

Verwandte Themen

Brems- und charakteristische Röntgenstrahlung, Fluoreszenzausbeute, Augereffekt, kohärente und inkohärente Fotonenstreuung, Absorptionsgesetz, Massenschwächungskoeffizient, Sättigungsdicke, Matrixeffekte, Halbleiterenergiedetektoren, Vielkanalanalysatoren.

Prinzip

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) eignet sich zur berührungs- und zerstörungsfreien Dickenmessung von dünnen Schichten und zur Bestimmung von deren chemischer Zusammensetzung. Bei dieser Messart liegen Röntgenquelle und Detektor auf der gleichen Seite der Probe. Wird die auf ein Substrat aufgebraute Schicht mit Röntgenstrahlung bestrahlt, so wird die Strahlung bei hinreichend dünner Schicht diese - je nach deren Dicke - mehr oder weniger durchdringen und im darunter liegenden Substratmaterial charakteristische Fluoreszenzstrahlung auslösen. Diese wird auf dem Weg zum Detektor durch Absorption der aufliegenden Schicht wiederum geschwächt. Aus der Intensitätsschwächung der Fluoreszenzstrahlung des Substratmaterials kann die Dicke der Schicht bestimmt werden.

Material

1 XR 4.0 expert unit, Röntgengerät	09057-99	1 XR 4.0 Probensatz, Metalle für Röntgenfluoreszenzanalyse, Satz von 7 St.	09058-31
1 XR 4.0 Goniometer	09057-10	1 Röntgenfluoreszenzanalyse, Satz von 4 St.	09058-34
1 XR 4.0 Einschub mit Mo-Röntgenröhre	09057-60	1 XR 4.0 Universal Kristallhalter für Röntgengerät	09058-02
1 Blendentubus d = 1 mm	09057-01	1 measure software Vielkanalanalysator	14452-61
1 Blendentubus d = 2 mm	09057-02	1 Aluminium-Haushaltsfolie	
1 Vielkanalanalysator	13727-99		
1 XR 4.0 Röntgenenergiedetektor	09058-30		
1 XR 4.0 XRED Kabel, 50 cm	09058-32		
1 Abgeschirmtes Kabel BNC, l = 750 mm	07542-11		
		PC, Windows® XP oder höher	

Dieser Versuch ist in dem Erweiterungsset „XRM 4.0 X-ray Materialanalyse“ enthalten.



Abb. 1: P2545201

Aufgaben

1. Führen Sie mit Hilfe der charakteristischen Strahlung der Wolfram-Röntgenröhre eine Kalibrierung des Halbleiterenergiedetektors durch.
2. Messen Sie für eine verschiedene Anzahl einer Aluminiumfolie gleicher Dicke, die auf die Eisenunterlage zu bringen ist, das Fluoreszenzspektrum des Eisensubstrats. Bestimmen Sie die jeweilige Intensität der Fe- K_{α} -Fluoreszenzlinie.
3. Tragen Sie grafisch die Intensität der Fe- K_{α} -Fluoreszenzlinie gegen die Anzahl der aufgelegten Aluminiumfolien linear und halblogarithmisch auf.
4. Bestimmen Sie für eine verschiedene Anzahl von Al-Folienstücken, die mit Hilfe von Tesastreifen vor das Austrittsloch des Blenden-tubus befestigt werden, Intensität der Fe- K_{α} -Fluoreszenzlinie.
5. Berechnen Sie die Dicke der Aluminiumfolie.
6. Führen Sie die Aufgaben 2-5 gleichermaßen für Kupferfolien auf einem Molybdän- oder Zinksubstrat durch.

Versuchsaufbau

- Adapterring auf den Eintrittstubus des Energiedetektors schrauben.
- Signal- und Versorgungskabel mit den Winkelsteckern an die entsprechenden Buchsen des Detektors anschließen.
- Signal- und Versorgungskabel an die entsprechenden Anschlüsse im Experimentierraum anschließen. In Abb. 2 ist der Anschluss für das Signalkabel rot gekennzeichnet, der für das Versorgungskabel grün. Entsprechend außen die X-RED Anschlüsse des Röntgengeräts (Siehe Abb. 3) mit dem Vielkanalanalysators (VKA) verbinden. Verbinden Sie das Signalkabel mit der Buchse „Input“ und das Versorgungskabel mit der Buchse „X-Ray Energy Det.“ des VKA verbinden.
- Energiedetektor in der Halterung des Schwenkarmes des Goniometers befestigen (Abb. 4). Beide Kabel sind mit ausreichender Länge so zu führen, dass eine ungehemmte Drehung des Goniometers über den gesamten Schwenkbereich gewährleistet ist.

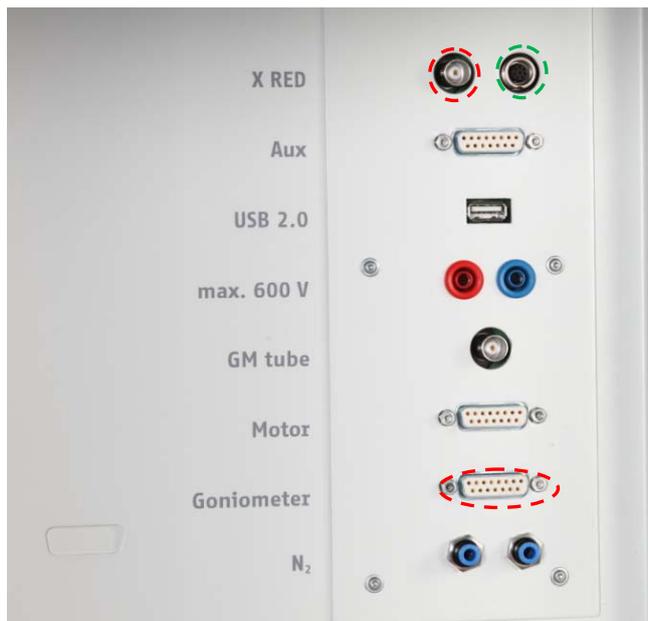


Abb. 2: Anschlüsse im Experimentierraum



Abb. 3: Anschluss des VKA

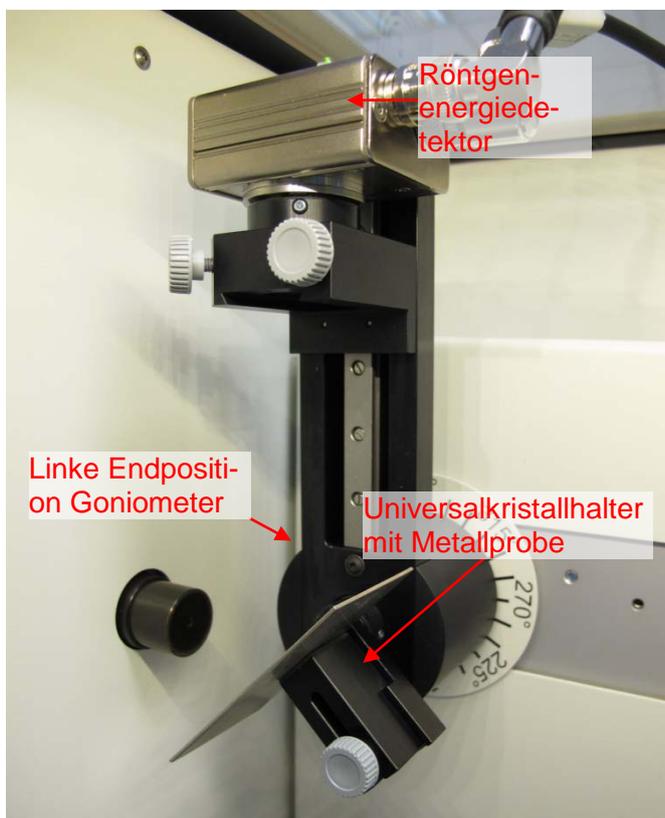


Abb. 4: Versuchsaufbau am Goniometer

- Verbindung zwischen VKA und Rechner mit Hilfe des USB-Kabels herstellen.

Durchführung

Aufgabe 1: Kalibrierung des VKA

- (wenn nicht auf eine bereits vorliegende Kalibrierung zurückgegriffen werden kann).
- Goniometerblock und Detektor werden jeweils in ihre rechten Endpositionen gebracht,
- Blendentubus mit 1-mm-Lochdurchmesser in den Austrittstubus der Röntgenröhre einsetzen,
- bei eingeschaltetem Röntgengerät den Detektor in die 0°-Stellung bringen. Zur Reduzierung der Gesamtrate den Detektor anschließend um eine 0,1° aus der Nulllage drehen.
- Betriebsdaten der Wolframröntgenröhre: Anodenspannung $U_A = 25$ kV und Anodenstrom $I_A = 0,02$ mA wählen und die Röntgenstrahlung aktivieren.
- Im MEASURE-Programm unter „Messgerät“ VKA-auswählen. Dann „Einstellungen und Kalibrieren“ wählen. Nach Anklicken der Schaltfläche „Kalibrieren“ kann nun ein Spektrum gemessen werden. Die Zählrate sollte dabei < 300 Imp./s betragen (evtl. Zählrohr weiter aus dem Strahl bewegen). Einstellungen zur Energiekalibrierung: – 2-Punkt Kalibrierung, – Einheit = keV, Verstärkungsfaktor = 4, – der Offset ist so zu wählen, dass niederenergetische Rauschsignale unterdrückt werden (in der Regel genügt ein Offset von einigen %) – siehe Abb. 5.
- Messdauer 5 Minuten, dazu Timer des Röntgengerätes benutzen,
- Die zwei farbigen Kalibrierlinien werden jeweils mit den Linienmitten der beiden intensivsten charakteristischen Röntgenlinien zur Deckung gebracht. Die zugehörigen Energiewerte (Zuordnung der Linien: siehe z. B. P2544701) $E(L_3M_5/L_3M_4) = 8,41$ keV und $E(L_2N_4) = 9,69$ keV werden farbenrichtig in die zugehörigen Felder eingetragen. (Da die L_3M_5/L_3M_4 -Linien nicht zu trennen sind, wird ein Mittelwert der beiden Energien genommen)
- Die Kalibrierung bezeichnen und speichern.

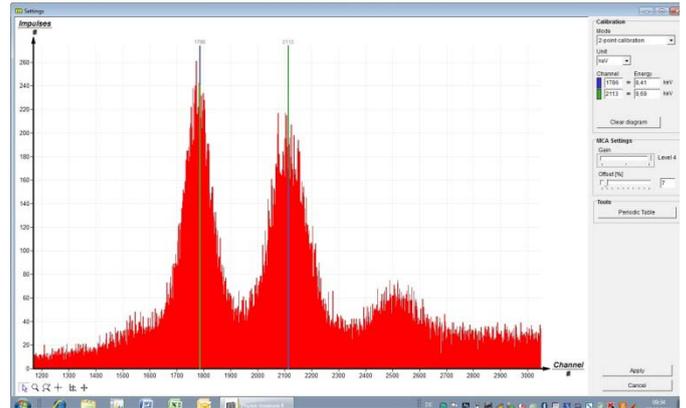


Abb. 5: Kalibrierung des VKA

Aufgabe 2: Messungen mit verschiedenen Lagen Aluminium-Folie auf einem Eisensubstrat.

Probenpräparation

- Mit Hilfe einer Schere schneidet man aus einer Aluminiumhaushaltsfolie ca. (1 x 2) cm große Folienstücke, die vor dem Einbau in den Universalkristallhalter mit einer Fingerkuppe glatt gestrichen werden.

Spektrenaufnahme

- Blendentubus mit 2-mm Lochdurchmesser einsetzen,
- Goniometerblock und Detektor jeweils in ihre linken Endpositionen bringen, im 2:1 Koppelmodus den Detektor auf 90° drehen,
- Universal-Kristallhalter mit Eisenprobe einsetzen (Probe steht bei 45°),
- Betriebsdaten der Wolframröntgenröhre: Anodenspannung $U_a = 35$ kV und Anodenstrom jeweils so einstellen, dass die Zählrate ≤ 200 Imp./s beträgt.
- Messdauer 10 Minuten (Timer des Röntgengerätes benutzen).
- Anschließend befestigt man im Kristallhalter über der Eisenprobe nacheinander die Folienstücke. Für jede neue Folienlage ist ein Spektrum aufzunehmen.

Aufgabe 2: Messungen mit verschiedenen Lagen Aluminium-Folie auf einem Eisensubstrat.

Probenpräparation

- Mit Hilfe einer Schere schneidet man aus der Kupferfolie (in 09058-34 enthalten) ca. (1 x 2) cm große Folienstücke, die vor dem Einbau in den Universalkristallhalter mit einer Fingerkuppe glatt gestrichen werden.

Spektrenaufnahme

- Zur Dickenbestimmung einer Kupferfolie wird als Substratelement Molybdän oder Zink verwendet. Ansonsten wird sie in Aufgabe 1 verfahren.

Auswertung der Messkurven

- Zur Bestimmung der Linienenergie geht man von der Balken- zur Kurvendarstellung über. Dazu „Darstellungsoptionen“, anschließend „Interpolation und Geraden“ anklicken,
- Dehnung des betreffenden Linienbereichs mit Hilfe der „Zoomfunktion “
- Anschließend Kurvenbereich markieren, „+“ Fenster „Kurvenfitting “ öffnen und „skalierte Normalverteilung“ aussuchen und übernehmen.
- Linienschwerpunkt der Normalverteilung mit „Extrema anzeigen “ aufsuchen.

Theorie und Auswertung

Wird ein Material mit Röntgenstrahlen durchstrahlt, so kann die Dicke des Materials aus der Intensitätsschwächung des durchgelassenen Röntgenstrahls bestimmt werden. Dieses Verfahren ist aber nicht geeignet, wenn z.B. die Dicke galvanischer Schichten, die auf massivem und die Strahlung komplett absorbierendem Trägermaterial aufgebracht sind, bestimmt werden soll. Für Probleme dieser Art eignet sich die Röntgenfluoreszenzmethode, bei der die von der Primärstrahlung angeregte Fluoreszenzstrahlung der aufgetragenen Schicht im Rückstreumodus registriert wird.

Allerdings müssen dann zur Berechnung der Dicke einer Schicht zahlreiche Faktoren (kohärente-inkohärente Streuung, Schwächung der in der Regel polychromatischen Primärstrahlung in der Schicht, Fluoreszenzausbeute, Schwächung der erzeugten Fluoreszenzstrahlung in der Schicht, Geometriefaktoren, Matrixeffekte) die z. T. nur ungenau quantifiziert werden können, berücksichtigt werden. In der Praxis werden daher computerunterstützte Auswerteverfahren eingesetzt, die bereits für jedes Messproblem kalibrierte Standardfunktionen hinterlegt haben.

Ist allerdings die zu untersuchende Schicht hinreichend dünn, sodass die Primärstrahlung wenig von dieser absorbiert wird, so kann das Substratmaterial zu Fluoreszenzstrahlung angeregt werden. Diese wird dann auf dem Weg zum Detektor nur von der darüber liegenden Schicht gemäß ihrer Dicke geschwächt.

Ist I_{F0} die Intensität der charakteristischen Fluoreszenzstrahlung des reinen Substrats, so gilt für die von der darüber liegenden Schicht der Dicke x durchgelassene Strahlungsintensität I_{Fx} :

$$I_{Fx} = I_{F0} e^{-\mu_l x} \quad \mu_l = \text{linearer Absorptionskoeffizient} \quad (1)$$

Der lineare Absorptionskoeffizient μ_l (Dimension cm^{-1}) ist von der Energie der Strahlung und der Dichte ρ des absorbierenden Elements abhängig. Um von der Dichte des absorbierenden Elements (ob fest, flüssig oder gasförmig) unabhängig zu werden, benutzt man den sog. Massenabsorptionskoeffizienten μ_l/ρ (Dimension cm^2/g), der dann für ein Element nur noch von dessen Ordnungszahl und der Energie der Strahlung abhängig ist. Mit

$$\mu = \mu_l / \rho \quad (2)$$

folgt aus (1):

$$I_{Fx} = I_{F0} e^{-\mu \rho x} \quad (3)$$

Auswertung Aluminiumfolie

Aufgabe 2

Abb. 6 zeigt die Intensitätsreduzierung der charakteristischen Fluoreszenzstrahlung eines Eisensubstrats für eine verschiedene Anzahl von darüber liegenden Aluminiumfolien gleicher Dicke d . Die Energie der charakteristische Fluoreszenzstrahlung der Aluminiumschichten ($E_{Al-K\alpha} \approx 1,5$ keV) liegt unterhalb der

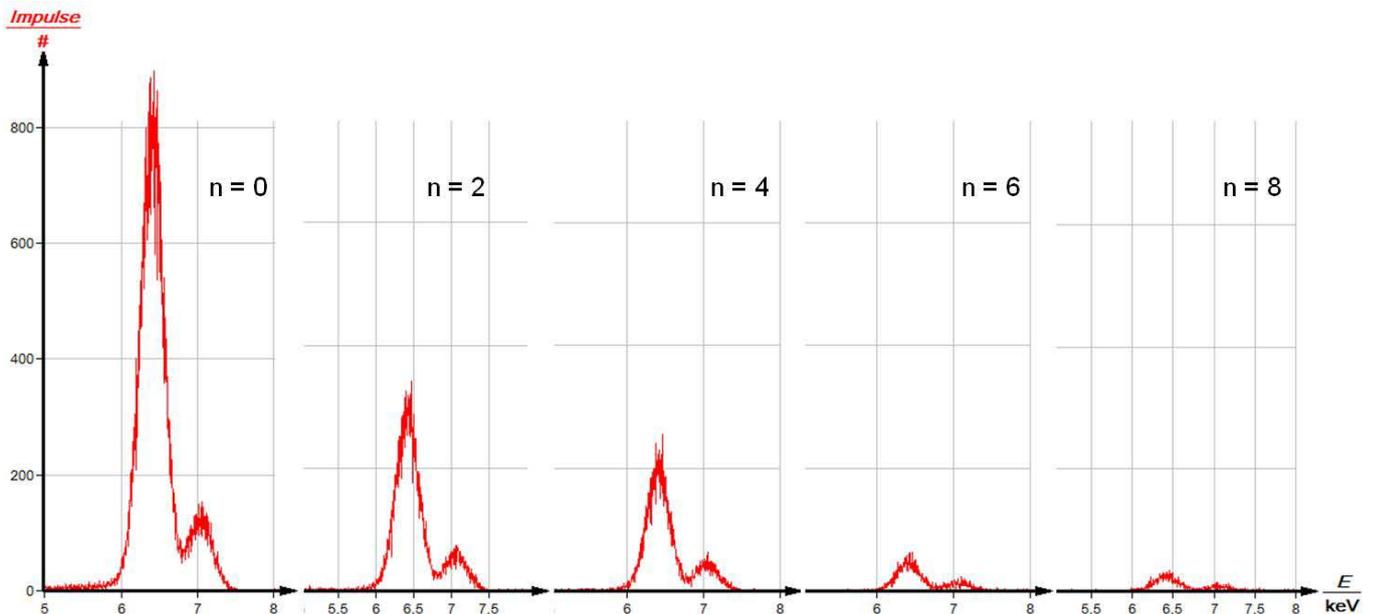


Abb. 6 : Fe-Fluoreszenzlinien in Abhängigkeit von der Anzahl n der aufgelegten Aluminiumfolien.

Nachweisempfindlichkeit des Halbleiterdetektors und ist somit nicht registrierbar.

Aufgabe 3

In Abb. 7 ist der exponentielle Intensitätsabfall der Fe- $K\alpha$ -Linie in Abhängigkeit von der Anzahl der aufliegenden Aluminiumfolien dargestellt. Abb. 8 zeigt entsprechend den Verlauf der normierten Intensität in halblogarithmischer Darstellung.

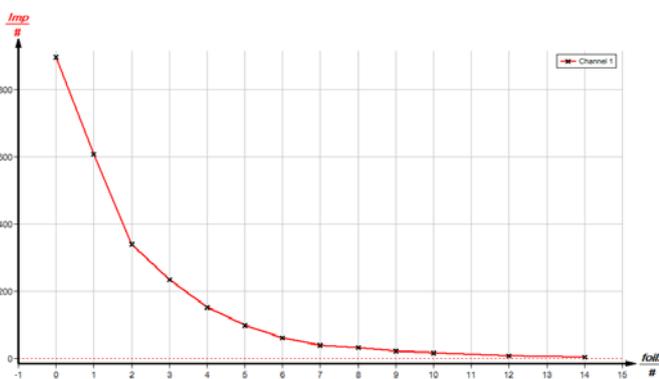


Abb. 7: Intensität der Fe- $K\alpha$ -Fluoreszenzlinie in Abhängigkeit von der Anzahl n der aufgelegten Aluminiumfolien.

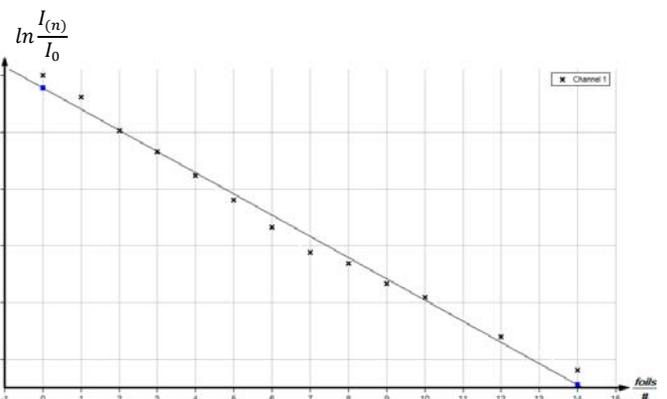


Abb. 8: Normierte Intensität der Fe- $K\alpha$ -Fluoreszenzlinie in halblogarithmischer Darstellung in Abhängigkeit von der Anzahl n der aufgelegten Aluminiumfolien.

Aufgabe 4

Zur Bestimmung der Schichtdicke d der Folien muss Folgendes berücksichtigt werden:

1. Die Fluoreszenzstrahlung des Substrats wird unter einem Winkel von 45° zur Flächennormalen der Probe vom Detektor registriert (s. Abb. 9). Dies bedeutet, dass die absorbierende Dicke der darüber liegenden Folie $x = d \cdot \sqrt{2}$ ist.
2. Die Intensität I_F der erzeugten Fluoreszenzstrahlung ist der Intensität I_{p_0} des Primärstrahls proportional. Da aber der Primärstrahl auch von den aufgelegten Folien absorbiert wird, muss für die anschließenden Dickenberechnung mit einer intensitätsreduzierten Primärstrahlintensität $I_{p_0 r}$ gerechnet werden. Dazu wird eine verschiedene Anzahl von Folienstücken mit Hilfe von Tesastreifen vor das Austrittsloch des Blendentubus befestigt (s. Abb. 10). Anschließend ist das Fluoreszenzsignal des Substrats zu bestimmen. Aus den resultierenden, normierten Kurven der Abb. 9 kann unter Berücksichtigung des Faktors $\sqrt{2}$ die In-

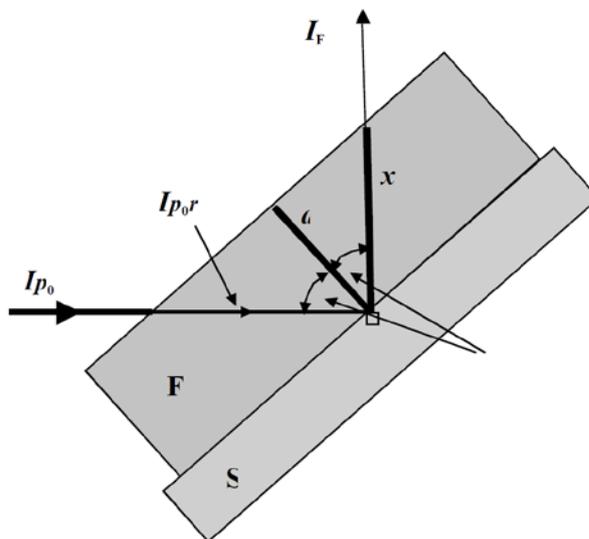


Abb. 9. Schematische Darstellung der Strahlungsgeometrie (S = Substrat, F = Folie, I_{p_0} = Primärstrahlintensität, $I_{p_0 r}$ = durch Absorption in der Folie reduzierte Primärstrahlintensität, I_F = Fluoreszenzintensität des Substrats).

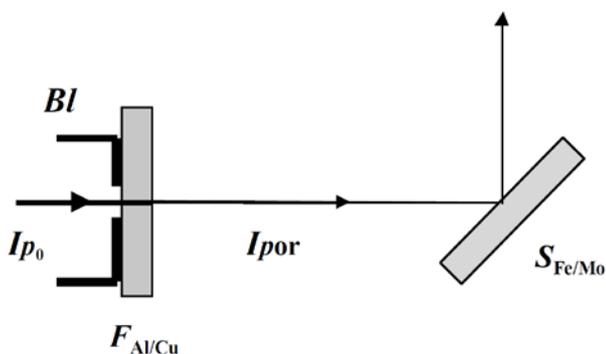


Abb. 10: Schematische Darstellung der Strahlungsgeometrie zur Bestimmung der Schwächung der Primärstrahlintensität (S = Substrat, F = Folie, Bl = Blendentubus, $I_{p_0} / I_{p_0 r}$ = Primärstrahlintensität vor/nach der Absorption, I_F = Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Substrats).

Bei den in der Spalte B angegebenen Peakintensitäten wurde die Intensität des Untergrundes bereits abgezogen. Spalte E enthält die jeweilige effektive Gesamtdicke $x = n \cdot d \cdot \sqrt{2}$ der aufgelegten Aluminiumfolien. Dabei ist berücksichtigt, dass die Fe-Fluoreszenzstrahlung unter einem Winkel von 45° zur Flächennormalen vom Detektor registriert wird (s. Abb. 5).

tensitätsschwächung ermittelt werden. Beispielsweise folgt aus Abb. 11 für Aluminium bei 4 aufgelegten Folienstücken (Absorptionsdicke $x = 4d \cdot \sqrt{2}$) für die Reduzierung der Primärintensität $I_{p_0 r} = 0,87 I_{p_0}$. Um mit Hilfe von (3) die Schichtdicke der Folie bestimmen zu können, bedeutet das in diesem Fall, dass $I_{F_x} = I_F / 0,87$ ist, wobei I_F die gemessene Fluoreszenzintensität des Substrats ist. Zur Bestimmung der Dicke der Aluminiumfolie mit Hilfe von (3) wurde nur die Fe- K_{α} -Linie benutzt. Die Auswertung der Spektren enthält die Tabelle 1.

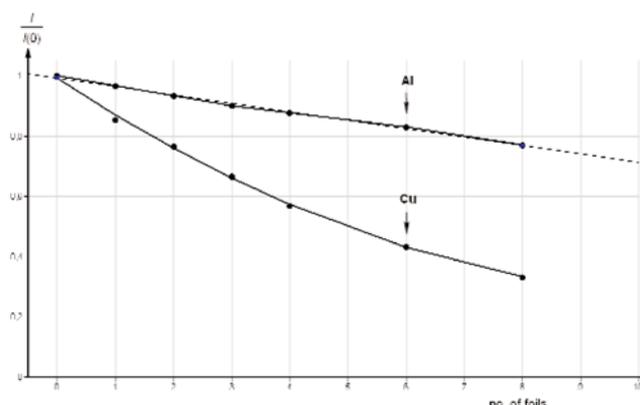


Abb. 11: Schwächung der Primärstrahlintensität durch eine verschiedene Anzahl n von Aluminium- bzw. Kupferfolien.

Tabelle 1: Bestimmung der Dicke der Aluminiumfolie (mit $\rho_{Al} = 2,7 \text{ gcm}^{-3}$ und $\mu_{Al} = 92,8 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ für $E(\text{Fe})\text{-}K_{\alpha} = 6,4 \text{ keV}$).

A	B	C	D	E	F
Folienanzahl n	$I_F / \text{Imp.}$	$I_{p0} r \sqrt{2} / I_{p0}(0)$	$I_{Ex} / \text{Imp.}$	$x = n \cdot d \sqrt{2} / \mu\text{m}$	$d = x/n \sqrt{2} / \mu\text{m}$
0	742	1			
1	459	0,97	473	18,0	12,7
2	286	0,93	308	35,1	12,4
3	178	0,90	198	52,7	12,4
4	103	0,87	118	73,4	13,0
5	64	0,84	76	90,9	12,9
6	41	0,80	51	106,9	12,6
7	24	0,77	31	126,7	12,8

Aufgabe 6

Die Werte für die Dicke d einer einzelnen Folie zeigt die Spalte F .

Aus den Werten der Spalte F erhält man gemittelt für die Dicke der Aluminiumfolie:

$d = 12,7 \mu\text{m}$ (Angabe des Herstellers auf der Folienverpackung

$d = 13 \mu\text{m}$).

Auswertung der Kupferfolie

Hinweis: Dieser Versuchsteil kann in analoger Weise mit der Zink-Probe als Substrat durchgeführt werden.

Abb. 12 zeigt die Fluoreszenzspektren des Molybdänsubstrats mit aufgelegten Kupferfolien.

Hier ist nun auch die charakteristische Fluoreszenzstrahlung des Folienmaterials zu messen.

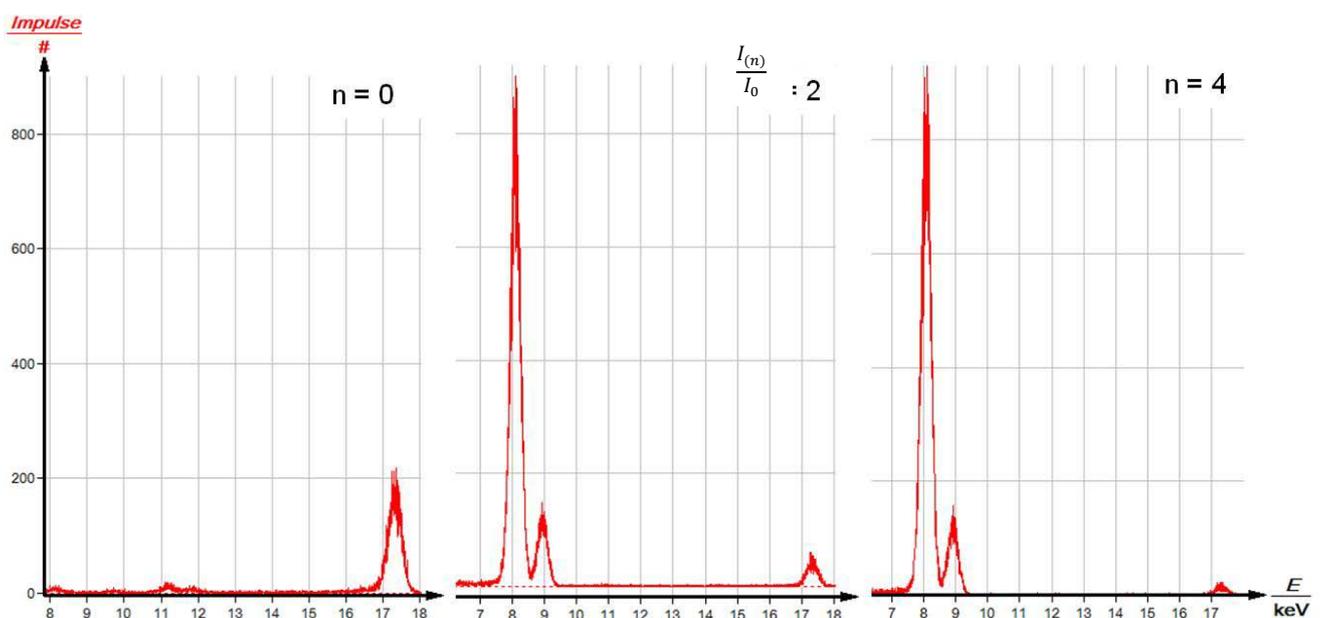


Abb. 12: Mo- und Cu-Fluoreszenzlinien in Abhängigkeit von der Anzahl n der aufgelegten Kupferfolien.

Tabelle 2. Bestimmung der Dicke der Kupferfolie (Intensitätsangaben ohne Untergrundsignal) (mit $\rho_{Cu} = 8,96 \text{ gcm}^{-3}$ und $\mu_{Cu} = 49,7 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ für $E(\text{Mo})\text{-}K_{\alpha} = 17,4 \text{ keV}$).

A	B	C	D	E	F	G
	Cu- K_{α}	Mo- K_{α}				
Folienanzahl n	$I_F / \text{Imp.}$	$I_F / \text{Imp.}$	$I_{p_0} r \sqrt{2} / I_{p_0}(0)$	$I_{F_x} / \text{Imp.}$	$x = n \cdot d \sqrt{2} / \mu\text{m}$	$d = x/n \sqrt{2} / \mu\text{m}$
0	0	330				
1	1202	155	0,83	187	12,8	9,0
2	1455	76	0,68	112	24,3	8,6
3	1546	40	0,56	71	34,5	8,1
4	1576	21	0,46	46	44,2	7,8
5	1569	15	0,38	40	47,4	6,7
6	1579	8	0,31	26	57,1	6,7

In Abb. 13 ist die normierte Intensität der K_{α} -Linien von Molybdän und Kupfer als Funktion der Kupferfolienanzahl dargestellt. Bereits nach 6-7 Cu-Folienlagen ist die Sättigungsdicke erreicht

Die Auswertung der Spektren zur Bestimmung der Dicke der Kupferfolie enthält die Tabelle 2.

Als Mittelwert für die Dicke der Kupferfolie ergibt sich: $d = 7,8 \mu\text{m}$ (Herstellerangabe: $d = 7,6 \text{ mm}$). Die Dickenwerte (Spalte G) zeigen hier mit steigender Folienanzahl eine fallende Tendenz. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Methode der direkten Dickenbestimmung nur eingeschränkt angewendet werden kann.

Belegt man jedoch in den Abb. 3 bzw. 7 die x-Achsen mit den wahren Dickenwerten, so eignen sich die Kurven in der praktischen Anwendung als Kalibrierfunktionen.

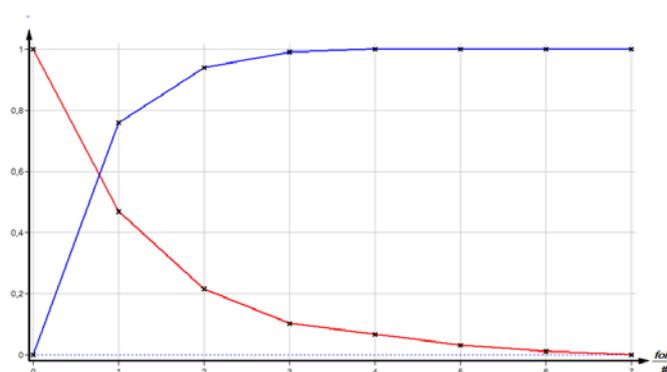


Abb. 11: Exponentieller Verlauf der Intensität der K_{α} -Fluoreszenzlinien von Molybdän und Kupfer in Abhängigkeit von der Anzahl n der aufgelegten Kupferfolien.