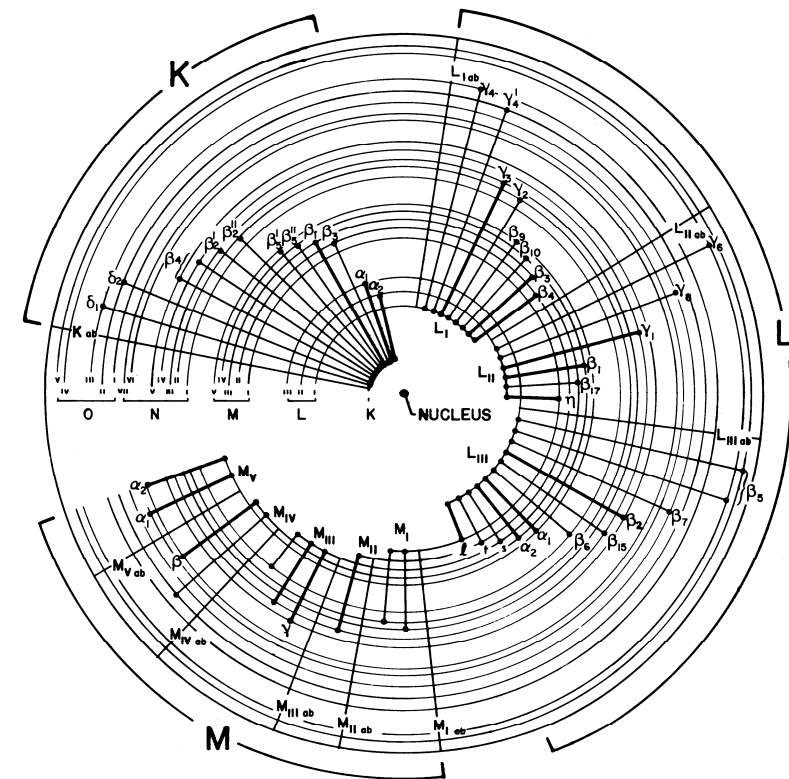


Abb. 1. Mögliche Elektronenübergänge in einem K-, L- oder M-ionisierten Atom mit der konventionellen Notation für die Röntgenlinien

Die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Übergänge hängen von vielen Faktoren ab. Im Allgemeinen lassen sich grob die relativen Intensitäten der Linien angeben:

$K\alpha_1$	=	100	$L\alpha_1$	=	100	$M\alpha_{1,2}$	=	100
$K\alpha_2$	=	50	$L\alpha_2$	=	10	$M\beta$	=	60
$K\alpha_{1,2}$	=	150	$L\beta_1$	=	50			
$K\beta_1$	=	15 - 30	$L\beta_2$	=	20			
$K\beta_2$	=	1 - 10	$L\beta_3$	=	1 - 6			
$K\beta_3$	=	6 - 15	$L\beta_4$	=	3 - 5			
			$L\gamma_1$	=	1 - 10			
			$L\gamma_3$	=	0,5 - 2			
			$L\eta$	=	1			
			$L\lambda$	=	1 - 3			

Abbildung 2 zeigt ein typisches gemessenes EDX-Spektrum einer Kupferprobe.

Frage 3: bestimmen Sie das Peak-Bremskontinuum-Verhältnis und die Linien-Intensitätsverhältnisse.

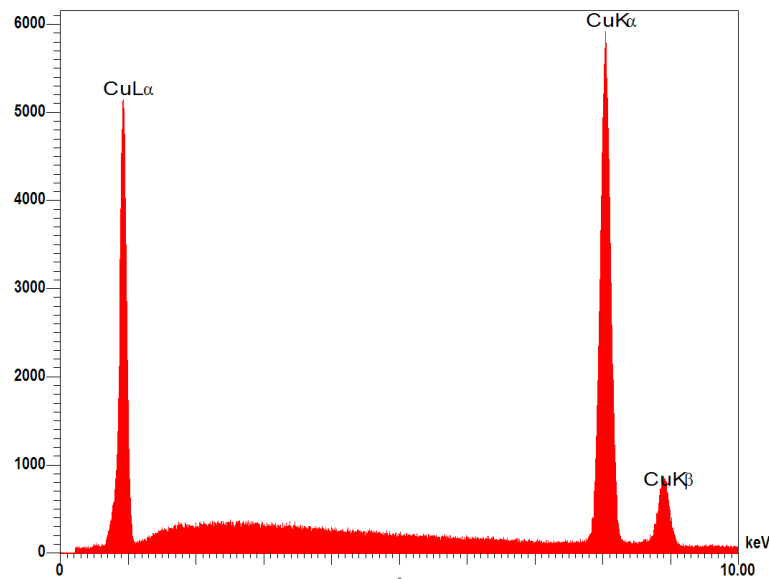


Abb. 2. Spektrum von Kupfer, Aufnahmezeit 120 s, $U_0 = 20$ kV, $i_0 = 0,5$ nA

2.2 Röntgendetektor

Die Energie der Röntgenquanten wird mit einem Halbleiterdetektor gemessen. Wie **Abb. 3.** und **Abb. 4** zeigen, ist der Silizium-Detektor als Diode mit stark ausgebildeter eigenleitender Mittelzone in Sperrichtung gepolt. Durch Photonen (Röntgenquanten) werden Elektron-Loch-Paare erzeugt, die durch das hohe elektrische Feld sofort getrennt und abgesaugt werden. Dabei werden mit guter Proportionalität im Mittel 3,8 eV pro Elektron-Loch-Paar absorbiert. Die Ladungsträger fließen über die p- bzw. n-leitenden Stirnseiten und die Au-Kontaktierungen ab. Die Ladungsmenge ist demzufolge proportional zur Energie des auslösenden Röntgenquants. Da es sich um Beträge in der Größenordnung von nur einigen hundert bis zu einigen tausend Elementarladungen handelt, ist die Messanordnung sehr empfindlich aufzubauen.

Abb. 5. zeigt die Schaltung mit dem Feldeffekt-Transistor in der Integrationsschaltung. Störeinflüsse durch thermisch erzeugte Ladungsträger sowohl im Detektor wie im Vorverstärker (FET) werden reduziert, indem beide Einheiten gekühlt werden. Bei dem dargestellten Si(Li)-Detektor sogar nahe der Temperatur des flüssigen Stickstoffs betrieben; ein Schnittbild von der Firma Link ist in **Abb. 6.** wiedergegeben. Gleichzeitig schaltet man durch die dauernde Kühlung die Alterung des Li-gedrifteten Detektors durch Diffusion aus. In den Si-Kristall wurde Li gedriftet, da das Li die Gitterplätze fehlender Si-Atome (Punktdefekte) einnimmt und somit eine vorzeitige Rekombination der Elektron-Loch-Paare verringert wird. Die aktive Fläche des Detektors beträgt im vorliegenden Fall 10 mm^2 , die Dicke 2-3 mm. Mit größerer Fläche nimmt zwar der vom Detektor erfasste Raumwinkel bei gleichem Abstand zu, das Energie-Auflösungsvermögen nimmt jedoch ab.

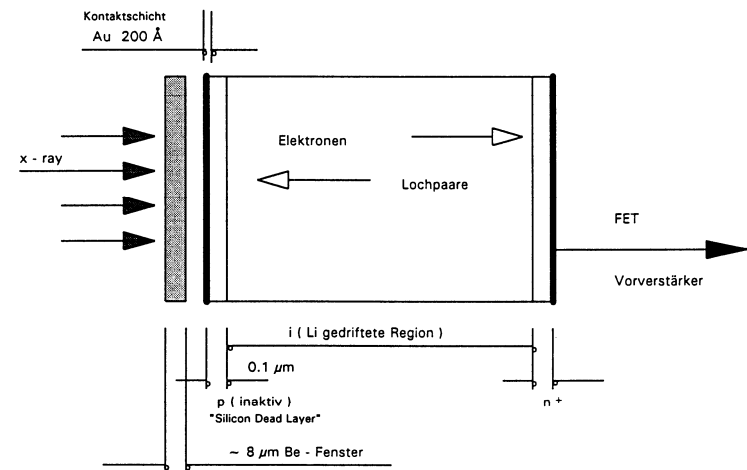


Abb. 3. Schema des Lithium gedrifteten Si(Li) Silizium-Detektors für Röntgenstrahlung (kommerziell erhältlich seit ca. 1960)

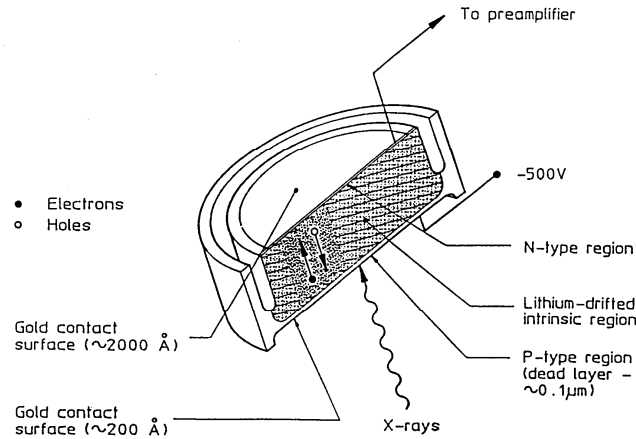


Abb. 4. Ausführung des Detektor-Kristalls

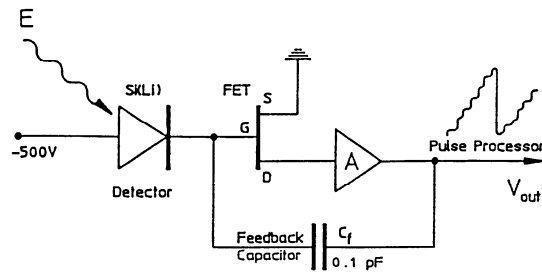


Abb. 5. Si(Li)-Detektor mit Vorverstärker

Der ladungsempfindliche Verstärker wandelt die Ladungsmenge in einen proportionalen Spannungspuls um, der digitalisiert und in einem Multi-Channel-Analyser (MCA) aufsummiert wird. Der MCA zeigt dann direkt das EDX-Spektrum an. Sowohl die Zeit, die zum Digitalisieren investiert wird (sog. Pulsformungszeit, typ. 5 μ s) als auch die Breite der Kanäle des MCS bestimmen die Auflösung des Spektrums.

Frage 4: Wie sieht der zeitliche Verlauf des Ausgangssignals des ladungsempfindlichen Verstärkers aus für Röntgenquanten unterschiedlicher Energie bzw. unterschiedlicher Folgezeit?

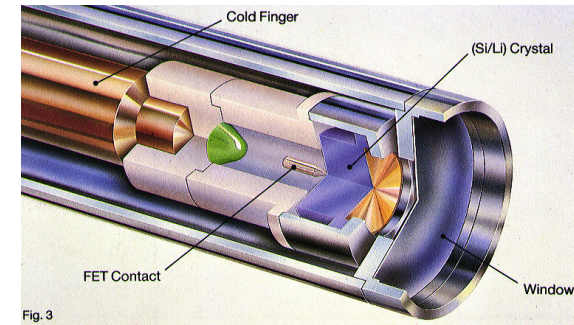


Fig. 3

Abb. 6. Detektor-Aufbau bei der Firma Link

Mit dem Fortschritt der Si-Technologie können seit ca. 2000 perfekte Si-Einkristalle ohne Punktdefekte und einer Dicke von ca. 500 μ m hergestellt werden. Damit entfällt die Notwendigkeit des Driften von Lithiums und damit die Notwendigkeit des Kühlens mit flüssigem Stickstoff. Zur Erhöhung der Geschwindigkeit der Detektors wurde ferner das Drift-Schema eingeführt (Abb. 7): Vom Auftreffort des Röntgenquants driften die Elektron-Loch-Paare „langsam“ zur Anode, wo sie absorbiert und gemessen werden. Der Vorteil ist, dass sich mehrere Ladungswolken auf dem Weg zur Anode befinden können (während sich beim Si(Li) maximal eine Ladungswolke im Detektor befinden darf), so dass der Detektor schneller geworden ist und mehr Röntgenpulse pro Zeiteinheit verarbeiten kann. Diese neue Detektorart heißt SDD = Silicon Drift Detector, umgangssprachlich auch SDD-Detektor.

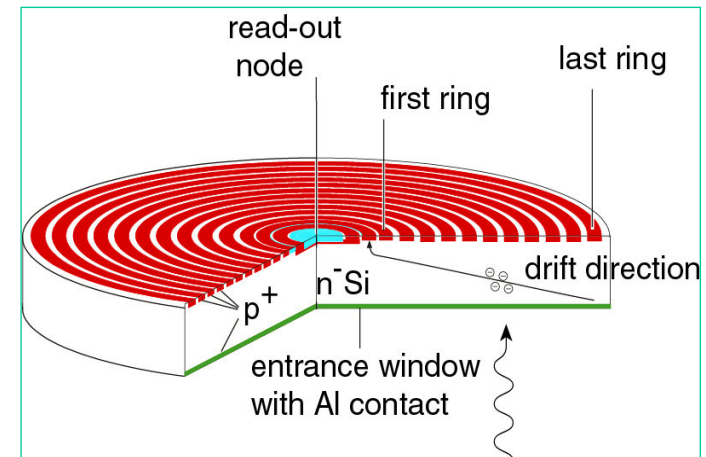


Abb. 7. Detektor-Aufbau beim SDD der Firma PN Sensor

Wie in Abb. 3 gezeigt befindet sich vor dem Detektor ein vakuumfestes Fenster, das die Kondensation von Wasserdampf auf dem gekühlten Detektor verhindert. In diesem Fenster wird ein Teil der niederenergetischen Röntgenquanten absorbiert, so dass die Fenster möglichst dünn (aber dennoch stabil) sein sollten. Die mechanischen Stabilität kann durch ein Stützgitter erhöht werden, dieses reduziert jedoch die Transparenz wieder, s. **Abb. 8**.

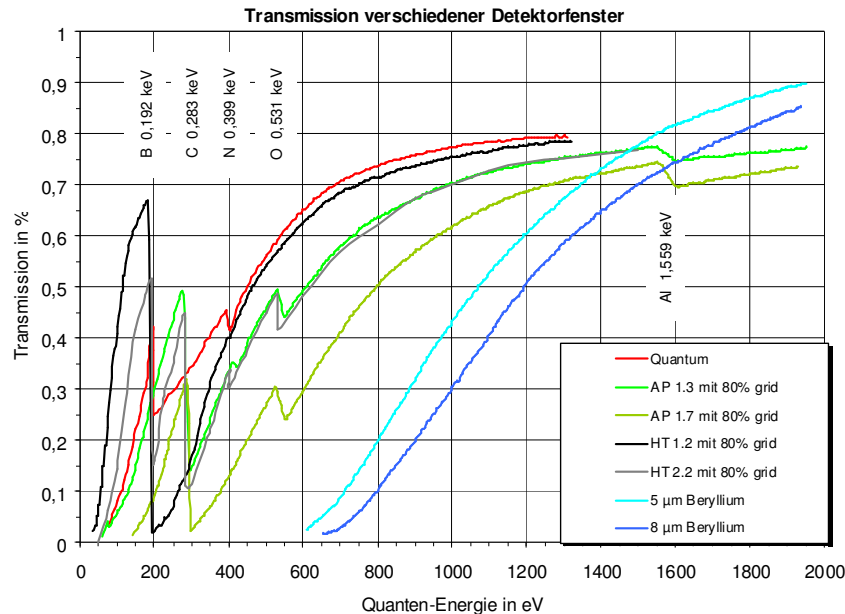


Abb. 8. Transparenz verschiedener Detektorfenster

Frage 5: Welchen Einfluss hat die Absorption des Detektorfensters auf das gemessene Spektrum im Verhältnis zum Spektrum der die Probe verlassenden X-rays?

2.3. Escape-Peak

Ein in den Detektor einfallendes Röntgenquant kann durch Photoabsorption ein Si-Atom K-ionisieren. Die Restenergie verbleibt für die Produktion von Elektron-Loch-Paaren. Wenn das K-ionisierte Si-Atom durch Emission eines K-Quants in den Grundzustand übergeht, ist die Gesamtenergie für die Elektron-Loch-Paare unverändert. Das trifft jedoch nur zu, wenn das K-Quant im Kristall absorbiert wird. Wenn sich die Anregung jedoch im Bereich der Oberfläche ereignet, so ist die Wahrscheinlichkeit 50 % dafür, dass das K-Quant den eigenleitenden Bereich nach außen verlässt, ohne Energie verloren zu haben. Der niedrige Eigenabsorptionskoeffizient begünstigt diesen Prozess. Im Ergebnis steht dann für die Elektron-Loch-Paar-

Produktion der Energiebetrag des eingefallenen Quants, vermindert um die Si-Absorptionskantenenergie zur Verfügung. Als Folge tritt ein Peak auf, der eine Intensität von der Größenordnung 1 % vom Hauptpeak besitzt. Die Intensität nimmt mit wachsender Primärenergie ab.

2.4. Pulse Pileup

Die Freisetzung der Ladungsträgerpaare geschieht in Zeiten, die kurz sind im Vergleich zur Zeit, die erforderlich ist zum Abtransport der Ladung durch das elektrische Feld. Wenn innerhalb der Abbaupulse ein weiteres Quant einfällt, so ergibt sich eine der Energie entsprechende höhere Ladung, und die Abbaukurve erhält den Charakter zweier überlagerter Impulse. Diese Impulse werden aufgrund einer Analyse von Peakhöhe zu Peakdauer eliminiert, da sie nicht entfaltet werden können. Zwei Quanten, die so dicht nacheinander einfallen, dass die Ladungsabbaukurve keine Schultern in den Flanken erkennen lässt, sind nicht von einem Quant mit der Summenenergie zu unterscheiden. Diese Impulse können nicht eliminiert werden, sondern liefern zusätzliche Peaks im Spektrum mit der Summenenergie. Die relative Höhe dieser Peaks nimmt mit der Impulsrate zu, da damit die Wahrscheinlichkeit hinreichend kurzer Abstände entsprechender Quanten zunimmt (Funktionalzusammenhang diskutieren!). Der Pileup-Rejector vermag also nur das Pileup-Kontinuum zu reduzieren und nicht die Summenpeaks.

Frage 6: Skizzieren Sie das Spektrum einer Kupferprobe mit Escape- und Summenpeaks (vg. Abb.2)!

2.5. Totzeit und Messzeit

Der Pileup-Rejector unterdrückt alle Ladungspulse, bei denen die auslösenden Röntgenquanten zeitlich zu dicht nacheinander eingetroffen sind. Je höher der Strahlstrom des Elektronenmikroskops ist, desto mehr Röntgenquanten treffen im Detektor ein und desto mehr Röntgenquanten treffen fast gleichzeitig ein und werden vom Rejector unterdrückt. Schlimmstenfalls treten nur noch PileUps auf, dann landet aber auch kein Count im Spektrum. Wird der Strahlstrom andererseits zu klein gewählt, dann treffen entsprechend selten nur Röntgenquanten ein und im Spektrum sind dann auch entsprechend wenige Counts. Das Optimum liegt irgendwo dazwischen, und zwar bei ca. 30-35% Totzeit (beim Si(Li)-Detektor). Die Totzeit ist der Zeiteanteil, zu dem der Rejector aktiv ist. Die Totzeit wird vom System angezeigt und vom Nutzer ist ein passender Strahlstrom zu wählen. Beim schnelle SDD ist die optimale Totzeit häufig nicht erreichbar, da ein entsprechend hoher Strahlstrom mit anderen Nachteilen (geringere laterale Auflösung und zu hohe Kontamination) verbunden ist.

Bei der Messung wird immer die Messzeit als Parameter vorgegeben, z.B. 100 s. Mit der Messzeit ist die effektive Zeit, während der Pulse den MCA erreichen, gemeint. Bei einer Totzeit von 50% läuft die Messung also in der Echtzeit 200s, um eine Messzeit von 100s zu realisieren.

3. Auswertung

3.1. Untergrundabzug

Die qualitative Aussage über die Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe ergibt sich aus der Lage der Peaks im aufgenommenen Spektrum. Eliminiert werden müssen dabei die Escape-Peaks bei niedrigen Energien und die Pileup-Peaks bei den Vielfachen der Hauptlinien, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Die quantitative Analyse basiert auf den Intensitäten der charakteristischen Linien. Zur Isolierung dieser Intensitäten muss nach Abzug der Escape-Peaks auch das Bremskontinuum abgezogen werden. Eine einfacher Fit des Bremskontinuums ist dafür nicht ausreichend. Vielmehr muss berücksichtigt werden, dass das Bremskontinuum durch die Absorptionskanten der in der Probe vertretenen Elemente Sprungstellen aufgeprägt bekommt. Daher ist es erforderlich, vor der Untergrundberechnung die qualitativ identifizierten Elemente im Programmablauf einzugeben. Da die leichten Elemente, insbesondere der Sauerstoff bei Oxiden, von Detektoren mit Berylliumfenstern nicht erfasst werden, muss zur Berechnung des Verlaufs des Bremskontinuums auch ihr Anteil vorgegeben werden bzw. die Information Oxyd oder Nichtoxyd gesetzt werden. Nach Kramers ist der Verlauf des Bremsspektrums von der mittleren Ordnungszahl abhängig.

3.2. Peakentfaltung

Das Auflösungsvermögen beim EDX ist mit etwa 130 eV fast zehnmal so schlecht wie beim Kristallspektrometer (WDX). Als Folge davon ist es beim EDX-System viel schwieriger, in kritischen Fällen von Linienkoinzidenzen auf Linien desselben Elementes auszuweichen, die nicht von denen anderer Elemente überlagert sind. Einer ausgefeilten Peakentfaltung kommt deshalb eine große Bedeutung zu. Die Verhältnisse werden umso schwieriger, je näher die Linien liegen und je größer der Intensitätsabstand ist. Die $K\alpha$ - und $K\beta$ -Linien kann man dabei mit ausreichender Genauigkeit als symmetrische Gauß-ähnliche Profile ansehen, bei L- und M-Linien ergeben sich durch die Linienvielfalt starke Asymmetrien, die die Peakentfaltung komplizieren. In praxi werden Eichprofile aus dem Speicher für die zu messenden Elemente additiv an das gemessene Probenprofil angepasst. Zur Erhöhung der Genauigkeit wird im weiteren Verlauf nicht die Peakintensität, sondern das Peakintegral verwendet. Von jedem Element in der Probe wird nur ein Peak analysiert, vornehmlich jener mit der höchsten Intensität, meistens der $K\alpha$ -Peak. Für die Quantifizierung verwendet man vornehmlich die gleichen Linien. Werden verschiedene Linien verglichen, dann haben die nachfolgenden beschriebenen Korrekturfaktoren eine höhere Ungenauigkeit.

3.3. Quantitative Analyse

0te Näherung

In einem ersten Ansatz der Quantifizierung könnte man aus den untergrundkorrigierten Peakintegralen direkt auf die Elementkonzentrationen (Dreisatz) schließen. Dass mit diesem Ansatz keine hohen Genauigkeiten erreicht werden können, zeigt Abb. 9. Offensichtlich hängt die Intensität der Röntgenpeaks empfindlich von dem Verhältnis aus Anregungsenergie E_0 und der Linienenergie ab, dem sog. Überspannungsverhältnis. Die Anregungswahrscheinlichkeit einer Linie ist tatsächlich maximal bei einer

Überspannung von 2-3. E_0 wird also so gewählt, dass die intensivste Linie des Elementes mit der geringsten Konzentration am besten angeregt wird!

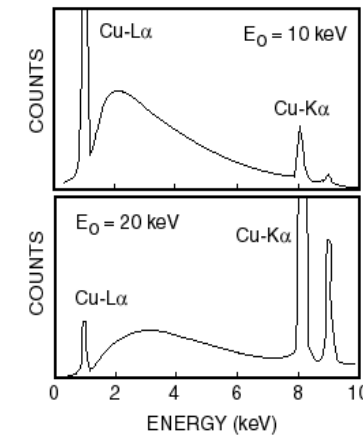


Abb. 9. EDX-Spektren einer reinen Kupferprobe bei verschiedenen Anregungsenergien

Frage 7: Geben Sie die Formeln an, mit der aus den Peakintegralen einer 2atomigen Probe die Konzentrationen in 0ter Näherung berechnet werden.

1te Näherung

Das Problem der unterschiedlichen Anregungswahrscheinlichkeit lässt sich umgehen, wenn nicht die Linien verschiedener Elemente der Probe verglichen werden, sondern wenn die Linie eines Elements der Probe mit der entsprechenden Linie eines Standards (der das Element mit bekannter Konzentration enthält) verglichen wird. Grundlage für diese quantitative Analyse ist die Feststellung, dass sich die Impulsraten für das Element A, gemessen auf Probe und Standard, in guter Näherung verhalten wie die Gewichtskonzentrationen des Elementes A in Probe zu Standard. Das lässt sich aus der Bethe'schen Gleichung plausibel machen, die besagt, dass die Elektronen ihre Energie in der Probe in gleichen Elektronenschichtdicken verlieren. Dabei wird vorausgesetzt, dass es sich um eine reine Ionisationsbremsung bei geradliniger Ausbreitung der Elektronen handelt. Obwohl diese Voraussetzung keineswegs als gut erfüllt betrachtet werden kann, zeigt die erste Näherung in vielen Fällen recht gute Ergebnisse. Wegen $Z/A \sim 0,5$ für alle Elemente folgt aus der Aussage: "die Elektronenabbremmung geschieht in gleichen Elektronenschichtdicken" der Satz: "die Elektronenabbremmung geschieht in gleichen Masseschichtdicken", d. h. in beiden Betrachtungsweisen unabhängig von der elementaren Zusammensetzung der Probe. Bei der Betrachtung des Elementes A im Vergleich zwischen Probe und Standard verhält sich der durch A-Elektronen absorbierte Energiebetrag wie der

Elektronenanteil des Elementes A und dieser wiederum wie der Masseanteil. Reine Ionisationsbremsung vorausgesetzt, ergibt sich daraus derselbe Quotient für die emittierte charakteristische Röntgenstrahlung des Elementes A - in der Relation Probe-Standard (falls der Standard zu 100% aus Element A besteht):

$$\frac{C_{A,Probe}}{C_{A,Standard}} = \frac{Int_{A,Probe}}{Int_{A,Standard}} = K_{A,ratio} = K_{A,r} \quad (3)$$

CA: Gewichtskonzentration des Elementes A

IntA: Peakintegral des Elementes A (nach Untergrundabzug)

Frage 8: Eine Probe enthalte 10 Spurenelement mit je 0,1% Anteil, d.h. knapp unter der EDX-Nachweisempfindlichkeit, und 2 weitere Elemente hoher Konzentration. Wie wirken sich die Spurenelemente auf die Genauigkeit der Analyse in 0ter und 1ter Näherung aus?

2te Näherung

Diese erste Näherung bedarf zur Erhöhung der Genauigkeit einer rechnerischen Korrektur, da sich Probe und Standard bei genauer Betrachtung voneinander unterscheiden:

- Z: die Form des Elektronenausbreitungsvolumens hängt von der mittleren Ordnungszahl Z ab, die in Probe und Standard unterschiedlich ist
- A: die Absorption der charakteristischen Röntgenstrahlung des Elementes A ist in Probe und Standard unterschiedlich, da jeweils eine andere Elementmatrix vorliegt
- F: aufgrund der unterschiedlichen Elementmatrix unterscheiden sich ebenfalls die Fluoreszenzeffekte in Probe und Standard, dabei geht es sowohl um Fluoreszenz der Bremsstrahlung als auch der charakteristischen Strahlung

Ausgangspunkt der Korrekturrechnung ist die Anregungsfunktion $\Phi(\rho x)$ der Strahlung des betrachteten Elementes A als Funktion der Tiefe unter der Probenoberfläche in der Dimension der Massenschichtdicke (ρx), siehe **Abb. 10.** und **Abb. 11.** In der zweiten Abbildung wurde die Massenschichtdicke ρx mit der Variablen z belegt. Zur Berechnung der unter dem Winkel ψ austretenden Röntgenstrahlung muss der im Schichtdickenelement $\Delta(\rho x)$ in der Tiefe (ρx) erzeugte Anteil an Röntgenstrahlung der Absorption durch die darüberliegenden Schichten unterworfen werden. Die Integration muss demzufolge über

$$\Phi(\rho x) \exp(-\mu' \rho x \csc \psi) d(\rho x) \quad (4)$$

erfolgen. Da der im Exponenten stehende Absorptionskoeffizient der Probe μ' sich als Summe der Absorptionskoeffizienten der einzelnen Elemente für die A-Strahlung, gewichtet mit deren Masseanteilen, ergibt, ist eine Auflösung der Absorptions-Korrekturgleichung nach den Masseanteilen nicht möglich. Aus diesem Grunde ist ein iteratives Verfahren einzusetzen. Die Absorptionskorrektur erhöht den Ansatz der

ersten Näherung für das Element A, die Fluoreszenzkorrektur erniedrigt ihn, da sie die Fluoreszenzanregung erstens durch charakteristische Strahlung von Elementen mit höherer Ordnungszahl und zweitens in geringem Maße durch den energiereichen Teil der Bremsstrahlung in Abzug bringt. Darüber hinaus ist bei größeren Unterschieden in der mittleren Ordnungszahl zwischen der Probe und den Standards die unterschiedliche Form der Elektronenausbreitungskeule zu berücksichtigen. Diese drei Korrekturen werden als ZAF- oder FAZ-Korrektur bezeichnet, und das Korrekturprogramm des vorliegenden Systems geht auf MAGIC V von J. Colby zurück. Mit Hilfe der ZAF-Korrektur und Gleichung (3) kann dann die Gewichtskonzentration der Elemente angegeben werden. Für das Element A ergibt sich:

$$w\%_A = \frac{K_{A,ratio}}{ZAF_A} \quad (5)$$

Frage 9: Wie kann aus der Gewichtskonzentration (5) die Atomkonzentration berechnet werden? Wozu könnte die Atomkonzentration der Elemente von Interesse sein?

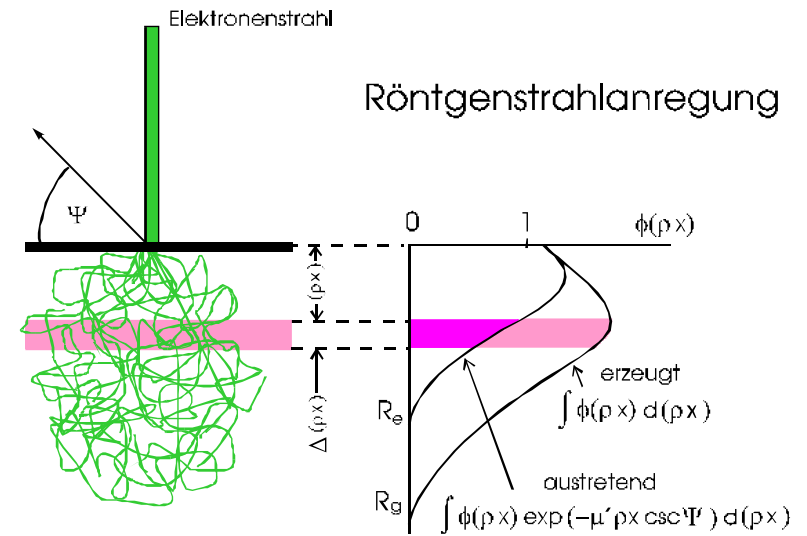


Abb. 10. Anregung und Emission der Röntgenstrahlung

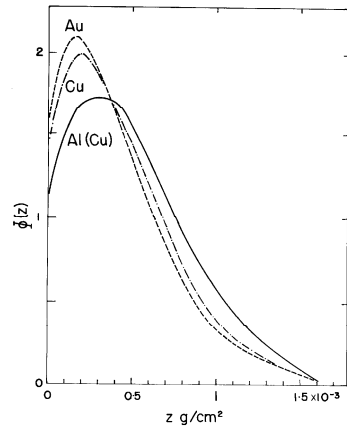


Abb. 11. Anregungsfunktion der charakteristischen Röntgenstrahlung verschiedener Elemente

In den Jahren seit 1988 wurde von J. L. Pouchou und F. Pichoir eine Weiterentwicklung und Verfeinerung des Auswertalgorithmus durchgeführt, der insbesondere dem erweiterten Elementebereich zu niedrigen Ordnungszahlen Rechnung trägt. Die wichtigsten Verbesserungen liegen im Bereich niedriger Energien: genauere Anregungsfunktion und Absorptionskorrektur, genauere Berechnung des Bremskontinuums unter Einbeziehung der Sprünge und Berücksichtigung der Kippung der Probe.

Entscheidende Verbesserungen wurden auch für die standardlose Analyse insbesondere leichter Elemente erzielt. Bei der standardlosen Analyse werden die Peakintegrale des Standards nach Gleichung (3) nicht gemessen, sondern es werden gespeicherte Werte verwendet. Dabei werden natürlich weniger genaue Ergebnisse erzielt, jedoch geht die standardlose Analyse sehr viel schneller und erzielt eine ausreichende Genauigkeit für viele Anwendungen. Bei einem SEM mit kaltem Feldemitter, dessen Strahlstrom gewissen Schwankungen unterworfen ist, wird die standardlose Analyse ebenfalls bevorzugt.

Eine wichtige Voraussetzung für die quantitative Analyse ist die Kenntnis des Einfallswinkels der Elektronen auf der Probenoberfläche und des Abnahmewinkels der Röntgenstrahlung. Daraus ergibt sich die Forderung, dass die Probe in der Regel mit plan geschliffener Oberfläche vorliegen muss. Von rauhen Proben sind im Allgemeinen nur halbquantitative Analysen anzufertigen.

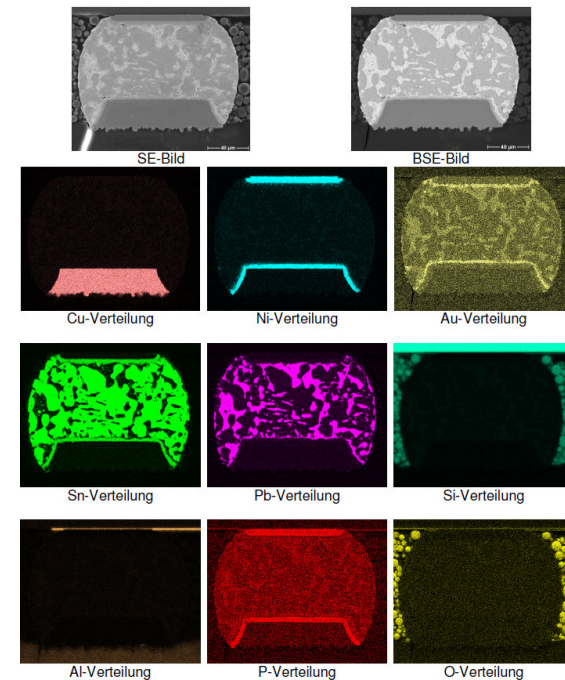
Frage 10: Für gute Analysen mit Standardvergleich müssen die Messungen von Probe und Standard identisch sein. Was genau muss identisch sein?

3.4. Elementverteilungsbilder (Mapping)

Verteilungsbilder für verschiedene Elemente sollen die Konzentrationsverteilung des betreffenden Elementes an der Oberfläche wiedergeben. **Abb. 12.** Dazu wird der Strahl punkt- und zeilenweise über die Probe gerastert und an jedem Bildpunkt wird ein EDX-Spektrum registriert. Im Spektrum werden auf die ausgewählten Elemente Fenster nach Art von Diskriminatoren gesetzt, und jedes Fenster wird einem Bildspeicher zugeordnet. Für jedes Element / Fenster wird ein Rasterbild aufgezeichnet, dessen Helligkeitswert der EDX-Intensität im betreffenden Fenster entspricht.

Bei einer Darstellung von mehreren Elementverteilungsbildern in Verbindung mit einem SE- oder RE-Bild auf dem Bildschirm mit einer Auflösung von 500 x 500 Bildpunkten, werden insgesamt 250.000 Bildelemente auf der Probe erfasst. Um einen Begriff von den erforderlichen Aufnahmezeiten für ein sehr gutes, rauscharmes Bild zu erhalten, sei von einer hohen Konzentration ausgegangen, die im betreffenden Fenster eine Zählrate von ca. 5.000 Impulsen pro Sekunde liefert. Für 16 Helligkeitsstufen im Farbbild sollten mindestens 256 Impulse in einem Kanal mit der höchsten Konzentration eingelaufen sein. Das kann erreicht werden, wenn für die Zähl- und Messzeit auf jedem Punkt eine zwanzigstel Sekunde gesetzt wird. Die gesamte Aufnahmezeit ist dann 12.500 Sekunden oder 3 1/2 Stunden. Das ist nur in Ausnahmefällen praktikabel, nicht für den täglichen Routineeinsatz.

EDX-Skript Abb. 12. Bump im Querschnitt
SE-, BSE- und Elementverteilungsbilder



Drift- und Aufladungskorrektur

Bei derart langen Messzeiten für hochaufgelöste Mappings müssen Proben- und Strahldrift kompensiert werden. Dazu werden automatisch zu festgelegten Zeitpunkten SE-Bilder der Probe eingezogen. Eine Bilderkennungssoftware berechnet dann die Drift und kompensiert diese über einen Imageshift.

Die Auswirkungen einer Aufladung der Probe können reduziert werden, wenn der Bildbereich nicht nur einfach abgerastert wird, sondern wenn mehrere Durchläufe gewählt werden, bei denen der Strahl an den jeweiligen Positionen nicht so lange verweilt. Die Spektren der einzelnen Bildpunkte werden mit jedem Durchlauf zum vorherigen Spektrum des Punktes addiert, bis schließlich je ein Spektrum mit guter Statistik aufsummiert ist.

Quantitatives Mapping

Beim quantitativen Mapping wird das Peakintegral der gesetzten Fenster nicht sofort in die Bildhelligkeit des betreffenden Bildpunktes umgesetzt. Stattdessen wird zunächst das Spektrum nach den Kriterien von Kap. 3.3 ausgewertet.

Frage 11: Wie können die Informationen der Elementverteilungsbilder aus Abb. 12 zur Phasenanalyse verwendet werden?

4. Versuchsdurchführung

1. Aufnahme eines Spektrums und Identifizierung aller Peaks automatisch und manuell (z.B. Cu, Ti)
2. Aufnahme von Spektren bei verschiedenen Anregungsenergien (z.B. TiB₂)
2. Messung der Auflösung des Detektors (z.B. Mn K α)
3. Messung des Escape-Peaks bei Ti K α
Abstand
Größenverhältnis
4. Untersuchung eines Bremsspektrums
kurzwellige Grenze
Lage des Maximums
5. Quantitative Untersuchung einer Probe (z.B. Dendritische Ausscheidung), Auswertung in 0ter, 1ter und 2ter Näherung mit Erläuterung aller Faktoren
6. Elementverteilungsbild (X-Ray Mapping)

5. Literatur

- | | |
|---|---|
| 1. X-Ray Spectrochemical Analysis | Birks, L.S. |
| 2. Advanced Scanning Electron
Microscopy and X-Ray Microanalysis | Newbury,D.E.,
Joy,D.C., Echlin,P.,
Fiori, Goldstein |
| | Plenum Press New York and London, 1986 |

- | | |
|---|---|
| 3. Electron Beam X-Ray
Microanalysis | Heinrich, K.F.J.
Van Nostrand Reinhold Company, 1981 |
| 4. Quantitative Electron-Probe
Microanalysis | Scott, Love
Ellis Horwood Limited Chichester, 1983 |
| 5. Scanning Electron Microscopy | Reimer, L.
Springer-Verlag Berlin, 1985 |
| 6. X-Ray Energy Spectrometry | Woldseth
KEVEX Corporation, 1973 |
| 7. X-Ray Microanalysis in the Electron Microscope | J. A. Chandler
Noth-Holland Publishing Company, 1987 |
| 8. Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden | P. Hahn-Weinheimer
A. Hirner
K. Weber-Diefenbach
Vieweg Verlag, München 1994 |