

# Materialanalytik

## Praktikum

---

**REM - EDX****B505**

---

Stand: 27.10.2011

**Ziel:** An Proben unbekannter Zusammensetzung ist eine qualitative und quantitative Röntgenmikroanalyse durchzuführen.

### Inhalt

#### 1 Einleitung

#### 2 Grundlagen

##### 2.1 Röntgenstrahlung

##### 2.1.1 Bremsstrahlung

##### 2.1.2 Charakteristische Strahlung

##### 2.1.3 Moseley'sches Gesetz

##### 2.1.4 Anregungsenergie und -tiefe

##### 2.2 Energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDS)

##### 2.2.1 Aufbau und Funktionsweise des EDS - Detektors

##### 2.2.2 Analyse

##### 2.3 Wellenlängendispersive Röntgenspektrometrie (WDS)

#### 3 Technische Bedeutung

#### 4 Versuchsdurchführung

##### 4.1 Geräte / Proben

Geräte

Proben

##### 4.2 Ablauf

#### 5 Versuchsauswertung

#### 6 Literatur

#### 7 Anhang

## 1 Einleitung

Treffen stark beschleunigte Elektronen auf Materie, so entsteht Röntgenstrahlung. Diese Tatsache hat zur Entwicklung der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) geführt, im Englischen als *Electron Probe Microanalysis* (EPMA) bezeichnet. Man versteht darunter die Kombination von Elektronenmikroskopie und Röntgenmikroanalyse (RMA), z. B. die Kombination von Rasterelektronenmikroskop (REM) und Röntgenspektrometer.

Wurde die Rasterelektronenmikroskopie in den dreißiger Jahren von *Manfred von Ardenne* entwickelt, so dauerte es noch weitere zwanzig Jahre, bis *Castaing* den ersten Röntgenmikroanalysator baute.

Mit der ESMA wurde eine Möglichkeit geschaffen, nicht nur die Topographie einer Probe abzubilden, sondern die Zusammensetzung kleinster Probenbereiche zu analysieren.

Da herkömmliche chemische oder spektrometrische Untersuchungsmethoden dies nicht leisten können, wurde die Mikroanalyse im Elektronenmikroskop zu einem bedeutenden Werkzeug für die Untersuchung von Festkörpern.

## 2 Grundlagen

Beim Auftreffen hoch beschleunigter Elektronen auf eine Probe treten diese mit den Atomen des Materials in Wechselwirkung. Es treten sowohl elastische Stöße zwischen Atomkernen und Strahlelektronen ohne Energieverlust als auch inelastische Stöße zwischen Hüllenelektronen und Strahlelektronen mit Energieverlust auf. Die Strahlelektronen werden so lange gestreut, bis sie ihre Energie vollständig abgegeben oder die Probe infolge von Richtungsänderungen verlassen haben.

Als Folge der inelastischen Wechselwirkung entstehen verschiedene Signale, die zur Gewinnung von Informationen über die Probe herangezogen werden (vgl. **B504**):

- Sekundärelektronen
- Rückstreuielektronen
- Probenstrom ( absorbierte Elektronen)
- Röntgenstrahlung
- Kathodolumineszenz
- Auger- Elektronen

### 2.1 Röntgenstrahlung

#### 2.1.1 Bremsstrahlung

Ein Teil der eindringenden Primärelektronen des Strahls wird durch die elektrischen Felder (Coulomb-Felder) der Atomkerne abgebremst, so dass ihre kinetische Energie teilweise oder vollständig in elektromagnetische Strahlung (*Bremsstrahlung*) umgewandelt wird. Es handelt sich dabei um ein kontinuierliches Spektrum, da die zugehörige Wellenlänge der emittierten Strahlung beliebige Werte bis zur kurzwelligen Grenze  $\lambda$  annehmen kann.  $\lambda$  hängt nach dem Gesetz von *Duane-Hunt* von der Beschleunigungsspannung  $E_0$  ab:

$$\lambda = hc / eE_0 , \quad (1)$$

( $h$  bezeichnet das Planck'sche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $e$  die Elementarladung des Elektrons.)

In der Röntgenmikroanalyse ist die Bremsstrahlung unerwünscht, aber nicht zu vermeiden. Daher müssen die Anregungsbedingungen optimiert werden, um ein möglichst hohes Signal / Untergrund - Verhältnis zu bekommen.

## 2.1.2 Charakteristische Strahlung

Erfolgen direkte Zusammenstöße zwischen Primär- und Hüllenelektronen der Probenatome, so können Hüllenelektronen aus den Energieniveaus (Orbitalen, durch Schalen symbolisiert) herausgeschlagen werden. Die Stoßprozesse auf inneren Schalen bewirken *Tiefenionisation*.

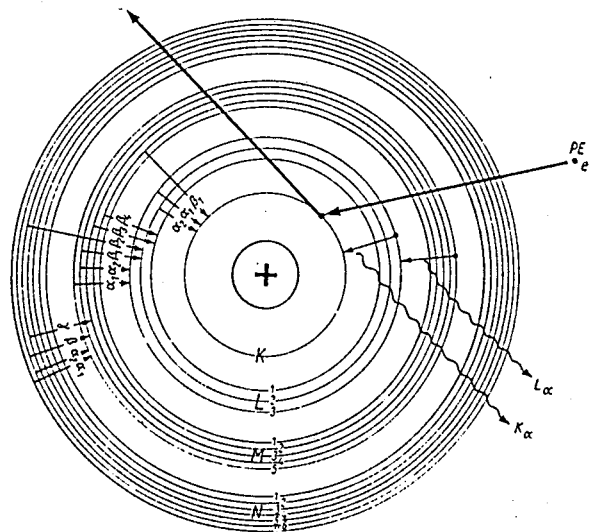


Abb. 1: Ionisation eines Atoms durch ein Primärelektron (PE) mit anschließender Emission von Röntgenstrahlung

Die entstandene Lücke wird durch Elektronen äußerer Schalen wieder aufgefüllt, wobei dieser Prozess fortläuft. Beim Übergang aus höheren Energieniveaus auf solche mit geringerer Energie wird der überschüssige Energiebetrag in Form von Röntgenstrahlung frei (vgl. M408). Da die Energie der entstehenden Röntgenquanten nur von den Energiedifferenzen der beteiligten Schalen abhängt und diese für jedes Element charakteristisch sind, spricht man von *charakteristischer Röntgenstrahlung*. Röntgenlinien, die durch Elektronensprünge auf eine gemeinsame Schale entstehen, fasst man zu einer Spektralserie (K-, L-, M-Serie) zusammen (Abb. 1). Dabei verweist der Index  $\alpha$  auf den Übergang von der nächsthöheren Schale,  $\beta$  auf den Übergang von der übernächsten Schale usw.;  $K_\alpha$  bezeichnet somit den Elektronensprung von L auf K. Die besetzbaren Energieniveaus werden durch vier Quantenzahlen beschrieben (Abb. 2). Aus Abb. 1 und 2 ist ersichtlich, dass die Schalen in Unterniveaus unterteilt sind, deren Anzahl durch die Nebenquantenzahl  $l$  und die magnetische Quantenzahl  $m_l$  gegeben ist. ( $l$  ist die Zahl der Energieniveaus pro Hauptschale  $n$ :  $l = n-1$ ;  $m_l$  ist die Zahl der Energieniveaus pro Unterschale  $l$ :  $m_l = 2l+1$ ). Bei elektronischen Übergängen mit nachfolgender Emission von Röntgenstrahlung muss neben der Energie auch der Gesamtdrehimpuls erhalten bleiben. So kommt es, dass nur diejenigen Elektronensprünge erlaubt sind, für die die Quantenzahlen bestimmte Regeln erfüllen:  $\Delta n \neq 0$ ,  $\Delta l \neq 0$ ,  $\Delta m_l \neq 0$  bzw.  $\Delta m_l = 0$  mit  $m_l \neq 0$ . Somit existieren nur zwei Übergänge von L auf K, nämlich  $K_{\alpha 1}$  und  $K_{\alpha 2}$  (Abb. 1 und 2). Analoges gilt für die übrigen Übergänge.

Aus den Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich die entsprechenden Intensitäten der zugehörigen Röntgenlinien ableiten:

$$\begin{aligned} \text{K-Serie: } & \alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2 = 100 : 53 : 18 : 5 \\ \text{L-Serie: } & \alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2 : \beta_3 : \beta_4 = 100 : 11 : 52 : 20 : 10 : 6 \end{aligned}$$

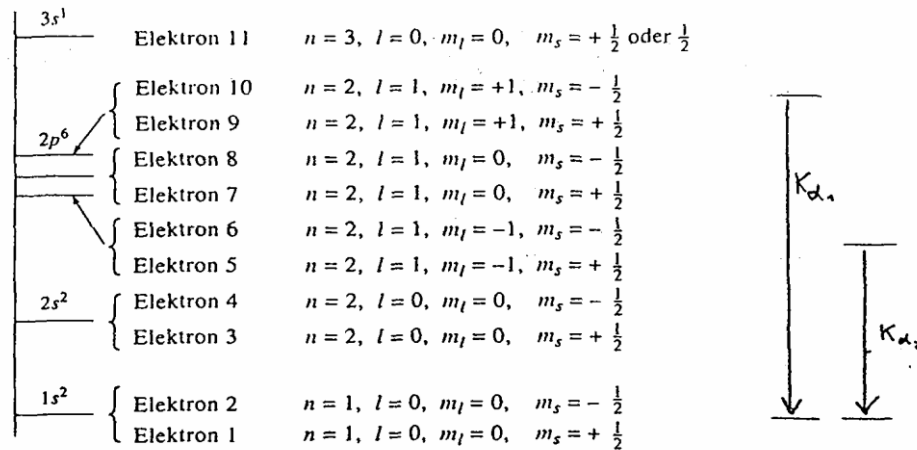


Abb. 2: Die Quantenzahlen der elf Elektronen des Natriums

### 2.1.3 Moseley'sches Gesetz

Grundlage für die Bestimmung von Elementen ist das *Moseley'sche Gesetz*, das den Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl  $Z$  und der Energie  $E$  der emittierten Röntgenlinie für den Elektronenübergang vom Energieniveau  $n_2$  auf das Energieniveau  $n_1$  zeigt (siehe M407):

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot R_{\infty} (Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2)$$

Dabei ist das Planck'sche Wirkungsquantum  $h = 6.626196 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ , die Lichtgeschwindigkeit  $c = 299792456 \text{ m/s}$ , die Rydbergkonstante  $R_{\infty} = 10973731 \text{ m}^{-1}$ . Durch die Abschirmkonstante  $\sigma$  wird die Präsenz der übrigen Hüllenelektronen berücksichtigt. Das Gesetz gilt streng nur für kleine und mittlere Ordnungszahlen. Mit wachsender Hauptquantenzahl  $n$  nimmt die Energie der Strahlung stark ab.

Für  $K_{\alpha}$ -Strahlung mit  $n_1 = 1, n_2 = 2$  und  $\sigma = 1$  vereinfacht sich das Moseley'sche Gesetz zu

$$E = h \cdot c \cdot R_{\infty} \cdot 3/4 (Z - 1)^2, \quad (3)$$

Misst man die Energie bzw. Wellenlänge des emittierten Röntgenspektrums, so können daraus unmittelbare Rückschlüsse auf die in der Probe enthaltenen Elemente gezogen werden.

### 2.1.4 Anregungsenergie und -tiefe

Das  $K$ -Dublett  $K_{\alpha 1}$  und  $K_{\alpha 2}$  wird aufgrund seiner Intensitäten am häufigsten verwendet (siehe Abschnitt 2.1.2). Es kann jedoch nicht immer angeregt werden, da die dazu erforderliche Anregungsenergie (zum Herausschlagen der Elektronen) mit der Ordnungszahl des Elements zunimmt. Sie nimmt für jedes Element in der Reihenfolge der Schalen  $K, L, M, N$  ab.

Schwerere Elemente als Zinn ( $Z = 50$ ) benötigen zur Anregung von  $K$ -Linien mehr als 25 keV; um Strahlung ausreichender Intensität zu erzeugen, ist eine deutlich höhere Energie notwendig. Eine Beschleunigungsspannung von maximal 20-30 kV, über die gängige Elektronenmikroskope verfügen, reicht aber aus, um Elektronen aus dem  $L$ - oder  $M$ -Niveau herauszulösen. Zum Nachweis von Elementen mit höheren Ordnungszahlen werden daher  $L$ - oder  $M$ -Linien herangezogen. Das Anregungsvolumen für Röntgenstrahlung ist etwa genauso groß wie das Wechselwirkungsvolumen zwischen Strahlelektronen und Probe. Das Wechselwirkungsvolumen wiederum ist für langsame Elektronen und Elemente mit großer Ordnungszahl am kleinsten; Bei den gewöhnlich gewählten Versuchsbedingungen beträgt es mindestens  $1 \mu\text{m}^3$ .

Die Anregung von charakteristischer Röntgenstrahlung kann nur dort stattfinden, wo die Energie der Primärelektronen mindestens so hoch ist wie die kritische Anregungsenergie  $E_c$  für das betreffende Röntgenniveau.

Nach *Anderson und Hasler* gilt für die Anregungstiefe  $R$  bis zu der die Energie der Primärelektronen auf den kritischen Wert  $E_c$  abgesunken ist:

$$R = 0.0064 (E_0^{1.68} - E_c^{1.68}), \quad (4)$$

*Castaing* berücksichtigt in seiner Berechnung die Atommasse  $A$ , die Ordnungszahl  $Z$  und die Dichte  $\rho$  des Materials:

$$R = 0.033 (E_0^{1.67} - E_c^{1.67}) A / \rho Z, \quad (5)$$

$R$  wird in  $\mu\text{m}$  angegeben, die Energien in KeV

Die Eindringtiefe der Elektronen lässt sich bei bekannter Probendichte extrapolieren (Anhang).

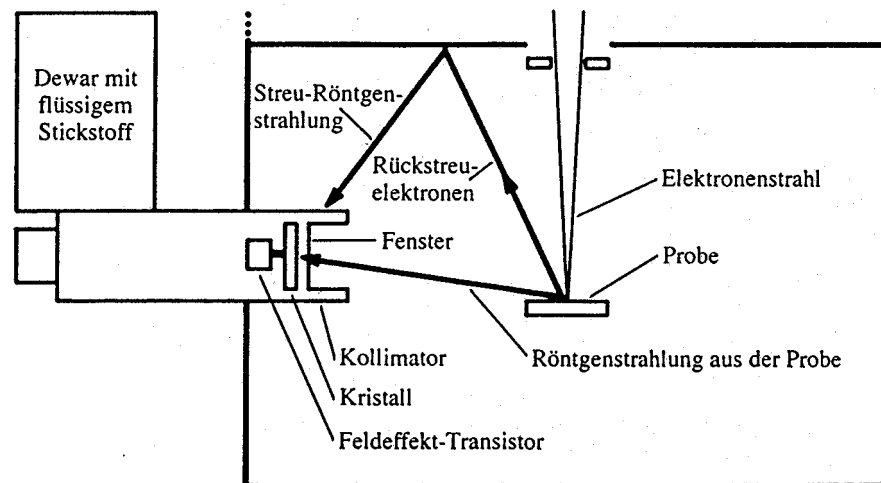


Abb. 3: Schematische Darstellung eines EDS-Systems

## 2.2 Energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDS)

### 2.2.1 Aufbau und Funktionsweise des EDS - Detektors

Aufgabe des EDS-Systems ist es, Röntgenquanten in Spannungsimpulse umzuwandeln und diese schließlich in Form eines Spektrums darzustellen.

Die wesentlichen Komponenten des EDS-Detektors sind Kollimator, Fenster, Detektorkristall, Feldeffekt-Transistor und das Dewar- Gefäß mit flüssigem Stickstoff, wie Abb. 3 zeigt.

Der *Kollimator* dient dazu, die Streustrahlung zu reduzieren. Von den Kammerwänden gestreute Röntgenstrahlen sowie Rückstreu-elektronen werden an seiner mit Kohlenstoff beschichteten Wandung absorbiert.

Das *Fenster* wirkt als Barriere zwischen dem nachfolgenden Detektorkristall und der Mikroskopkammer. Es verhindert, dass sich Verunreinigungen und Dämpfe aus der Kammer auf der sehr kalten Kristalloberfläche niederschlagen und dessen Nachweisfähigkeit für Röntgenstrahlung beeinträchtigen.

Fenster aus Beryllium mit einer Dicke von ca.  $8 \mu\text{m}$  sind zwar relativ stabil, haben aber den gravierenden Nachteil, langwellige Röntgenstrahlung aus leichten Elementen zu absorbieren. Die untere Nachweisgrenze liegt bei Natrium mit  $Z = 11$ , wobei die Natrium-  $K_\alpha$  - Strahlung immerhin noch zu 44 % absorbiert wird. Strahlung mit einer geringeren Energie als 1 keV lässt sich kaum nachweisen.

Daher wurden mittlerweile verschiedene Polymerfenster entwickelt, die eine geringere Absorption als Beryllium aufweisen, jedoch leichter zerbrechen. Optimal sind Detektoren, die während einer Messung kurzzeitig völlig ohne Fenster arbeiten können.

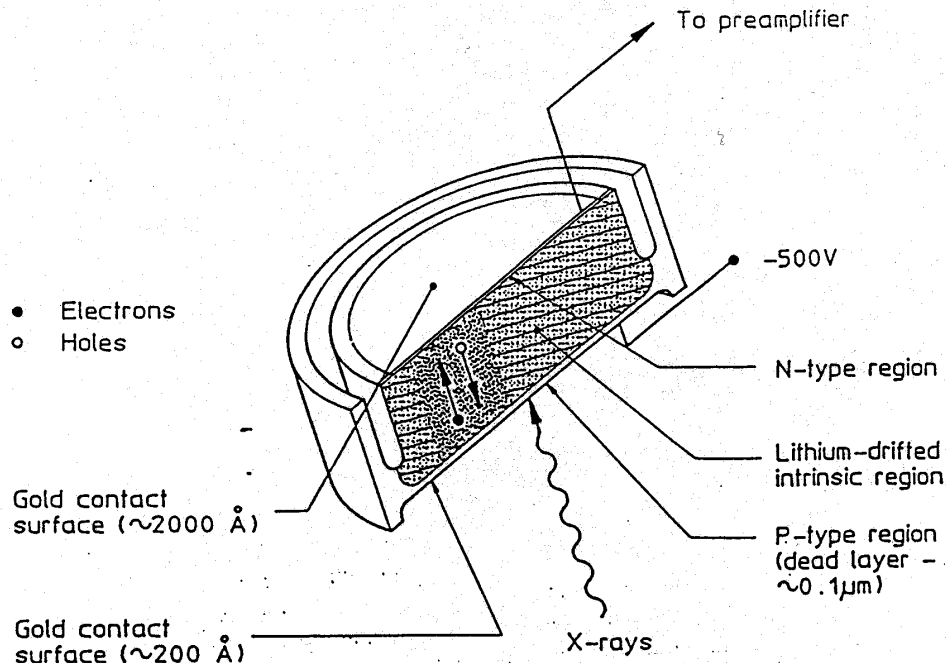


Abb. 4: Aufbau des Detektorkristalls

Der *Detektorkristall* aus Silizium (Abb. 4) befindet sich auf der Sichtlinie zur Probe, um eine optimale Zahl von Röntgenquanten nachweisen zu können. Seine Funktion besteht darin, Röntgenquanten in Ladungen umzuwandeln. Der Kristall hat eine aktive Fläche von  $10 \text{ mm}^2$ . Die Oberflächen sind mit dünnen Goldkontakten versehen, an welchen eine Vorspannung von 500 V liegt.

Silizium enthält immer Spuren negativ geladener Verunreinigungen, d.h. es ist schwach p-leitend. Diese werden kompensiert, indem man etwas Lithium auf Zwischengitterplätze diffundieren lässt. Der mit Lithium dotierte Kristall wird als Lithium-gedriftet bezeichnet und mit Si(Li) abgekürzt. Durch Anlegen einer Spannung reichert sich das Lithium auf einer Seite des Kristalls an, die andere Seite verarmt. So entsteht ein breiter *i*-Bereich (intrinsischer, d.h. eigenleitender Übergangsbereich). Aufgrund der großen Eindringtiefe von Röntgenstrahlen ist ein breiter Übergangsbereich erforderlich.

Der Detektorkristall stellt im Prinzip eine Halbleiterdiode mit *pin* - Übergang dar. Zunächst fließt ähnlich wie in einer Diode in Sperrrichtung kein Strom. Fällt jedoch in den aktiven *i*- Bereich Röntgenstrahlung, so werden dort Elektronen und Löcher erzeugt. Diese wandern unter dem Einfluss der angelegten Spannung zu den Endflächen des Kristalls.

Zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paars in Silizium sind 3.86 eV erforderlich. Somit ist die Anzahl der entstehenden Elektron-Loch-Paare proportional zur Energie des absorbierten Röntgenquants. Beispielsweise erzeugt ein Aluminium-  $K_{\alpha}$ -Quant mit 1490 eV rund  $1490/3.86=386$  Paare, ein Calcium-  $K_{\alpha}$ -Quant mit 3691 eV erzeugt 956 Paare, was einer Ladung von  $1.53 \cdot 10^{-16} \text{ C}$  entspricht. Da es sich um extrem kleine Signale handelt, ist es wichtig, das durch Wärme verursachte Untergrundrauschen zu minimieren. Dies geschieht, indem der Kristall während der Messung auf der Temperatur von flüssigem Stickstoff (77 K) gehalten wird.

Es schließt sich der *Feldeffekt-Transistor (FET)*, genauer ein PENTAFET an, der die im Kristall erzeugte Ladung in einen Spannungspuls umwandelt; er wirkt demnach als Erstverstärker.

Der FET befindet sich zusammen mit dem Siliziumkristall im Vakuum und wird zur Minimierung des elektronischen Rauschens ebenfalls mit Stickstoff gekühlt.

In Verbindung mit dem FET sorgt ein Vorverstärker für Verstärkung der Spannungsimpulse im Bereich von Millivolt: Für das Calcium-  $K_{\alpha}$ -Quant mit der erzeugten Ladung von  $1.53 \cdot 10^{-16}$  C beträgt die Ausgangsspannung nun 1.53 mV.

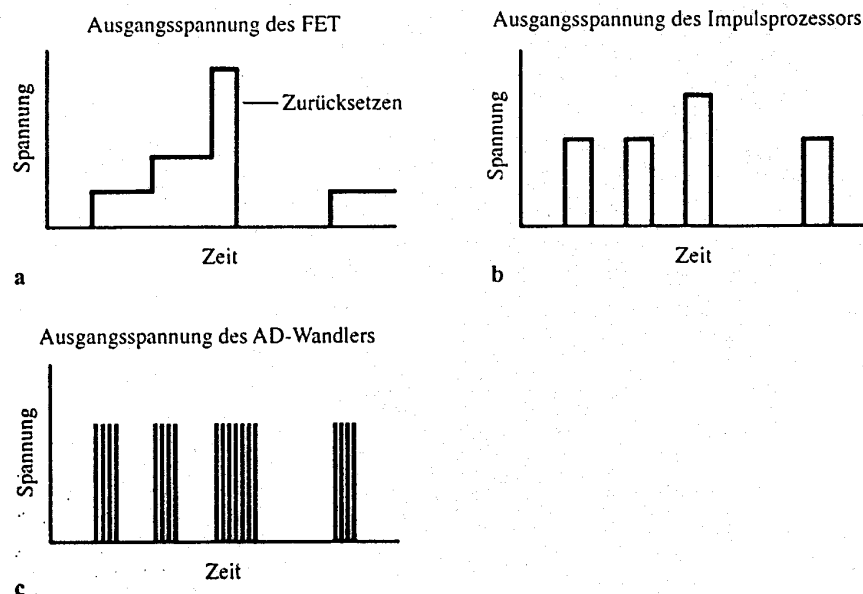


Abb. 5: Ausgangsspannung des FET, Prozessors und AD- Wandlers

Um im linearen Bereich des FET zu bleiben, muss die sich aufbauende Spannung zurückgesetzt werden. Daher ist seine Ausgangsspannung eine Rampe aus einzelnen Spannungsstufen, gefolgt von einem periodischen Rücksprung auf Null (Abb. 5a). Die Spannungszunahme auf jeder Stufe der Rampe ist der Energie der Röntgenquanten proportional.

Der *Impulsprozessor* wandelt die rampenförmige Spannung des Vorverstärkers in getrennte Spannungsimpulse um (Abb. 5b). Die Höhe der Impulse entspricht der Energie der Röntgenquanten. Der Vorgang der Impulsverarbeitung, d.h. die Zeit, in der ein Röntgenquant erfasst und verarbeitet wird, muss abgeschlossen sein, bevor der nächste Impuls verarbeitet werden kann:

In dieser *Totzeit* wirken sich weitere Impulse störend aus. Daher verfügt das System über eine spezielle Totzeitkorrektur, die *pile-up-Unterdrückung* (*pile up* bedeutet Anhäufung): Erfasst der Prozessor bei der Verarbeitung eines Impulses einen zweiten, so werden beide verworfen; daher verlängert sich mit zunehmender Zählrate (Impulszahl pro Sekunde) die Analysezeit entsprechend. In der Regel können einige Tausend Impulse pro Sekunde verarbeitet werden.

Durch den Analog-Digital-Wandler (AD- Wandler) werden die analogen Signale des Prozessors in digitale umgewandelt. Es entstehen Gruppen von Impulsen mit jeweils derselben Spannung. Hier ist die Zahl der Impulse pro Gruppe der Energie der Röntgenquanten proportional (Abb. 5c).

Im Vielkanal- Analysator werden schließlich die digitalen Impulse mit Hilfe des Rechners gezählt und in den einzelnen Kanälen für unterschiedliche Energien gespeichert, ein leistungsfähiges EDS-System umfasst 1024 Kanäle. Trägt man die Zahl der Impulse pro Kanal gegen die zugehörige Energie auf, wie es vereinfacht in Abb. 6 zu sehen ist, so entsteht ein Histogramm der registrierten Energien. Dieses wird von der Kathodenstrahlröhre als Röntgenspektrum auf dem Bildschirm dargestellt.

Die Röntgenlinien werden nicht als scharfe Linien erfasst, sondern als 100 - 200 eV breite Maxima (Peaks), d.h. sie besetzen mehrere Kanäle des Analysators. Die *Energieauflösung* eines Detektors ist die wichtigste Kenngröße für seine Leistungsfähigkeit. Sie wird ermittelt, indem man die Halbwertsbreite (Peakbreite in halber Peakhöhe) eines Mangan-  $K_{\alpha}$ - Peaks bei 5.9 keV misst.

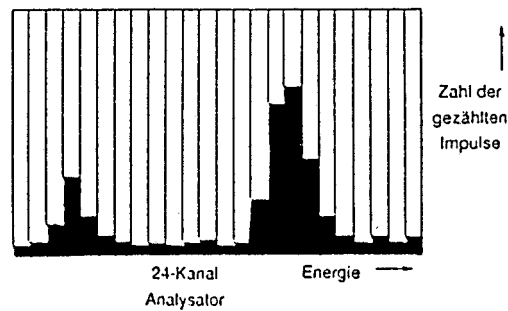


Abb. 6: Vereinfachter Vielkanal- Analysator mit 24 Kanälen

### 2.2.2 Analyse

Zur elektronenmikroskopischen Betrachtung und Analyse eignen sich nur Proben mit elektrisch leitfähiger Oberfläche. Nichtleitende Proben müssen vorher mit einer leitenden Schicht versehen werden. Da die Beschichtung sowohl Röntgenstrahlung aus der Probe absorbieren kann als auch selbst Strahlung emittiert, sollte sie möglichst dünn sein und kein Element enthalten, das in der Probe nachzuweisen ist. Es eignet statt Gold/Palladium z.B. Kohlenstoff mit sehr geringem Absorptionsvermögen.

Es können nur Röntgenstrahlen nachgewiesen werden, die sich ungehindert in Richtung Detektor ausbreiten können. Daher ist darauf zu achten, dass durch die Topographie der Probe nicht Strahlung abgeschattet (Abb. 8a) oder zu stark gestreut wird (geometrische Effekte). Auch muss u.U. mit der Entstehung von Fluoreszenzstrahlung gerechnet werden (vgl. M407 u. Abschnitt 2.2.2.2). Detektor und zu analysierender Probenbereich sollten so zueinander positioniert sein, dass die Röntgenstrahlen einen möglichst kurzen Weg durch die Probe zurücklegen müssen. Auf diese Weise wird ihre Absorption innerhalb der Probe gering gehalten, d.h. mehr Strahlung steht für die Analyse zur Verfügung. Dies wird erreicht durch

- einen geringen Abstand zwischen Probe und Detektor: geringen Arbeitsabstand und möglichst nah herangefahrenen Detektor
- ggf. Kippung der Probe (Abb. 7)

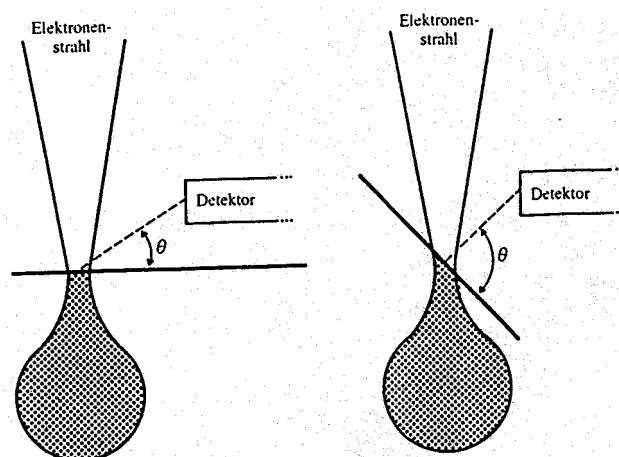


Abb. 7: Eine gekippte Probe bewirkt einen größeren Aufnahmewinkel  $\theta$  und damit geringere Absorption

Weiterhin können Probenbereiche zur Aussendung von Röntgenstrahlen angeregt werden, die im Elektronenbild nicht abgebildet werden, da sie z.B. unter der Oberfläche liegen (Abb. 8b).



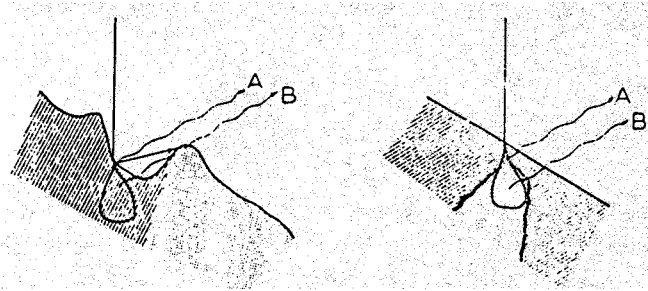


Abb. 8: a) Abschattung von Strahlung b) Bereich B unter der Oberfläche emittiert ebenfalls Strahlung

### 2.2.2.1 Qualitative Analyse

Vor der Messung sollte man sich über die unter Abschnitt 2.2.2 genannte Problematik im klaren sein, ebenso über die Wahl der geeigneten Beschleunigungsspannung. Die Elektronenenergie sollte etwa das doppelte der Anregungsenergie für die höchstenergetische Röntgenlinie betragen, für die niedrigstenergetische Linie etwa das Zehnfache.

Zunächst wird der zu untersuchende Probenbereich unter den Elektronenstrahl gebracht und ein gut fokussiertes Sekundärelektronenbild erzeugt. Nach der Wahl des optimalen Arbeitsabstandes werden die Zählrate und die Zeitkonstante des Verstärkers so gewählt, dass die während der Messung angezeigte Totzeit des Prozessors maximal 35 % beträgt. Die Zählrate darf nicht zu hoch liegen, da andernfalls der Totzeitanteil an der Gesamtanalysezeit zu groß wird und sich die Messdauer unsinnig verlängert.

Je nach Beschaffenheit der Probe und Aufgabenstellung besteht die Möglichkeit, entweder mittels des scharf fokussierten Elektronenstrahls eine Punktanalyse eines  $\mu\text{m}^3$ -Bereichs durchzuführen oder einen Probenbereich mit vorwählbarer Grundfläche zeilenförmig abzurastern.

Punkt- und Flächenanalyse bieten sich zur Analyse eines homogenen Werkstoffes bzw. zur Phasenbestimmung in einem heterogenen Werkstoff an. Bei der Linienanalyse wird der Elektronenstrahl entlang einer Linie über die Probe bewegt und die Röntgenintensität des interessierenden Elements als Funktion der Ortskoordinate auf dem Bildschirm dargestellt; diese Methode eignet sich z.B. zur Untersuchung von Diffusionszonen. Die Verteilung der Elemente über die Probe wird mit Hilfe von Röntgenbildern (*mapping*) dargestellt.

Das aufgezeichnete Röntgenspektrum kann nun mit Hilfe des Rechners bearbeitet werden. Ein Auto-Identifikationsprogramm ordnet den diversen Röntgenpeaks mögliche Elementlinien zu. Bei der Entscheidung für ein Element ist immer zu berücksichtigen, dass die Intensitäten der verschiedenen Elektronenübergänge in einem bestimmten Verhältnis stehen (Abschnitt 2.1.2); auch kann es zu Überlappungen von Peaks kommen.

Spektren können Artefakte aufweisen: Treffen zwei Röntgenquanten gleichzeitig auf den Detektor, so werden sie als ein Quant mit der Summe der beiden Energien registriert; es entsteht ein Summen-Peak.

Elemente mit intensiven Röntgenpeaks, deren Energie über der kritischen Anregungsenergie von Silizium-  $K_\alpha$ -Strahlung (1.84 keV) liegt, können im Detektorkristall anstelle von Elektron-Loch-Paaren Silizium-Strahlung erzeugen. Dies sind Peaks mit Energien von 2 - 4 keV wie beispielsweise Phosphor ( $K_\alpha \approx 2$  keV) oder Silber ( $L_\alpha \approx 3$  keV). Die Energie der Silizium-  $K_\alpha$ -Strahlung (1.7 keV) geht einem Teil der nachzuweisenden Strahlung von z.B. Silber-  $K_\alpha$  (3 keV) verloren: Die Energiedifferenz (1.3 keV) täuscht einen zusätzlichen Peak dieser Energie vor. Er wird als *escape peak* bezeichnet. In diesem Beispiel wird die Existenz von Magnesium vorgetäuscht ( $K_\alpha \approx 1.3$  keV).

### 2.3.1.1 Quantitative Analyse

Nach der Durchführung einer qualitativen Analyse kann eine quantitative Analyse für die nachgewiesenen Elemente angeschlossen werden. Hier ist eine glattgeschliffene Probenoberfläche zur Verhinderung geometrischer Effekte besonders wichtig. Es ist zu beachten, dass Proben, die

leichtflüchtige Elemente wie Halogene oder Alkalimetalle enthalten, zum Massenverlust durch Verdampfen neigen. Dadurch wird bei zu langer Messzeit eine zu geringe Konzentration des betreffenden Elements ermittelt.

Das Prinzip der quantitativen Analyse lautet wie folgt: Man bestimmt die Zahl der charakteristischen Röntgenimpulse ( $N_P$ ) eines Elements der Probe in einer festgelegten Zeit und vergleicht sie mit der Anzahl Impulse ( $N_{Std}$ ), die in derselben Zeit von einer Standardprobe bekannter Zusammensetzung emittiert wird. Im Falle einer standardlosen Analyse wird  $N_{Std}$  berechnet.

Die Konzentration dieses Elements in der Probe ( $C_P$ ) ergibt sich aus:

$$C_P = \frac{N_P}{N_{Std}} \cdot C_{Std} = K \cdot C_{Std} , \quad (6)$$

$C_{Std}$  ist die bekannte Konzentration des Elements in der Standardprobe,  $N$  jeweils die Impulszahl des Maximums abzüglich des Untergrundes (Nettointensität). Da sich der Untergrund in einem EDS-Spektrum kontinuierlich ändert, ist seine präzise Bestimmung für jeden Peak mit rechnergestützten Filter- oder Modulationsverfahren notwendig.

Die Impulszahlen  $N_{Std}$  und  $N_P$  werden jedoch zu unterschiedlichen Zeiten gemessen, so dass die Drift des Meßsystems in Abhängigkeit von der Temperatur zum Tragen kommt. Um sicherzugehen, dass die Analysebedingungen für Probe und Standard konstant sind, muss vor der Aufnahme des Spektrums eine *Kalibrierung* für die gewünschten Messparameter (Zählrate, Zeitkonstante, Totzeit) durchgeführt werden. Die spätere Messung an der Probe muss dann unter denselben Bedingungen erfolgen!

In der Regel vergleicht man eine Probe, die aus mehreren Elementen zusammengesetzt ist, mit einer Reihe von Standardproben, die aus jeweils einem reinen Element bestehen, d.h. Probe und Standard sind nicht identisch. Verschiedene Elemente in einer Probe beeinflussen sich gegenseitig (*Matrixeffekte*). Daher entspricht das  $K$ -Verhältnis der Impulszahlen von Probe und Standard  $N_P / N_{Std}$  (Gleichung 6) nicht der wahren Konzentration des Elements. Beispiel: In einer Legierung mit 92 % Kupfer und 8 % Aluminium erzeugt Aluminium nicht 8 % der von einem reinen Aluminium-Standard erzeugten Strahlung, sondern nur 2 %. Aufgrund der Matrixeffekte muss das  $K$ -Verhältnis korrigiert werden. Eine gängige Matrix-Korrekturmethode per Computer ist die *ZAF-Korrektur* mit den Faktoren  $Z$ ,  $A$  und  $F$ :

- Der  $Z$ -Faktor berücksichtigt den Effekt der *Ordnungszahl*  $Z$ .  $Z$  besteht aus den beiden Faktoren  $R$  und  $S$ .  
Rückstreueffekt  $R$ : Liegt ein leichtes Element in schwerer Matrix vor, z.B. Aluminium in Kupfer, so werden durch die schweren Kupferatome vermehrt Rückstreuelektronen erzeugt, die den leichten Aluminiumatomen zur Erzeugung von Röntgenquanten fehlen. Die geringere Impulszahl des Aluminiums gegenüber dem Standard wird durch  $R > 1$  kompensiert.  
Bremsvermögen  $S$ : In einer schweren Matrix werden Elektronen stärker abgebremst als im Standard, so dass für das leichtere Aluminium mehr Elektronen zur Verfügung stehen,  $S < 1$ .  
Generell gilt: Bei der Analyse eines leichten Elements in schwerer Matrix oder eines schweren Elements in leichter Matrix muss der Faktor  $Z$  berücksichtigt werden.
- Der *Absorptionsfaktor*  $A$  berücksichtigt die unterschiedliche Absorption der erzeugten Röntgenstrahlung innerhalb der Probe. Das Absorptionsvermögen ist über den Massenschwächungskoeffizienten  $\mu/\rho$  stark von der Ordnungszahl und der Wellenlänge der Röntgenstrahlen abhängig: Schwere Elemente absorbieren stärker als leichte, langwellige Strahlung wird stärker absorbiert als kurzwellige. So wird Aluminium- Röntgenstrahlung innerhalb der Kupfermatrix im Gegensatz zum Aluminium-Standard stark absorbiert.
- Der *Fluoreszenzfaktor*  $F$  trägt der Tatsache Rechnung, dass die charakteristische Strahlung schwerer Elemente in leichteren Elementen Fluoreszenzstrahlung hervorrufen kann, besonders wenn die Energie der ersteren der kritischen Anregungsenergie des leichteren

Elements entspricht. Röntgenquanten aus der Kupfermatrix erzeugen in Aluminiumatomen Fluoreszenz; es wird eine zu hohe Aluminiumkonzentration vorgetäuscht.



Berechnet man die gesuchte Konzentration  $C_P$  nach

$$C_P = K \cdot ZAF \cdot C_{Std} \quad , \quad (7)$$

so beträgt für das Beispiel Cu92Al8 die gesuchte Aluminiumkonzentration 7.85 %. Sie liegt damit innerhalb der Messgenauigkeit des Systems. Misst man vor der Quantifizierung einen Standard ein, so ist sicherzustellen, dass Probe und Standard mit denselben Messparametern eingemessen werden. Als Standardproben verwendet man Verbindungen oder Legierungen. Dabei ist zu beachten, dass nur die Elemente des eingemessenen Standards später in der Probe quantitativ analysiert werden können. Es besteht die Möglichkeit, mit Hilfe eigener Standards zusätzliche Standard-Dateien anzulegen.

Die *Genauigkeit der quantitativen Analyse* wird beeinflusst durch die

- Zählstatistik und damit durch die Leistungsfähigkeit des Prozessors
- Linienüberlagerung im Analysator
- Stabilität der Messelektronik
- Güte der Korrekturmodelle
- Probe (Geometrie, Verdampfung, Kontamination usw.)

Für nicht zu geringe Elementkonzentrationen (mindestens einige Prozent) liegt die durch die Impulsstatistik bedingte Messgenauigkeit bei 0.5-1 %; für sehr geringe Konzentrationen und unter Berücksichtigung der übrigen Fehlerquellen kann sie sich auf einige Prozent erhöhen.

Für die quantitative Analyse sehr leichter Elemente wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und denjenigen mit noch geringerer Ordnungszahl ist die fensterlose Messtechnik besonders gut geeignet, da die langwellige Strahlung teilweise vom Detektorfenster absorbiert wird. Andernfalls behilft man sich mit Standardproben, die diese Elemente enthalten.

Die relative *Nachweisgrenze* ist der Massenanteil eines Elements, der in einer vorgegebenen Matrix gerade noch nachweisbar ist. Soeben noch nachweisbar ist ein Element, wenn sein Röntgenpeak gerade noch als solcher über dem Untergrund wahrgenommen werden kann. Das Peak/Untergrund-Verhältnis ist abhängig von der Messelektronik, der Beschleunigungsspannung, der Messdauer und der umgebenden Matrix. Durch eine Verlängerung der Messzeit können u.u. auch noch kleine Maxima nachgewiesen werden.

Faustregel: die relative Nachweisgrenze liegt für Elemente mit  $Z > 10$  bei etwa 0.1 Masseprozent, für Elemente mit  $Z \leq 10$  dagegen im Prozentbereich.

## 2.3 Wellenlängendispersive Röntgenspektrometrie (WDS)

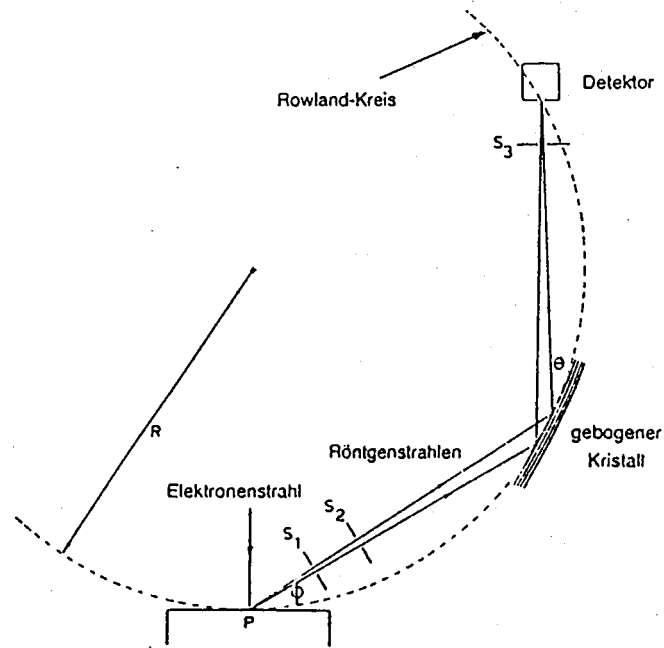


Abb. 9: Wellenlängendispersives Röntgenspektrometer nach Johan

Das Prinzip der wellenlängendispersiven Röntgenspektrometrie zeigt Abb. 9. Die charakteristische Röntgenstrahlung verlässt die Probe unter dem Abnahmewinkel  $\phi$ , passiert zwei Kollimatoren  $S_1$  und  $S_2$  und trifft auf den gebogenen Spektrometerkristall mit Netzebenenabstand  $d$ . Zur optimalen Fokussierung müssen Probe, Kristall und Detektor auf dem Rowland-Kreis mit Radius  $R$  liegen. Bei dem Winkel  $\theta$  zwischen einfallenden Röntgenstrahlen und den Netzebenen des Kristalls wird ausschließlich Strahlung gebeugt und auf den Detektor fokussiert, deren Wellenlänge  $\lambda$  das Bragg'sche Gesetz erfüllt (vgl. M408).

$$\lambda = 2d \sin \theta / n , \quad (8)$$

Soll beispielsweise Eisen-  $K_{\alpha}$ -Strahlung gemessen werden, so wird nach Gleichung 8 für die charakteristische Wellenlänge von 0.19 nm der zugehörige Winkel  $\theta$  berechnet und der Kristall entsprechend ausgerichtet. Es stehen in der Regel vier Kristalle mit verschiedenen Netzebenenabständen zur Verfügung, um fast das gesamte Röntgenspektrum zu erfassen. Der WDS- Detektor muss hier nicht mehr zwischen Strahlung unterschiedlicher Energie unterscheiden, sondern lediglich die eintreffenden Röntgenphotonen zählen.

Ein aus Elektronenmikroskop und wellenlängendispersivem Röntgenspektrometer bestehendes System wird als *Elektronenstrahl-Mikrosonde* bezeichnet.

## 3 Technische Bedeutung

Die Analyse der in der Probe erzeugten Röntgenstrahlung dient dazu, die Existenz einzelner Elemente nachzuweisen und ggf. ihre Konzentration zu bestimmen. D.h. eine qualitative und quantitative Analyse durchzuführen. Es lassen sich grundsätzlich alle festen Materialien wie Metall, Gläser, Keramik, Gestein, Erz und auch biologische Präparate zerstörungsfrei analysieren.

Der besondere Vorteil der Röntgenmikroanalyse gegenüber anderen analytischen Methoden besteht darin, dass die räumliche Verteilung der Elemente innerhalb einer Probe untersucht werden kann, d.h. der Vergleich benachbarter Probenbereiche im Mikrometer-Maßstab möglich ist. Damit können

folgende werkstoffkundliche Aufgaben bearbeitet werden, wie sie in der Wissenschaft und bei der Untersuchung von Schadensfällen auftreten:

- Elementverteilungsanalyse einschließlich der Analyse von Diffusionszonen
- Gefügeuntersuchungen
- Identifizierung unterschiedlicher Phasen, Einschlüsse und Hohlräume
- Untersuchung der Homogenität
- Charakterisierung von Pulvern
- Bestimmung der Zusammensetzung dünner Schichten
- Charakterisierung von Bruchflächen
- Untersuchung von Korrosionserscheinungen

## 4 Versuchsdurchführung

### 4.1 Geräte / Proben

#### Geräte

- Rasterelektronenmikroskop SEM XL30 (*Phillips*)
- EDS-System, bestehend aus: Si(Li)-Detektor PV 9760/77
- und Microanalysis System Software HX 1240 (*EDAX*)

#### Proben

Die Proben teils unbekannter Zusammensetzung werden vom Betreuer ausgegeben.

### 4.2 Ablauf

Zu den Versuchsaufgaben gehören:

1. Qualitative (und quantitative) Analysen unbekannter Proben
2. Optimierung von Geräteparametern, Erkennung von Artefakten
3. Erstellung eines Elementverteilungsbildes (mapping) oder eines Linienscans

#### Versuchsauswertung

Weil für eine erfolgreiche EDS-Analyse einer Probe zunächst ein gut fokussiertes Bild des interessanten Probenbereichs aufzunehmen ist, ist die Durchführung des Versuchs B504 REM, bei dem der Umgang mit dem Mikroskop erlernt wird, Voraussetzung für das Gelingen des EDS-Versuchs.

Nach erfolgtem Probeneinbau werden zunächst die notwendigen Einstellungen am REM vorgenommen: Es wird eine für die Analyse geeignete Beschleunigungsspannung gewählt, der Emissionsstrom und Gun-tilt eingestellt und Abbildungsfehler durch die Astigmatismuskorrektur kompensiert. Die Fokussierung sollte bei einem Arbeitsabstand  $z = 10\text{mm}$  erfolgen. Alsdann kann mit der zunächst qualitativen Mikroanalyse begonnen werden.

Zuerst ist das Programm *EDX-Control* zu starten, mit dem die Einstellungen des EDS-Detektors manipuliert, die Spektren aufgenommen und ausgewertet werden können. Über geeignete Wahl der Spotsizes des einfallenden Elektronenstrahls wird die Detektortotzeit auf etwa 30% eingestellt. Sodann werden Röntgenspektren für verschiedene Beschleunigungsspannungen aufgenommen, um Abhängigkeiten der Spektren von der Energie und Eindringtiefe der Primärelektronen zu ermitteln. Des Weiteren soll die Detektortotzeit variiert und deren Einflussnahme diskutiert werden. Die Untersuchung an verschiedenen Probenpositionen wird ferner Aufschluss über die Zusammensetzung inhomogener Proben geben (Linienscan). In Grundzügen werden diese Analysen auch quantitativ vollzogen. Dazu muß der Untergrund vom Spektrum abgezogen und eine ZAF-Korrektur durchgeführt werden.

## 5 Versuchsauswertung

Die während des Versuchs erzielten Ergebnisse sind sorgfältig darzustellen, und zwar

- in Zusammenhang mit der zugehörigen Theorie (Anleitung / Literatur)
- in Zusammenhang mit den Informationen während des Versuchs!

## 6 Literatur

- Flegler, Heckman, Klomparens: Elektronenmikroskopie Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1995
- P. J. Goodhew, F. J. Humphreys: Elektronenmikroskopie, Grundlagen und Anwendung, McGraw-Hill Book Company, London 1990
- H.-J. Hunger (Hrsg.): Werkstoffanalytische Verfahren Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1995
- E. Hornbogen, Werkstoffmikroskopie 2. Aufl, Springer Verlag, Berlin 1993
- I. M. Watt: The Principles and Practise of Electron Microscopy, Cambridge Univ. Press 1997
- J. I. Goldstein et al: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 2. Edition, Plenum Press, New York 1992
- L. Reimer: Raster-Elektronenmikroskopie, Springer Verlag, Berlin 1977
- G. Lawes: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Wiley, Chichester 1987
- J. S. Reed: Electron Microprobe Analysis, Cambridge Univ. Press 1993

## 7 Anhang

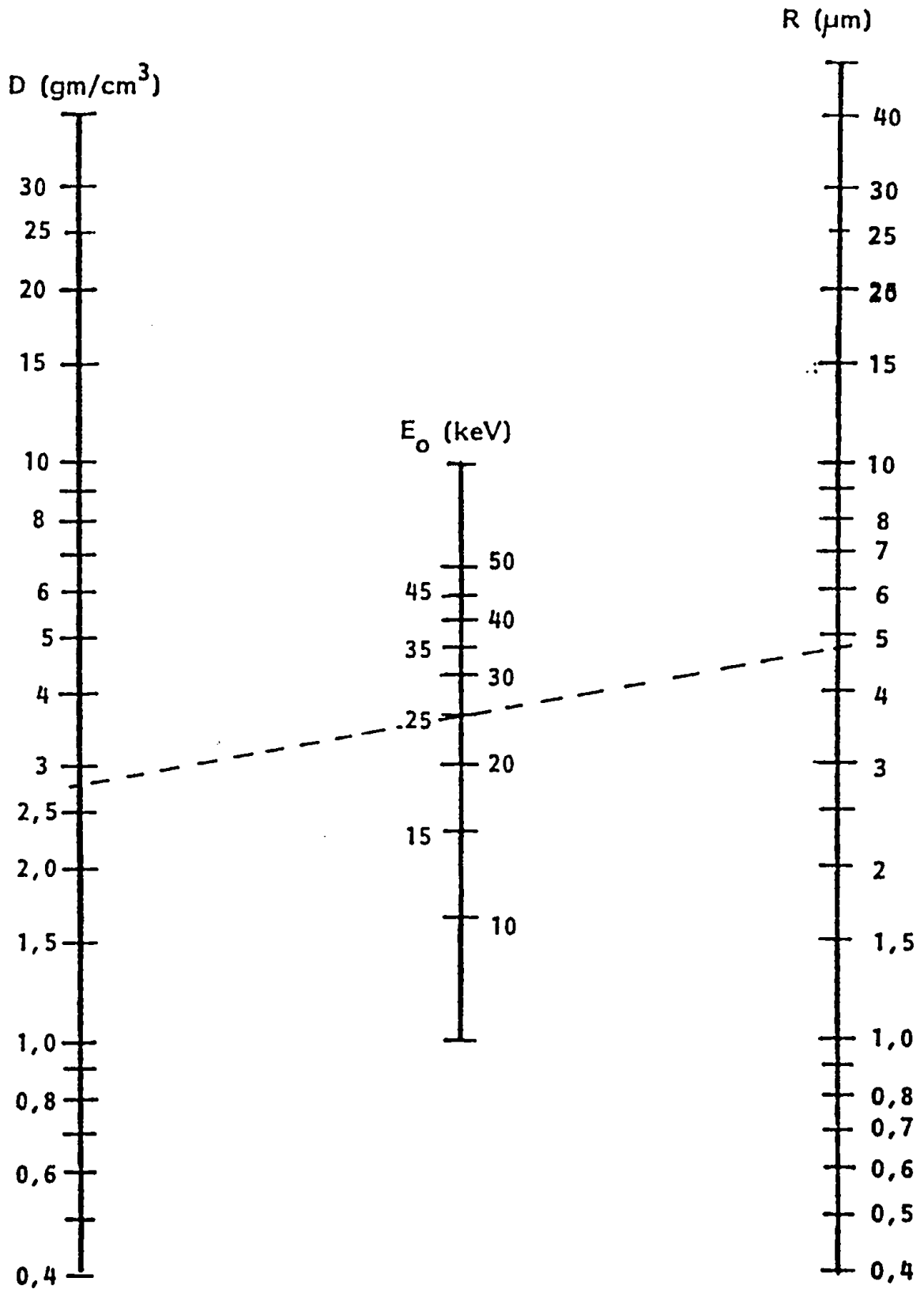


Diagramm zur Ermittlung der extrapolierten Reichweite  $R$  von Elektronen mit der Anfangsenergie  $E_0$  in Absorbern mit der Dichte  $D$ .