

EFFEKTIVITÄT ENERGIEDISPERSIVER RÖNTGENSPEKTROMETER IM ENERGIEBEREICH KLEINER 1 KEV

FRANK EGGERT, RÖNTEC GmbH, 12489 Berlin, Rudower Chaussee 6 / 19.1

EFFICIENCY OF ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROMETERS IN ENERGY REGION BELOW 1 KEV

ABSTRACT: Current Energy Dispersive X-Ray Spectrometers detect characteristic X-rays in the energy range below 1 keV. Analytical evaluation of soft X-ray spectra discovers a new problem, which was negligible using standard Be-windows. Contaminations are possible at both, the entrance window and the surface of the detector crystal inside the detection system's dewar. These layers affect very sensitively the efficiency of the soft X-ray spectrometer below 1 keV and thus the detection limits and quantitative evaluation results. In the case of strong detector pollution, spurious element lines are detectable. Spurious element signals are not from specimen, but from the dust, excited by electron or X-rays. Both the type and setup of the pulse processor possibly influence the efficiency of soft X-ray detectors, too.

The stability of efficiency curve is the first presumption for successful analysis of light elements. Modern X-ray spectrometers meet these needs. X-ray window must have a good thermal isolation from the cooling finger. The dewar needs high quality vacuum.

Analysts require information about the state of his own soft X-ray detector and about its stability. Acquisition and evaluation of CaCO₃-spectrum is recommended to check efficiency of soft X-ray detectors .

KURZFASSUNG: Moderne energiedispersive Röntgendetektoren erlauben den Nachweis von Röntgenstrahlung unterhalb von 1 keV. Die Analytik mit dieser sehr weichen Röntgenstrahlung deckt ein Problem auf, das schon immer vorhanden war, aber bei Detektoren mit Be-Fenstern vernachlässigt oder korrigiert werden konnte. Auf dem Strahleneintrittsfenster und auf dem Halbleiterdetektor innerhalb des geschlossenen Dewar können sich Kontaminationsschichten bilden. Diese Schichten beeinflussen sehr empfindlich die Effektivität des Detektionssystems im Energiebereich unterhalb von 1 keV und damit Nachweisgrenze und quantitative Analyseergebnisse. Bei starker Verschmutzung werden nicht in der Probe vorhandene Elemente vorgetäuscht. Auch Art und Einstellung des Signalprozessors können Einfluß auf die energieabhängige Effektivitätskurve des Spektrometers haben.

Keywords

Efficiency; soft X-rays; energy dispersive spectrometer; EPMA

Einführung

In Abb.1 wird der Aufbau eines energiedispersiven Röntgendetektors schematisch dargestellt. Der Detektorkristall ist auf einem gekühlten Finger montiert. Zwischen Strahleneintrittsfenster und Detektorkristall befindet sich das Vacuum des Dewar. Kontaminationen auf dem Kristall führen zur Schwächung der Röntgenstrahlung.

Der Kühlfinger ist in eine Kappe eingebaut, die das Dewar-Vacuum von der Umgebung trennt. Durch das Strahleneintrittsfenster gelangen die Röntgenquanten zum Detektor. Die Anordnung des Detektors zum Strahleneintrittsfenster (Halterungen, Blenden, Abstand) und die Distanzelemente, die den Kühlfinger innerhalb der Kappe abstützen, bestimmen die thermische Isolierung des Strahleneintrittsfensters. Wenn das Fenster kalt ist, wirkt es als Kühlfalle im Rezipienten des Mikroskopes. Die Folge sind Verschmutzungen des Strahleneintrittsfensters mit dem Effekt der Schwächung der zu analysierenden Röntgenstrahlung.

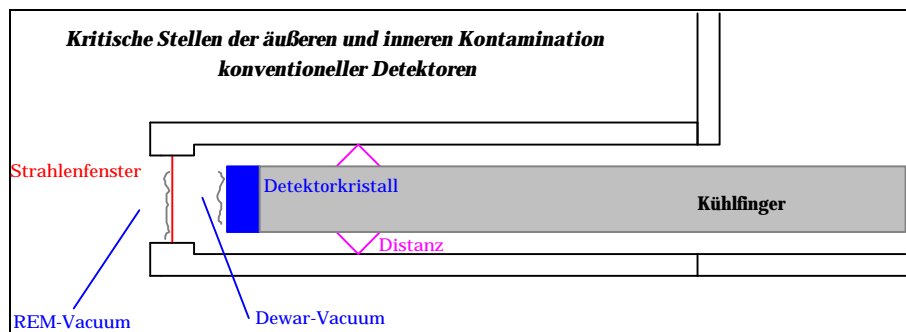


Abb.1

Die energieabhängige Effektivität

Eine Voraussetzung zur erfolgreichen Analyse (quantitative Ergebnisse, Nachweisgrenze) mit sehr dünnen Strahleneintrittsfenstern ist aber die Stabilität der energieabhängigen Effektivität im niederenergetischen Bereich. Für den Analytiker ist es wichtig zu wissen, welchen Zustand sein Detektor hat und wie stabil dieser Zustand ist. Bei Veränderung der Detektoreffektivität durch sehr dünne zusätzliche Absorptionsschichten auf dem Strahlenfenster oder auf dem Detektorkristall können sich große Unterschiede in den analytischen Ergebnissen ergeben:

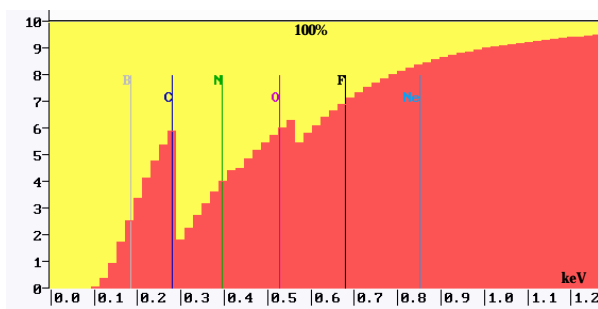


Abb.2a

normale Transmission

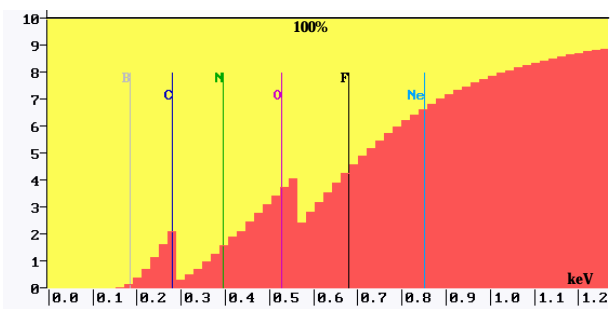


Abb.2b

Transmission mit 0,3 mm CO₂

Die Abbildungen zeigen die normale Transmissionskurve eines ultradünnen Fensters (MOXTEK 0,3 µm Dicke, Abb.2a) und die sich ergebende Kurve bei einer zusätzlichen Kontamination von 0,3 µm CO₂ auf dem Halbleiterdetektor (Abb. 2b). Bei standardfreier Analyse ergeben sich Fehler in der Größenordnung der Änderung der Transmission. Eine Ver-

gleichsanalyse mit Standards kann nur dann den Effekt ausgleichen, wenn alle benötigten Standards gleichzeitig zur unbekanntem Probe vermessen werden. In jedem Fall verringert sich die Nachweisgrenze für die betreffenden Elemente.

Der Effekt der Kontamination von Trockeneis auf dem Detektorkristall im Vacuum des Detektionssystems ist von der Güte des Dewar abhängig. Moderne Systeme (z.B. der RÖNTEC-UHV Dewar Detektor) vermeiden diesen Effekt vollständig und garantieren damit eine Langzeitstabilität der Effektivität /1/. Andere Systeme sind mit einer "Abtauvorrichtung" ausgestattet, die eine zyklische Konditionierung des Detektors erlaubt. Wann aber eine Konditionierung erfolgen muß und wie sich die Nachweisfähigkeit innerhalb eines Zyklus verschlechtert, kann man nur über geeignete Messungen kontrollieren.

Kontrolle der energieabhängigen Effektivität

Die übliche Überprüfung der Detektoreffektivität mit einem Cu-Präparat (Vergleich der Cu-K mit der Cu-L Linie) versagt für die Analyse leichter Elemente, da Aussagen über den Energiebereich weit unterhalb von 1 keV getroffen werden sollen.

Zur Überprüfung und Messung der Effektivität für Leichtelementdetektoren erweist sich CaCO_3 als sehr günstig. Mit 277 eV (Kohlenstoff) und 525 eV (Sauerstoff) stehen zwei charakteristische Linien zur Verfügung die auf Grund ihrer Energie sehr sensibel gegenüber Änderungen der Detektoreffektivität sind. Es bestehen keine den Effekt störenden Linien-Überlagerungen. Mit 3.692 keV (Calcium) beinhaltet das Spektrum eine Linie, die auf Grund ihrer hohen Energie schon relativ unbeeinflusst von den Effektivitätsänderungen im Niederenergiebereich ist. Sie kann als Bezugsnormal Verwendung finden.

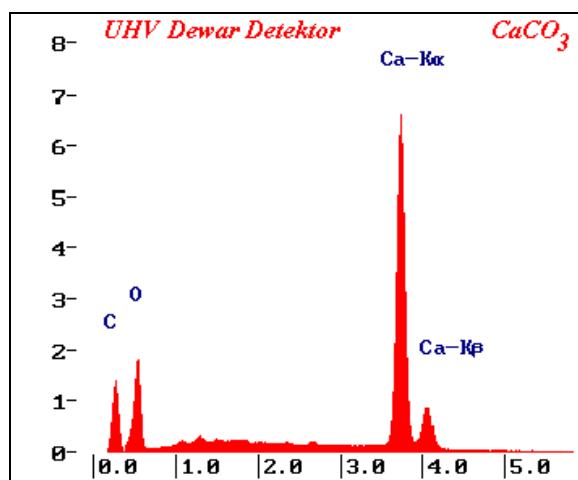


Abb.3a

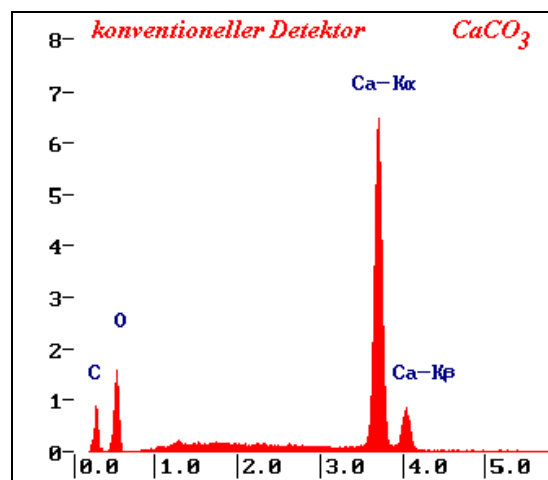


Abb.3b

Durch die für Kontaminationen sehr empfindlichen C/Ca- und O/Ca-Netto-Intensitätsverhältnisse kann der Detektor zyklisch überprüft werden. Bei der Auswertung des Spektrums Abb.3a ergab sich für O/Ca: 0.228 und C/Ca: 0.169. Bei der Spektrenakkumulation mit einem anderen Detektor (identisches Strahleneintrittsfenster, Abb.3b) wurden für O/Ca: 0.164 und C/Ca: 0.082 gemessen.

Für eine absolute Bestimmung der Kontamination von CO₂ auf dem Detektorkristall innerhalb des Dewar-Vacuums muß der Fenstertyp bekannt sein. Die Probe ist mit Kohlenstoff zur Herstellung einer Leitfähigkeit zu bedampfen. In diesem Fall muß der Analysator eine Coat-Korrektur gestatten, um das Meßergebnis für Kohlenstoff nicht zu verfälschen. Eine Alternative zur Bedampfung ist die Spektrenaufnahme mit sehr geringen Elektronenstrom (geringe, stationäre Aufladungen).

Für einen Detektor mit dem derzeit gebräuchlichsten Strahleneintrittsfenster für leichte Elemente (MOXTEK 0.3 µm Dicke) wird in Abb.4 eine grafische Darstellung angegeben, die eine Bestimmung der CO₂ Schicht auf dem Detektor mit einer einzigen, leicht nachvollziehbaren Messung gestattet. Schon geringe Kontaminationen liefern einen deutlichen Meßeffect.

Verhältnis der Nettointensität zu Calcium K-Alpha (CaCO₃, E₀=15 keV)
für 300 nm MOXTEK-Fenster (Transmission: 60% bei C und O)

fensterlos: Meßwerte / 1.66

MOXTEC 600 nm: Meßwerte / 0.60

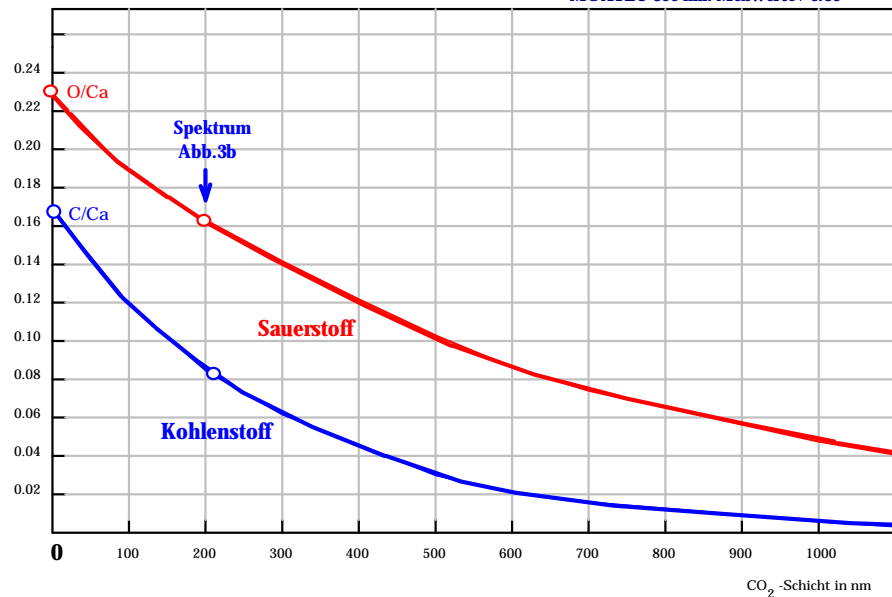
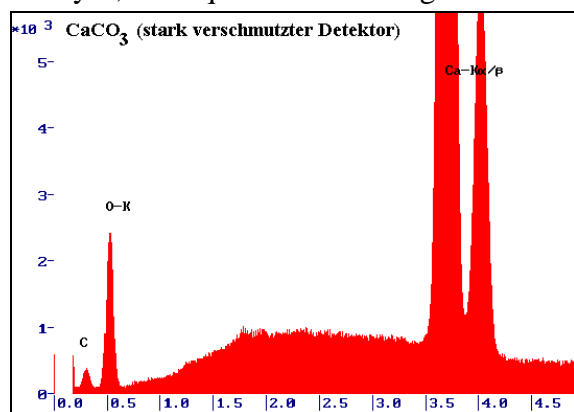


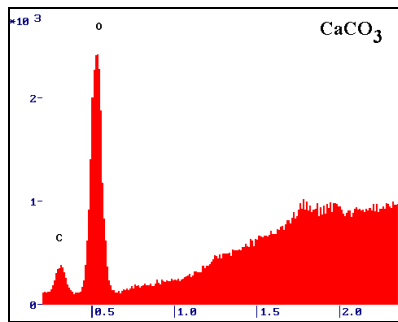
Abb.4

Bei starken Kontaminationen bzw. Verschmutzungen des Detektorkristalls oder insbesondere des Fensters können charakteristische Linien leichter Elemente vorgetäuscht werden. Sauerstoff- oder Kohlenstoffsignale werden durch rückgestreute Elektronen oder durch Fluoreszenz von Röntgenstrahlung am oder im Detektionssystem selbst erzeugt. Sie verfälschen die tatsächliche Strahlung von der Probe. In extremen Fällen tendiert die Detektoreffektivität für leichte Elemente gegen Null, die gemessene Strahlung der leichten Elemente wird ausschließlich im Detektionssystem erzeugt und ist kein Signal von der Probe. Nicht nur die quantitative Analyse, auch qualitative Aussagen werden völlig falsch (siehe Abb.5a-c).



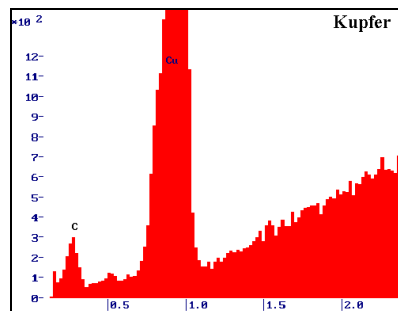
Der Analytiker muß bei der alleinigen Beurteilung des CaCO₃-Spektrums noch der irrigen Meinung sein, daß sein Detektor leichte Elemente detektieren kann!

Abb.5a



Das Kohlenstoffsignal stammt aber nicht mehr, wie eigentlich erwartet, stark geschwächt aus der Probe, sondern ist eine Eigenlinie des Detektors.

Abb.5b



*** Ergebnisse ***		
Elem/Linie	c	%
C K-Serie	3.04	
Cu K-α1/2	96.96	

Es wird ein Kohlenstoffanteil in identischer Größe auch bei der Messung einer reinen Cu-Probe vorgetäuscht (etwa 3%).

Abb.5c

Nichtphysikalische Einflüsse auf die energieabhängige Effektivität

Neben den physikalisch bedingten Effekten zur Beeinflussung der Detektoreffektivität ist ein möglicher Einfluß des Impulsprozessors auf die gemessenen Elementsignale bei niedrigen Energien zu beachten. Abhängig von der Grundauflösung des Spektrometers ist die Schwelle zur Erkennung der Ereignisse (Triggerschwelle) nicht beliebig wählbar. Mit kleiner werdender Schwellenergie werden ab einer bestimmten Einstellung auch Rauschimpulse des Detektors als Röntgenquanten gewertet. Wird die Schwelle zu niedrig eingestellt, befaßt sich das Spektrometer nur noch mit dem Eigenrauschen. Röntgenquanten werden nicht mehr detektiert. Die Totzeit beträgt 100%. Ist die Schwelle energetisch zu hoch justiert, werden möglicherweise von der Probe emittierte Röntgenquanten diskriminiert.

Es gibt abhängig von der elektronischen Realisierung zwei Arten von Schwellen. Die "harte" Schwelle diskriminiert Impulse nach der Impulsverstärkung. Sie schneidet aus dem möglichen Spektrum Kanalbereiche vollständig weg. Die "weiche" Schwelle wird vor oder innerhalb der Impulsverstärkung gesetzt. Sie unterliegt damit gleichen oder ähnlichen Rauschschwankungen wie die Impulse selbst.

Die "harte" Schwelle (Abb.6) kann je nach Einstellung die Peaks auf der niederenergetischen Seite abschneiden oder auch einen Teil des Rauschens sichtbar machen. Wenn die Schwelle in das elektronische Rauschen gesetzt wird, werden die Nutzsignale nicht beeinflusst. Jeder dargestellte Kanal repräsentiert die tatsächlich physikalisch gemessene Impulszahl. Bei Überlagerungen mit dem Rauschen ist eine entsprechende Rauschkorrektur softwareseitig notwendig.

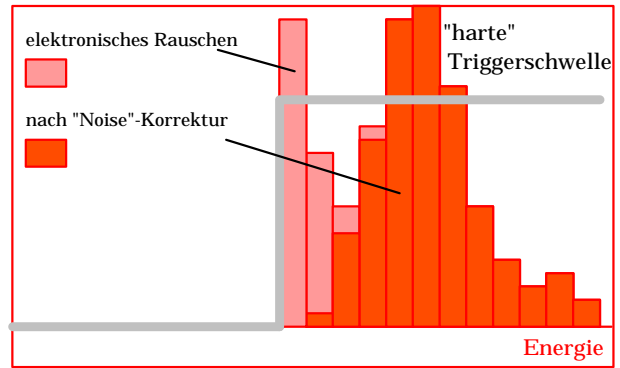


Abb.6

Bei der "weichen" Schwelle (Abb.7) werden Peaks nicht abgeschnitten. Die Schwelle beeinflusst aber nichtphysikalisch die gemessenen Impulszahlen auch im nichtdiskriminierten Kanalbereich (Peaks sind kleiner!). Die Lage der Schwelle und damit ihr Einfluß auf den Meßprozeß sind schlecht kontrollierbar. Nachweisgrenze und Konzentrationsbestimmungen leichter Elemente können von der Einstellung oder vom Typ des Impulsprozessors abhängig sein!

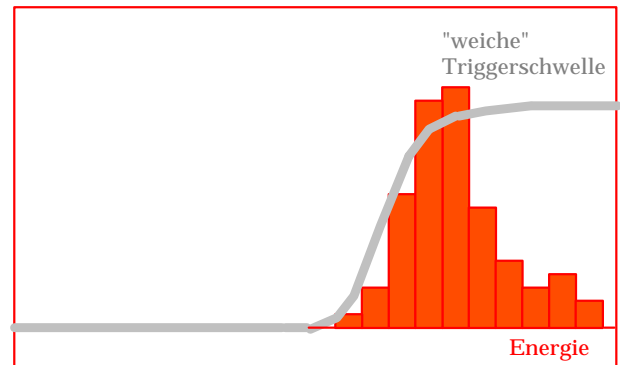
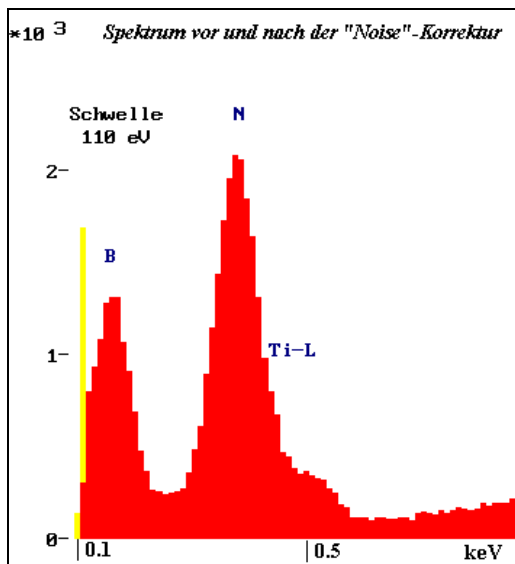


Abb.7



Wenn die Triggerschwelle sichtbar in das Eigenrauschen des Detektors gesetzt wird, kann der Analytiker sicher sein, keine meßbaren Röntgenlinien zu diskriminieren. Eine Korrektur des Rauschens bei Linien kleiner Energie (Bor-K α 183 eV) führt zu elektronisch nicht mehr beeinflussten Peakintensitäten (Abb 8).

Abb.8

Zusammenfassung

Eine wichtige Voraussetzung zur erfolgreichen Analyse leichter Elemente ist die Stabilität der Effektivität des Spektrometers. Der moderne Röntgendetektor kann diesen Anforderungen gerecht werden /1/. Das Fenster muß thermisch gut isoliert und das Vacuum im Dewar von hoher Qualität sein.

Bei der Analyse leichter Elemente mit energiedispersiven Röntgenspektrometern können bei konventionellen Detektionssystemen Probleme auftreten. Verschmutzungen des Fensters und Kontaminationen des Detektorkristalls führen sehr schnell zur Unbrauchbarkeit des Systems für Analysen leichter Elemente. Fehlinterpretationen der Ergebnisse sind keine Seltenheit.

Der Impulsprozessor kann Einfluß auf die gemessenen Elementsignale haben. Die Einstellung des Impulsprozessors ist zu überprüfen. Bei Neujustage oder Austausch kann es sich als notwendig erweisen, die Standards neu zu messen oder bei standardfreier Analyse, die Parameter neu zu bestimmen.

Für den Analytiker ist es interessant zu wissen, welchen Zustand sein Spektrometer hat und wie stabil dieser Zustand ist. Es wird vorgeschlagen, zur allgemeinen Überprüfung der Effektivität einen CaCO_3 -Standard zu verwenden.

Literatur

/1/ EGGERT, F.; Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 27 (1994) 15-20



© Frank Eggert
<http://www.mikroanalytik.de/>