

STANDARDFREIE ELEKTRONENSTRAHL-MIKROANALYSE

Frank Eggert, RÖNTEC GmbH, 12439 Berlin, Schnellerstr.138

Abstract: A real standardless full quantitative software for evaluation of energy dispersive X-ray spectra (EPMA) is presented. P/B-ratios are used for quantification. There are no problems to analyse rough surfaces and particles, if evaluation of Bremsstrahlung energy distribution is included. Absolutely and standardless determined P/B-results are used to determine the content of light elements. They are used as inner standard (hybride method). The spectrum becomes a fingerprint of analysed specimen, not or tiny influenced by the used equipment.

Zusammenfassung: Auf Basis der der lokalen P/U-Verhältnisse wird eine echte standardfreie Software zur Auswertung energiedispersiv gemessener Röntgenspektren (ESMA) vorgestellt. Analysen rauher Oberflächen und von Partikeln sind durch Auswertung der energetischen Verteilung der Bremsstrahlung problemlos möglich. Die Bestimmung der Konzentrationen leichter Elemente erfolgt mit einer Hybridmethode, bei der absolut bestimmte standardfreie P/U-Ergebnisse als innerer Standard genutzt werden.

Einführung:

Die Anforderungen an eine moderne Elektronenstrahl-Mikroanalyse sind heute davon geprägt, daß die verschiedensten Materialien, Bruchstücke, Stäube, Pulver, und Umweltproben aller Art analytisch untersucht werden sollen. Oft sind die Proben im Originalzustand zu untersuchen (kein Einbetten und Polieren) und meist stehen adäquate Standards in Zusammensetzung und Probenbeschaffenheit nicht zur Verfügung. Bei rauhen und zerklüfteten Oberflächen und bei Partikeln ist ein konventioneller Standardvergleich ausgeschlossen, da die Unterschiede in der Selbstabsorption der charakteristischen Röntgenstrahlung zwischen Probe und Standard nicht erfaßt werden können. Modellsysteme, die keine Messung eines Standards erfordern, die entsprechenden Daten aber intern verwenden, versagen ebenfalls.

Auf Grund der komplizierten Inter-elementeffekte ist der Zusammenhang zwischen Konzentration und Netto-Impulszahl nicht linear. Das energiedispersive Spektrometer erfaßt im Meßprozess nicht nur die charakteristische Strahlung aller Elemente, sondern auch die Bremsstrahlung. Die Bremsstrahlung, bisher im allgemeinen nur als zu korrigierender und die Nachweisgrenze begrenzender Untergrund betrachtet, beinhaltet in ihrer energieabhängigen Verteilung wesentliche analytische Informationen. Es ist heute bei Einbeziehung einer Auswertung der gemessenen Bremsstrahlung möglich, Elementkonzentrationen zu berechnen, wenn das gemessene Spektrum, die primäre Elektronenenergie und der Typ des Detektors bekannt sind. Selbst die Elektronenenergie ist aus dem Bremsstrahlungsspektrum ermittelbar. Nur mit solch einer "echten" standardfreien Methode sind die oben beschriebenen analytischen Probleme in der Routine lösbar.

Damit wird ein Röntgenspektrum in der ESMA zum eindeutigen, vom Meßsystem nahezu unabhängigen Fingerabdruck des untersuchten Probenvolumens.

Modellsystem:

Unter Berücksichtigung der Zahl der Ionisierungen der betrachteten Elektronenschale, der Fluoreszenzausbeute (Röntgenausbeute) und der relativen Emissionsrate erhält man die Anzahl der primär erzeugten charakteristischen Röntgenquanten pro Inzidenzelektron. Vor Austritt aus der Probe wird die Röntgenstrahlung geschwächt, eventuell durch sekundäre Fluores-

zenanzregung verstärkt und unter einem von der Detektorgeometrie abhängigen Raumwinkel im Detektor registriert. Die gemessene Impulszahl ist proportional dem Produkt aus Elektronenstrom und Meßzeit (entspricht der Zahl der Inzidenzelektronen), so daß man zur Grundgleichung der quantitativen ESMA für die Registrierung charakteristischer Strahlung von dicken Proben kommt:

$$N_i^{ch} = \frac{d\Omega}{4\pi} i_0 t \omega_i \varepsilon_i q_i c_i [S R A (1+F_C+F_B)]_i^{ch} \quad (1)$$

$d\Omega/4\pi$ - Raumwinkel des Detektors, $i_0 t$ - Zahl der Inzidenzelektronen, ε_i - Detektoreffektivität für Röntgenstrahlung der charakteristischen Energie des betrachteten Elementes i , ω_i - Fluoreszenzausbeute, q_i - relative Emissionsrate, c_i S_i R_i - primär erzeugte Zahl an Vakanzten der betrachteten Schale, c_i - Konzentration des Elementes i in % Masseanteil, S_i - S-Faktor (Zahl der primären Ionisationen der Elektronenschale), R_i - Rückstreukorrektur, A_i - Absorptionskorrektur, F_{C_i} - Fluoreszenz durch höherenergetische charakteristische Strahlung, F_{B_i} - Fluoreszenz durch Bremsstrahlung

Unter den Korrekturfaktoren verbergen sich komplizierte Ausdrücke, die ebenfalls die gesuchten Konzentrationen enthalten. Eine direkte Auflösung des Gleichungssystems (1) nach den c_i ist im allgemeinen nicht möglich, so daß die Lösung iterativ erfolgen muß.

Für die Zahl der Bremsstrahlungsquanten, die in einem bestimmten Energieintervall (z.B. Kanalbreite) bei einer bestimmten Energie gemessen werden, läßt sich bei Berücksichtigung eines zur charakteristischen Strahlung analogen Korrekturmodells in Anlehnung an (1) folgende Beziehung formulieren:

$$N_i^{br} = \frac{d\Omega}{4\pi} i_0 t \varepsilon_i [S R A]_i^{br} \quad (2)$$

Auffallend hierbei ist, daß die Konzentration des betrachteten Elementes nicht explizit erscheint. Diese Tatsache ist verständlich, da es sich bei der Bremsstrahlungserzeugung nicht um eine elementcharakteristische Anregung handelt, sondern um einen Effekt der gesamten Matrix.

Wenn man die Beziehungen (1) und (2) ins Verhältnis setzt, so erhält man die Zahl der Quanten der charakteristischen Strahlung im Verhältnis zur Bremsstrahlungsquantenzahl gleicher Energie, das sogenannte P/U-Verhältnis. Die Quantenzahl der charakteristischen Strahlung ist durch die Summe aller Impulse in einem Peak ermittelbar. Die Bremsstrahlung wird in einem bestimmten Energieintervall ΔE gemessen. Erstmals wurde diese Methode von WENDT /1/, SMALL /2/ und STATHAM/3/ vorgeschlagen.

$$(P/U)_i = \frac{N_i^{ch}}{N_i^{br}} = c_i \omega_i q_i \frac{[S R A (1+F_C+F_B)]_i^{ch}}{[S R A]_i^{br}} \quad (3)$$

Aus (3) wird deutlich, daß das P/U-Verhältnis nicht mehr vom Raumwinkel, der Effektivität des Detektors und der Zahl der auf das Target geschossenen Elektronen abhängt. Nach der Ermittlung der P/U-Verhältnisse aus dem Spektrum für alle charakteristischen Linien sind die Parameter in (3) - bis auf die gesuchte Konzentration selbst - bekannt bzw. berechenbar. Eine Kontrolle der Güte der Ergebnisse kann leicht durch kritische Betrachtung der Summe der Konzentrationen durchgeführt werden. Fehler in der Bestimmung eines Elementes können sich nur bei sehr großen Ordnungszahlunterschieden durch Fehlerkopplung auf die

Ergebnisse der anderen Elemente auswirken. Bei einer zwangsläufigen Normierung werden subjektive und objektive Fehler bei der Elementidentifizierung und bei der weiteren quantitativen Bearbeitung und Auswertung der Spektren verwischt.

Durch Zuhilfenahme der Normierungsbeziehung ist das Gleichungssystem (3) überbestimmt. Es kann also ein Element per Differenz zu 100% ermittelt werden. Diese Variante ist möglich, da bei der P/U-ZAF-Korrektur die Bremsstrahlung als Quelle für zusätzliche analytische Informationen genutzt wird. Bisher bot ausschließlich die konventionelle ZAF-Korrektur mit Standardvergleich die Möglichkeit der Analyse per Differenz.

Das Modellsystem erfordert einen vergleichsweise geringen Aufwand zur theoretischen Beschreibung der Anregungs- und Absorptionsverhältnisse in der Probe. Die Absorptionsbedingungen von charakteristischer Strahlung und Bremsstrahlung gleicher Energie sind sowohl in der Probe als auch im Detektor-Strahleneintrittsfenster ähnlich bzw. identisch. Eine aufwendige Berechnung von Massenschwächungskoeffizienten kann deshalb entfallen. Die Verhältnisse der Korrekturfaktoren sind wenig verschieden von 1, so daß eine schnelle und sichere Konvergenz der iterativen Lösung des Gleichungssystems erfolgt.

Da die Normierungsbeziehung $\sum c_i$ nicht in den Formalismus einbezogen zu werden braucht, sind die einzelnen Elementkonzentrationen absolut bestimmt. Das ermöglicht auch deren Nutzung als "innerer Standard" z.B. um die nicht mit der P/U-Methode bestimmbaren leichten Elemente standardfrei quantitativ auswerten zu können. Unterhalb einer Röntgenenergie von ca. 1 keV ist das Peak/Bremsstrahlungsverhältnis (P/U) keine geeignete Meßgröße mehr. Die absolut bestimmten Konzentrationsergebnisse der Elemente mit einer Ordnungszahl $Z \geq 11$ werden als "innerer Standard" zur Ermittlung der Konzentrationen der leichten Elemente (z.B. C und O) genutzt. Die Netto-Impulszahlen des "inneren Standards" N_{st}^{ch} und die bereits absolut bestimmte Konzentration des ausgewählten Elementes c_{st} werden in ein Verhältnis zu den Netto-Impulszahlen der leichten Elemente gebracht. Die Berücksichtigung der Anregungsunterschiede und der teilweise extremen Absorption erfolgt in einer Korrekturrechnung (mit ZAF bezeichnet):

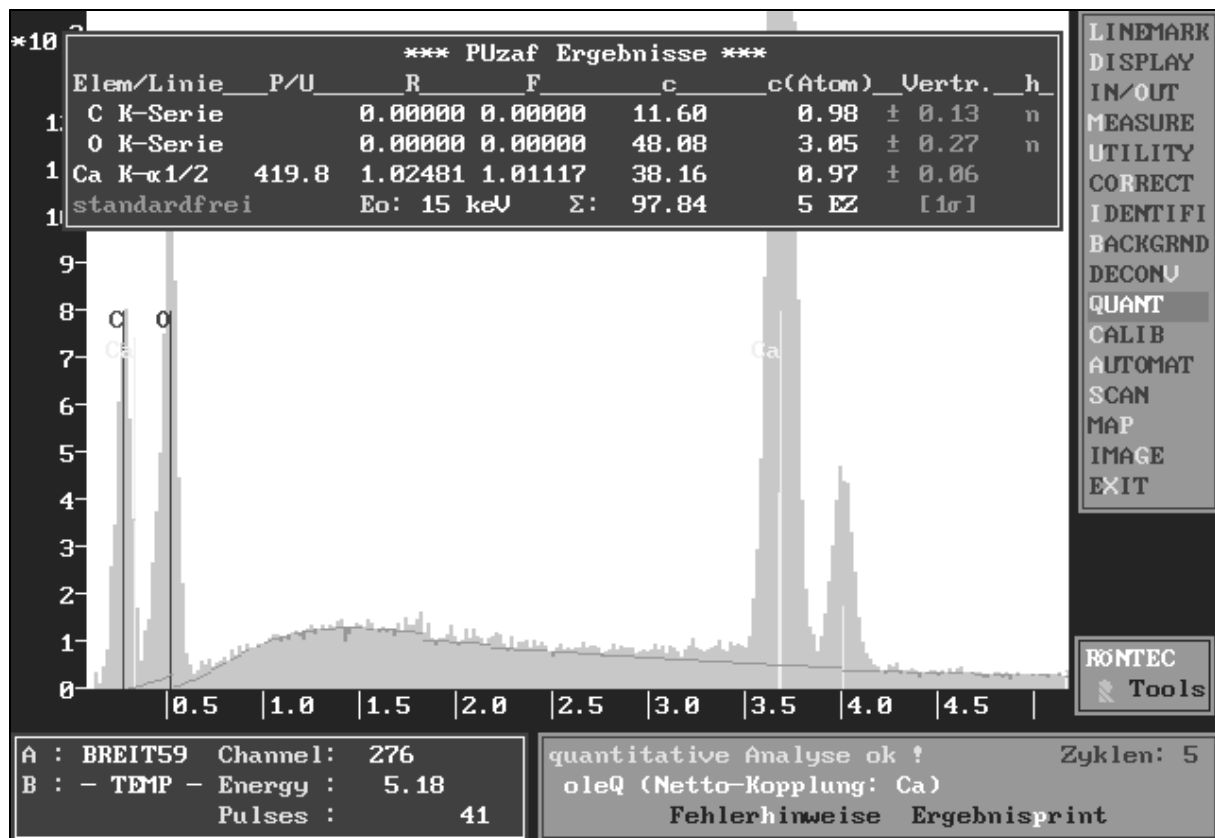
$$c_i = c_{st} \frac{N_i^{ch}}{N_{st}^{ch}} \frac{(ZAF)_{st}^{ch}}{(ZAF)_i^{ch}} \quad i \text{ über alle Elemente mit } Z < 11 \quad (4)$$

Je nach Zusammensetzung der Probe wird in der Auswertestrategie automatisch variiert (oleQ, optimized light element quantification). Steht kein geeignetes Element zur Bildung des "inneren Standards" zur Verfügung, so erfolgt die Bestimmung der leichten Elemente per Differenz. Deren einzelnen Anteile werden über die Netto-Impulszahlen unter Berücksichtigung von Anregung und Absorption ermittelt:

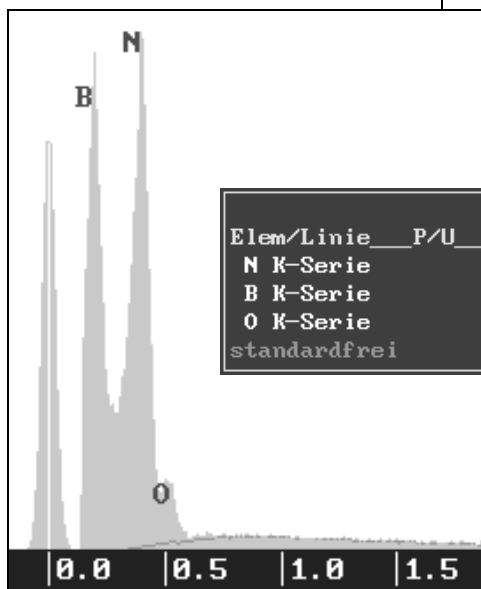
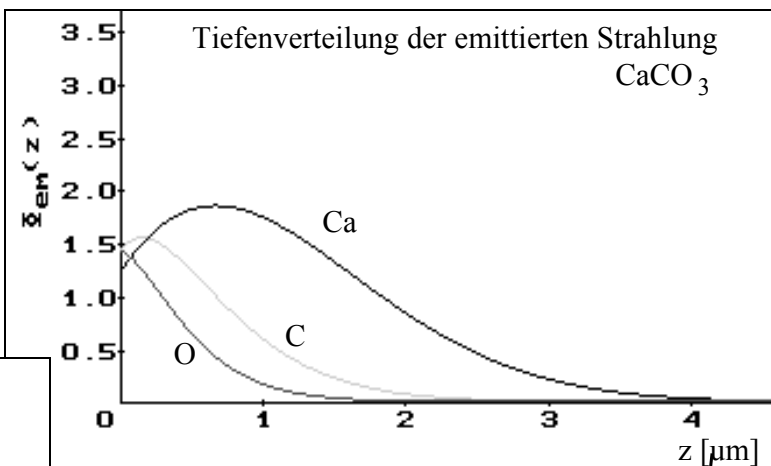
$$c_i = \frac{N_i^{ch}}{i_0 t \omega_i \epsilon_i q_i (ZAF)_i^{ch}} \quad (5)$$

$$\sum c_i = 1 - \sum c_j \quad j \text{ über alle Elemente mit } Z \geq 11$$

Beispiele zur standardfreien Spektrenauswertung:



Trotz anormalen Absorption (O-K α wird auf Grund der Ca-L Absorptionskante stärker geschwächt als das energieärmere C-K α) erfolgt eine korrekte standardfreie Berechnung der Elementgehalte von CaCO₃. Als "innerer Standard" wurde die Ca K-Strahlung ausgewählt.

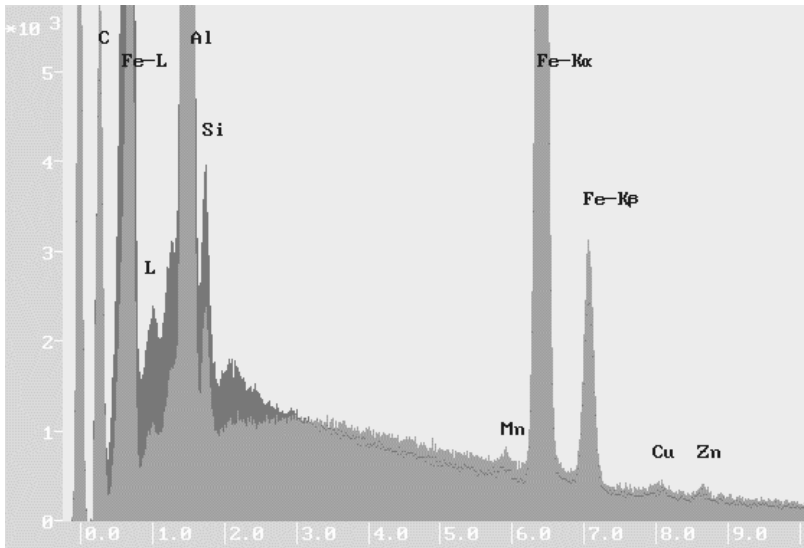


***** PUzaf Ergebnisse *****

Elem/Linie	P/U	R	F	c	c(Atom)	Vertr.	h
N K-Serie		0.00000	0.00000	56.70	1.02	± 0.15	d
B K-Serie		0.00000	0.00000	38.64	0.90	± 0.14	d
O K-Serie		0.00000	0.00000	4.66	0.07	± 0.01	d
standardfrei		Eo: 5 keV	Σ : 100.00	2 EZ	[1 σ]		

Das Bornitrit-Spektrum wurde mit einer primären Elektronenenergie von 5 keV gemessen. Die Bestimmung der Elementgehalte von B, N und O erfolgte per Differenz. Da kein Element mit $Z \geq 11$ identifiziert werden konnte, beträgt die Differenz 100%.

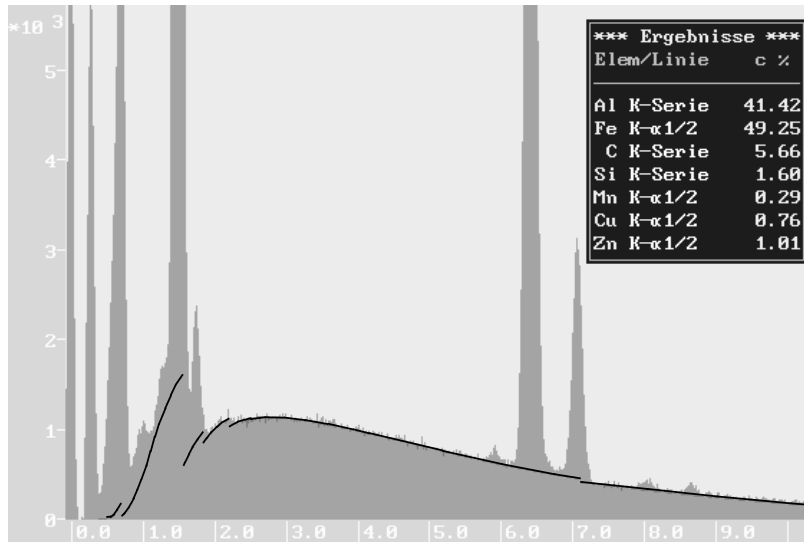
Rauhe Oberflächen:



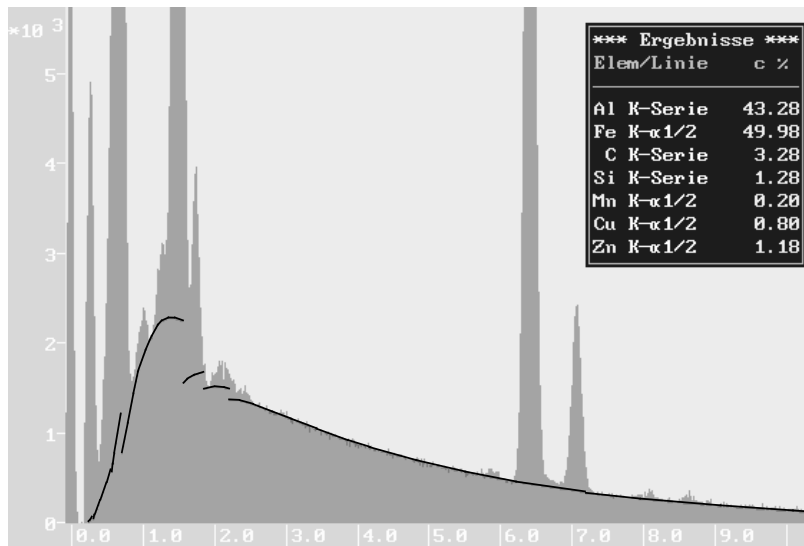
*Spektren einer geneigten Ebene (ca 20° Neigung)
dunkel: zum Detektor gedreht
hell: vom Detektor weg gedreht*

Die unterschiedliche Absorption verändert das Spektrum dramatisch.

Das Netto-Impulsverhältnis Al/Fe beträgt 4.5 (dunkel) bzw. 2.3 (hell)



Bei der automatischen Kippwinkeloptimierung wurde für die Bremsstrahlungsberechnung eine optimale Anpassung für -16° gefunden.



Die Kippwinkeloptimierung zur experimentellen Bestimmung der Selbstabsorptionsverhältnisse in der Probe ergab +14°.

Auch nach einfacher Addition beider Spektren ergibt sich ein automatisch ermittelter Kippwinkel von -2° mit einem im Rahmen der Fehler übereinstimmenden Analysenergebnis.

Voraussetzung für eine standardfreie Software ist neben einer Spektrenkorrektur (Escape-Effekt /4/, Shelf- und Tail- Effekt/5/) auch ein flexibles Modell zur Berechnung des Bremsstrahlungsuntergrundes /6/. Nach Berechnung des Bremsstrahlungsuntergrundes erfolgt die Ermittlung der N_i^{ch} durch einfache Kanalsummutation oder durch eine geeigneten Peakentfaltung /4,7/. Die N_i^{br} sind die von den Anpaßbereichen im Bremsstrahlungsspektrum interpolierten Bremsstrahlungswerte eines Kanals von 20 eV Breite unterhalb der charakteristischen Strahlung.

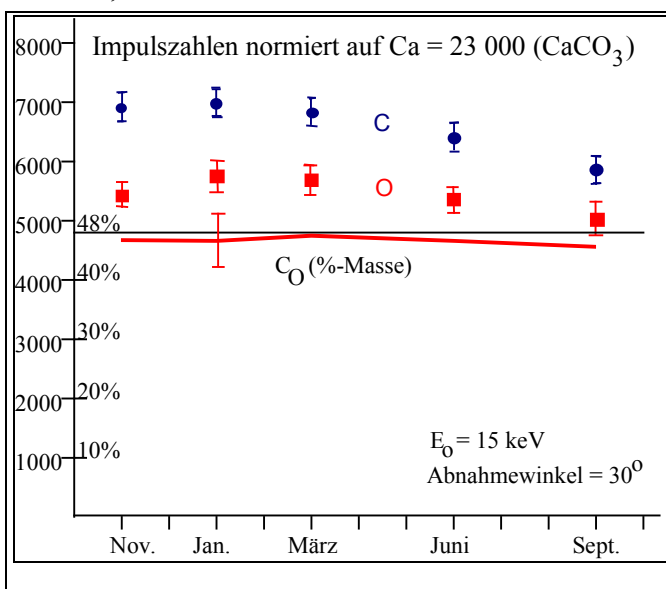
Man kann die Güte der Bremsstrahlungsmodellierung im Vergleich zum gemessenen Spektrum kontrollieren. Sowohl Abweichungen der primären Elektronenenergie als auch in der Absorption sind sofort sichtbar. Eine Optimierung der Absorptionskorrektur bei der Bremsstrahlungsberechnung (Optimierung des effektiven Kippwinkels) kann auch automatisch erfolgen. Aus dem Bremsstrahlungsspektrum werden somit analytische Informationen gewonnen, die bei der PUZAF-Korrektur entsprechend mit verarbeitet werden.

Die experimentellen Vorteile einer P/U-Analyse sind:

- geringe Abhängigkeit von allen Experimentparametern
- geringe Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Probe und deren Oberfläche
- große Richtigkeit der standardfreien quantitativen Analysenergebnisse (absolute Werte)

Spektrometer:

Bei der standardfreien Analyse wird eine Stabilität der Effektivitätskurve des Detektors vorausgesetzt. Ist dies nicht der Fall, so treten Absorptionen auf, die nicht mehr kalkulierbar sind. Es wurde ein UHV-Dewar Si(Li)-Detektor von RÖNTEC verwendet. Die große thermische Isolation und die Güte des Vakuums im Detektionssystem gewährleisten eine stabile Transmission, da Kontaminationen des Fensters oder des Detektors selbst nicht auftreten.



Die Messungen über einen Zeitraum von etwa einem Jahr weisen eine sehr hohe Fensterstabilität aus. Der verstärkte Abfall von C ist auch auf einen Verlust der C-Bedampfung der Probe zurückzuführen.

In jedem Fall ergab die standardfreie quantitative Auswertung eindeutig $CaCO_3$. Eingezeichnet ist das unnormierte Ergebnis für Sauerstoff in %-Masseanteil.

Literatur:

- /1/ WENDT, M; Kristall und Technik 13 (1978)1259
- /2/ SMALL, J.A. u.a.; Nat.Bur.Standard Spec. Publ. 533(1978)29
- /3/ STATHAM, P.J.; Mikrochimica Acta, Suppl.8(1979)229
- /4/ EGGERT, F.; X-Ray Spectrometry 19(1990)97
- /5/ HECKEL, J.; SCHOLZ, W.; X-Ray Spectrometry 16(1987)181
- /6/ EGGERT, F.; Experim. Techn. d. Phys. 33(1985)5
- /7/ EGGERT, F.; Transact.12.Intern.Congr.on X-Ray Optics and Microanal., Cracow(1989)71



© Frank Eggert

<http://www.mikroanalytik.de>