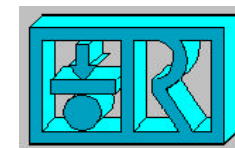


Aktuelle Anwendungen der Bremsstrahlung in der *energie dispersiven* ESMA

EDO 2002, Wuppertal, 09.09.2002

Frank Eggert, RÖNTGENANALYTIK
D-12489 Berlin, Schwarzschildstraße 3

- **1 Erzeugung der Bremsstrahlung durch Elektronen**
 - Das Bremsstrahlungsspektrum
 - Eigenschaften und Berechnung
- **2 Der direkte Nutzen für die quantitative Spektrenauswertung**
 - Erhöhung der Genauigkeit der Analysenergebnisse
 - Einbeziehung in die Korrekturrechnung (standardfrei, absolute c_i -Bestimmung)
 - Analyse unregelmäßiger Oberflächen
- **3 Nutzen bei ‚schwierigen‘ Proben und komplizierten Messaufgaben**
 - Bestimmung der Absorptionsverhältnisse aus der Bremsstrahlungsverteilung
 - Bremsstrahlung als ‚Normal‘ für Messzeit, Geometrie, Probendicke...
- **4 Der indirekte Nutzen für die Analyse mit dem EDX**
 - Bestimmung von Detektor- und Experimentparametern
 - Simulation und Rekonstruktion des gesamten Spektrums

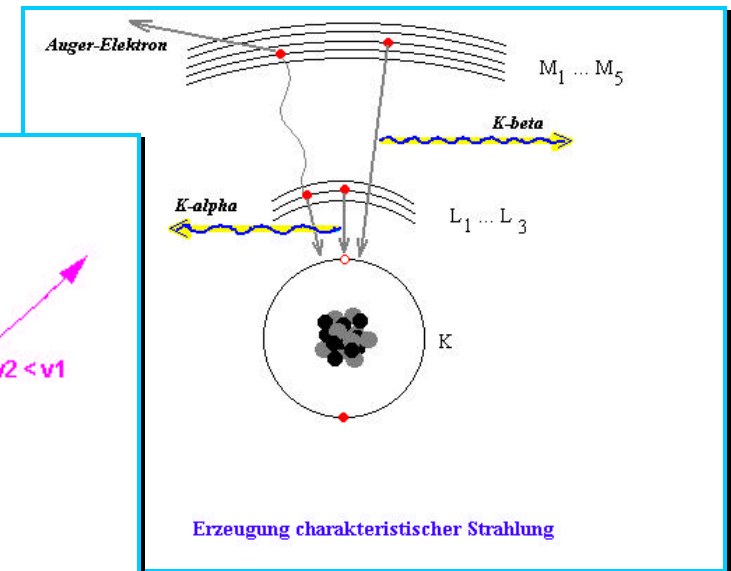
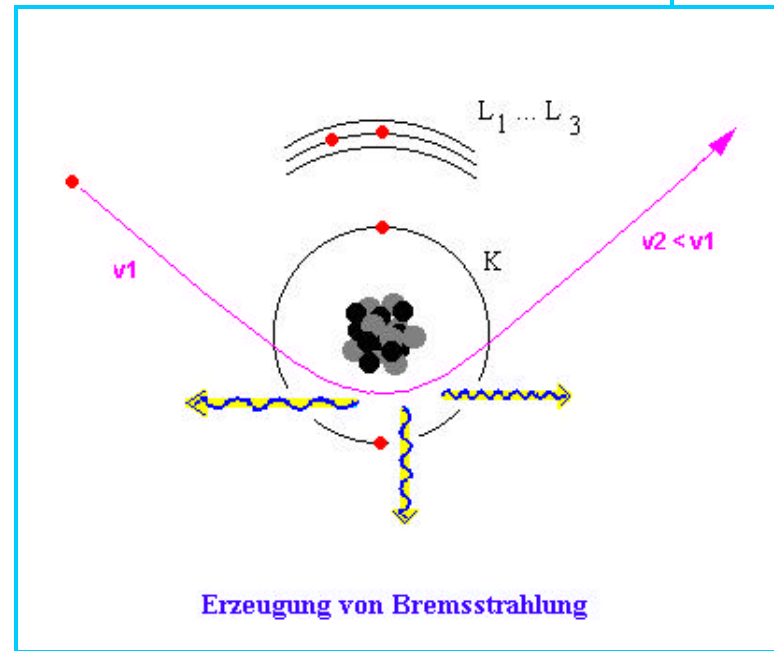


EDAX 

The EDAX logo consists of the word "EDAX" in a bold, black, sans-serif font. To the right of the text is a red graphic representing an energy-dispersive X-ray spectrum, showing a series of vertical bars of varying heights.

Erzeugung der Bremsstrahlung durch Elektronen

Die Elektronen im REM haben eine sehr hohe Geschwindigkeit (ein 10 keV-Elektron $\approx 0.2c$). Eine Ablenkung (Beschleunigung) im Coulombfeld der Kerne führt damit zu elektromagnetischer Strahlung im keV-Bereich.

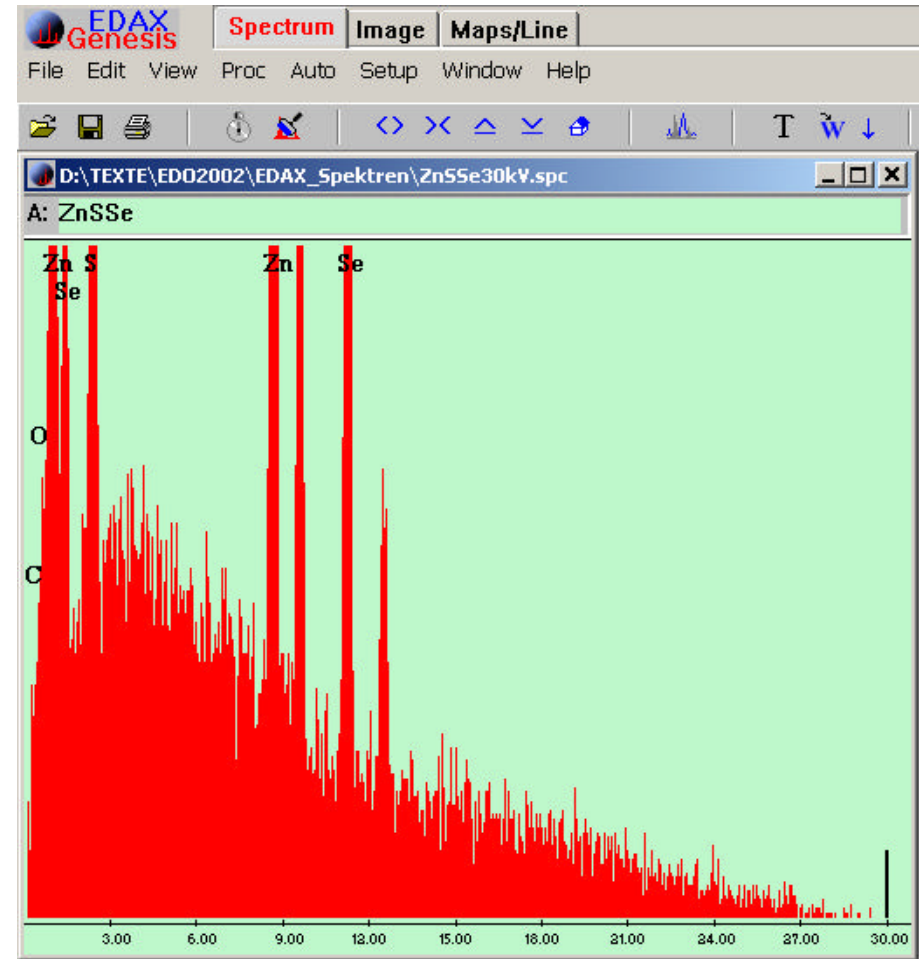
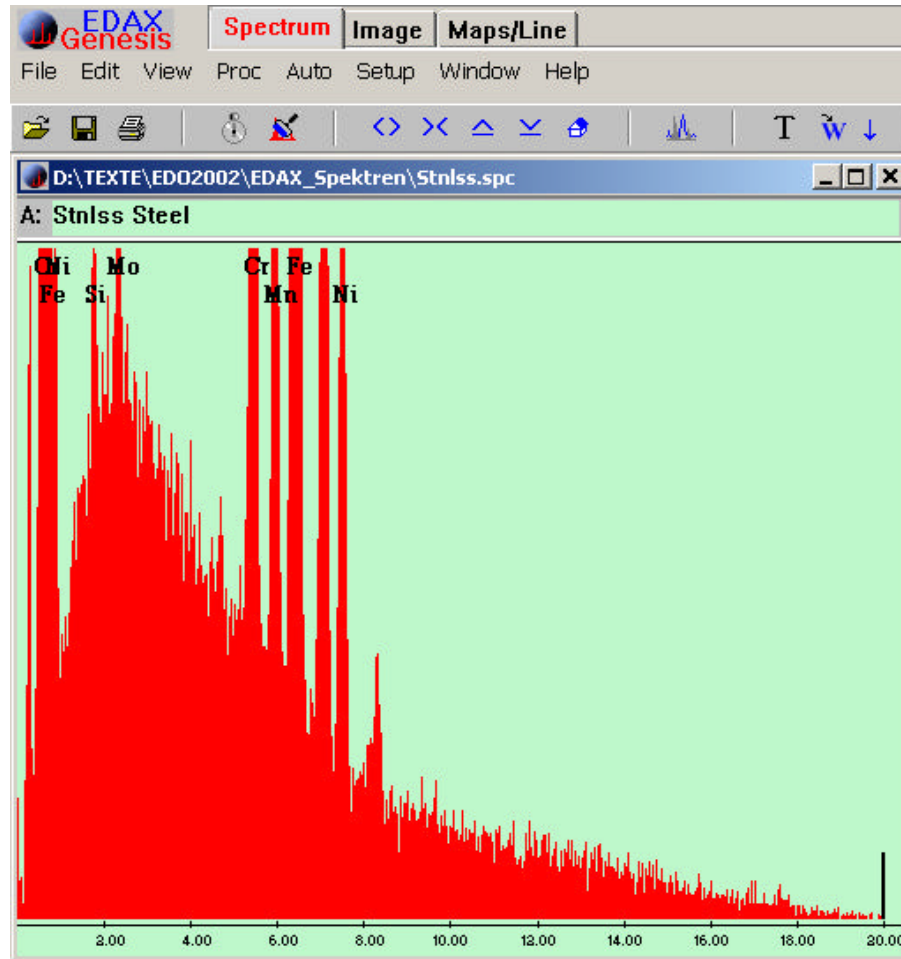


Bremsstrahlung:

- ▶ kontinuierliches Spektrum mit hoher Entstehungswahrscheinlichkeit für kleine Energien (kleine Geschwindigkeitsänderungen der Elektronen)
- ▶ Die maximale Energie, die Bremsstrahlungsquanten erreichen können, entsteht bei vollständigem Abbremsen eines Elektrons der primären Elektronenenergie E_0

Erzeugung der Bremsstrahlung durch Elektronen

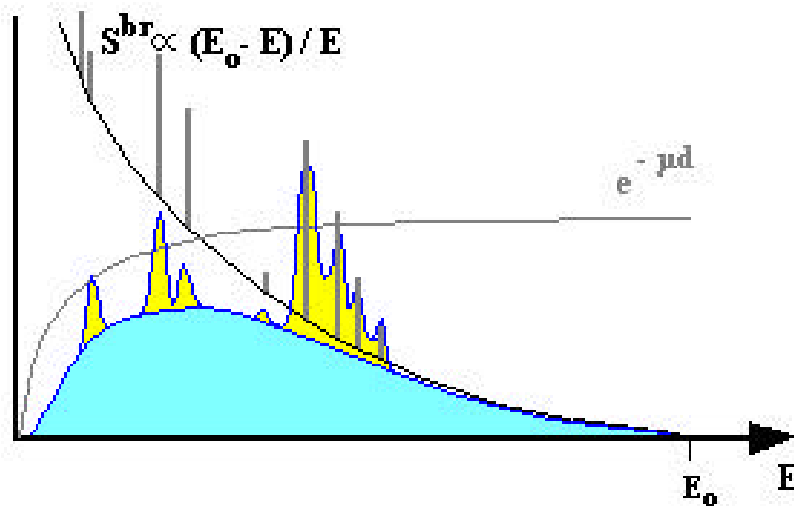
Das Bremsstrahlungsspektrum



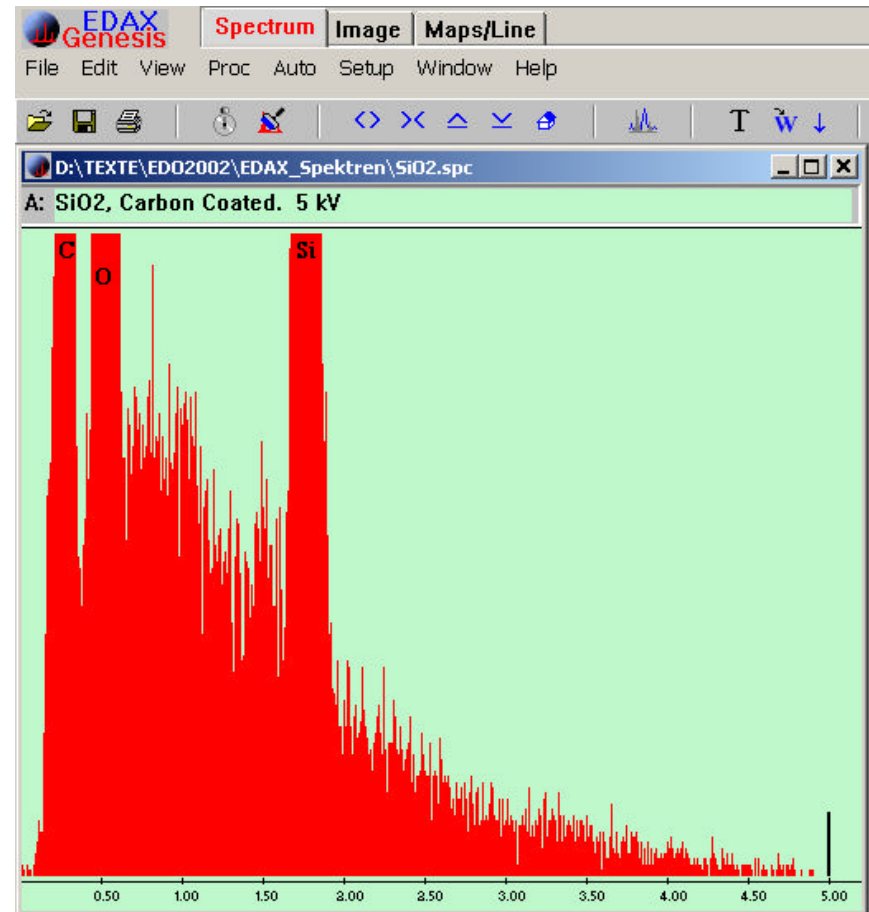
Erzeugung der Bremsstrahlung durch Elektronen

$$N \propto Z (E_0 - E) / E$$

· Kramers, H.A.; Phil.Mag. 46 (1923) 836



Das Bremsstrahlungsspektrum



Erzeugung der Bremsstrahlung durch Elektronen

Berechnung der Bremsstrahlung

$$S_{a,i}^{br} = \frac{1 + 1.879 \sqrt{J_a} \left(\frac{E_o - E_{n,i}}{E_{n,i}} \right)^{0.101}}{\sum_{j=1}^N c_j \frac{Z_j}{A_j}} \sum_{j=1}^N c_j a_j \frac{Z_j}{A_j} \left(\frac{E_o - E_{n,i}}{E_{n,i}} \right)^{n_j} \Delta E$$

Mittleres 'Ionisierungspotential' J_a :

$$J_a = \exp \left[\left(\sum_{j=1}^N c_j \frac{Z_j}{A_j} \ln J_j \right) / \left(\sum_{j=1}^N c_j \frac{Z_j}{A_j} \right) \right] \quad J_j = \left(9.76 Z_j + 58.5 Z_j^{-0.19} \right) 10^{-3} \text{ keV}$$

Die Parameter a_j und n_j berechnen sich zu:

$$a_j = 1.9252 * 10^{-6} E_o^{-0.05} Z^{0.899 - 4.34 * 10^{-6} [(Z-49)^2 - 576]}$$

$$n_j = 1.175 - (3.7612 - 0.04354 E_o) * 10^{-3} Z_j$$

allgemein:

zur Berechnung der lokalen P/U-Verhältnisse:

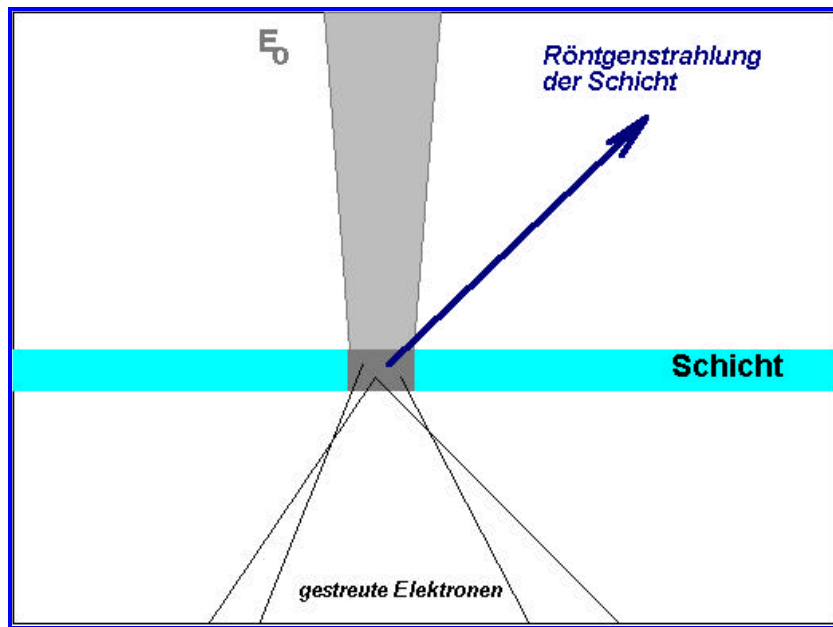
- Heckel, J.; Jugelt, P. Exper. Technik Physik 31 (1983) 493
- Eggert, F.; Heckel, J. Exper. Technik Physik 34 (1986) 201



Der direkte Nutzen für die quantitative Korrekturrechnung

Dünne Schichten

Immer wenn sich in den Beziehungen zur Berechnung der Konzentrationen schwer bestimmbare Parameter befinden, dann stellt sich die Frage, ob bei einem Bezug auf die gleichzeitig gemessene Bremsstrahlung die unbekannte Größe eliminiert werden kann!



Die Emission der Bremsstrahlung ist bei dünnen Schichten direkt von der Schichtdicke abhängig. Die Bremsstrahlungsemission ist ebenfalls dickenabhängig.

Eine Normierung der gemessenen charakteristischen Strahlung auf die gemessene Bremsstrahlung liefert ein von der Schichtdicke unabhängiges Signal.

- Hall, T.A. Nat.Bur.Standard Spec. Publ. 298(1968)298

Der direkte Nutzen für die quantitative Korrekturrechnung

Dicke Proben

Charakteristische Strahlung

$$N_i^{\text{ch}} = \frac{d\Omega}{4\pi} i_0 t \omega_i \epsilon_i q_i c_i (ZAF)_i^{\text{ch}}$$

$d\Omega / 4\pi$

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

$c_i S R$

primär erzeugte Zahl an Vakanzen der betrachteten Schale ($Z = S * R$)

c_i

Konzentration des Elementes i in % Masseanteil

S

S-Faktor

R

Rückstreu Korrektur

A

Absorptionskorrektur

F_C

Fluoreszenz durch andere, höherenergetische charakteristische Strahlung

F_B

Fluoreszenz durch Bremsstrahlung



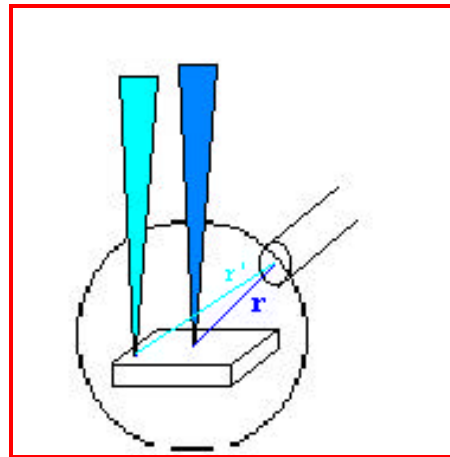
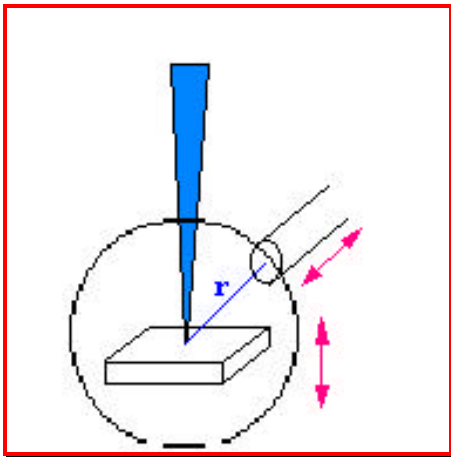
Der direkte Nutzen für die quantitative Korrekturrechnung

Dicke Proben

$$\frac{d\Omega}{4\pi} i_o t$$

Raumwinkel x Elektronenstrom x Messzeit
oder
Raumwinkel x Zahl der Elektronen

Diese skalare Größe bereitet bei Messungen oft Schwierigkeiten und limitiert die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse.



Eine Normierung der gemessenen charakteristischen Strahlung auf die gemessene Bremsstrahlung liefert ein von der Geometrie und der Messzeit unabhängiges Signal, da auch die Erzeugung der Bremsstrahlung direkt von diesen Größen abhängt. Das Messsignal wird unabhängiger gegenüber experimentellen Schwankungen (**Reproduzierbarkeit** ↑).

- Wendt,M; Schmidt,A. Phys. Stat. Sol. (a) 46 (1978)179



Der direkte Nutzen für die quantitative Korrekturrechnung

Standardfreie Analyse

Die standardfreie Berechnung der Konzentrationen implementiert ein Problem:
n Gleichungen (Zahl der Elemente) aber
n + 1 Unbekannte (c der n Elemente + Raumwinkel x Zahl der Elektronen).

Das Gleichungssystem ist nur lösbar, wenn man den Raumwinkel und die Zahl der Elektronen absolut ermittelt. Dies ist im allgemeinen unpraktikabel und mit großen Messfehlern verbunden.

Alternativ wird eine zusätzliche Gleichung eingeführt, die die Summe der Konzentrationen auf 100% setzt. Jetzt ist das Gleichungssystem mit n + 1 Gleichungen wieder lösbar. Diese Vorgehensweise riskiert größere Fehler, da sich Fehler in einem Element auf alle anderen Ergebnisse direkt übertragen. Über die Iteration ist noch eine dramatische Fehlerfortpflanzung möglich.

Das führt dazu, dass die standardfreie Analyse bisher allgemein diskreditiert wird.

→ Die Einbeziehung des ‚Messsignals Bremsstrahlung‘ führt ebenfalls zu n + 1 Gleichungen und eliminiert die skalare Größe. Das sogenannte P/B –Signal ist ein Messsignal, das die Konzentrationen der Elemente standardfrei, absolut berechnen lässt.



Der direkte Nutzen für die quantitative Korrekturrechnung

Eine absolute standardfreie Analyse ist unabhängig davon möglich, welche Bereiche der Bremsstrahlung als Messsignal gewonnen werden.

lokales P/B

- Wendt, M. Kristall und Technik 13 (1978) 1259
- Statham, P.J. Microchim. Acta, Suppl.8 (1979) 229
- Russ, J.C. The EDAX-Editor 9, Nr.2 (1979) 10
- Eggert, F.; Heckel, J. Exp. Tech. Phys. 34 (1986) 201
- Wendt, M. Proceedings of 12th ICXOM, 1989, Cracow, p.71

externes P/B

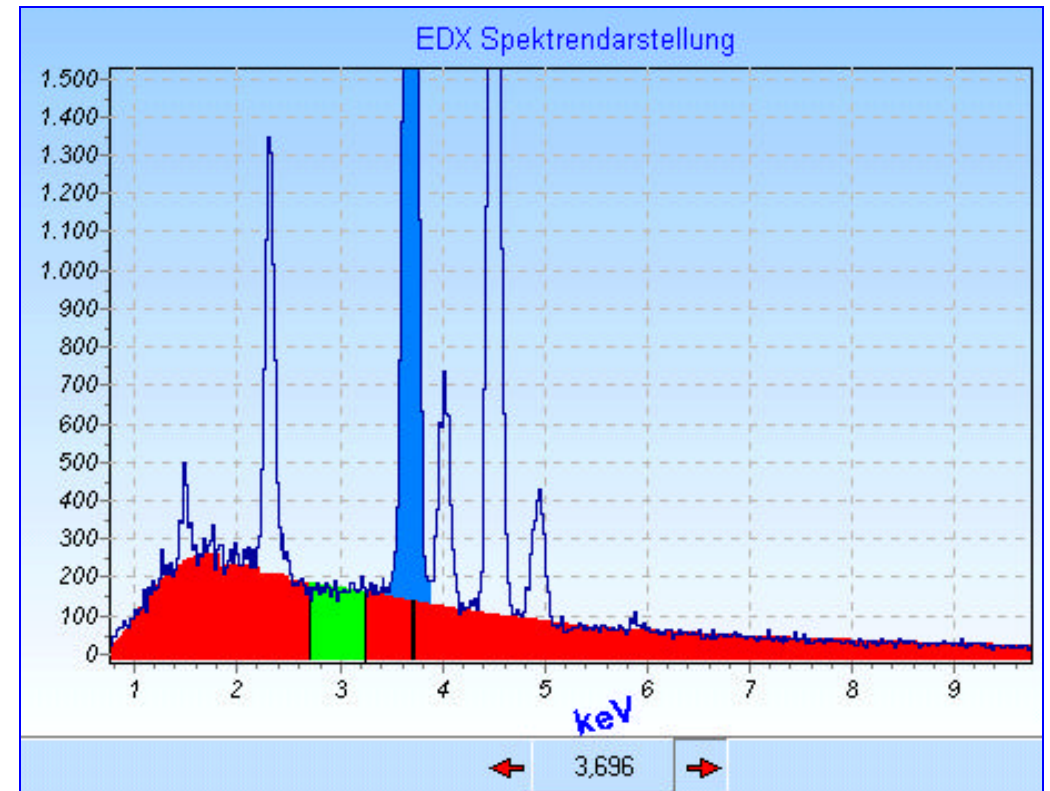
- Heckel, J.; Jugelt, P. X-Ray Spectr. 16 (1987) 67

P / gesamte Bremsstrahlung

- Duncumb, P.; Statham, P.J. Microchim. Acta 138 (2002) 249

(blau markierte Literaturstellen: standardfreie Analyse)

Standardfreie Analyse



Nutzung bei schwierigen Proben und komplizierten Messaufgaben

Analysengenauigkeit

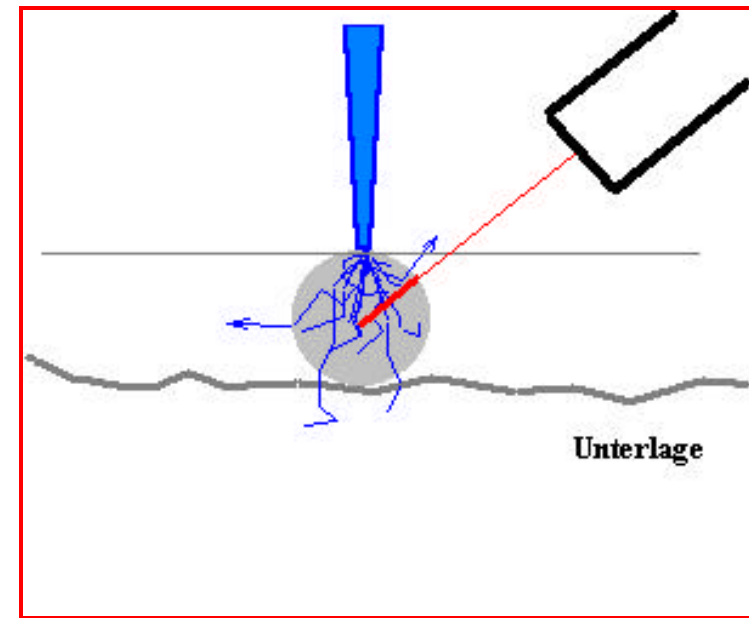
Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung haben eine ähnliche Entstehungstiefe innerhalb der Probe. Damit haben Bremsstrahlungsquanten der gleichen Energie wie die Quanten der charakteristischen Strahlung auch nahezu identische Absorptionseffekte in der Probe (und im Detektor). Das ‚lokale P/B-Verhältnis‘ ist damit bestens geeignet zur Analyse von unregelmäßigen Probenoberflächen:

Rauhe Oberflächen:

- Statham, P.J. Microchim. Acta, Suppl.8 (1979) 229
- Heckel, J.; Jugelt, P. X-Ray Spectr. 13 (1984) 159

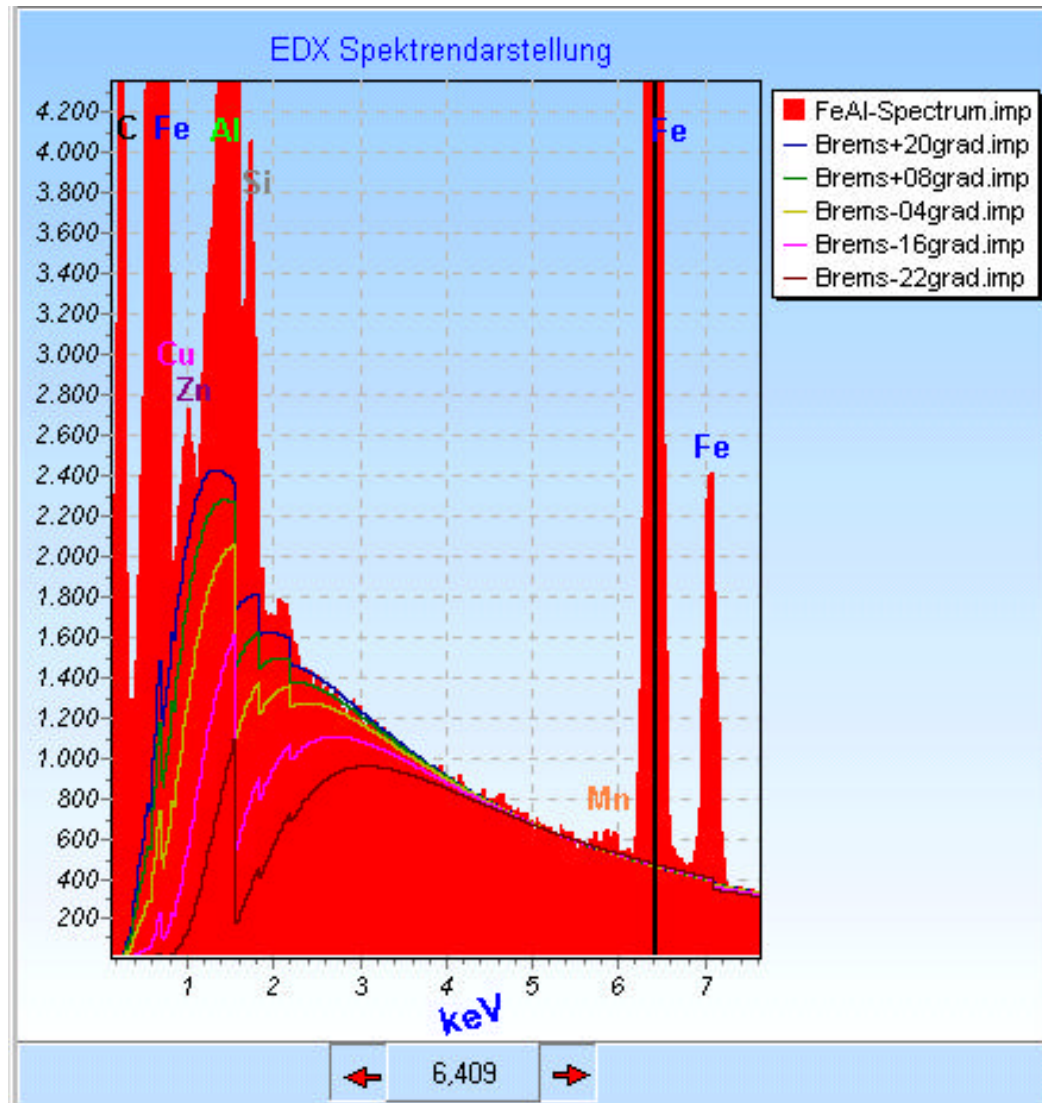
Analyse von Partikeln:

- Small, J.A. NBStandard Spec. Publ. 533 (1978) 29
- Newbury, D.E. u.a. NBS Spec. Publ. 533 (1978) 39
- Labar, J.L.; Török, S. X-Ray Spectr. 21 (1992) 183



Nutzung bei schwierigen Proben und komplizierten Messaufgaben

Analysengenauigkeit



Aus der **energetischen Verteilung** der Bremsstrahlung können auch direkt Informationen über die Absorptionsverhältnisse in der Probe am Messpunkt gewonnen werden.

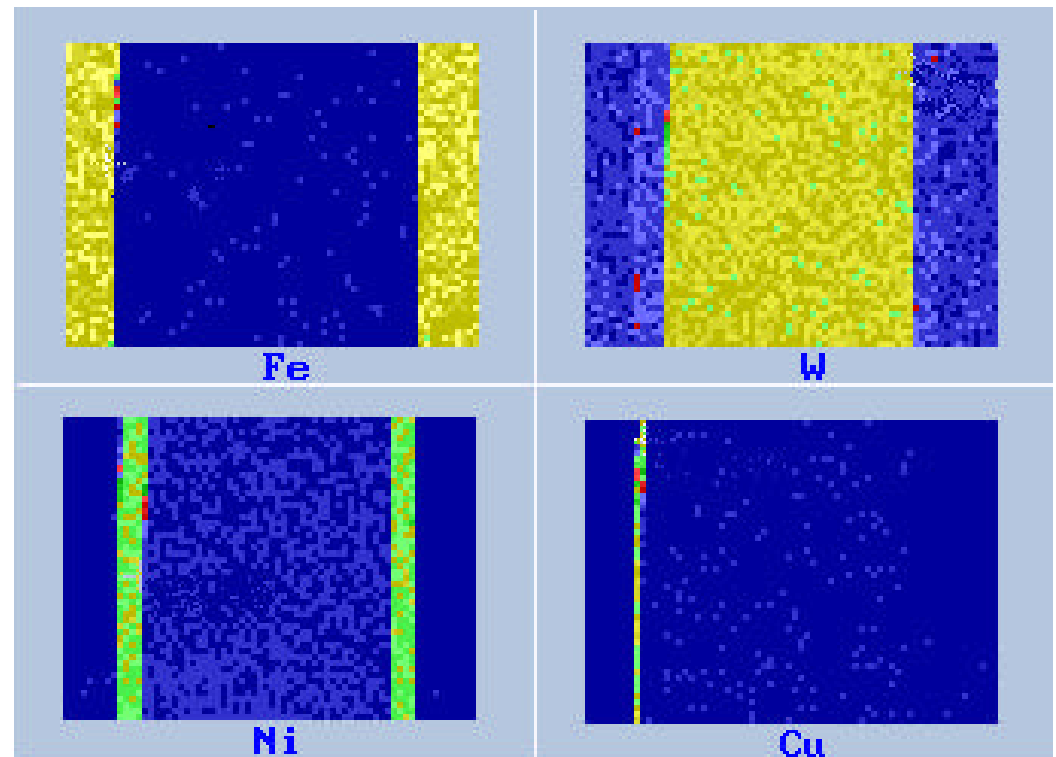
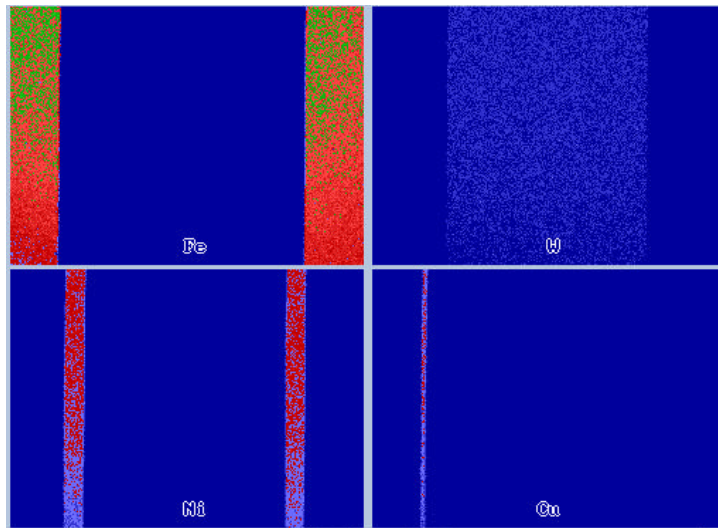
- Eggert, F.
Beitr. Elektronenmikroskop.
Direktabb. Oberfl. (EDO) 27 (1994) 15

Nutzung bei schwierigen Proben und komplizierten Messaufgaben

Analysengenauigkeit

Mapping:

„Geometrie probleme“ oder Elementverteilungen von dünnen Schichten

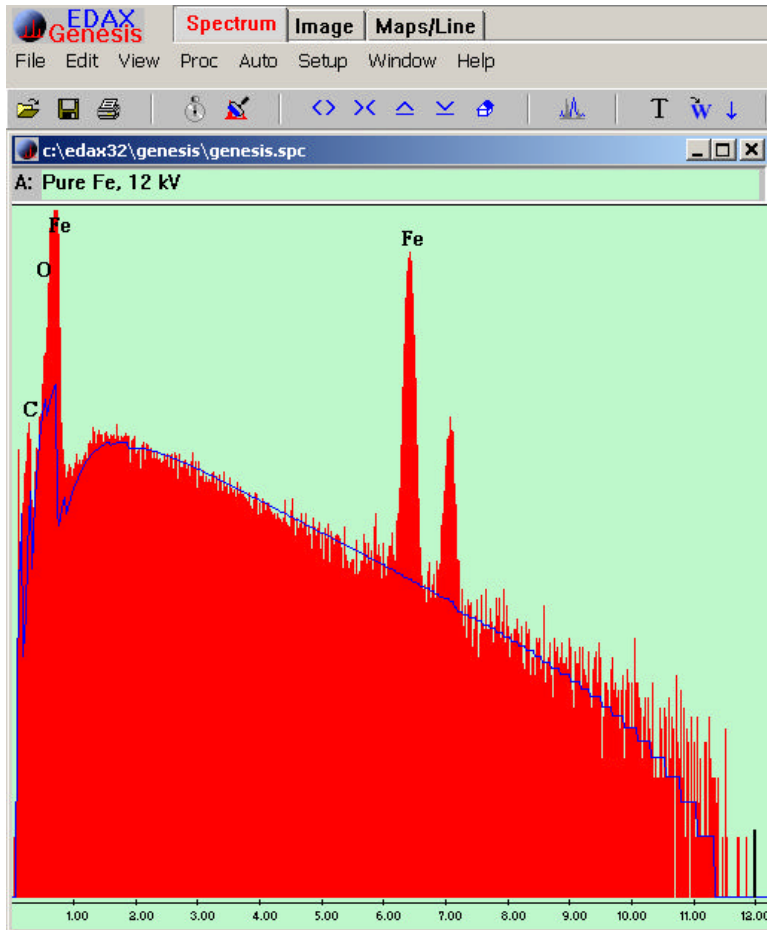


→ Division durch ein „Bremsstrahlungsbild“:

Bremsstrahlung als Bezugsnormale für Geometrie, Messzeit, (Probendicke), Strahlstrom ...

Indirekte Nutzung der Bremsstrahlung

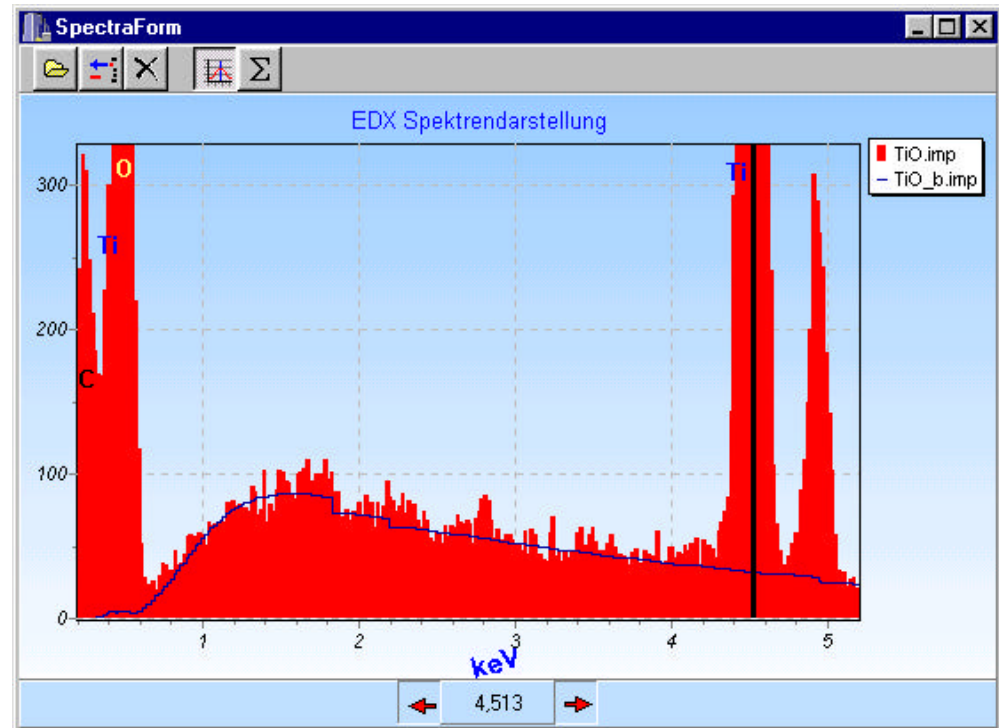
Bestimmung von E_0 (Aufladung):



Bestimmung von Parametern

Bestimmung von Detektorparametern:

Über die Absorptionskanten im Bremsstrahlungskontinuum sind Totschichtdicke, Dicke der Detektorkontaktschicht und Parameter des Eintrittsfenster ermittelbar.

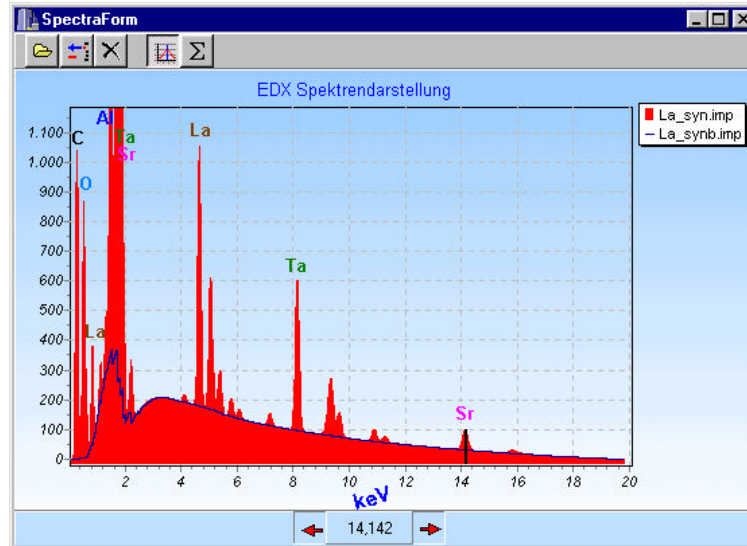


z.B.: • Procop, M.; X-Ray Spectrometry 28 (1999) 33

Indirekte Nutzung der Bremsstrahlung

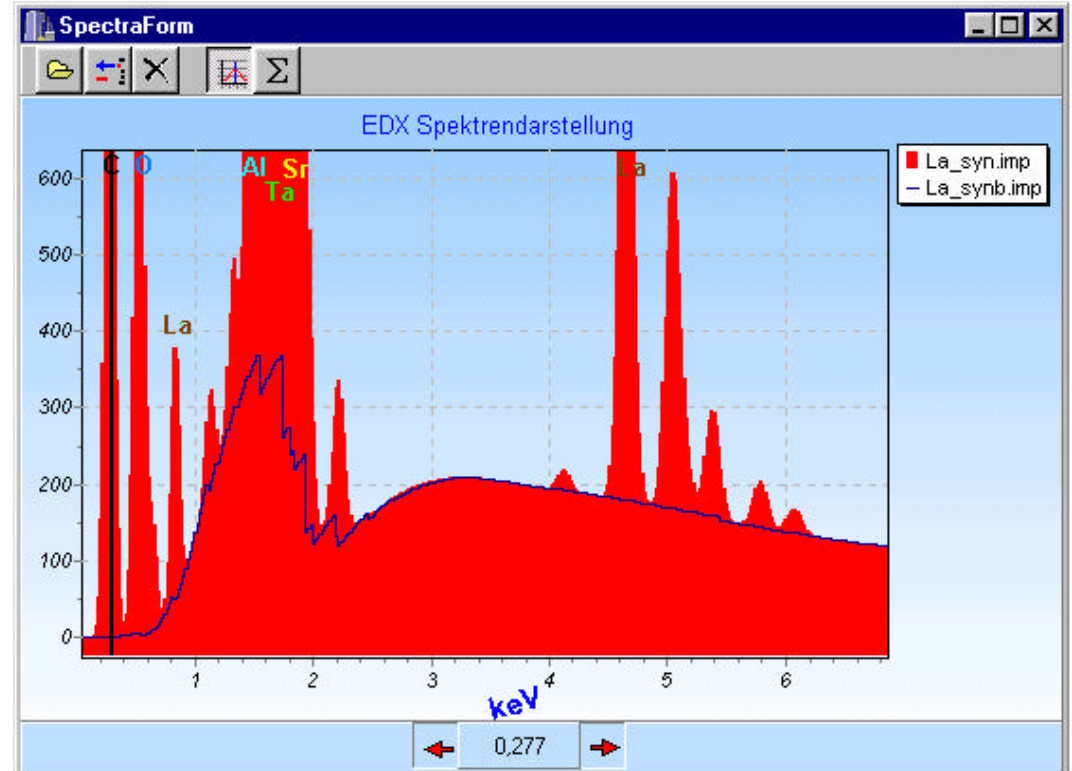
Rekonstruktion und Simulation

Die Rekonstruktion (oder Simulation) eines kompletten Spektrums erfordert die exakte Berechnung der Bremsstrahlung:



Elem	c	c(Atom)	
La	11.30	4.17	
Ta	22.68	6.42	
Al	5.84	11.09	
Sr	29.30	17.13	
O	19.12	61.21	
C	0.00	0.00	Coat!

	98.20	100.00	



- ⇒ siehe auch:
- Duncumb, P.; Statham, P.J. Microchim. Acta 138 (2002) 249
 - Spektrengenerator (komplette Berechnung)
 - absolute standardfreie Analytik



© Frank Eggert

<http://www.mikroanalytik.de/>