

DIPLOMARBEIT

Charakterisierung des low Z TXRF Spectrometers für chemische Analyse und grazing incidence XRF

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

im Rahmen des Studiums

Technische Physik

eingereicht von

Thomas Bretschneider

Matrikelnummer 01027877

ausgeführt am Atominstitut
der Fakultät für Physik der Technischen Universität Wien

Betreuung

Betreuerin: Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Christina Strelti

Mitwirkung: Univ.-Ass. Dipl.-Ing. Dr. techn. Mirjam Rauwolf

Wien, 16.12.2019

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die mit dem Low-Z Spektrometer der TU Wien Zeolithe und dünne Schichten aus leichten Elementen zu messen und zu qualitativ und quantitativ auszuwerten. Zeolithe sind kristalline Festkörper die sich aufgrund ihres hohen Siliziumgehalts kaum auflösen lassen. Dadurch ist eine Quantifizierung sehr schwierig. In dieser Arbeit wurde ein Ansatz gemacht XRF Daten mit fundamentalen Parametern zur qualitativen Analyse zu verwenden und mit Daten aus der Neutronen-Aktivierungs-Analyse (NAA) zu quantitativen Ergebnissen zu kombinieren. Grating-Incidence-XRF von leichten Elementen ist ein kaum erforschtes Gebiet. In dieser Arbeit wurden GIXRF Daten des Low-Z Spektrometers mit der Software JGIXA[1] verarbeitet um Schichten quantifizieren zu können.

Zu Beginn wurde anhand von zwei bekannten Zeolithproben bestätigt, dass mit dem Low-Z Spektrometer für diese Art von Probe gute qualitative Ergebnisse erzielt werden können. Durch den Test von verschiedenen Methoden der Probenvorbereitung wurde festgestellt, dass Flüssigkeiten bei der Präparation vermieden werden sollten. Die stabilsten Ergebnisse wurden mit einer trockenen Probenvorbereitung erreicht. Die Rechnungen mit fundamentalen Parameter erfolgte über die Software ATQuant[2][3] in Kombination mit einer experimentell bestimmten Effizienzkurve des Detektors. Die Ergebnisse wurden mit einem Standardmaterial validiert. Schließlich wurde ein Verfahren entwickelt, dass die Bestimmung des Si/Al Verhältnisses in Zeolithproben durch die Kombination von XRF mit NAA erlaubt. Dieses Verfahren wurde an mehreren Proben angewandt.

Anhand von drei bekannten Ti-Schichten wurde bestätigt, dass GIXRF mit dem Low-Z Spektrometer möglich ist und die Daten mit der JGIXA Software quantifiziert werden können. Das Substrat der Ti-Schichten konnte vorab separat gemessen und mit JGIXA charakterisiert werden. Dann wurden die drei Ti-Schichten mit einer nominalen Dicke von ca. 2, 10 und 20nm gemessen und mit guter Übereinstimmung quantifiziert. Mit einer Mg-Schicht wurde gezeigt, dass es auch möglich ist GIXRF Messungen von Mg aufzunehmen und quantifizieren zu können. Zuletzt konnte eine organische Schicht (C, O) mit F gemessen und mit JGIXA quantifiziert werden. Es wurde gezeigt, dass von F ein stabiles Signal aufgenommen und die Winkelkurve sehr gut angepasst werden kann.

Abstract

The goal of this thesis was to measure zeolites and thin layers composed of light elements using the Low-Z spectrometer of TU Wien for qualitative and quantitative analysis. Zeolites are minerals which can hardly be dissolved due to high silicon concentration, which makes quantification quite difficult. In this thesis the qualitative data from XRF with the fundamental parameter method were combined with Neutron-Activation-Analysis (NAA) to achieve quantitative results. Gracing-Incidence-XRF of light elements is a scarcely researched field. Within this work GIXRF data from the Low-Z spectrometer was processed with the software JGIXA[1] in order to quantify layers.

With two known zeolite samples it was shown, that the Low-Z spectrometer can produce good qualitative results for this kind of samples. Different methods of sample preparation were tested. It was concluded that liquids should be excluded from the process, as most stable results originated from dry sample preparation. Calculations with fundamental parameters were performed by the software ATQuant[2][3] in combination with an experimentally determined efficiency function. Results were validated by comparison to a standard reference material. Finally, an approach allowing the determination of Si/Al ratio in Zeolites by combination of XRF and NAA was developed, and it was further tested on various samples.

Using three known Ti-layers the capability of the Low-Z spectrometer to perform GIXRF measurements with further quantification of the data by JGIXA software was proven. It was possible to measure the substrate of the Ti-layers separately first and then characterise it by JGIXA. After that the three Ti-layers of 2, 10 and 20nm nominal thickness were measured and successfully quantified, showing good agreement with the theoretical values. A Mg-layer was measured to show that it is possible to use GIXRF measurements of Mg and quantify it. In the end an organic layer (C, O) containing F was measured and quantified by JGIXA. It was shown that a stable F signal can be recorded and it is possible to get a very good fit for the angle-scan.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken die mich in der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben:

Frau **Univ. Prof. DI Dr. Christina Strelj** für Unterstützung, Enthusiasmus und die Schaffung einer einmaligen Arbeitsatmosphäre.

Frau **Univ. Ass. DI Dr. Mirjam Rauwolf** für ihre Geduld, unermüdliche Hilfsbereitschaft und ihre Zauberkräfte beim troubleshooting.

Frau **Anna Turyanskaya** für ihre Hilfe, Unterstützung und Ermutigung wann immer es nötig war.

Herrn **Univ. Prof. DI Dr. Peter Wobrauschek** für eine unerschöpfliche Quelle aus Optimismus, Wissen und Tatendrang.

Herrn **Univ. Ass. DI Dr. Dieter Ingerle** für jegliche Diskussionen und seiner unersetzliche Hilfe im Bereich der GIXRF.

Herrn **Di. Dr. Peter Kregsamer** für seinen durch und durch kritische Geist der zu Verbesserungen und konstruktiver Selbstkritik führt.

Herrn **Senior Scientist DI Dr. Johannes Sterba** für alle NAA Messungen und eine sehr angenehme Zusammenarbeit.

Allen Mitgliedern der Gruppe Röntgenphysik für eine familiäre Atmosphäre in der jeder willkommen ist.

Zuletzt gilt besonderer Dank meiner **Familie** für nicht enden wollende Unterstützung in jedem Lebensbereich und ohne die ich nicht dort wäre wo ich bin.

Inhalt

Kurzfassung	I
Abstract	II
Danksagung	III
1 Einleitung.....	1
2 Physikalische Grundlagen.....	2
2.1 Röntgenstrahlung	2
2.1.1 Bremsstrahlung	2
2.1.2 Charakteristische Röntgenstrahlung.....	4
2.2 Entstehung von Röntgenstrahlen	8
2.3 Wechselwirkung Röntgenstrahlen mit Materie	9
2.3.1 Elastische Streuung	9
2.3.2 Inelastische Streuung	10
2.3.3 Photoelektrischer Effekt.....	11
2.3.4 Abschwächung von Röntgenstrahlung.....	13
3 Röntgenfluoreszenzanalyse	15
3.1 Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	15
3.2 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	16
3.3 Intensität der Fluoreszenzstrahlung.....	17
3.4 Monochromatische Anregung.....	19
3.4.1 Unendlich dicke Probe	20
3.4.2 Dünnschichtnäherung	20
3.5 Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse	22
3.5.1 Grundlagen der Totalreflexion	23
3.5.2 TXRF von leichten Elementen.....	24
3.5.3 XRF unter streifendem Einfall	26
4 Halbleiterdetektoren.....	29
4.1 SD Detektor.....	30
4.2 Detektorartefakte.....	30
4.2.1 Summenpeak.....	30
4.2.2 Escapepeak.....	31
4.2.3 Low energy tailing	31
4.3 Wirkungsgrad des Detektors	31

5	Aufbau	33
6	Parameterstudie eins Störpeaks im niederenergetischen Bereich.....	34
6.1	Messreihe von verschiedenen Elementen	36
6.2	Threshold & Shaping Studie	39
6.3	Neue Detektorelektronik.....	43
6.4	Bestimmung der Sensitivitäten und Nachweisgrenzen für Na, F, C und O	44
7	Anwendungen	46
7.1	Zeolithe	46
7.2	Überprüfung des Konzepts	46
7.3	Erster Durchgang	50
7.4	Zweiter Durchgang	57
7.5	Dritter Durchgang.....	65
7.6	GIXRF.....	77
7.6.1	Ti-Schichten	77
7.6.2	Mg Schicht	85
7.6.3	Organische Schichten	86
7.6.4	Probleme mit GIXRF	90
8	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Tabellenverzeichnis	95
	Abbildungsverzeichnis.....	96
	Literaturverzeichnis.....	99
	Zertifikate	101

1 Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Low-Z Totalreflexionsröntgenfluoreszenz-Spektrometer der TU Wien auf die Anwendbarkeit in der Analyse von Zeolithen und dünnen Schichten getestet werden.

Das Low-Z Spektrometer zeichnet sich aus durch sehr geringe Nachweisgrenzen von Elementen mit niederenergetischen, charakteristischen Röntgenstrahlen[4]. Die Anregung erfolgt durch eine Röntgenröhre mit einer Cr-Anode und einen Multilayer Monochromator für Cr-K α Strahlung. Damit wird eine optimale Anregung von leichten Elementen ($Z < 23$) und ein geringer Hintergrund garantiert. Das Detektorfenster ist aus einer 300nm Polymerschicht um eine möglichst große Transmission zu erreichen. Elemente wie Si und Al können daher auch noch im pg-Bereich nachgewiesen werden[5]. Zeolithe sind makroskopische Proben bei denen das Verhältnis der Konzentrationen von Si und Al z.B. in ihrer Funktion als saure Katalysatoren eine wichtige Rolle spielt[6]. Diese Arbeit beschäftigte sich unter anderem mit der Frage ob sich diese leichten Elemente auch in makroskopischen Proben nachweisen und quantifizieren lassen. Die Analyse und Quantifizierung von Schichten im nm-Bereich durch Röntgenstrahlen ist bereits eine etablierte Methode. Es sollte gezeigt werden ob auch Schichten aus leichten Elementen quantifiziert werden können.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Röntgenstrahlung

Unter Röntgenstrahlung versteht man elektromagnetische Strahlung, in einem energetischen Bereich von ca. 10eV bis 100keV bzw. einer Wellenlänge von 10^{-7} m bis 10^{-12} m. Die Beziehung zwischen Energie und Wellenlänge folgt folgender Formel:

$$E[\text{keV}] = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

E	Energie
h	Plank'sches Wirkungsquantum
c	Lichtgeschwindigkeit
λ	Wellenlänge

Im Spektrum der elektromagnetischen Strahlung liegt die Röntgenstrahlung, im energetischen Bereich oberhalb von ultravioletter Strahlung und unterhalb der γ -Strahlung. Röntgen- und Gammastrahlen werden im Wesentlichen durch den Ort ihrer Entstehung unterschieden, so sind Prozesse die im Atomkern stattfinden für Gammastrahlen und außerhalb vom Atomkern für Röntgenstrahlen verantwortlich. Allgemein wird zwischen zwei Arten von Röntgenstrahlen unterschieden, der Bremsstrahlung mit einem kontinuierlichen Energiespektrum und der charakteristischen Röntgenstrahlung mit einem diskreten Energiespektrum.

2.1.1 Bremsstrahlung

Diese Art der Strahlung ist charakterisiert durch ihre kontinuierliche Energieverteilung bzw. Wellenlängenverteilung. Sie entsteht, wenn geladene Teilchen z.B. Elektronen, im Coulombfeld eines Atomkerns abgebremst werden und infolgedessen Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abgeben (Abb. 1). Die Energie der abgegebenen Strahlung entspricht der Differenz der Energie ΔE des Teilchens vor und nach der Interaktion.

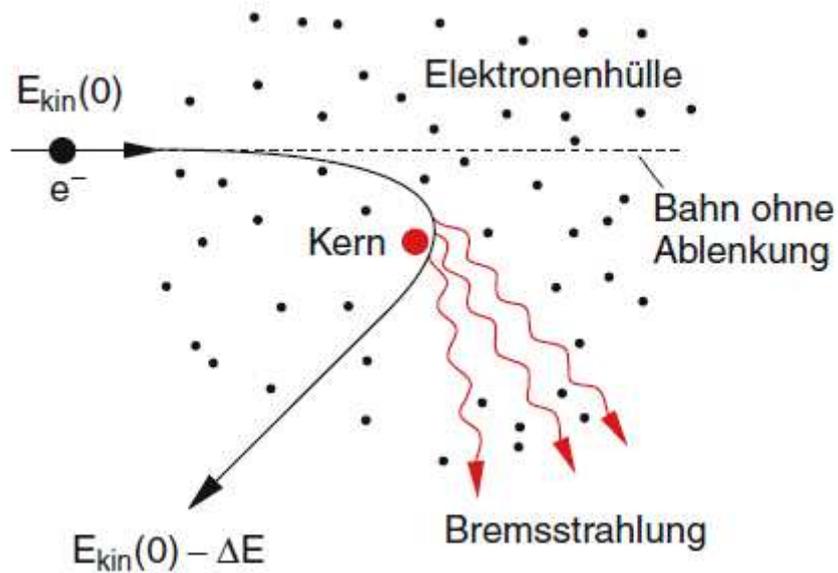


Abbildung 1: Entstehung von Bremsstrahlung[7, p. 185]

Charakteristisch für das Bremsspektrum ist eine Untergrenze für vorkommenden Wellenlängen in Abhängigkeit von der Energie des anregenden Elektrons (Abb. 2).

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV_0} \quad (2)$$

- h Plank'sches Wirkungsquantum
- λ_{min} minimale Wellenlänge
- c Lichtgeschwindigkeit
- e Elementarladung
- V_0 Potentialdifferenz der Röntgenröhre

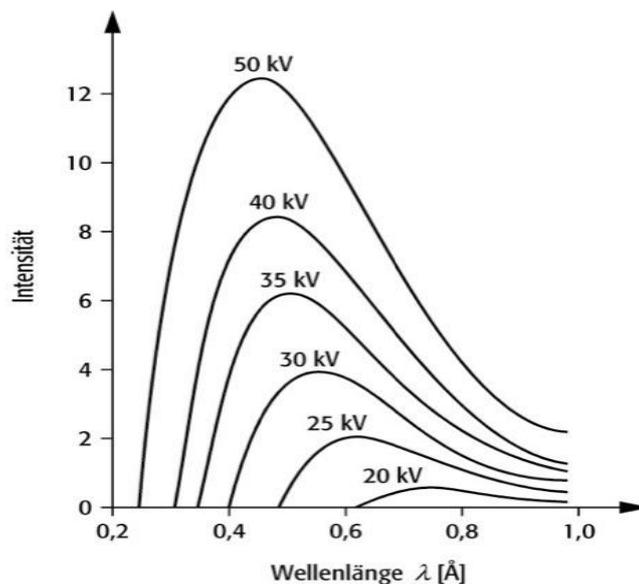


Abbildung 2: Bremsstrahlung[8]

2.1.2 Charakteristische Röntgenstrahlung

Dieses Phänomen kann mit dem Bohr'schen Atommodell erklärt werden. Die zwei relevanten Aussagen sind wie folgt:

- In einem Atom bewegen sich die Elektronen auf diskreten Bahnen (Schalen) mit bestimmten Energien E_n um den Kern
- Ein Elektron kann in eine energetisch niedrigere oder höhere Schale wechseln, die Energiedifferenz ΔE wird dabei in Form von elektromagnetischer Strahlung abgegeben oder aufgenommen.

$$\Delta E = h\nu = E_n - E_m \quad (3)$$

Daher gilt, wenn ein Elektron im Zustand n in einen energetisch geringeren/höheren Zustand m übergeht, so muss ein Photon mit der Frequenz ν emittiert/absorbiert werden.

Die Elektronen halten sich innerhalb von Orbitalen in Schalen, mit bestimmten Energien, auf. In einer Schale können sich bis zu $2n^2$ Elektronen befinden, wobei die Hauptquantenzahl n die Schalen von innen nach außen nummeriert. Oft werden auch Großbuchstaben zur Unterscheidung verwendet: K($n=1$), L($n=2$), M($n=3$), ... Innerhalb von derselben Schale werden Elektronen bezüglich ihres Drehimpulses in weitere Unterbereiche, sogenannte Orbitale, unterteilt.

Wird Energie, z.B. durch den Stoß eines Photons oder eines anderen Elektrons, auf das Elektron übertragen, so kann dieses das Atom verlassen. Dieser Effekt kann nur eintreten, wenn die übertragene Energie größer als eine bestimmte kritische Energie ist. Unterhalb davon kann die Bindungsenergie nicht überwunden werden.

Angenommen auf ein inneres, gebundenes Elektron wird durch einen Stoß genügend Energie übertragen und es kann das Atom verlassen. Dieses Atom befindet sich nun in einem angeregten Zustand. Um wieder in den energetisch günstigeren Grundzustand zu gelangen wird die jetzt unbesetzte Position, wie zuvor beschrieben, durch ein äußeres, gebundenes Elektron nachbesetzt (Abb. 3). Dieser Vorgang setzt sich so lange fort bis schlussendlich ein freies Elektron die Position eines Valenzelektrons einnimmt. Die Energie der dabei emittierten Röntgenstrahlung entspricht der Energiedifferenz der beiden beteiligten Zustände. Diese Differenz ist charakteristisch, daher für alle Atome eines Elementes gleich und unterschiedlich für unterschiedliche Elemente, daher wird von charakteristischer Röntgenstrahlung gesprochen.

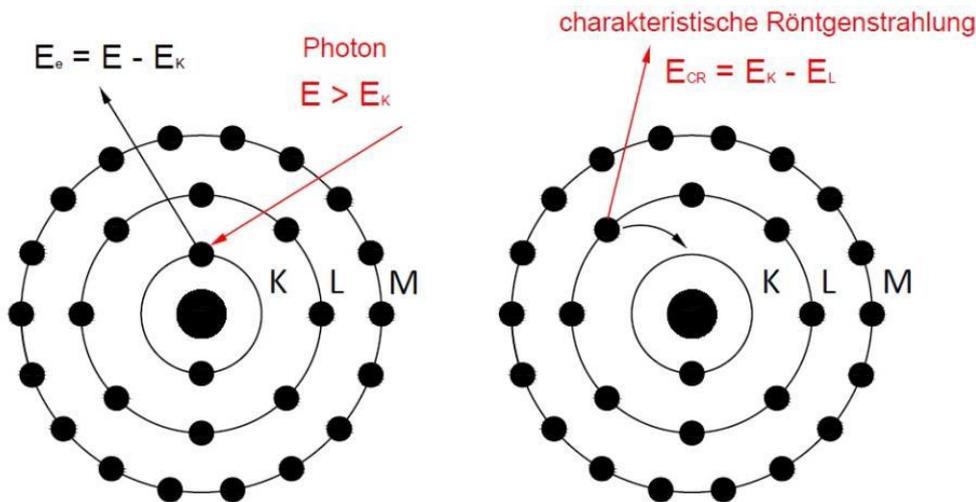


Abbildung 3: Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung

Aufgrund von Energieerhaltung, Drehimpulserhaltung sowie gewisser Symmetrien können freie, Plätze in der Nähe des Kerns nicht von allen äußeren Elektronen nachbesetzt werden. Die wichtigsten Übergänge sind in der folgenden Abbildung zu erkennen.

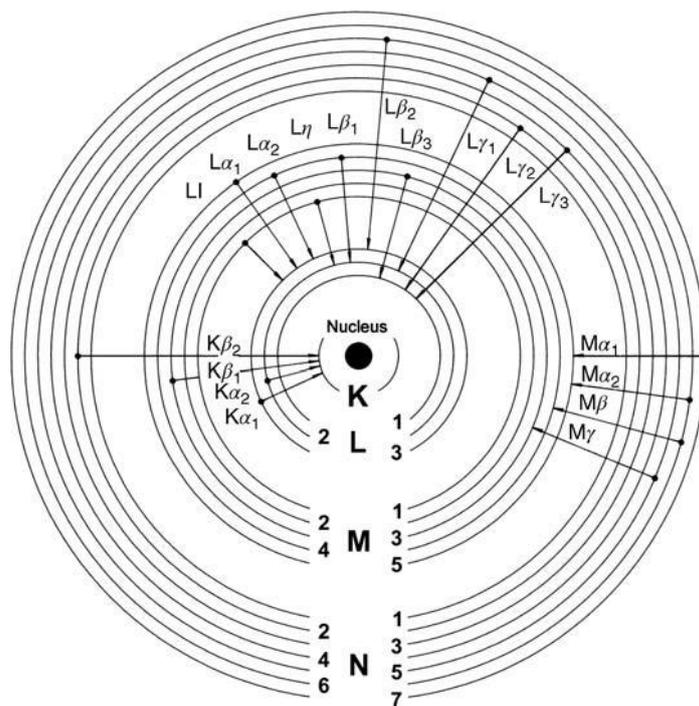


Abbildung 4: Erlaubte Atomübergänge[9, p. 20]

In der Abb. 4 sind auch die Bezeichnungen der Übergänge laut Siegbahn-Notation eingezeichnet. Die Großbuchstaben eingezeichnet die Schale die nachbesetzt wurde und die griechischen Kleinbuchstaben lassen auf die Position von der aus nachbesetzt wurde schließen. Da diese Notation nicht sehr systematisch ist, gibt es auch die IUPAC-Notation. Diese setzt sich lediglich aus dem Namen der nachbesetzten Schale und der Schale von der aus nachbesetzt wurde zusammen.

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	K-L ₃	$L\alpha_1$	L ₃ -M ₅	$L\gamma_1$	L ₂ -N ₄	$M\alpha_1$	M ₅ -N ₇
$K\alpha_2$	K-L ₂	$L\alpha_2$	L ₃ -M ₄	$L\gamma_2$	L ₁ -N ₂	$M\alpha_2$	M ₅ -N ₆
$K\beta_1$	K-M ₃	$L\beta_1$	L ₂ -M ₄	$L\gamma_3$	L ₁ -N ₃	$M\beta$	M ₄ -N ₆
$K^I\beta_2$	K-N ₃	$L\beta_2$	L ₃ -N ₅	$L\gamma_4$	L ₁ -O ₃	$M\gamma$	M ₃ -N ₅
$K^{II}\beta_2$	K-N ₂	$L\beta_3$	L ₁ -M ₃	$L\gamma_4'$	L ₁ -O ₂	$M\zeta$	M _{4,5} -N _{2,3}
$K\beta_3$	K-M ₂	$L\beta_4$	L ₁ -M ₂	$L\gamma_5$	L ₂ -N ₁		
$K^I\beta_4$	K-N ₅	$L\beta_5$	L ₃ -O _{4,5}	$L\gamma_6$	L ₂ -O ₄		
$K^{II}\beta_4$	K-N ₄	$L\beta_6$	L ₃ -N ₁	$L\gamma_8$	L ₂ -O ₁		
$K\beta_{4x}$	K-N ₄	$L\beta_7$	L ₃ -O ₁	$L\gamma_8'$	L ₂ -N ₆₍₇₎		
$K^I\beta_5$	K-M ₅	$L\beta_7'$	L ₃ -N _{6,7}	$L\eta$	L ₂ -M ₁		
$K^{II}\beta_5$	K-M ₄	$L\beta_9$	L ₁ -M ₅	$L\iota$	L ₃ -M ₁		
		$L\beta_{10}$	L ₁ -M ₄	$L\varsigma$	L ₃ -M ₃		
		$L\beta_{15}$	L ₃ -N ₄	$L\tau$	L ₃ -M ₂		
		$L\beta_{17}$	L ₂ -M ₃	$L\nu$	L ₃ -N _{6,7}		
				$L\nu$	L ₂ -N ₆₍₇₎		

Abbildung 5: Vergleich IUPAC und Siegbahn-Notation[9, p. 21]

Das Moseley'sche Gesetz [10, p. 24] beschreibt die Relation zwischen Wellenlänge der charakteristischen Strahlung und der Ordnungszahl Z eines Elements und ist in Abb. 6 dargestellt.

$$\frac{1}{\lambda} = k(Z - \sigma)^2 \quad (4)$$

k ist eine Konstante entsprechen der Serie (K, L, M) und σ ist eine Abschirmkonstante für die Abstoßungskorrektur wegen anderer Elektronen im Atom.

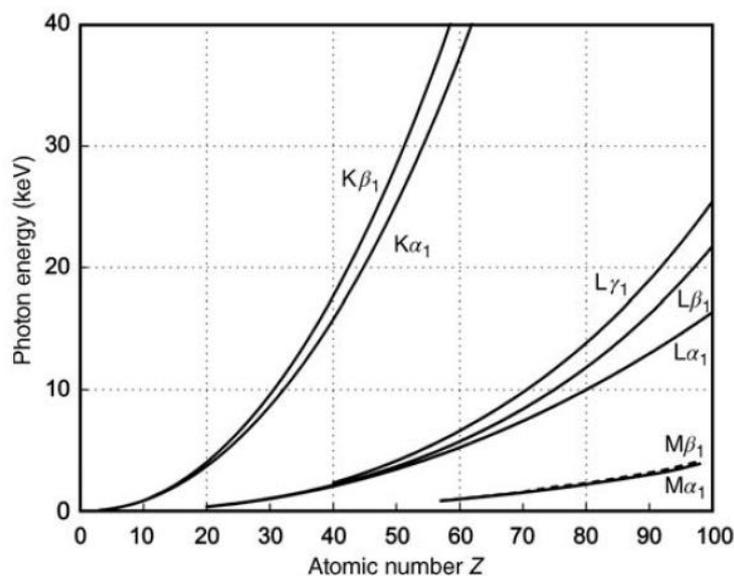


Abbildung 6: Moseleys Gesetz[9, p. 23]

Es gibt noch eine weitere Möglichkeit die Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand abzugeben. Dabei wird die überschüssige Energie nicht in Form eines Photons, sondern als Auger-Elektron emittiert. Hierbei ist es einem Hüllenelektron durch Energieüberschuss möglich seine Bindungsenergie zu überwinden und das Atom zu verlassen. Die Energie eines Auger-Elektrons entspricht der Energiedifferenz der Zustände, abzüglich der überwundenen Bindungsenergie des jetzigen Auger-Elektrons.

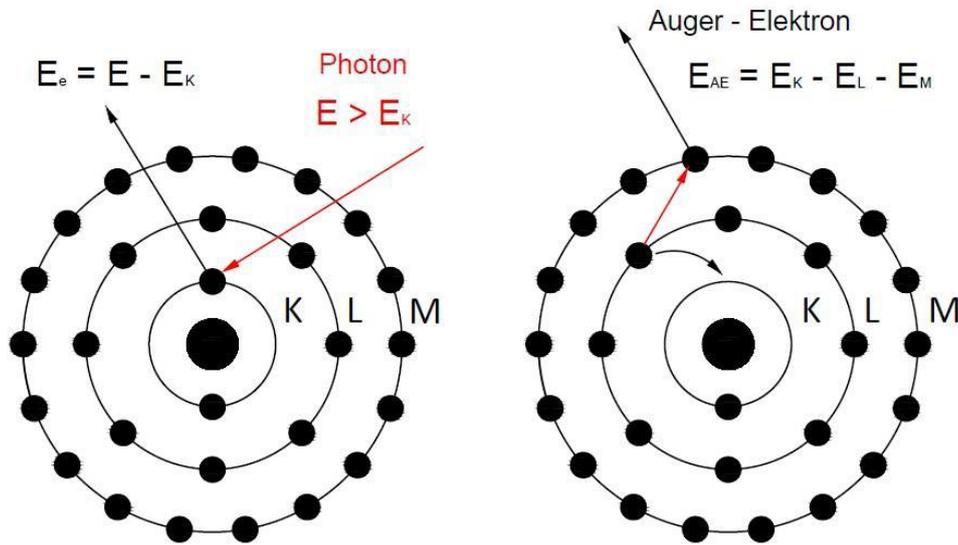


Abbildung 7: Entstehung von Augerelektronen

Der Augereffekt und der photoelektrische Effekt konkurrieren miteinander. Bei schwereren Elementen (großes Z) dominiert der photoelektrische Effekt bei leichteren Elementen (kleines Z) jedoch der Auger-Effekt (Abb. 5).

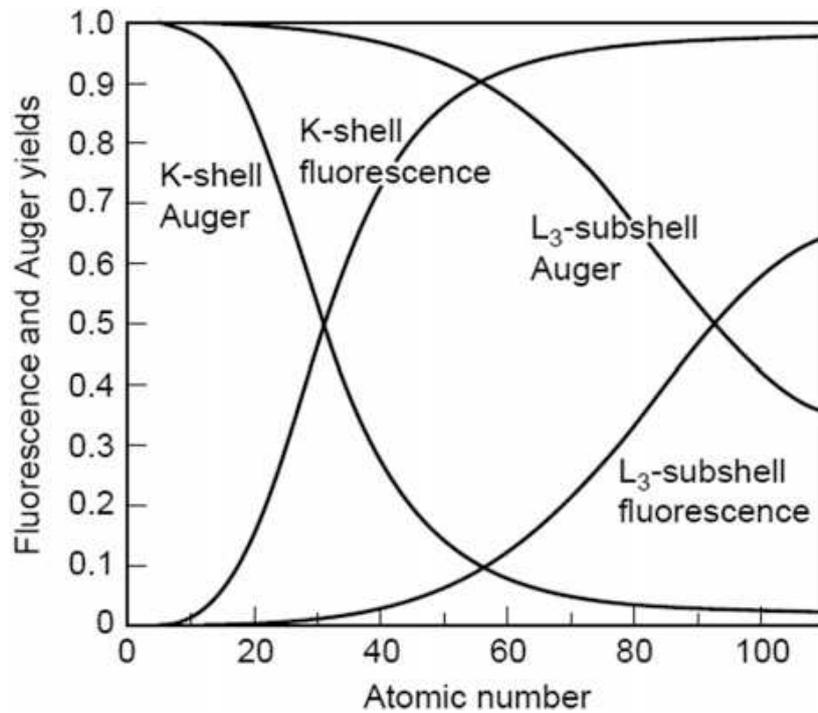


Abbildung 8: Fluorescence and Auger yields [11, p. 128]

Die Dominanz des Auger-Effekts im Bereich für Elemente mit niedriger Ordnungszahl ist einer der Hauptgründe wieso der Nachweis von leichten Elementen mit XRF so anspruchsvoll ist.

2.2 Entstehung von Röntgenstrahlen

Zum Erzeugen von Röntgenstrahlung werden hauptsächlich Röntgenröhren verwendet. Diese bestehen aus einer Glühkathode und einer Metallanode, welche beide unter Vakuum verschlossen sind. Zwischen der Kathode und der Anode herrscht Hochspannung. Durch die Hochspannung werden Elektronen aus der Glühkathode gelöst und auf die positiv geladene Anode beschleunigt.

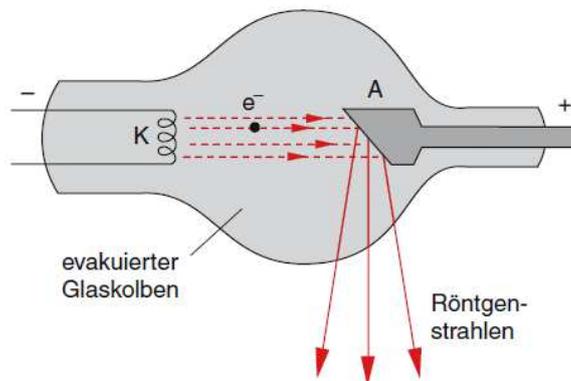


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Röntgenröhre[7, p. 185]

Die Energie der beschleunigten Elektronen ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$E = e * U \quad (5)$$

Sie ist abhängig von der Elementarladung e und der Spannung U zwischen Anode und Kathode. Die Elektronen wechselwirken mit der Anode und es kommt zur Emission von Röntgenstrahlung. Da es sowohl zum photoelektrischen Effekt als auch zur Ablenkungen der Elektronen im Coulombfeld der Atomkerne kommt, werden sowohl charakteristische Röntgenstrahlung als auch Bremsstrahlung erzeugt (Abb. 10). Nur ein minimaler Teil der Gesamtenergie trägt zur Erzeugung von Röntgenstrahlen bei. Der Hauptanteil produziert nur Wärme, die per Wasser- oder Luftkühlung abtransportiert werden muss. Die Energie der charakteristischen Strahlung wird durch das Anodenmaterial bestimmt.

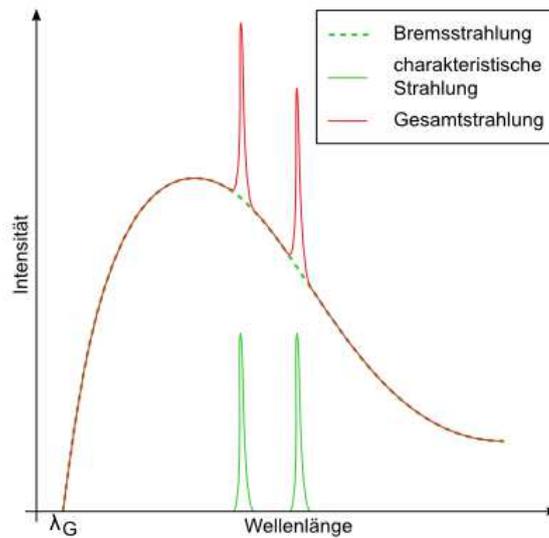


Abbildung 10: Beispielhaftes Spektrum einer Röntgenröhre[12]

Die Röntgenstrahlung tritt durch ein Fenster, meist aus Beryllium (Be), aus der Röntgenröhre aus.

2.3 Wechselwirkung Röntgenstrahlen mit Materie

In der Röntgenphysik sind drei Arten der Wechselwirkung von Photonen mit der Materie zu beachten:

- Elastische Streuung (auch Rayleigh-, Thomson-, oder kohärente Streuung genannt)
- Inelastische Streuung (auch Compton- oder inkohärente Streuung genannt)
- Photoelektrischer Effekt

Bei energetisch höherer elektromagnetischer Strahlung kann es auch zu Paarbildung ab einer Energie von $E > 1.02 \text{ MeV}$ und zur Wechselwirkung mit einem Atomkern ab $E > 10 \text{ MeV}$ kommen[10]. Diese Effekte werden hier aber nicht weiter beschrieben, da sie außerhalb des Bereiches der Röntgenphysik liegen.

2.3.1 Elastische Streuung

Dieser Prozess beschreibt die Streuung eines Photons an einem stark gebundenen, inneren Elektron. Dabei verändert sich zwar die Richtung des Photons, die Energie bleibt aber gleich. Das Atom wird weder ionisiert noch angeregt. Die Intensität der elastisch gestreuten Strahlung ist die Summe aller Amplituden der elastisch gestreuten Strahlung von allen gebundenen Elektronen eines Atoms. Diese Art der Streuung ist dominant bei schweren Elementen und geringen Photonenenergien. Der differentielle Wirkungsquerschnitt kann über folgende Formel berechnet werden[10]:

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 (1 + \cos^2\theta) |F(x, Z)|^2 \quad (6)$$

wobei $F(x, Z)$ der atomare Formfaktor ist.

2.3.2 Inelastische Streuung

Bei der Comptonstreuung (Abb. 11) wird ein Photon an einem äußeren, schwach gebundenen Elektron gestreut. Es ändert seine Richtung und gibt einen Teil seiner Energie und seines Impulses an das Elektron ab.

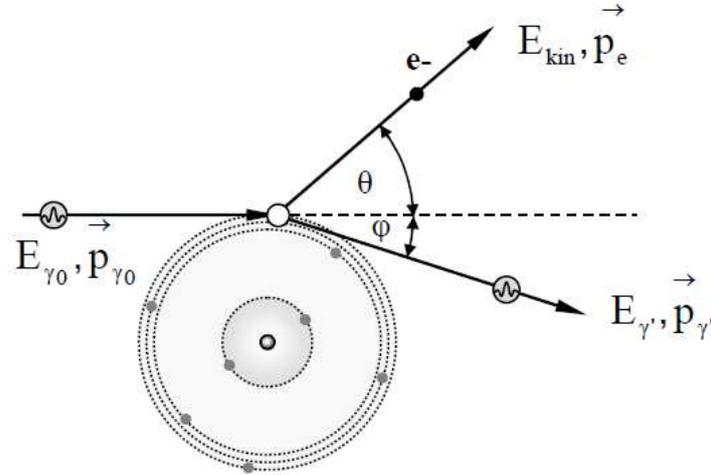


Abbildung 11: Comptonstreuung [13, p. 174]

Anhand von Energie- und Impulserhaltung lassen sich die Energie des gestreuten Photons E_{kin} , des Elektrons $E_{\gamma'}$ und dessen Streuwinkel φ in Abhängigkeit des Streuwinkels des Photons θ wie folgt berechnen:

$$E_{kin} = \frac{E_0}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)} \quad (7)$$

$$E_{\gamma'} = E_0 - E_{kin} = E_0 \frac{\gamma(1 - \cos\theta)}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)} \quad (8)$$

$$\tan\varphi = \frac{1}{1 + \gamma} \cot\frac{\theta}{2} \quad (9)$$

mit

$$\gamma = \frac{E_0}{m_0 c^2} \quad (10)$$

Durch Einsetzen von (Glg. 7) in den differentiellen Klein-Nishina Wirkungsquerschnitt (Glg. 11) lässt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt als Funktion von θ berechnen (siehe Glg. 12).

$$\frac{d\sigma_{KN}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{E_{kin}}{E_0} \right)^2 \left(\frac{E_0}{E_{kin}} + \frac{E_{kin}}{E_0} - \sin^2\theta \right) \quad (11)$$

$$\frac{d\sigma_{KN}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \frac{1 + \cos^2\theta}{[1 + \gamma(1 - \cos\theta)]^2} * \left\{ 1 + \frac{\gamma^2(1 - \cos\theta)^2}{(1 + \cos^2\theta)[1 + \gamma(1 - \cos\theta)]} \right\} \quad (12)$$

Dieser Zusammenhang gilt allerdings nur für die Streuung an einem einzelnen Elektron. Für ganze Atome wird noch die inkohärente Streufunktion $S(x, Z)$ benötigt. Damit ist es möglich die Intensität der Strahlung in eine bestimmte Streurichtung zu berechnen -(Abb. 12).

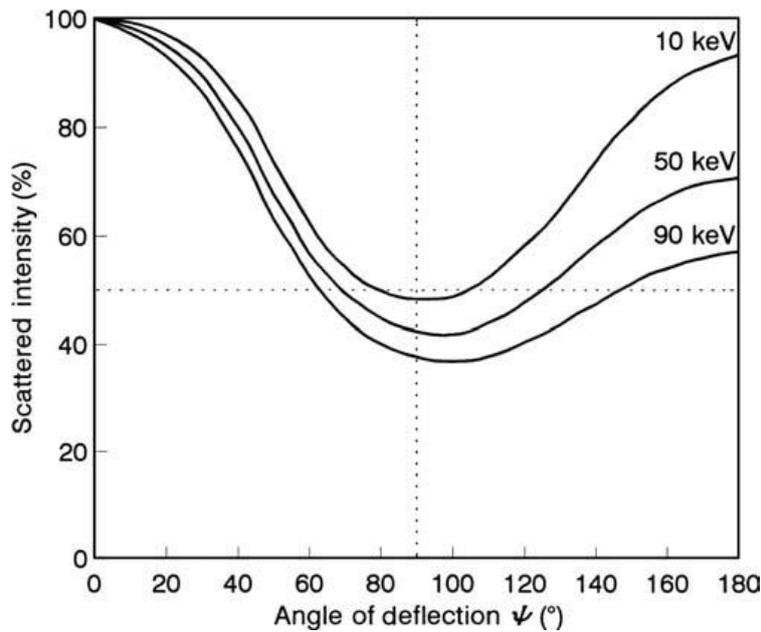


Abbildung 12: Intensität der Comptonstreuung als Funktion des Streuwinkels des Photons [9, p. 51]

2.3.3 Photoelektrischer Effekt

Beim Photoelektrischen Effekt trifft ein Photon auf ein gebundenes Elektron und gibt seine gesamte Energie ab. Das Elektron kann damit seine Bindungsenergie überwinden und das Atom verlassen. Die Energie des Elektrons entspricht der Energie des absorbierten Photons, weniger der Bindungsenergie.

Die Wahrscheinlichkeit das der Photoelektrische Effekt auftritt, wird photoelektrischer Absorptionskoeffizient τ genannt und ist proportional zu der Ordnungszahl Z , der Kernladungszahl A und der Dichte ρ .

$$\tau \propto \rho * \frac{Z^n}{A} \approx \rho * \frac{Z^{4-4.5}}{A} \quad (13)$$

Für hohe Ordnungszahlen hat n ca. den Wert 4 für leichte Elemente mit kleinen Ordnungszahlen ca. den Wert 4.5 [13]. Der Massenabsorptionskoeffizient (τ/ρ) eines Atoms ist die Summe der Koeffizienten aller Schalen.

$$\left(\frac{\tau}{\rho}\right) = \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_K + \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_L + \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_M + \dots \quad (14)$$

Diese können wiederum in die unterschiedlichen Subschalen aufgespalten werden. Jeder dieser Koeffizienten ist ungefähr durch das Gesetz von Bragg-Pierce gegeben:

$$\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_i = k_i * \frac{Z^3}{E^{8/3}} \quad (15)$$

Der konstante Faktor k_i ist verschieden für unterschiedliche Subschalen i .

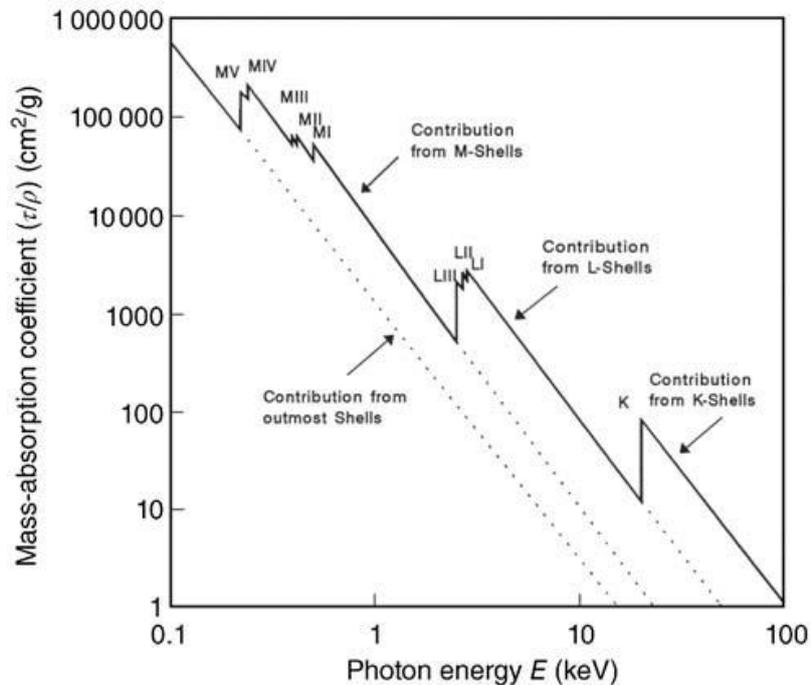


Abbildung 13: Massenabsorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Photonenenergie [9, p. 47]

Die Kanten, die in Abb.13 zu erkennen sind, entsprechen energetisch den Bindungsenergien der jeweiligen Schale. Der Massenabsorptionskoeffizient für eine bestimmte Schale ist am größten für Photonenenergien die sehr knapp oberhalb von der entsprechenden Bindungsenergie liegen. Die Sprünge treten auf, da bei Steigerung der Photonenenergie plötzlich die Bindungsenergie einer neuen Schale überwunden werden kann.

Aus Abb.14 ist zu erkennen, dass der photoelektrische Effekt bei kleinen Energien und schweren Elementen dominiert.

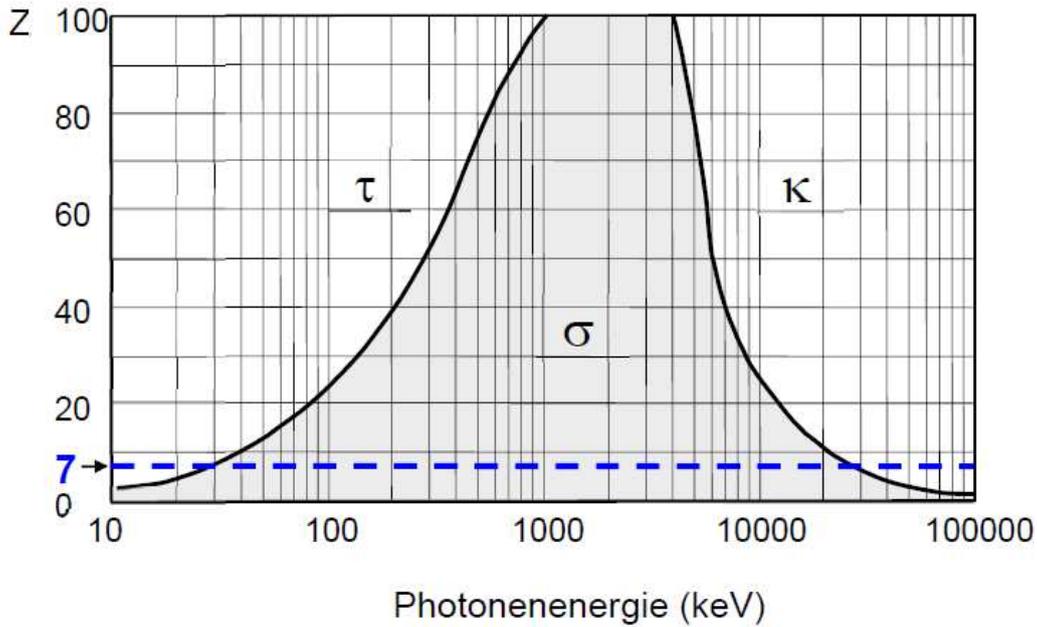


Abbildung 14: Anteil Photoeffekt τ , Compton σ und Paarbildung κ [13, p. 202]

2.3.4 Abschwächung von Röntgenstrahlung

Durch den Photoeffekt, die elastische Streuung und die inelastische Streuung wird elektromagnetische Strahlung beim Durchlauf eines Mediums in Ausbreitungsrichtung abgeschwächt. Die Abschwächung pro Atom wird durch den Kollisionswirkungsquerschnitt beschrieben.

$$\sigma_{tot} = \tau + \sigma_{compt} + \sigma_{Rayl} + \dots \quad (16)$$

Mit der Anzahl an Atomen pro cm^3 des Absorbers kann daraus der lineare Schwächungskoeffizient berechnet werden.

$$\mu^* = \sigma_{tot} * \rho * \frac{N_0}{A} \quad (17)$$

Wobei N_0 die Avogadro-Konstante ist.

Für schmale, monochromatische und parallele Strahlen wird die Schwächung in Materie über eine Distanz x durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben.

$$I(x) = I_0 * e^{-\mu^* x} \quad (18)$$

Die Schwächung eines Röntgenstrahls ist also abhängig von der Distanz die durchlaufen wird, der Dichte des Materials, der Ordnungszahl des Materials und, über den Kollisionswirkungsquerschnitt, auch von seiner Energie. Manchmal wird statt μ^* der Massenschwächungskoeffizient (μ/ρ) verwendet. Dieser wird, wie in Glg. 19 beschrieben bei Mehrelementmaterialien einfach aufsummiert.

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Total} = \sum_i c_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (19)$$

Niederenergetische Röntgenstrahlen werden stärker abgeschwächt als jene mit höheren Energien. Es ist daher bei der Arbeit mit niederenergetischer Röntgenstrahlung höchste Vorsicht geboten, da diese schon bei geringen Distanzen in Luft stark an Intensität verlieren (Abb.15).

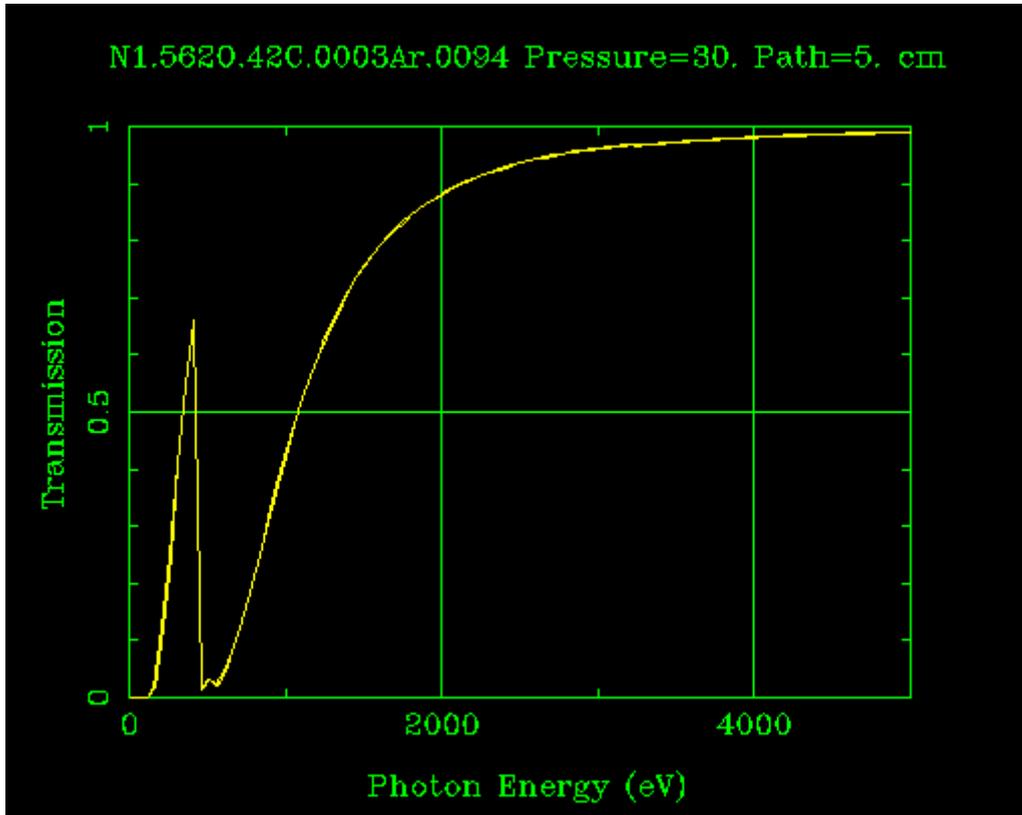


Abbildung 15: Transmission in Abhängigkeit der Photonenenergie für 5cm Luft[14]

3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (**X-Ray Fluorescence Analysis, XRF**) ist eine Messmethode mit der sich Konzentrationen von chemischen Elementen einer Probe qualitativ und quantitativ bestimmen lassen. Die Probe wird von einem primären Röntgenstrahl angeregt und durch den photoelektrischen Effekt ionisiert. Dadurch kommt es zur Emission von Auger-Elektronen und charakteristischer Röntgenstrahlung der enthaltenen Elemente der Probe. Das Spektrum an emittierten Röntgenstrahlen wird aufgenommen und anhand der spezifischen Energien der charakteristischen Röntgenstrahlung kann die elementare Zusammensetzung bestimmt werden. Die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlen ist proportional zur Menge des entsprechenden Elements in der Probe, wodurch es auch möglich ist die genauen Konzentrationen zu bestimmen. Die XRF ist eine zerstörungsfreie Methode zur Elementanalyse, was sie für viele Forschungsbereiche unersetzlich macht. Es wird zwischen wellenlängendispersiven (WDXRF) und energiedispersiven (EDXRF) Röntgenfluoreszenzanalyse unterschieden.

Es können sowohl Feststoffe als auch Flüssigkeiten gemessen werden. Bei Feststoffen ist unbedingt zu beachten, dass die Informationstiefe nur einige μm beträgt und sehr abhängig von der Probenmatrix ist. Flüssigkeiten werden normalerweise auf einen Probenträger aufgebracht und getrocknet. Es sollte beachtet werden, dass die Probe für vertrauenswürdige Ergebnisse immer gut zu homogenisieren ist.

3.1 Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

In der WDXRF wird die, von der Probe ausgehende sekundäre Röntgenstrahlung anhand ihrer Wellenlänge analysiert. Die Strahlung wird kollimiert und auf einen Analysatorkristall gelenkt. Auf diesem Kristall wird die Röntgenstrahlung gemäß dem Bragg-Gesetz (Glg. 20, Abb. 16) reflektiert.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (20)$$

Wobei n die Ordnung der Reflektion, θ der Winkel der einfallenden und ausfallenden Strahlung zur Netzebene und d der Abstand der Netzebenen ist (Abb. 16).

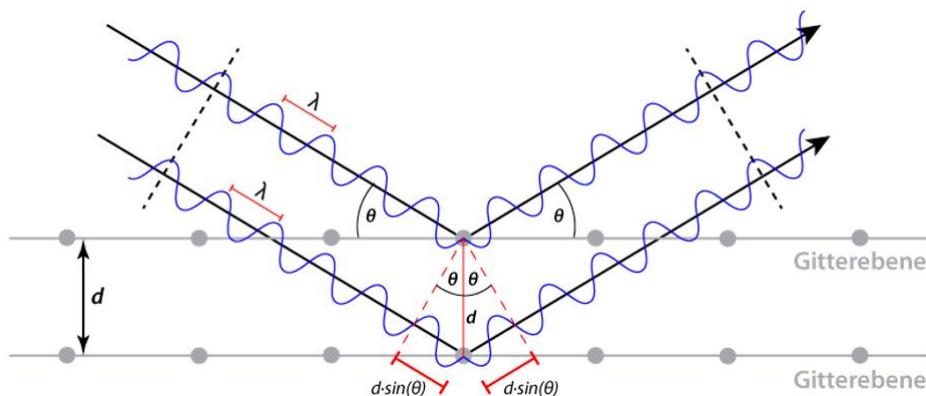


Abbildung 16: Darstellung der Bragg-Bedingung[15]

Der Analysatorkristall steht in einem Winkel θ zum Röntgenstrahl und spaltet ihn gemäß seiner Wellenlänge in verschiedene Winkel auf. Ein Detektor ist im Winkel 2θ zum Strahl montiert und nimmt die Zählraten auf (Abb. 17). Durch Veränderung von θ kann die Probe auf verschiedene Energien von Röntgenstrahlen und damit auf unterschiedliche Elemente untersucht werden.

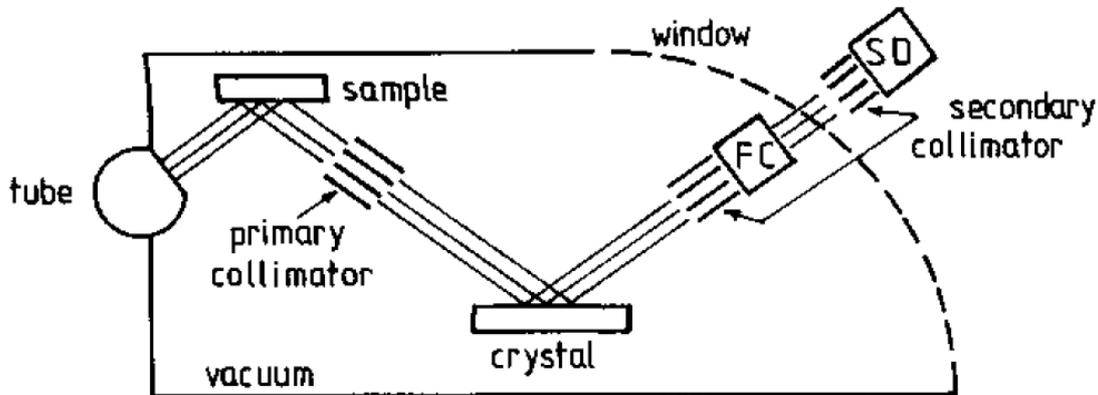


Abbildung 17: Schematische Darstellung von WDXRF [10, p. 118]

Die Vor- und Nachteile von WDXRF [16] sind:

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> + hohe Zählrate + sehr gute Energieauflösung + geringer spektraler Hintergrund + genaue Quantifizierung | <ul style="list-style-type: none"> - sequentielle Multielementanalyse - kleine Raumwinkel - Hochleistungsrohre nötig - unflexibler Aufbau - Wahl des Analysatorkristalls beeinflusst die Auflösung - Überlagerungen durch höhere Ordnungen - Probenvorbereitung nötig - teuer |
|--|---|

3.2 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der EDXRF wird die, von der Probe ausgehende Sekundärstrahlung direkt von einem Detektor aufgenommen (Abb. 18). Es werden Halbleiterdetektoren verwendet, welche die Energie eines einfallenden Photons in ein proportionales, elektrisches Signal umwandeln. Damit ist es möglich das gesamte energetische Spektrum der Probe gleichzeitig zu messen. Dadurch entfällt ein erheblicher Teil der Messdauer im Vergleich mit WDXRF.

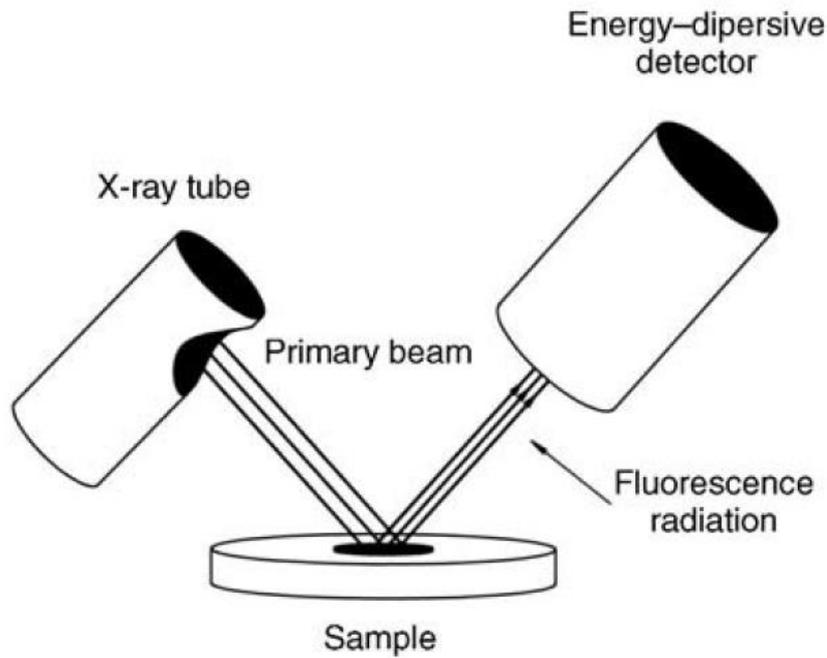


Abbildung 18: Schematische Darstellung EDXRF [9, p. 14]

Hier noch eine Auflistung der Vor- und Nachteile der EDXRF[16]:

- | | |
|--|---|
| + keine oder kaum eine
Probenvorbereitung | - signifikanter spektraler
Hintergrund |
| + flexibler Aufbau | - Linienüberlagerung |
| + billiger als WDXRF | - begrenzte maximale Zählrate |
| + Einsatz von
Niederleistungsröhren möglich | - verminderte Detektoreffizienz bei
niedrigen Energien |
| + Peltierkühlung (SDD) | - schlechtere Energieauflösung |
| + Größerer Raumwinkel | - Kühlung mit flüssigen Stickstoff
(Si(Li)-Detektor) |

3.3 Intensität der Fluoreszenzstrahlung

Ausgehend von den drei Arten der Wechselwirkung und ein paar geometrischen Überlegungen (Abb. 19) kann der Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration deutlich gemacht werden (Glg. 21).

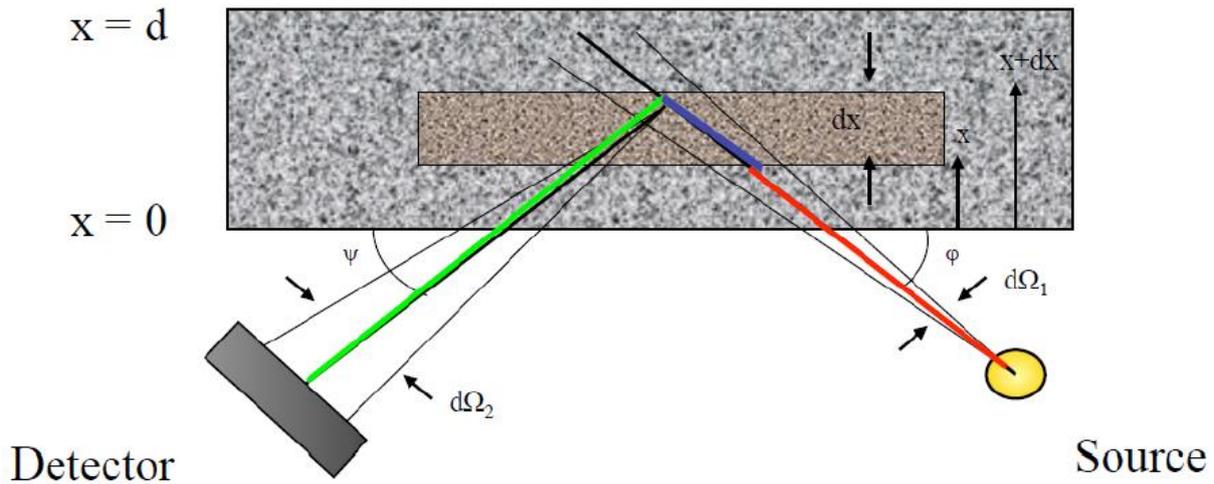


Abbildung 19: Geometrie XRF[16]

$$\begin{aligned}
 I(E_{K\alpha}^i) = & \int_{E=E_{abs}^i}^{E_{max}} \int_{x=0}^d I_0(E) * G_1 * \frac{\rho}{\sin\varphi} \frac{\tau_K^i(E)}{\rho} * \omega_K^i * p_\alpha^i * c^i * V^i(E) \\
 & * e^{-\left(\frac{\mu(E)}{\rho \sin\varphi} + \frac{\mu(E_{K\alpha}^i)}{\rho \sin\psi}\right) \rho x} * G_2 * f(E_{K\alpha}^i) * \epsilon(E_{K\alpha}^i) * dx * dE
 \end{aligned} \tag{21}$$

- i Index für die charakteristische Linie des Elements
- $E_{K\alpha}$ Energie der $K\alpha$ -Strahlung
- E_{abs}^i Energie der Absorptionskante
- E_{max} maximale Energie des anregenden Spektrums
- d Dicke der Probe
- $I_0(E)dE$ Spektralverteilung des anregenden Spektrums
- G_1 Geometriefaktor
- ρ Dichte
- τ_K/ρ photoelektrischer Massenabsorptionskoeffizient der K-Schale
- ω_K Fluoreszenzausbeute der K-Schale
- p_α Emissionswahrscheinlichkeit der $K\alpha$ -Strahlung
- c^i Konzentration des Elements i
- $V(E)$ Sekundäranregung
- μ/ρ Massenschwächungskoeffizient der Probe
- G_2 Raumwinkel $d\Omega_2$, Abstand Probe-Detektor und Detektorgröße
- $f(E_{K\alpha})$ Absorption zwischen Probe und Detektor
- $\epsilon(E_{K\alpha})$ Detektoreffizienz für die Energie der $K\alpha$ Strahlung des Elements i
- φ, ψ, x geometrische Parameter (Abb. 19)

Die fundamentalen Parameter ω_K , p_α und τ_K/ρ können in dem Fluoreszenzwirkungsquerschnitt $\sigma_{K\alpha}$ zusammengefasst werden.

$$\sigma_{K\alpha}^i(E) = \frac{1}{\rho} * \tau_K^i(E) * \omega_K * p_\alpha \quad (22)$$

Man kann den von x abhängigen Term aus Glg. 21 über die Dicke integrieren und damit den Absorptionsfaktor A einführen.

$$A(E) = \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu(E)}{\rho \sin \varphi} + \frac{\mu(E_{K\alpha}^i)}{\rho \sin \psi} \right) * \rho * d \right]}{\left(\frac{\mu(E)}{\rho \sin \varphi} + \frac{\mu(E_{K\alpha}^i)}{\rho \sin \psi} \right) * \rho * d} \quad (23)$$

Durch Vernachlässigung von der Selbstabsorption V und Einsetzen von Glg. 22 und Glg. 23 in Glg. 21 erhält man:

$$I(E_{K\alpha}^i) = \int_{E=E_{abs}^i}^{E_{max}} I_0(E) * G_1 \frac{\rho d}{\sin \varphi} \sigma_{K\alpha}^i(E) * c^i A(E) * G_2 * f(E_{K\alpha}^i) * \epsilon(E_{K\alpha}^i) * dE \quad (24)$$

Theoretisch, wenn die Formfaktoren und das anregende Spektrum genau bekannt wären, könnte eine Probe so quantifiziert werden. Ohne weitere Vereinfachungen ist die Lösung von Glg. 24 zwar theoretisch möglich, jedoch praktisch nur sehr schwer machbar. Durch Modifikation des anregenden Spektrums und geschickte Wahl der Probe kann Glg. 24 noch weiter vereinfacht gemacht werden.

3.4 Monochromatische Anregung

Wenn die anregende Röntgenstrahlung anstatt eines Energiespektrums nur eine bestimmte Energie E_0 hätte, so würde das Integral aus Glg. 24 verschwinden.

$$I(E_{K\alpha}^i) = I_0(E_0) * G_1 * \frac{\rho d}{\sin \varphi} * \sigma_{K\alpha}^i(E_0) * c^i * A * (E_0) * G_2 * f(E_{K\alpha}^i) * \epsilon(E_{K\alpha}^i) \quad (25)$$

Praktisch realisieren lässt sich das durch den Einbau eines Monochromators zwischen Röntgenquelle und Probe dessen Funktionsweise im Prinzip auf der Bragg-Streuung (Glg. 20) basiert. Der Röntgenstrahl mit kontinuierlicher Energieverteilung trifft auf den Monochromator und wird abhängig von der Energie/Wellenlänge zu unterschiedlichen Winkel reflektiert. Als Monochromator kann ein Kristall mit passenden Gitterabständen oder ein Multilayer-Monochromator verwendet werden. Dies ist ein Stapel aus künstlich hergestellten Schichten im nm Bereich. Die Schichten wechseln zwischen hoher und niedriger Ordnungszahl, um ein Kristallgitter vorzutäuschen. Ein Multilayer-Monochromator wird durch die Dicke von zwei aufeinander folgenden Schichten $d=d_1+d_2$ und die Anzahl an Schichten charakterisiert (Abb. 20). Die Wahl dieser Parameter und der Elemente der Schichten hängt von gewünschter Energie und Winkel ab.

Mit einer monochromatischen Anregung fällt auch das Integral über die Anregungsenergie weg.

$$I(E_{K\alpha}^i) = I_0(E_0) * G_1 * \frac{\rho d}{\sin\varphi} * \sigma_{K\alpha}^i(E_0) * c^i * (E_0) * G_2 * f(E_{K\alpha}^i) * \epsilon(E_{K\alpha}^i) \quad (29)$$

Es ist möglich alle Terme, die fundamental gegeben oder vom Aufbau des Messsystems abhängig sind, in einem Term zu fusionieren, dieser Term wird Sensitivität genannt.

$$S(E_{K\alpha}^i) = \int_{E=E_{abs}^i}^{E_{max}} I_0(E) * G_1 * \sigma_{K\alpha}^i(E) * G_2 * f(E_{K\alpha}^i) * \epsilon(E_{K\alpha}^i) * dE \quad (30)$$

Damit lässt sich Glg. 28 schreiben als:

$$I_i = S_i * c_i * m \quad (31)$$

Solange die Dünnschichtnäherung gilt, ist der Zusammenhang von Masse eines Elementes und der Intensität der entsprechenden charakteristischen Linie linear (Abb. 21).

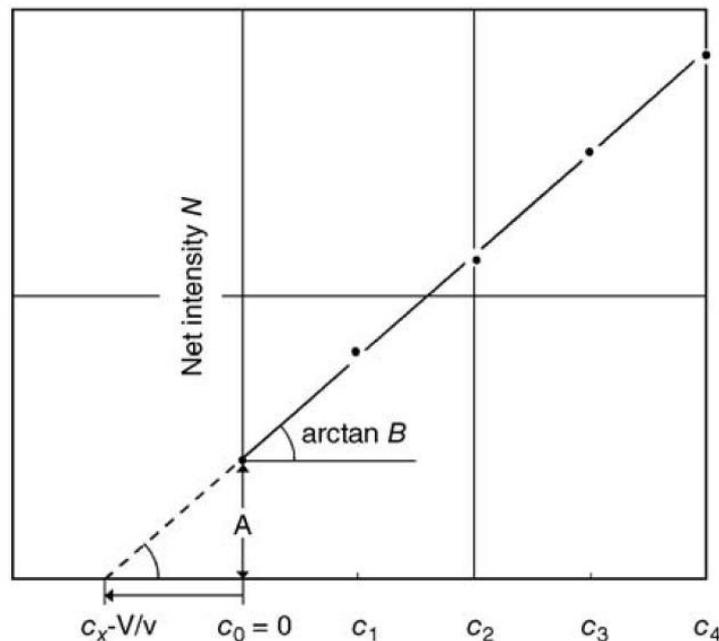


Abbildung 21: Sensitivitätskurve [9, p. 245]

Man kann die relative Sensitivität eines Elementes zu einem internen Standard rechnerisch oder experimentell bestimmen.

$$S_{rel}^i = \frac{\int_{E=E_{abs}^i}^{E_{max}} I_0(E) * G_1 * \sigma_{K\alpha}^i(E) * G_2 * f(E_{K\alpha}^i) * \epsilon(E_{K\alpha}^i) * dE}{\int_{E=E_{abs}^i}^{E_{max}} I_0(E) * G_1 * \sigma_{K\alpha}^{Std}(E) * G_2 * f(E_{K\alpha}^{Std}) * \epsilon(E_{K\alpha}^{Std}) * dE} \quad (32)$$

Aus mehreren solcher relativen Sensitivitäten kann eine Kalibrierkurve für einen bestimmten, internen Standard an einem bestimmten Spektrometer extrapoliert werden (Abb. 22). Aus dieser Kurve können weitere relative Sensitivitäten extrapoliert werden.

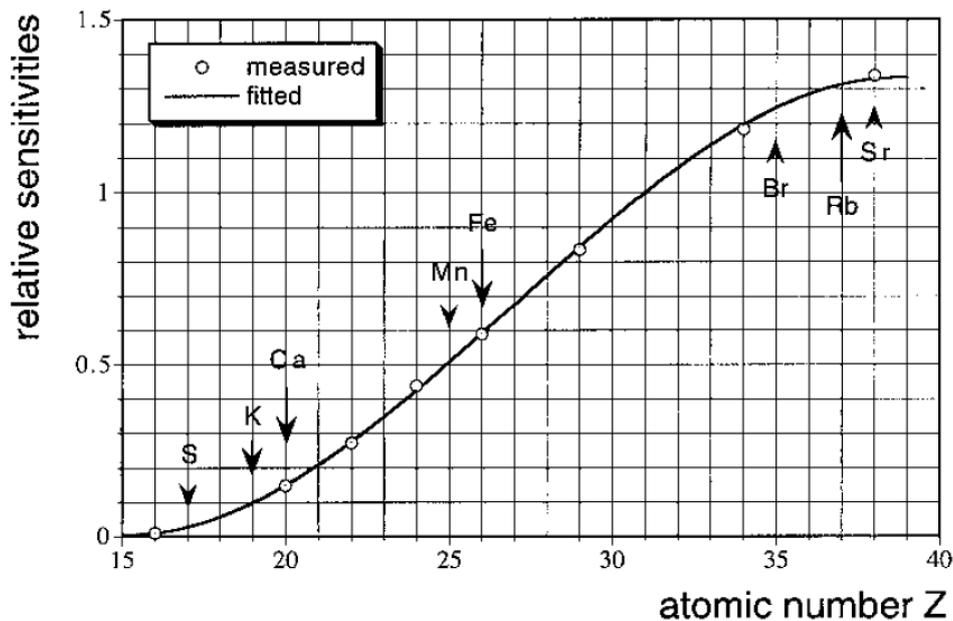


Abbildung 22: Kalibrierkurve relativ zu Ga als internen Standard [10, p. 594]

Durch das Zufügen eines internen Standards zu einer unbekannt Probe, ist es möglich anhand der relativen Sensitivitäten die Konzentrationen der anderen Elemente zu bestimmen.

$$c_i = \frac{I_i}{I_{Std} * S_{rel}^i} * c_{Std} \quad (33)$$

3.5 Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse

Die Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) ist eine Spezialform der EDXRF. Dabei wird ausgenutzt, dass Röntgenstrahlen bei sehr kleinen Winkeln an glatten Oberflächen total reflektiert werden.

Durch den speziellen Aufbau eines TXRF Spektrometers ist es möglich den Detektor wenige mm oberhalb der Probe zu platzieren.

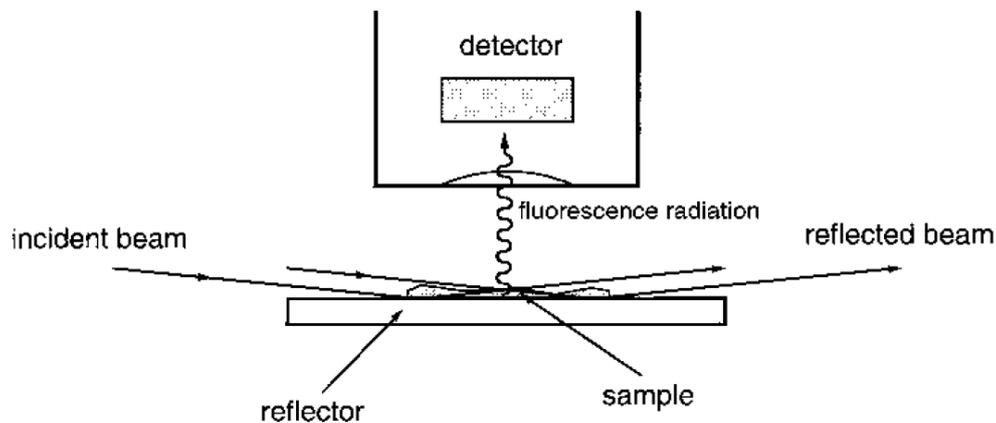


Abbildung 23: Schematische Darstellung von TXRF[10, p. 571]

Damit wird vom Detektor ein wesentlich größerer Raumwinkel abgedeckt als bei herkömmlicher EDXRF.

Da der Röntgenstrahl an der polierten Oberfläche totalreflektiert, dringt er kaum in den Probenträger ein. Dadurch kommt es zu einer erheblichen Reduktion an Hintergrundstrahlung im aufgenommenen Spektrum.

Die Probe wird sowohl von dem primären Strahl als auch durch den reflektierten Strahl angeregt. Daher bekommt man im Vergleich mit herkömmlicher EDXRF die doppelte Intensität bei gleicher Probenmenge.

Durch die Kombination dieser Vorteile können auch sehr geringe Probenmengen (ng) noch analysiert werden. Die meisten Elemente haben bei dieser Messmethode Nachweisgrenzen im pg-Bereich. Da hauptsächlich mit sehr geringen Probenmengen gearbeitet wird, kann sehr oft die Dünnschichtnäherung verwendet werden. Daraus folgt eine sehr einfache Quantifizierung mittels internen Standard. TXRF zeichnet sich besonders in der Analyse jeglicher Art von Flüssigkeiten aus.

3.5.1 Grundlagen der Totalreflexion

Für Röntgenstrahlen ist im Gegensatz zu sichtbarem Licht jedes Medium optisch dünner als Vakuum $n < n_{\text{vac}}$ und jeder Festkörper ist optisch dünner als Luft $n < n_{\text{Luft}}$. Daher kann ein Röntgenstrahl der unterhalb von einem Winkel θ_{krit} an die Grenzfläche Luft-Reflektor trifft, am Reflektor totalreflektieren (Abb. 24).

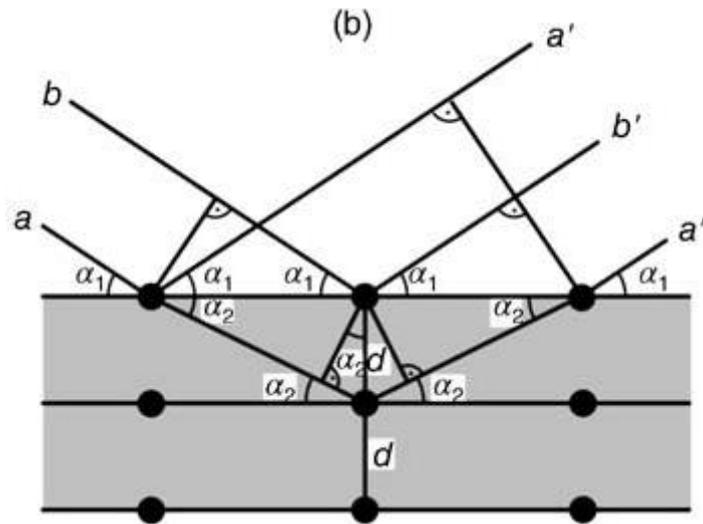


Abbildung 24: Reflexion zweier paralleler Röntgenstrahlen [9, p. 61]

Ausgehend vom Snellius'schen Brechungsgesetz:

$$n_1 * \cos(\alpha_1) = n_2 * \cos(\alpha_2) \quad (34)$$

mit dem Brechungsindex n

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (35)$$

Der komplexe Anteil β repräsentiert die Abschwächung in Materie. Der reale Anteil δ beschreibt die Abweichung des reellen Teils des Brechungskoeffizienten von Eins. Für Röntgenstrahlen mit Wellenlängen kürzer als die Absorptionskante gilt:

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \rho \quad (36)$$

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_{el} \frac{Z}{A} \rho \lambda^2 \quad (37)$$

Wir machen die Annahme, dass α_1 sehr klein ist, sodass die Brechung gerade noch stattfindet $n_1 = n_{krit}$.

$$\cos(\alpha_{krit}) = n_2 \quad (38)$$

Verkleinern wir den Winkel α_1 weiter, so gibt Glg. 34 keine reellen Werte mehr für den Brechungswinkel α_2 . Daher geht der Strahl nicht in das zweite Medium über und wird ins erste Medium zurück reflektiert. Glg. 38 kann approximiert werden, da α_{krit} sehr klein ist.

$$\cos(\alpha_{krit}) \approx 1 - \frac{\alpha_{krit}^2}{2} \quad (39)$$

Einsetzen in Glg. 35 ergibt

$$\alpha_{krit} \approx \sqrt{2\delta} \quad (40)$$

Daraus folgt eine Approximation für den kritischen Winkel

$$\alpha_{krit} \approx \frac{1.651}{E} \sqrt{\frac{Z}{A} \rho} \quad (41)$$

Unterhalb des kritischen Winkels steigt die Reflektivität auf 100% an und die Eindringtiefe ist auf wenige nm reduziert.

3.5.2 TXRF von leichten Elementen

Die Analyse von leichten Elementen ist eine sehr anspruchsvolle Aufgabe und es gibt viel zu beachten. Wie man in Abb. 8 sehen kann, führen die angeregten Atome von leichten Elementen bevorzugt zur Emission eines Auger-Elektrons. Die Fluoreszenzausbeute ist daher sehr klein. Hier die Werte für einige ausgewählte, leichte Elemente (Tab. 1).

Tabelle 1: Fluoreszenzausbeute einiger leichter Elemente [17]

Element	ω
C	0.003
F	0.013
Na	0.023
Al	0.039
S	0.078
K	0.14
Ti	0.21

Ein wichtiger Punkt ist die Maximierung des Massenabsorptionskoeffizienten. Wie aus Abb. 13 zu erkennen ist, wird der Koeffizient größer je knapper die anregende Energie über der Bindungsenergie liegt. Um eine ideale Anregung für leichte Elemente zu gewährleisten ist eine Röntgenröhre mit einer Anode niedriger Ordnungszahl wie Ti, Cr oder Cu notwendig. Es wurden aber auch schon Erfolge mit einer Rh-Röntgenröhre und der Methode der Dual-Band-Excitation erzielt[18]. Wie wichtig die Wahl des richtigen Anodenmaterials ist, soll ein Vergleich des Absorptionskoeffizienten τ leichter Elemente zwischen einer Cr-Röhre mit 5.414keV und einer Mo-Röhre mit 17.478keV zeigen (Abb. 25).

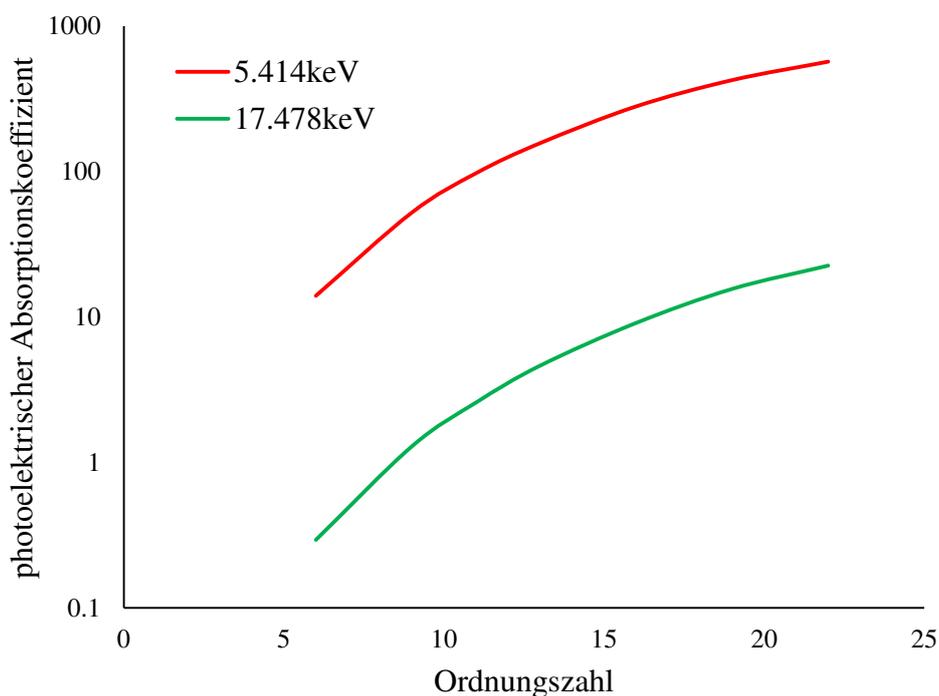


Abbildung 25: Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Ordnungszahl für verschiedene Anregungsenergien [17]

Der wohl wichtigste Faktor ist die starke Absorption der niederenergetischen, charakteristischen Röntgenstrahlung von leichten Elementen. Da meist geringe Probenmengen gemessen werden, ist die Selbstabsorption vernachlässigbar. Es muss aber auf alle Fälle im Vakuum gemessen werden. In Abb. 15 ist zu erkennen wie absolut negativ sich auch nur sehr kleine Transmissionen durch Luft auf die Intensität von niederenergetischer

Röntgenstrahlung auswirken. Die Distanz zwischen Röntgenröhre und Vakuumkammer sollte daher auch bestmöglich minimiert werden. Absorption spielt auch im Detektor eine sehr wichtige Rolle. Normale Be-Fenster sind meist mehrere μm dick und absorbieren einen großen Teil der niederenergetischen Strahlung. Es wird daher dringend geraten, ein ultradünnes Polymerfenster für die Detektion von leichten Elementen zu verwenden. In Abb. 26 sind zu Vergleich die energieabhängige Transmission anhand von $8\mu\text{m}$ Be und 300nm C dargestellt.

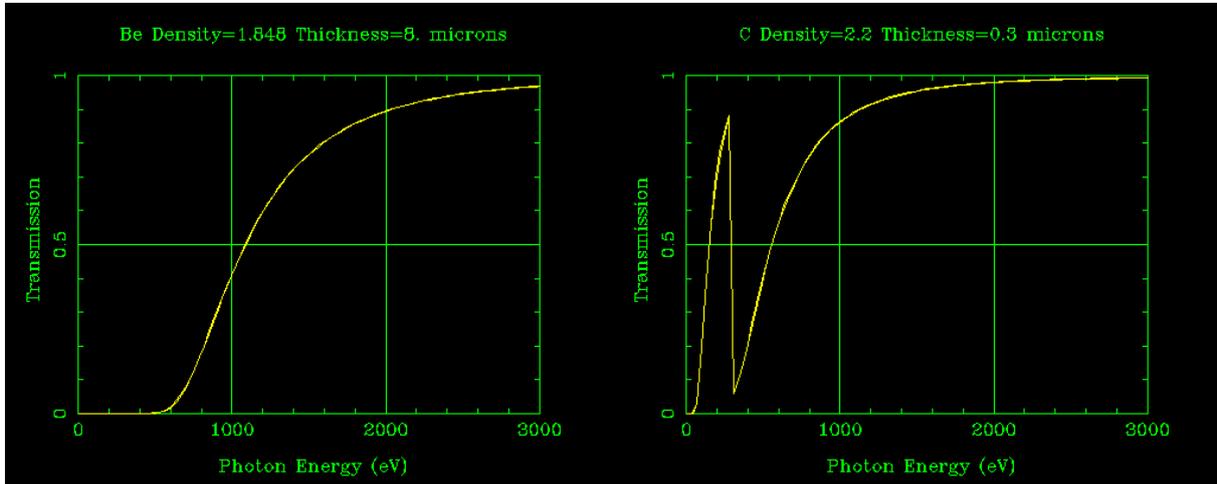


Abbildung 26: Energieabhängige Transmission durch links: $8\mu\text{m}$ Be, rechts: 300nm C [14]

3.5.3 XRF unter streifendem Einfall

Die XRF unter streifendem Einfall (GIXRF) ist eine Spezialmethode der TXRF zur Bestimmung von Schichtdicken. Dabei wird der Einfallswinkel der primären Röntgenstrahlung um den kritischen Winkel herum variiert. Anhand der Form der Winkelkurve der charakteristischen Röntgenstrahlen lassen sich Aussagen über die Herkunft machen (Abb. 27). Es kann festgestellt werden, ob die Atome von denen das Signal kam Kontamination, Schicht oder Substrat sind.

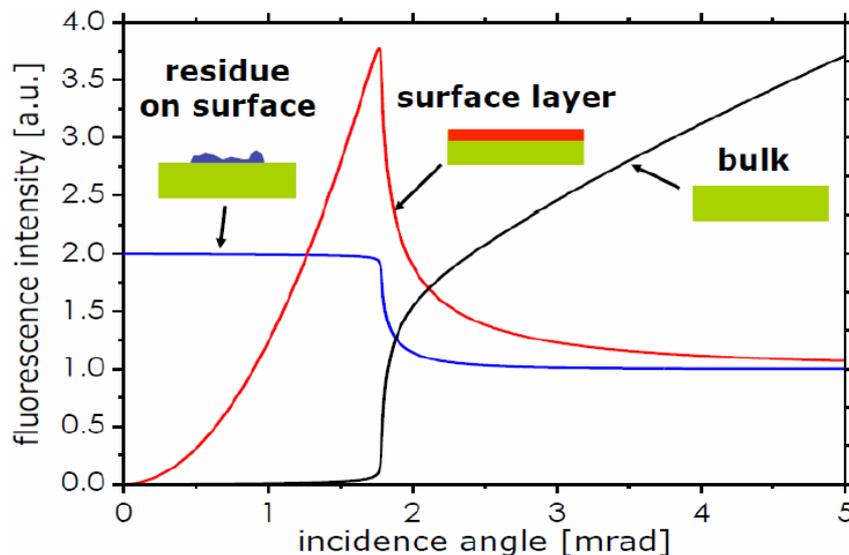


Abbildung 27: Winkelabhängigkeit von Fluoreszenzsignalen [16]

Mit GIXRF können auch Schichtdicken im nm-Bereich bestimmt werden. Das ist möglich, da sich bei Totalreflexion der primäre Strahl mit dem reflektierten Strahl überlagert und sich ein stehendes Wellenfeld ausbildet. In diesem Wellenfeld gibt es Maxima und Minima deren Position abhängig vom Winkel der primären Röntgenstrahlung zur reflektierenden Oberfläche ist (Abb. 28).

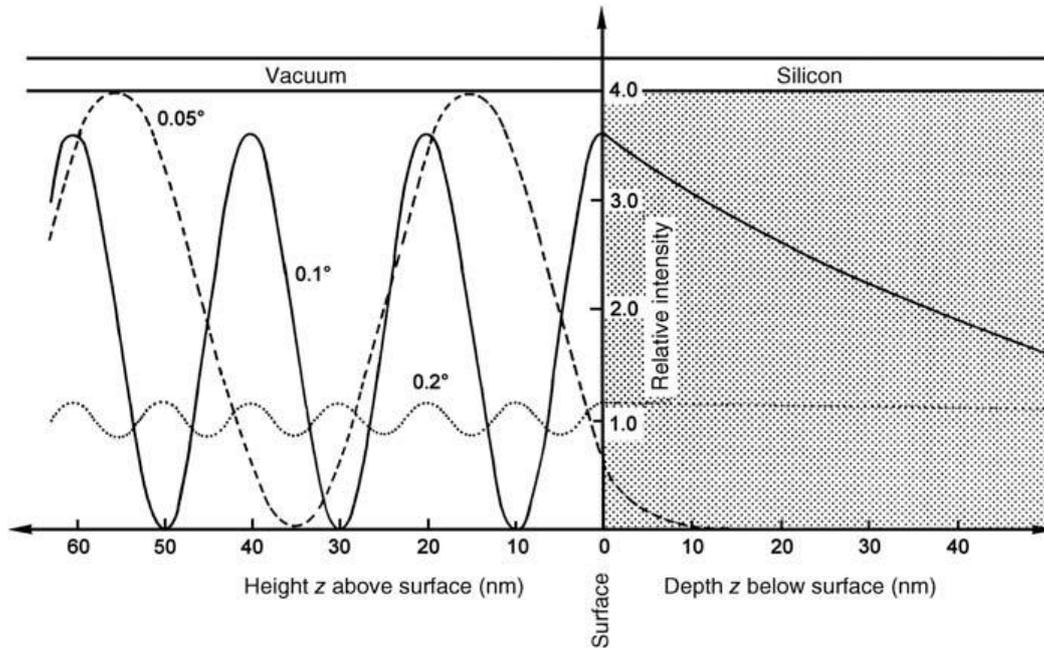


Abbildung 28: Maxima und Minima eines stehenden Wellenfeldes bei unterschiedlichen Winkeln [9, p. 95]

Die Intensität steigt beim kritischen Winkel mit einem Maximum an der Grenzfläche auf das ca. 3,6-fache an. Mit kleiner werdendem Winkel bewegt sich das Maximum weiter von der Grenzfläche weg. Dieser Effekt kann genutzt werden um mit komplizierten Computerprogrammen eine theoretische Kurve an Ergebnisse von Experimenten anzupassen. So können Schichtdicken, Schichtzusammensetzungen, Rauigkeiten und Dichten bestimmt werden.

Ein GIXRF System kann auch noch mit einem Reflektivitätsdetektor ausgestattet werden um die Ergebnisse zu verbessern [19]. Über den Verlauf der Reflektivitätskurve lassen sich Information über die Dicke, die Rauigkeit und über optische Eigenschaften der reflektierenden Oberflächen bestimmen.

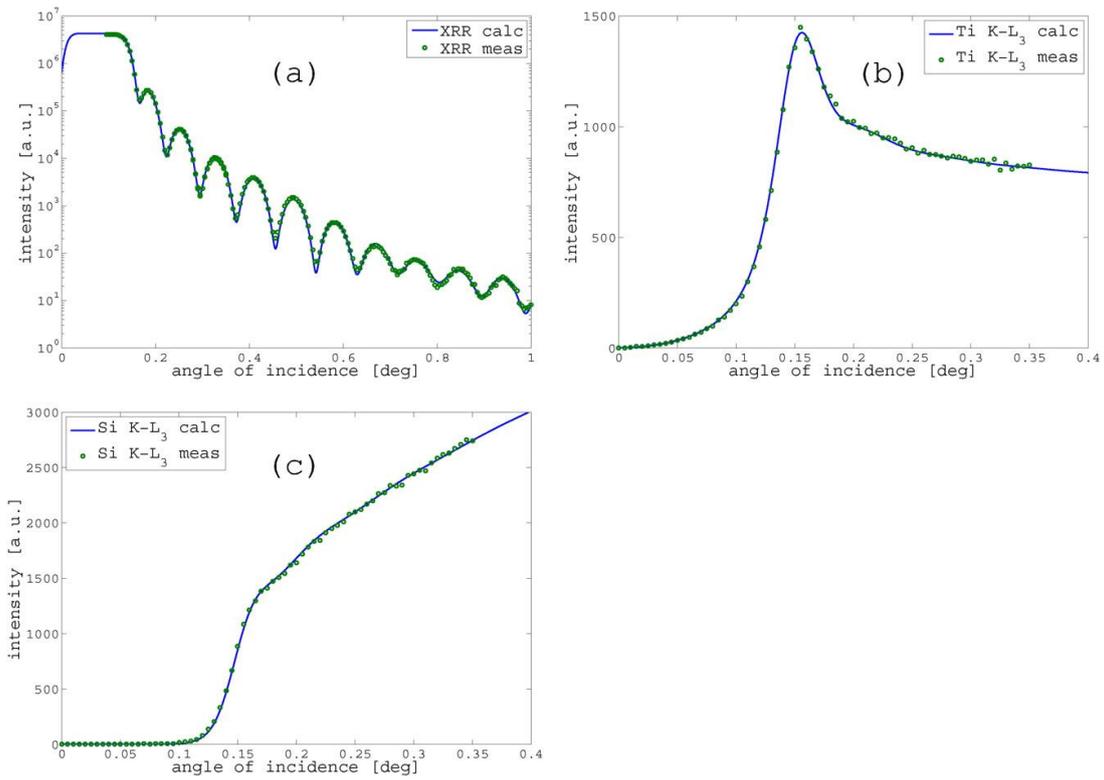


Abbildung 29: Winkelkurven von 18nm Ti auf Si-Substrat (a) Reflektivität (b) Titan-K (c) Si-K [1].

In Abb. 29 sind im Bild (b) die Winkelkurve von Titan-K-Strahlung in der charakteristischen Form einer Schicht, im Bild (c) die Kurve der Si-K-Strahlung mit der für ein Substrat typischen Form und im Bild (a) die Kurve der Reflektivität.

4 Halbleiterdetektoren

Halbleiterdetektoren bestehen aus hochreinen Kristallen deren Leitfähigkeit mit der Temperatur ansteigt. Der Großteil des Materials darf keine freien Ladungsträger haben, was durch extrem reines Material oder durch Kompensation von Verunreinigungen erreicht wird. So hat Si oft Bor Verunreinigungen, wodurch es zu einem p-Typ Halbleiter (also ein positiv dotierter Halbleiter) wird. Dem kann mit einer Dotierung von Lithium entgegengewirkt werden. Damit entsteht eine p-Typ und eine n-Typ Schicht (negativ dotierte Schicht mit Elektronenüberschuss) an den Endflächen mit einem großen, lediglich intrinsisch leitenden Sperrbereich dazwischen. An den p- und n-Bereich wird jeweils eine leitende Goldschicht angebracht. Es wird eine negative Hochspannung an die p-Seite angeschlossen und die n-Seite wird geerdet. So entsteht eine p-i-n Diode in Sperrrichtung (Abb. 30).

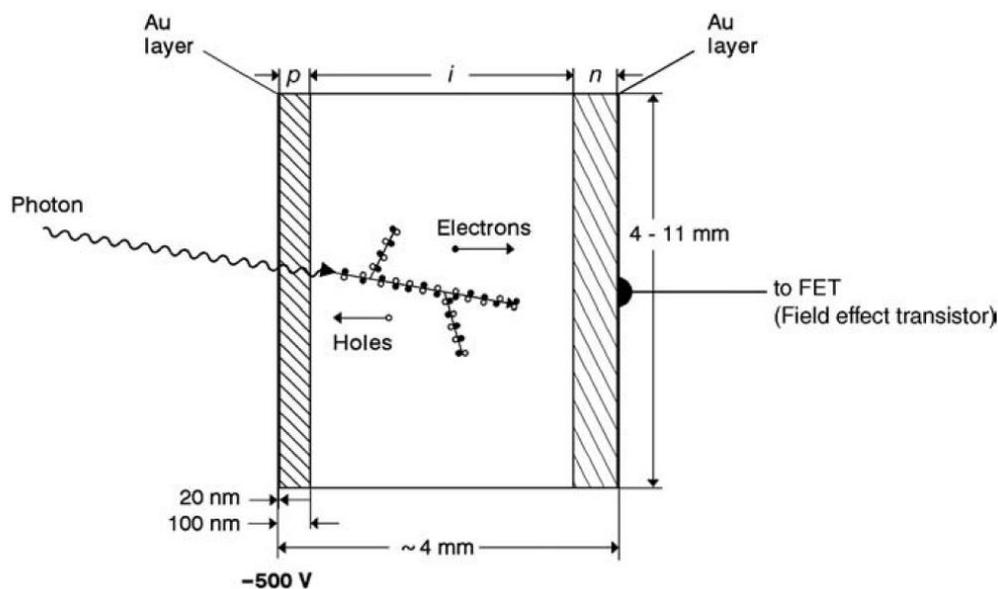


Abbildung 30: Funktionsweise Si(Li) [9, p. 166]

Ein solcher Detektor wird Si(Li)-Detektor genannt. Einer der Nachteile ist, dass diese Art von Detektor ständig auf der Temperatur von flüssigem Stickstoff (-196°C) gehalten werden muss. Das muss getan werden, um thermisches Rauschen und die Rückdiffusion von Li-Atomen zu verhindern.

Ein einfallendes Photon ionisiert die Kristallatome und erzeugt Photoelektronen und Auger-Elektronen. Diese Elektronen geben ihre Energie in mehreren Schritten ab und heben Valenzelektronen in das Leitungsband. Gleichzeitig entstehen Elektronenlöcher im Valenzband. Dieser Prozess geht weiter bis das eintreffende Photon keine Energie mehr hat. Wegen der Hochspannung werden die Elektronen und Elektronenlöcher getrennt und driften zu den positiven und negativen Elektroden. Ein Stromimpuls wird erzeugt, der über die Anzahl an Elektronen-Loch-Paaren proportional zur Photonenenergie ist.

4.1 SD Detektor

Der essentielle Teil eines Silizium-Drift-Detektors ist ein ultrareiner Si-Wafer. Er hat eine Fläche von 5-100mm² ist aber nur 0.4mm dick. Der Sensor ist n-Typ Silizium mit einer homogenen, dünnen p⁺-Schicht an der Vorderseite (Abb. 31).

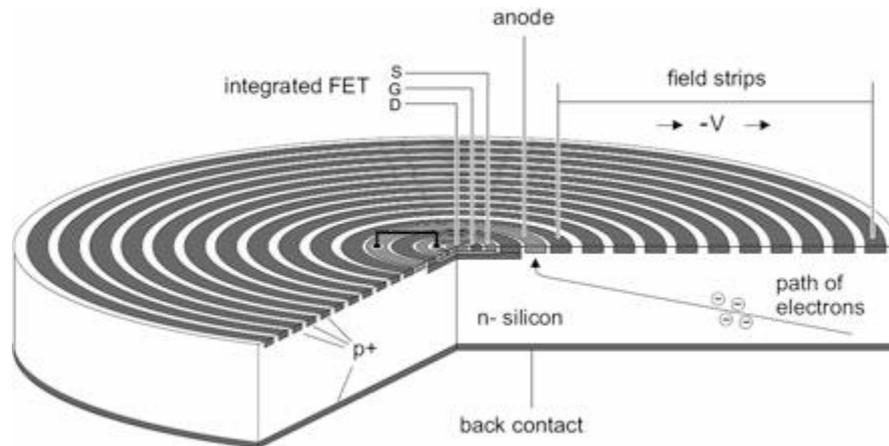


Abbildung 31: Schematische Darstellung SD-Detektor [20, p. 102]

Auf der Rückseite sind mehrere konzentrische p⁺-Typ Ringe und ein Anodenring in der Mitte. Die homogene Vorderseite kann eine dünne Schicht Al (30nm) statt Au haben. Daher ist die Transmission von niederenergetischen Photonen wesentlich besser als bei Si(Li)-Detektoren mit einer Au-Schicht. Die Vorderseite fungiert als Kathode, während an den Ringen auf der Rückseite eine nach außen hin zunehmende negative Spannung anliegt. Ein einfallendes Photon produziert Elektronen im Si, diese Elektronen driften durch das angelegte Spannungsfeld zu der Anode. Auf dem Weg von bis zu 5mm werden wiederum Elektronen-Loch Paare erzeugt.

Der SDD zeichnet sich durch einige Vorteile aus:

- Kühlung durch Peltierelement, kein flüssiger Stickstoff notwendig
- Höhere Zählraten durch das Driften der Elektronen
- Geringeres elektrisches Rauschen da der Vorverstärker direkt an der Anode ist
- Kleinere Bauweise

4.2 Detektorartefakte

Detektorartefakte sind Peaks im Spektrum die nicht durch die Probe sondern durch den Detektor verursacht wurden. Zur korrekten Interpretation eines Spektrums müssen diese Artefakte bekannt sein.

4.2.1 Summenpeak

Ein Summenpeak tritt auf, wenn die Signale von zwei oder mehreren Photonen gleichzeitig detektiert werden und vom Detektor wegen dem geringen zeitlichen Unterschied als ein Event gezählt werden. Das Event wird als ein Photon mit einer Energie entsprechend der Summe

aller beteiligten Photonenenergien gezählt. Im Spektrum tritt dieses Artefakt als Peaks bei doppelten Energien einer charakteristischen Linie oder der Summe zweier unterschiedlicher Linien auf. Dieser Effekt tritt hauptsächlich auf, wenn es im Spektrum eine oder mehrere sehr intensive Linien gibt.

4.2.2 Escapepeak

Zu einem Escapepeak kommt es, wenn eine Ladung unvollständig gezählt wird. Ein Photon ionisiert mit einem Teil seiner Energie ein Atom des Detektors. Dieses Atom emittiert daraufhin seine charakteristische Röntgenstrahlung. Wenn nun diese charakteristische Röntgenstrahlung das Detektorvolumen verlässt, kann sie nicht dem ursprünglichen Photon zugeordnet werden. Im Spektrum erscheint ein Peak, der um genau die Energie der charakteristischen Linie des Detektormaterials geringer ist, als ein realer Peak.

4.2.3 Low energy tailing

Dieser Effekt tritt auf, wenn ein Photon das Detektorvolumen verlässt bevor es seine gesamte Energie abgegeben hat. Im Spektrum zeigt sich eine Asymmetrie des Peaks zu kleineren Energien hin.

4.3 Wirkungsgrad des Detektors

Der Wirkungsgrad eines Detektors ist abhängig vom Raumwinkel der Detektorfläche zur Probe und vom Massenabsorptionskoeffizienten. Zu niedrigen Energien hin ist der Wirkungsgrad hauptsächlich durch das Detektorfenster beschränkt. Niederenergetische Photonen werden vollständig absorbiert. Zu hohen Energien hin ist der Wirkungsgrad durch die Dicke des Detektorkristalls beschränkt. Hochenergetische Photonen durchlaufen den gesamten Kristall ohne ihre Energie abzugeben. In Abb. 32 ist der Einfluss von verschiedenen Kristalldicken und Fensterdicken auf den Wirkungsgrad des Detektors veranschaulicht.

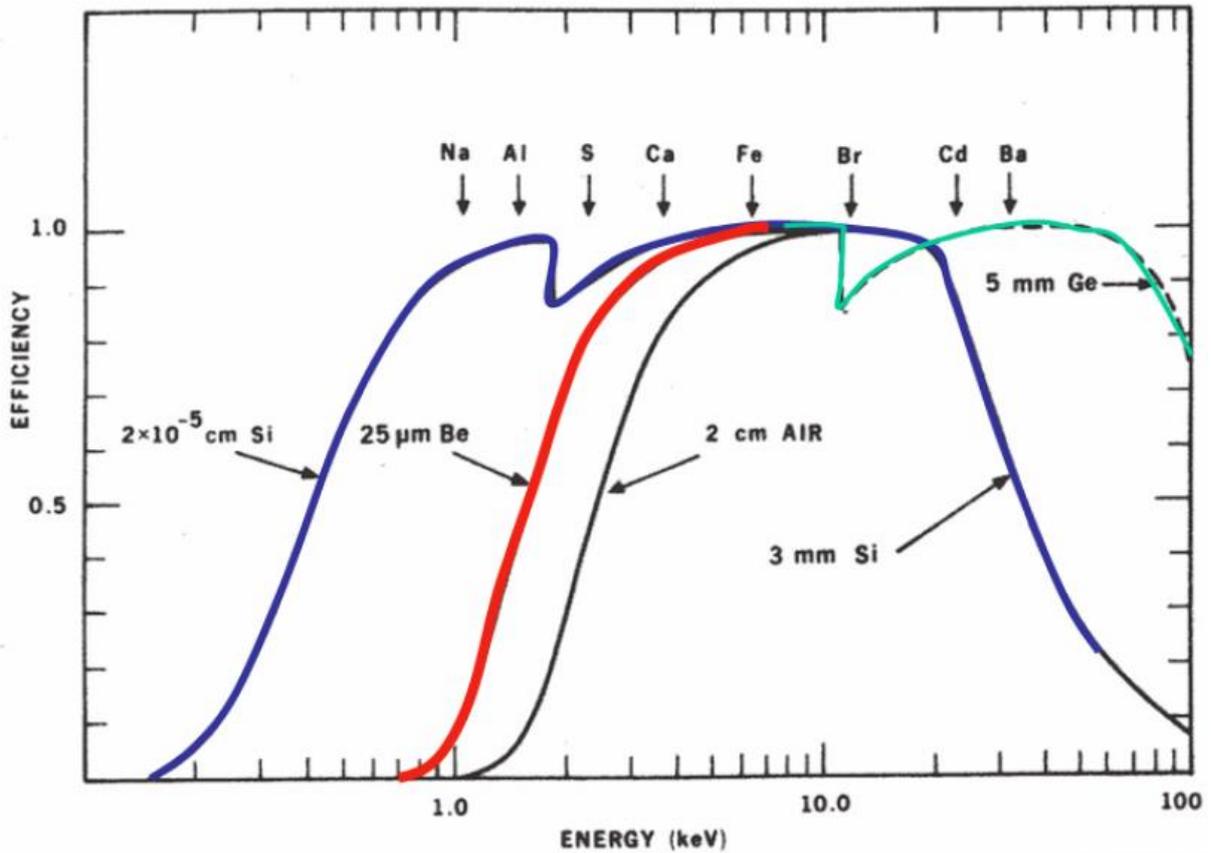


Abbildung 32: Theoretischer Wirkungsgrad eines Si(Li)- und eines Ge-Detektors bei verschiedenen Kristall und Fensterdicken [16]

Der Wirkungsgrad für leichte Elemente kann mit der Wahl des richtigen Fensters deutlich verbessert werden. Ideal geeignet sind ultradünne Polymerfenster die in Dicken von ein paar hundert nm erhältlich sind. In Abb. ist die Transmission zweier solcher Fenster im niederenergetischen Bereich gezeigt, der Einfluss des Stützgitters ist schon beachtet.

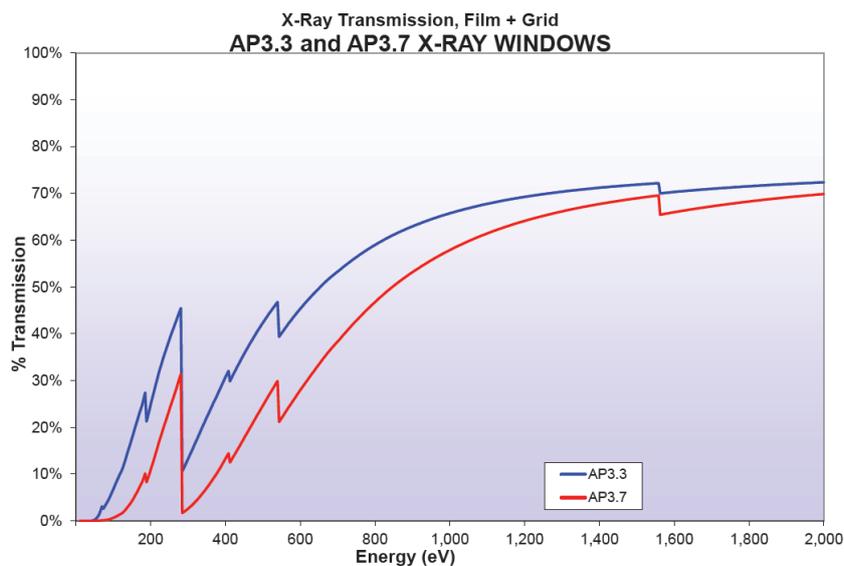


Abbildung 33: Transmission von zwei verschiedenen Polymerfenstern [21]

5 Aufbau

Gemessen wurde mit dem Low-Z TXRF Spektrometer der TU Wien (Abb. 34).

Dieses besteht aus einer 1.3kW Röntgenröhre mit Cr Anode und einer Vakuumkammer. Der Röntgenstrahl tritt über ein Kapton-Fenster in die Kammer ein.

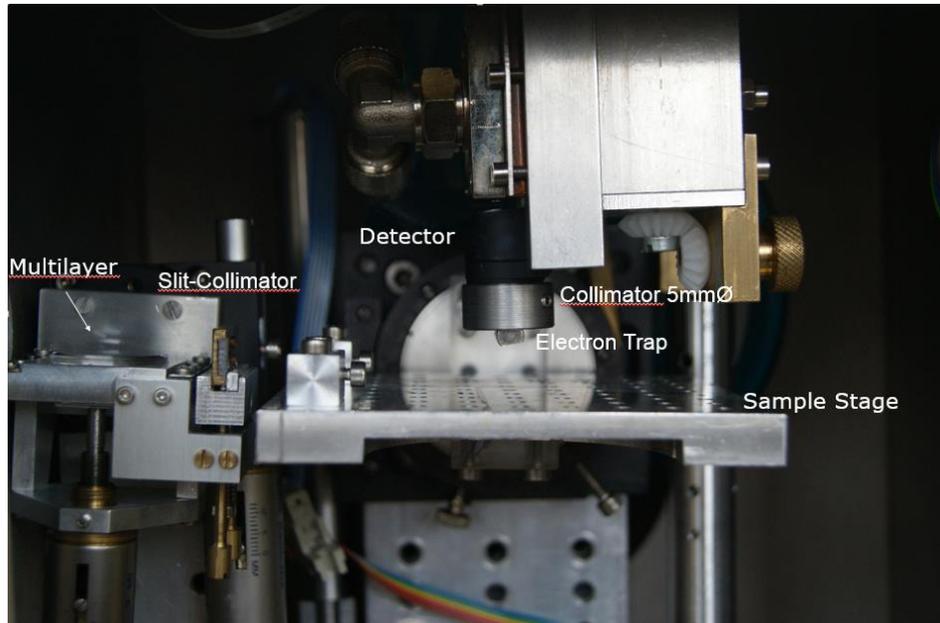


Abbildung 34: Aufbau der Low-Z TXRF Vakuumkammer

Innerhalb der Kammer befindet sich ein Ni/C Multilayer Monochromator mit $2d=12\text{nm}$ und $N=70$, ideal für Cr-K α Strahlung mit 5.414keV. Hinter dem Monochromator ist eine $50\mu\text{m}$ Schlitzblende montiert.

Ebenfalls innerhalb der Kammer ist ein Ketek Vitus 20mm^2 SD Detektor mit einem Moxtek AP3.3 ultradünnen Polymerfenster. Das Fenster ist 300nm dick und sitzt auf einem Stützgitter aus Silizium. Es ist notwendig damit niederenergetische Strahlung möglichst wenig absorbiert wird. Vor dem Detektor sind ein Kollimator und eine Elektronenfalle (zwei Permanentmagneten) montiert. Diese ist notwendig, da sonst Sekundärelektronen die Messungen beeinflussen würden. Der Detektor wird extern durch eine Kühlflüssigkeit und eine Pumpe gekühlt. Dieser Anbau wird benötigt, da der Detektor sonst im Vakuum überhitzen würde.

Unter dem Detektor ist eine Probenhalterung die über computergesteuerte Motoren in Höhe und Winkel verstellt werden kann. Diese Motoren werden benötigt um eine Probe optimal zu justieren. Zusätzlich ermöglicht die Verstellbarkeit des Winkels das Messen unter streifendem Einfall.

Zur Auswertung von gemessenen Spektren werden die Programme PyMca [22] und QXAS-AXIL [23] verwendet.

6 Parameterstudie eines Störpeaks im niederenergetischen Bereich

Im Zuge von winkelabhängigen Messungen wurden ungewöhnliche Signale im niederenergetischen Bereich beobachtet. Bei größeren Winkeln ($\varphi > \varphi_{\text{crit}}$) trat bei Untersuchungen einer Titan(Ti)-Schicht auf einem SiO_2 -Wafer ein ungewöhnlicher Peak bei ca. 128eV auf (Abb. 35).

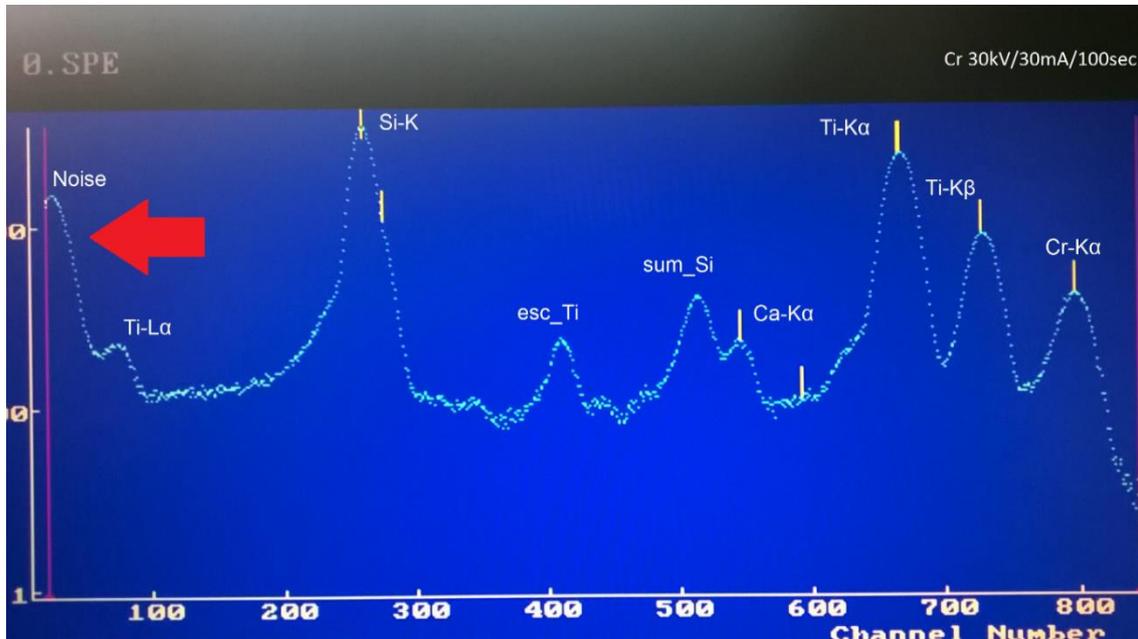


Abbildung 35: Spektrum mit einem ungewöhnlichen Peak

Da dieser Peak zuvor noch nie beobachtet wurde und zu keinem Element passt, wurde zum Vergleich ein Kohlenstoffreflektor gemessen (Abb. 36).

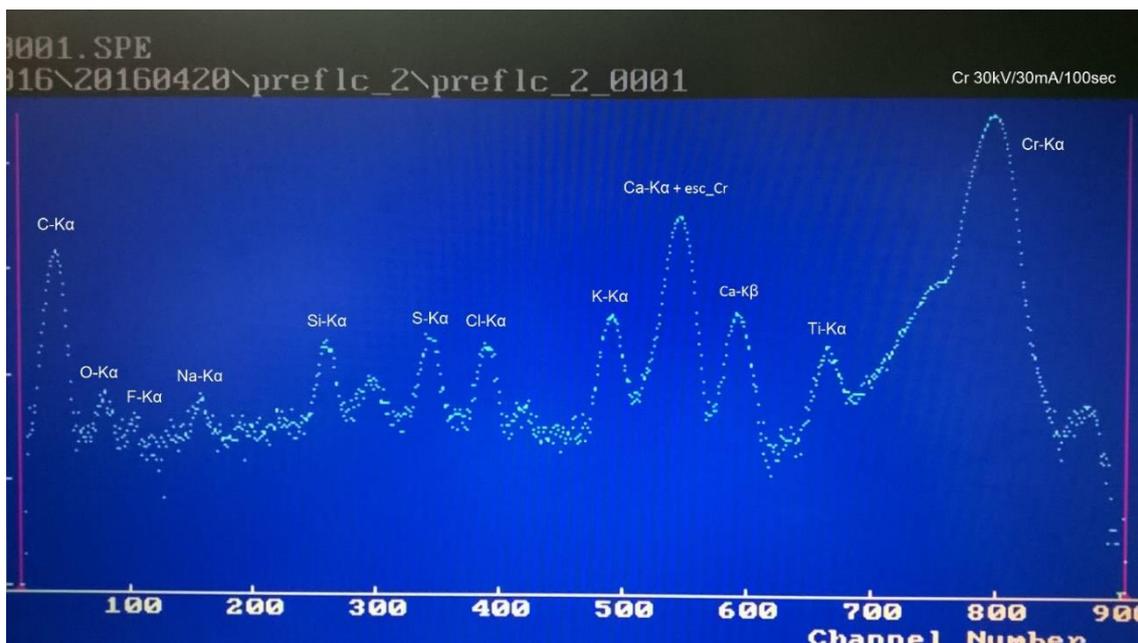


Abbildung 36: Spektrum eines Kohlenstoffreflektors

Beim Kohlenstoffreflektor wurde kein derartiger Peak beobachtet. Anhand eines Winkelscannes der Ti – Schicht (Abb. 37) konnte festgestellt werden, dass dieser Peak bei kleineren Winkeln und folglich auch kleineren Zählraten verschwindet. Die beobachtete Kurve zeigte Ähnlichkeiten zu einer charakteristischen Winkelkurve eines Bulk-Materials.

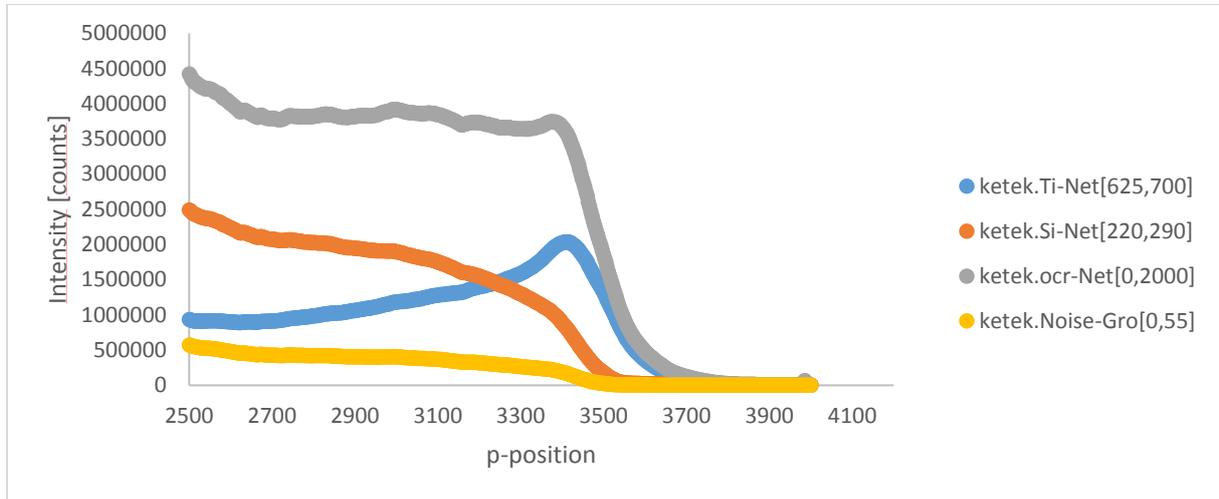


Abbildung 37: Winkelkurve einer Ti-Schicht

Dieses Verhalten wäre für einen herkömmlichen Noise-Peak sehr ungewöhnlich, da er konstant bleiben müsste. Nach einer Gegenüberstellung mehrerer Parameter der Messung (ICR, Ti, Si, Deadtime) wurde ein möglicher Zusammenhang mit dem Si-K Signal festgestellt (Abb. 38).

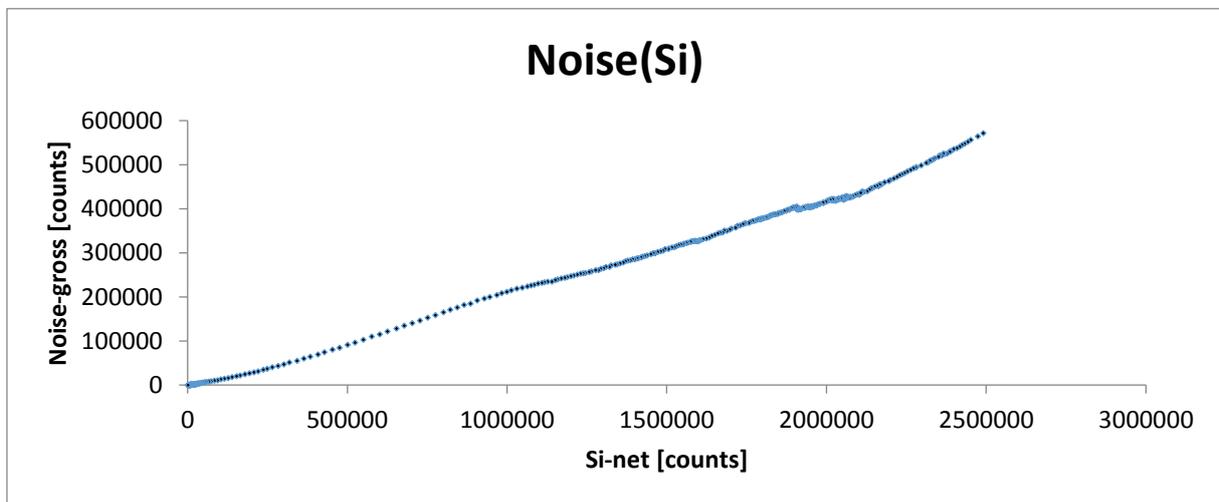


Abbildung 38: Abhängigkeit des Störpeaks vom Si-Signal

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde eine Messreihe gestartet um festzustellen, was genau diesen unbekanntem Peak verursacht.

- Kann es sich um L-Linien handeln?
- Ist der Peak vom Element abhängig (z.B. Si)?
- Ist der Peak von einem Signal-Input an einer bestimmten Energie abhängig (z.B. 1.74keV)?

6.1 Messreihe von verschiedenen Elementen

Es wurden Elemente gemessen die charakteristische Linien im Energiebereich zwischen C-K mit 0.282keV und Ti-K mit 4.51keV besitzen. In den folgenden Spektren sind die charakteristischen Linien der Probe und der unbekannte Peak markiert (Abb. 38-45).

Cu-L bei 0.928keV (Abb. 39)

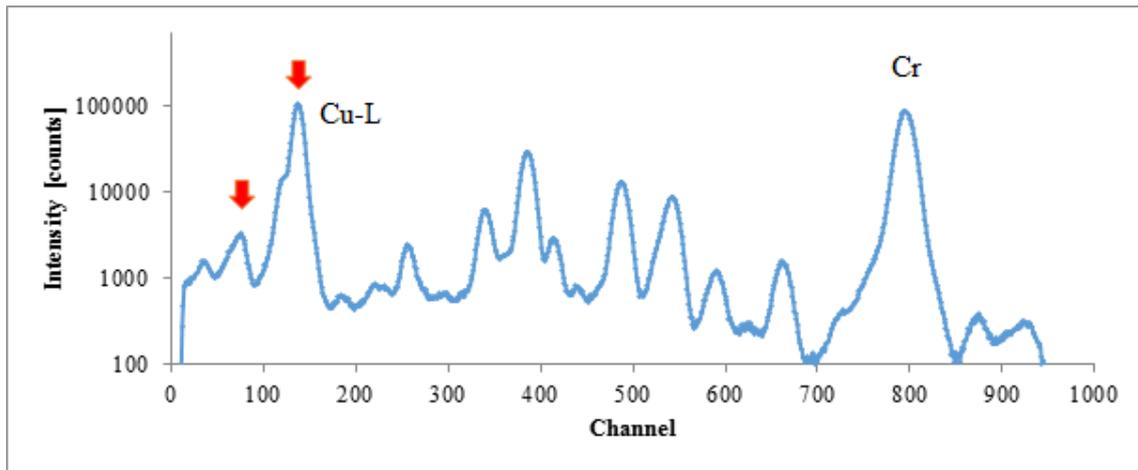


Abbildung 39: Spektrum einer Kupferprobe

Zn-L bei 1.009keV (Abb. 40)

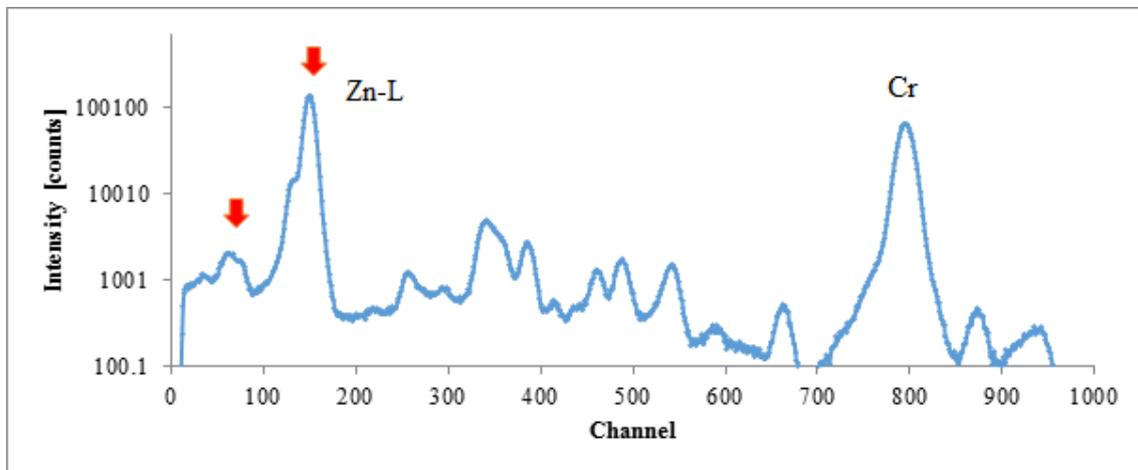


Abbildung 40: Spektrum einer Zinkprobe

Ge-L bei 1.186keV (Abb. 41)

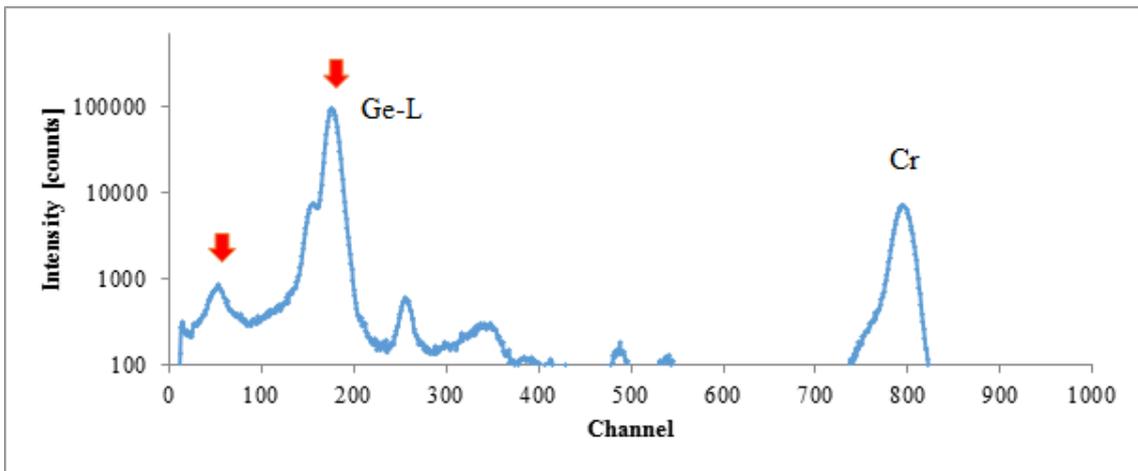


Abbildung 41: Spektrum einer Germaniumprobe

Al-K bei 1.487keV (Abb. 42)

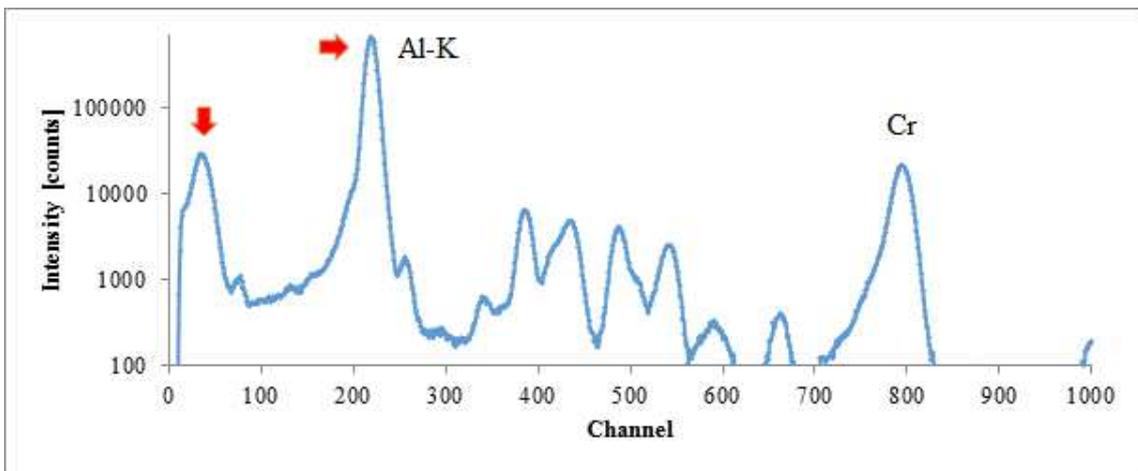


Abbildung 42: Spektrum einer Aluminiumprobe

Ta-M bei 1.710keV (Abb. 43)

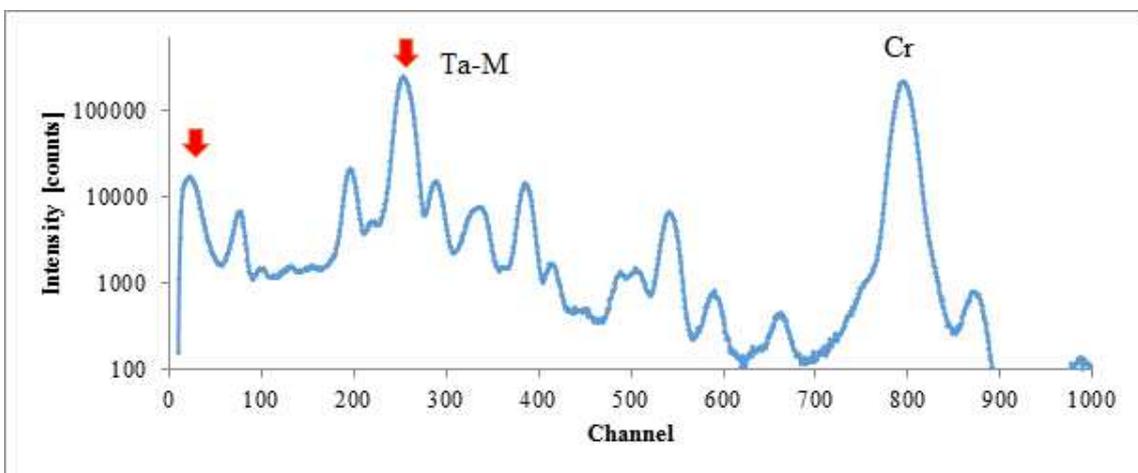


Abbildung 43: Spektrum einer Tantalprobe

Y-L bei 1.922keV (Abb. 44)

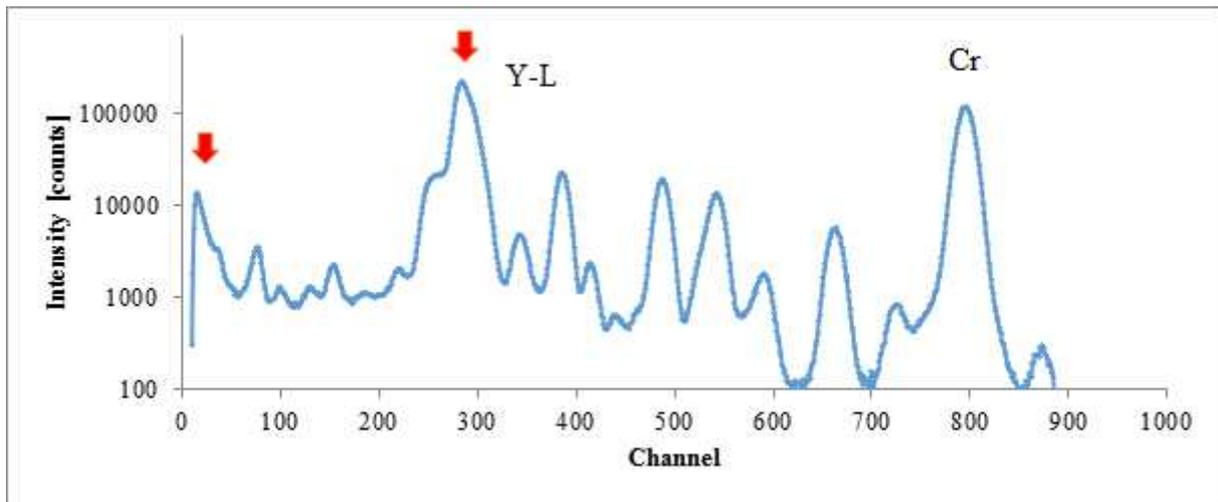


Abbildung 44: Spektrum einer Yttriumprobe

Au-M bei 2.123keV (Abb. 45)

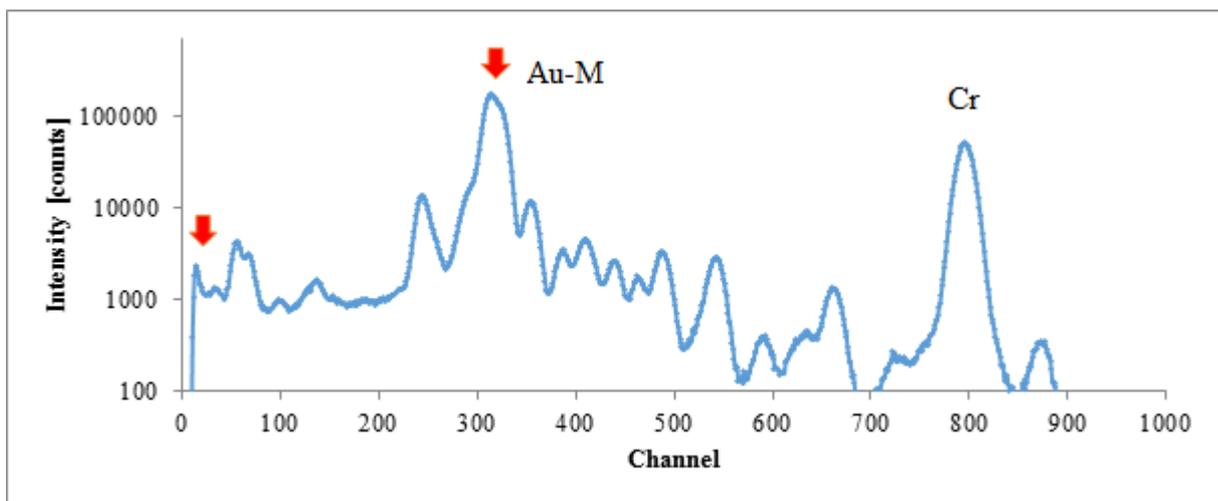


Abbildung 45: Spektrum einer Goldprobe

Es wurde festgestellt, dass der unbekannte Peak durch Signale von bestimmten Energien verursacht wird, unabhängig vom Element und davon ob es sich um K-, L- oder M-Linien handelt. Zusätzlich wurde herausgefunden, dass charakteristische Linien mit höheren Energien zu Peaks bei geringeren Energien führen. Der Abstand der beiden Peaks ist linear abhängig von der Energie des charakteristischen Peaks. Die „Threshold“ Einstellung des Detektors hatte auch einen Einfluss auf diesen Abstand (Abb. 46).

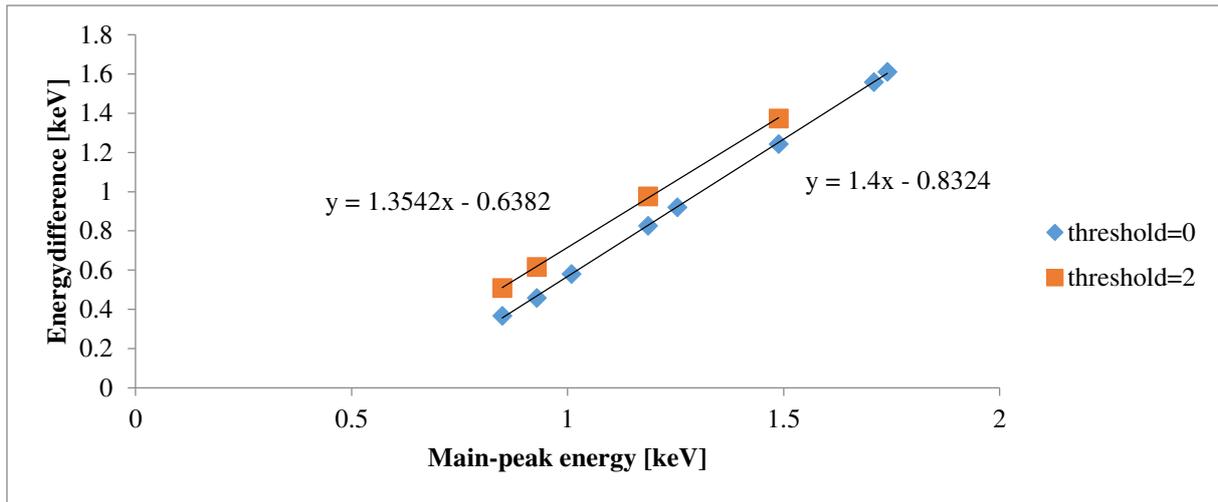


Abbildung 46: Abstand zwischen Peak und Störpeak in Abhängigkeit der Energie für verschiedene Threshold-Einstellungen

6.2 Threshold & Shaping Studie

Der Threshold eines Detektors kann nach Bedürfnis eingestellt werden und hat die Funktion Signale in den ersten paar Channels zu unterdrücken, um den Einfluss von Noisepeaks und damit auch die Totzeit zu unterdrücken. Da diese Einstellung aber einen Einfluss auf den Abstand zwischen Peaks zu haben schien, wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt.

Gemessen wurden verschiedene Materialien deren charakteristische Röntgenstrahlung energetisch günstig liegt um den unbekannt Peak hervorzurufen. Zwischen den Messungen eines Materials wurde weder die Probe bewegt noch das Vakuum beeinflusst. Es wurde nur die „Threshold“ Einstellung des Detektors verändert.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Zu erkennen ist der niederenergetische Bereich von mehreren übereinandergelegten Spektren. Zu erkennen sind links der unbekannt Peak und rechts die charakteristische Röntgenstrahlung des Materials. Der Einfluss der „Threshold“ Einstellung konnte klar in drei Stufen unterteilt werden (Abb. 47-52).

1. Threshold = 0,1: In den Abbildungen schwarz dargestellt, der unbekannt Peak ist zu erkennen.
2. Threshold = 2-7: In den Abbildungen rot dargestellt, der unbekannt Peak ist plötzlich weiter links als zuvor.
3. Threshold = 8-15: In den Abbildungen grün dargestellt, der unbekannt Peak ist unterdrückt.

Probe: Ge-Reflektor (Abb. 47)

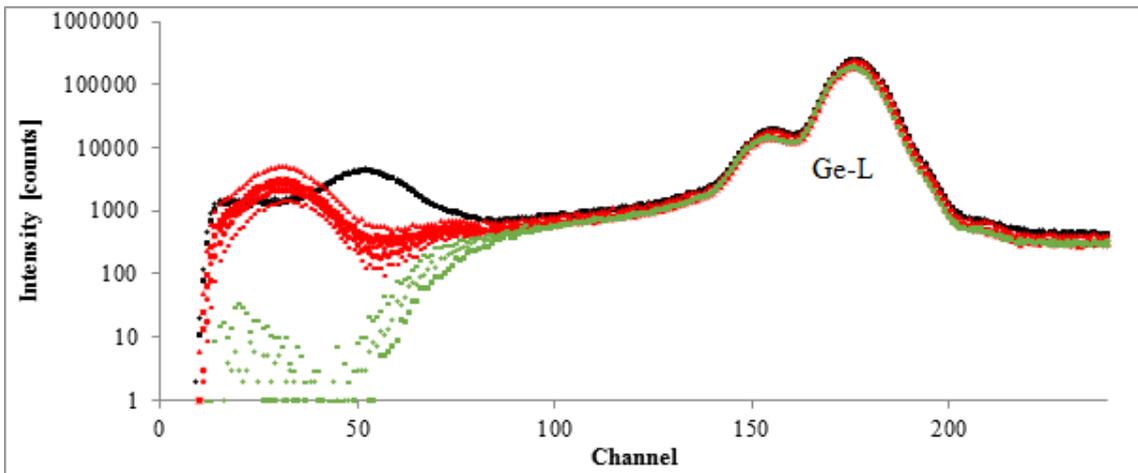


Abbildung 47: Niederenergetisches Spektrum eines Germaniumreflektors bei verschiedenen Threshold-Einstellungen

Probe: Ni-Standard (Abb. 48)

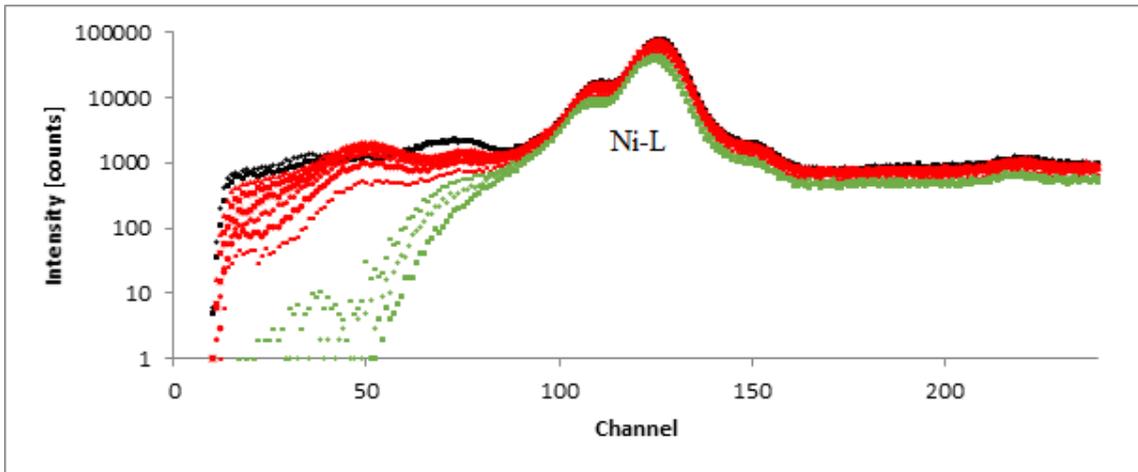


Abbildung 48: Niederenergetisches Spektrum eines Nickelstandards bei verschiedenen Threshold-Einstellungen

Probe: Cu-Standard (Abb. 49)

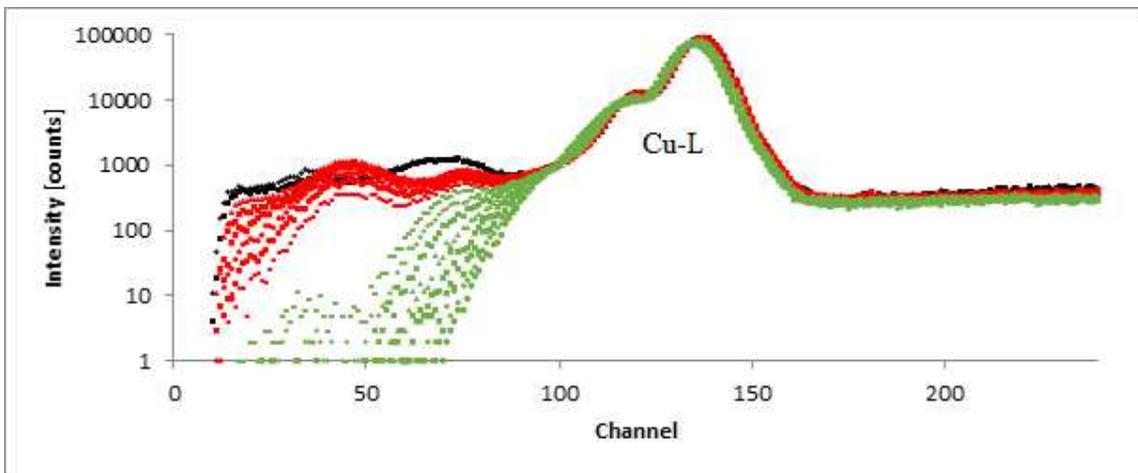


Abbildung 49: Niederenergetisches Spektrum eines Kupferstandards bei verschiedenen Threshold-Einstellungen

Probe: Al-Standard (Abb. 50)

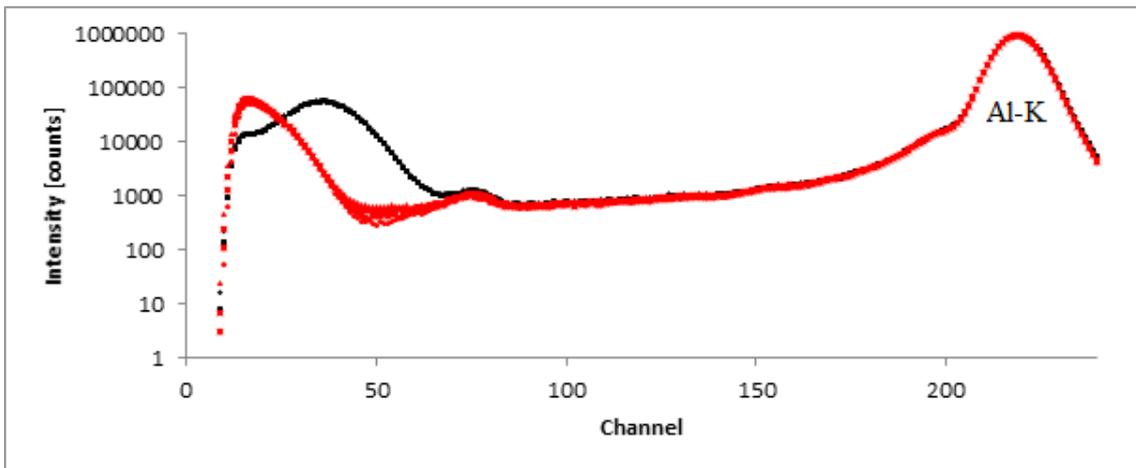


Abbildung 50: Niederenergetisches Spektrum eines Al-Standards bei verschiedenen Threshold-Einstellungen

Probe: Mo-Standard (Abb. 51)

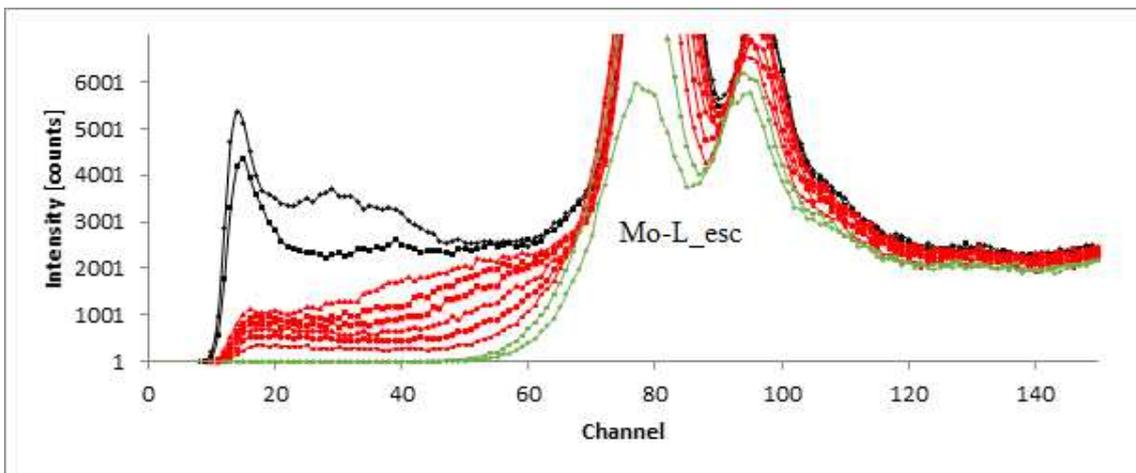


Abbildung 51: Niederenergetisches Spektrum eines Molybdenstandards bei verschiedenen Threshold-Einstellungen

Probe: C-Reflektor (Abb. 52)

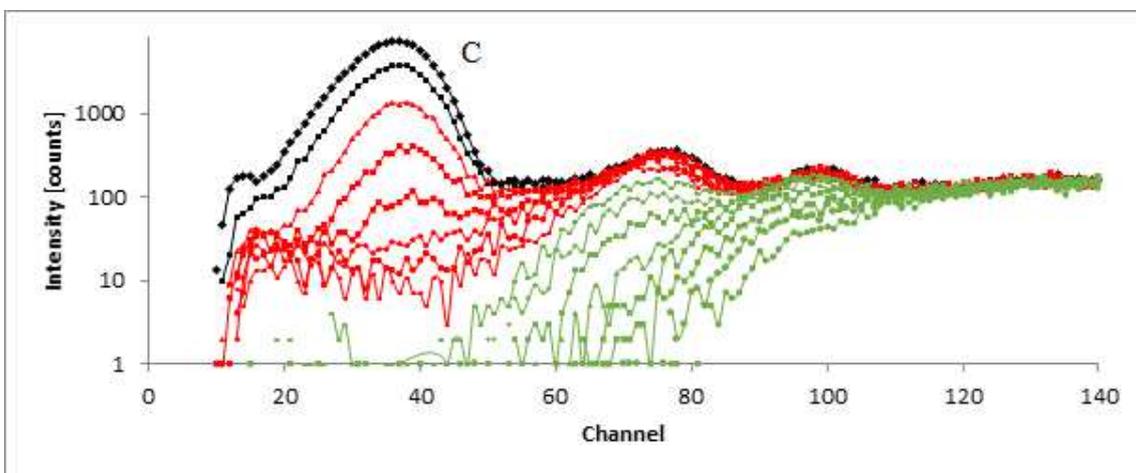


Abbildung 52: Niederenergetisches Spektrum eines C-Reflektors bei verschiedenen Threshold-Einstellungen

Aus (Abb. 52) ist zu erkennen, dass die Position des charakteristischen Peaks vom Kohlenstoffreflektor unverändert blieb. Es wurden also nur die Positionen des unbekanntes Peaks beeinflusst.

Nach diesen Erkenntnissen wurde auch die „Shaping“-Einstellung des Detektors untersucht (Abb. 53-54). Über diese Einstellung wird bestimmt wieviel Zeit die Detektorelektronik zur Verfügung hat, um die exakte Form und Position eines Peaks zu bestimmen.

Ge-Reflektor (Abb. 53)

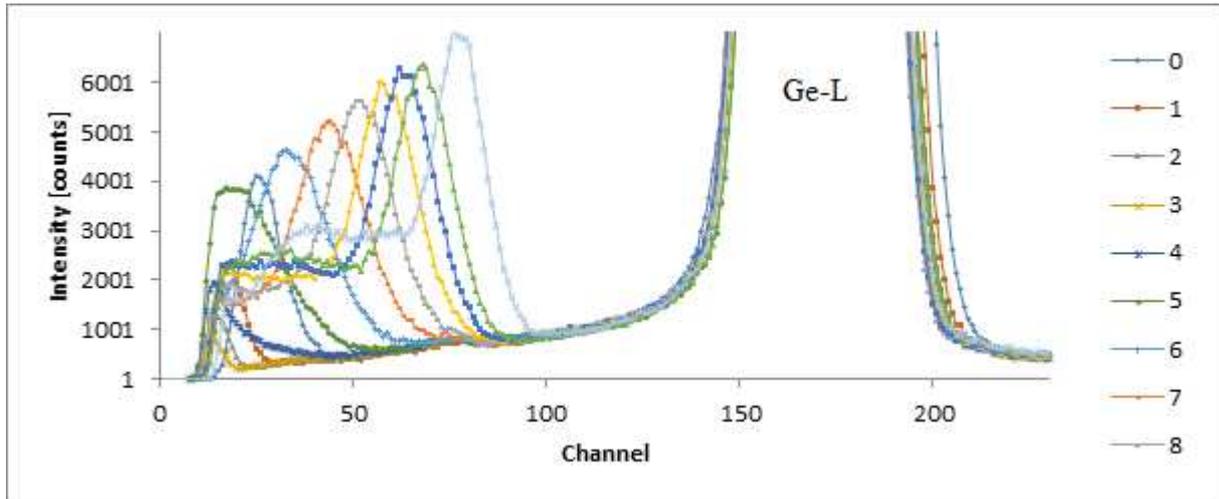


Abbildung 53: Niederenergetischer Bereich eines Ge-Reflektors bei verschiedenen Shaping-Einstellungen

C-Reflektor (Abb. 54)

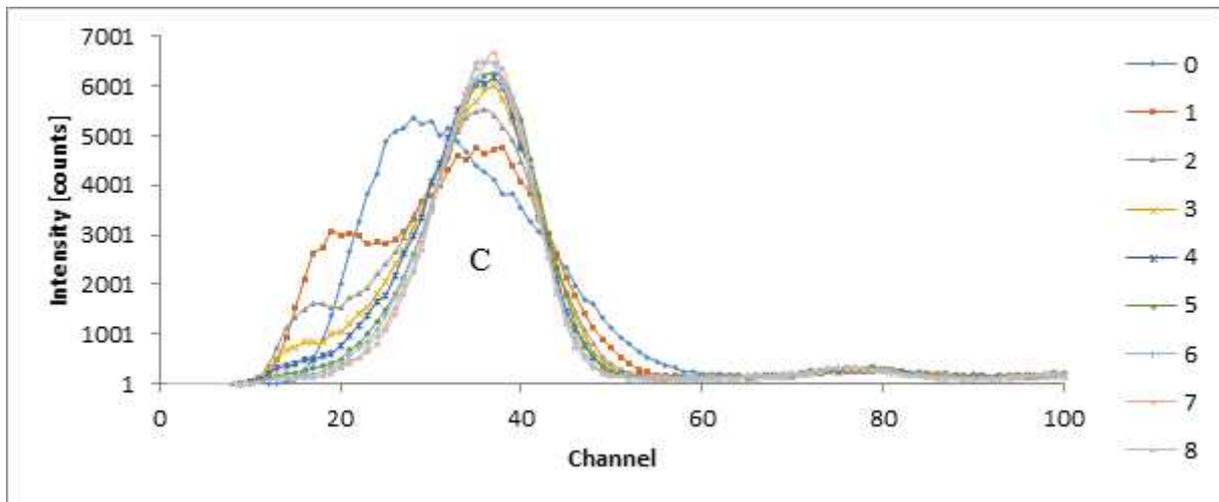


Abbildung 54: Niederenergetischer Bereich eines C-Reflektors bei verschiedenen Shaping-Einstellungen

Auch diese Einstellung zeigte eine Veränderung der Position des unbekanntes Peaks und minimalen Einfluss auf einen „realen“ Peak.

Es wurde die Schlussfolgerung getroffen, dass es sich vermutlich um eine elektrische Fehlfunktion handelt.

Nach Kontaktaufnahme mit der Firma Ketek war diese freundlicherweise dazu bereit, die Signalverarbeitungselektronik gegen eine neuere XIA-Elektronik auszutauschen.

6.3 Neue Detektorelektronik

Für die neue Elektronik wurde eine Messserie (Tab. 2) durchgeführt um einen optimalen Wert für den Threshold zu bestimmen. Ziel war es, den Noisepeak bestmöglich zu unterdrücken um die Totzeit niedrig zu halten, ohne dabei ein potentiell Kohlenstoffsignal zu beeinflussen. Hierzu wurde ein Kohlenstoffreflektor verwendet.

Tabelle 2: C-Nettounters bei verschiedenen Threshold-Einstellungen

Threshold	C_Net counts	sigma
30	2334	69
40	7000	84
50	8578	92
60	8667	132
70	9226	136
80	9437	97
90	9178	96
100	7255	85
110	4724	70
120	2145	66
130	560	33
140	161	20

Anhand dieser Ergebnisse wurde Threshold = 80 als optimale Einstellung gewählt (Abb. 55).

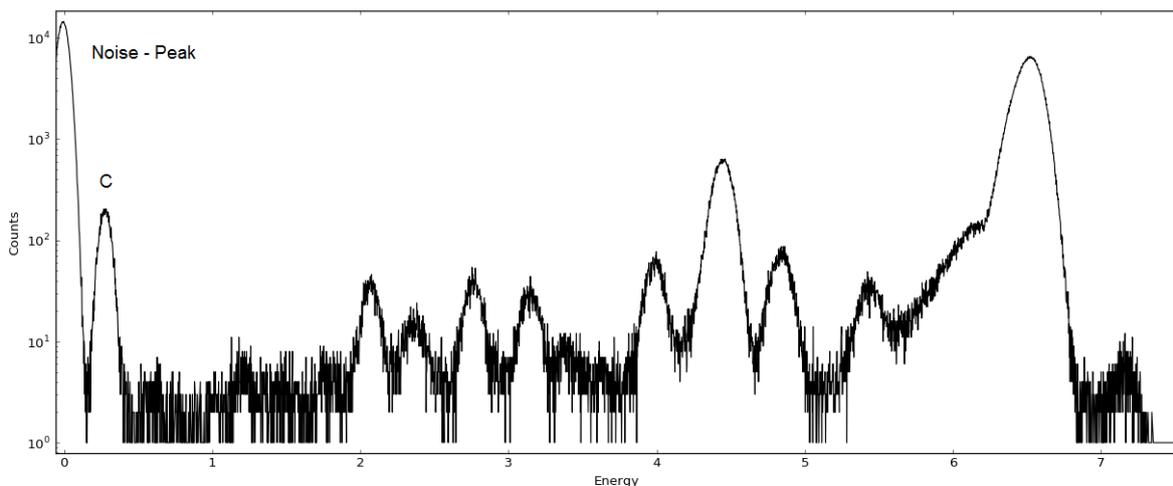


Abbildung 55: Spektrum eines C-Reflektors bei Threshold=80

Es wurde eine radioaktive Fe-55 Quelle verwendet um Halbwertsbreite (FWHM) des Mn-K α -Peaks zu bestimmen (Abb. 56). Der Hersteller Ketek garantiert eine FWHM < 139eV bei 5.9keV [5], die Messung ergab 138eV.

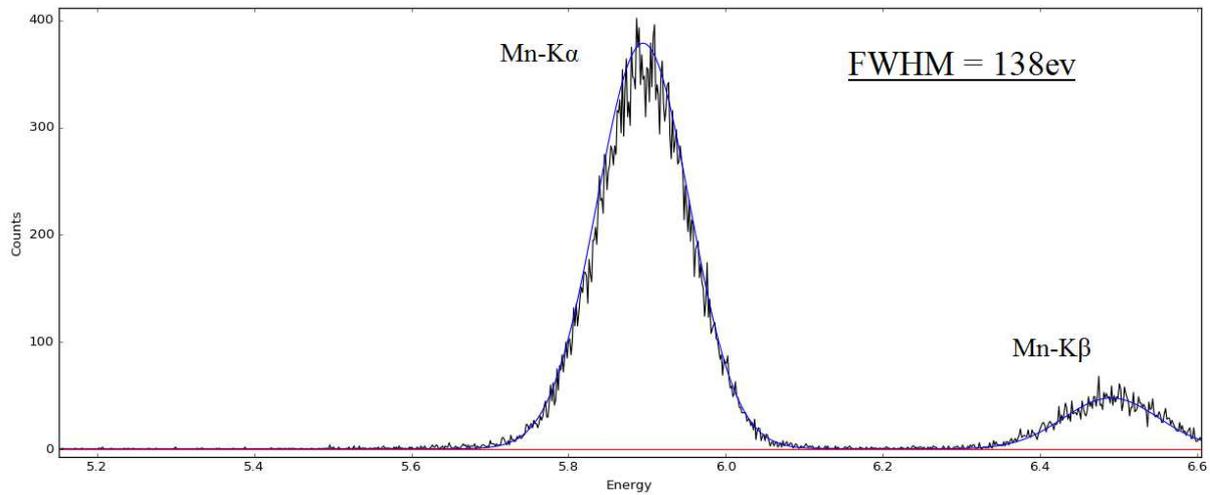


Abbildung 56: Mangan-K Linien einer Fe55-Quelle

Nun war das Spektrometer messbereit.

6.4 Bestimmung der Sensitivitäten und Nachweisgrenzen für Na, F, C und O

Des Weiteren wurden Kalibrierkurven für Na und F aus NaF und für C und O aus dem Tris-Standard für den derzeitigen Messaufbau gemessen (Abb. 57 - 58).

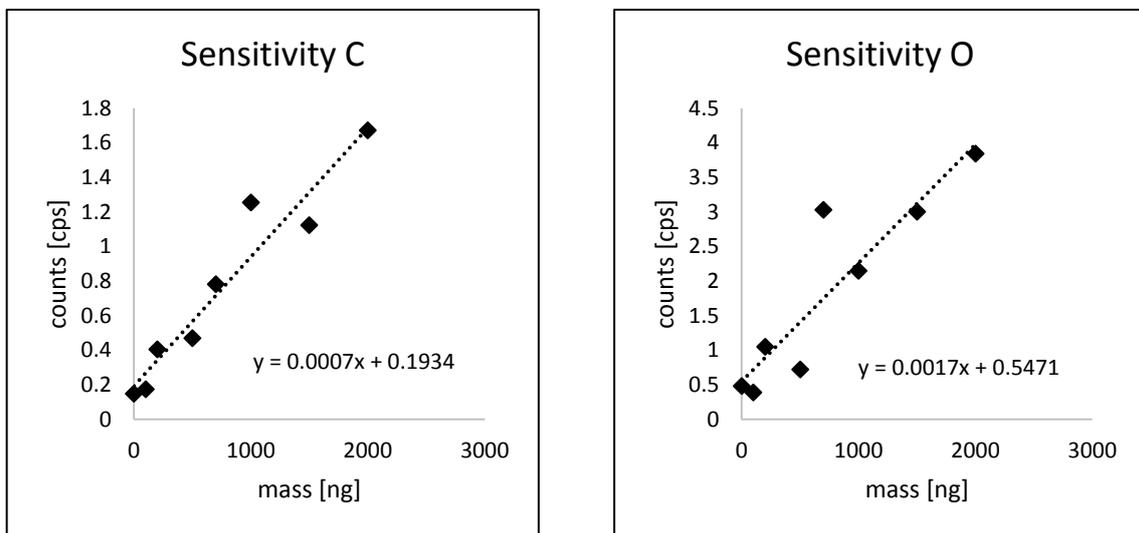


Abbildung 57: Kalibrierkurven von C (links) und O (rechts)

Die Kalibrierkurven von Kohlenstoff und Sauerstoff starten nicht bei 0, da bei diesen Elementen ein Leerwert gemessen wurde.

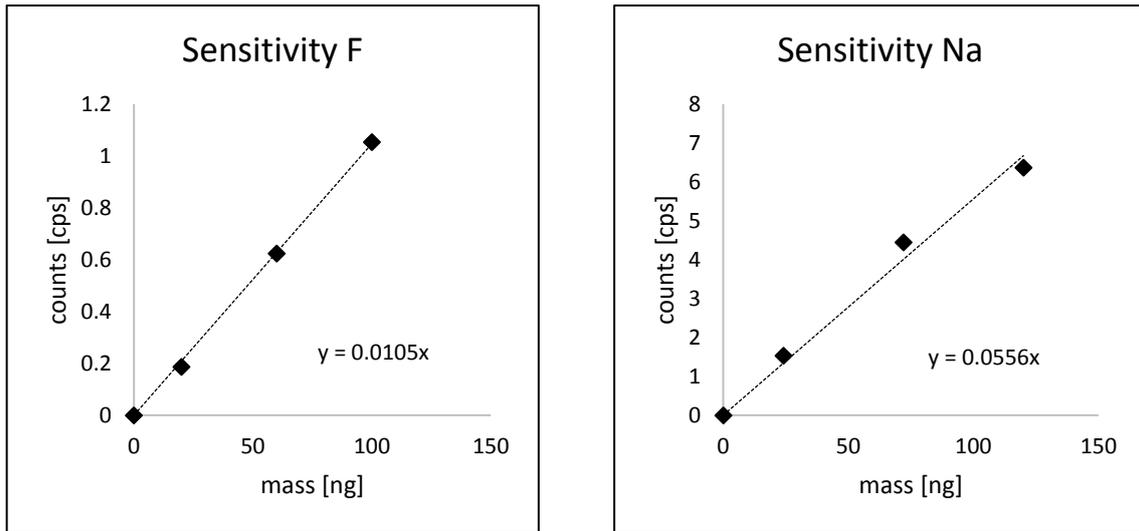


Abbildung 58: Kalibrierkurven von F (linkes) und Na (rechts)

Die Daten dieser Messungen wurden auch mit der Software QXAS-AXIL [23] ausgewertet. So konnten aus der Netto-Zählrate N_N , der Hintergrund-Zählrate N_B und der Probenmasse m die Nachweisgrenzen (LLD) berechnet werden (Glg. 42).

$$LLD = 3 * \frac{\sqrt{N_B}}{N_N} * m \quad (42)$$

Zum Vergleich sind auch die Werte einer früheren Arbeit [5] aufgelistet (Tab. 3).

Tabelle 3: Neue und alte Nachweisgrenzen für C, O, F und Na

Element	C	O	F	Na
LLD neu [ng]	23.01	7.41	2.34	0.4
LLD alt [ng]	n/a	n/a	0.5	0.2

In Vergleich mit der Älteren Arbeit ist die Nachweisgrenze von Na schlechter, aber ähnlich. Die jetzigen Nachweisgrenzen für F sind wesentlich schlechter. Es wurden im Laufe der Arbeit mehrere Proben aus einem NaF-Flüssigstandard hergestellt und gemessen. Dieser Wert konnte jedoch nicht unterboten werden. Da die alten Nachweisgrenzen mit demselben Detektor gemessen wurden, kommt die Verschlechterung entweder von der neuen Detektorelektronik oder vom Flüssigkeitsstandard. Da in der früheren Arbeit keine Nachweisgrenzen für C und O bestimmt wurden, konnten diese Werte nicht verglichen werden.

Die Sensitivitäten ergeben sich aus der Steigung der jeweiligen Kalibriergeraden (Tab. 4).

Tabelle 4: Sensitivitäten für C, O, F und Na

Element	C	O	F	Na
Sensitivität [cps/ng]	7.00E-04	1.70E-03	1.00E-02	5.00E-02

7 Anwendungen

7.1 Zeolithe

Zeolithe sind Kristalle die zu einem Großteil aus AlO_2 und SiO_2 bestehen und breite Anwendung in der Industrie finden, z.B. als Katalysator oder zum Trocknen. Das Verhältnis von Silizium zu Aluminium ist ein wichtiger Indikator für thermische und chemische Eigenschaften dieses Alumosilikats[24]

Die Zielsetzung dieses Projektes war die Erarbeitung eines Messverfahrens zur Bestimmung des Si/Al Verhältnisses und deren Konzentrationen. Da mit dem Low-Z-Spektrometer der Nachweis von Aluminium sehr gut möglich ist, sollten auch sehr hohe Si/Al Verhältnisse noch zu detektieren sein. Für die Bestimmung der Konzentrationen wurde eine Kombination mit Neutronenaktivierungsanalyse gewählt. Diese wurde am hauseigenen TRIGA Mark-II Reaktor des Atominstutes der TU Wien von Dr. J. Sterba durchgeführt und ausgewertet. Dieser Ansatz wurde gewählt, da die Auswertung der Konzentrationen mit XRF alleine mit erheblichen Aufwand verbunden wäre. Die Auswertung von Zeolithen mit NAA alleine ist wegen Schwierigkeiten mit der Detektion von Silizium auch nicht möglich.

Für den Nachweis von Aluminium musste im Vakuum gemessen werden um Absorption der charakteristischen Strahlung zu verhindern. Daher sollte die Probe auf dem Probenträger fixiert werden. Die Probenträger dürfen weder Aluminium noch Silizium enthalten, daher wurden Plexiglasreflektoren verwendet. Bei der Auswertung muss besonders Acht gegeben werden, da es sich bei Proben dieser Art um makroskopische Festkörper handelt. Anstatt mit Standardmaterialien wurde mit der Fundamentalen-Parameter-Methode gearbeitet. Hierfür wurde die Hauseigene Software ATiQuant [2][3] verwendet.

7.2 Überprüfung des Konzepts

Zwei Proben mit bekanntem Si/Al-Verhältnis wurden verwendet um die Methode zu überprüfen.

Die Justierung von Plexiglasreflektoren erweist sich normalerweise als recht schwierig da sie sehr rein sind und hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehen. Da aber Kohlenstoff mit dem Low-Z Spektrometer nachgewiesen werden kann, ist die Justierung des Reflektors kein Problem (Abb. 59).

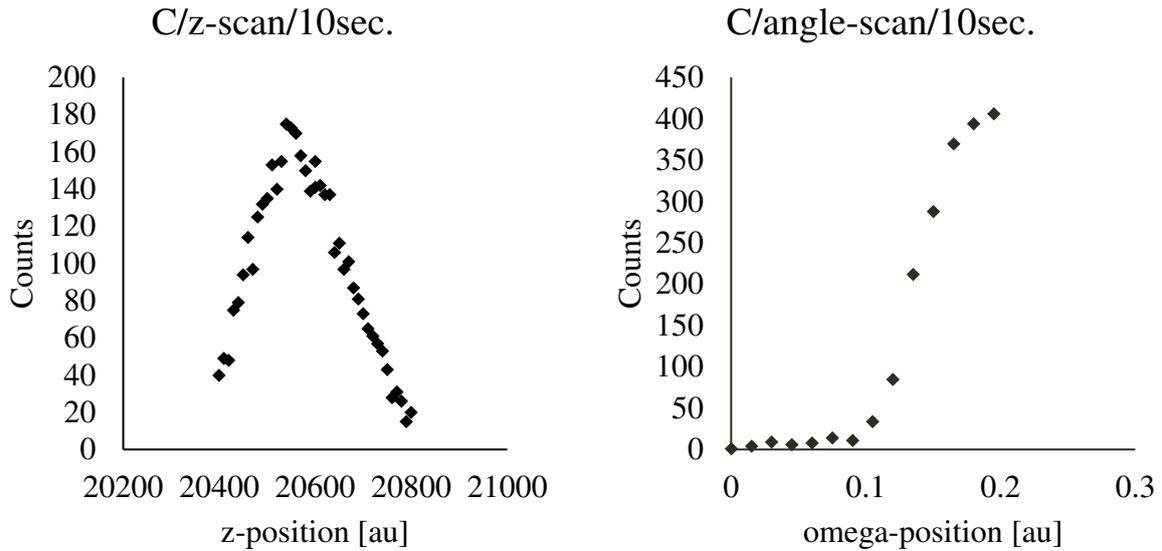


Abbildung 59: Höhen- (links) und Winkelscannes (rechts) eines Plexiglasreflektors

Die Messung des leeren Plexiglasreflektors zeigt den Kohlenstoffpeak sehr schön. Ein geringer Grad an Verunreinigungen (P, S, Cl) wurde beobachtet (Abb. 60). Das Si - Signal wurde wahrscheinlich durch das Silizium Stützgitter des Detektorfensters hervorgerufen. Diese Peaks sollten in den Messungen jedoch nur einen vernachlässigbaren Einfluss haben.

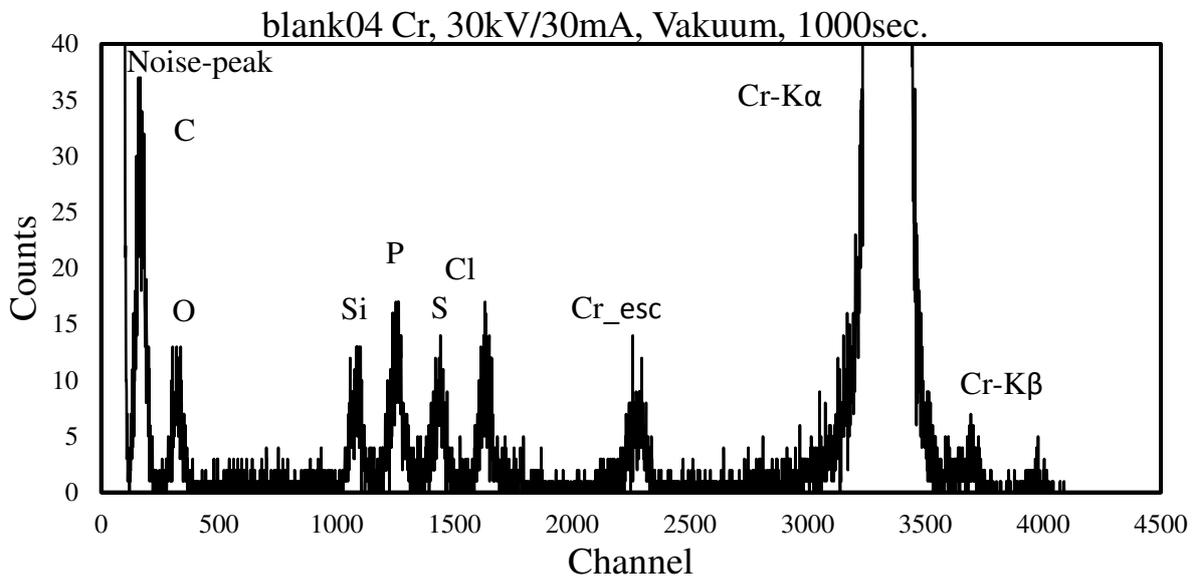


Abbildung 60: Spektrum eines leeren Plexiglasreflektors

Die Proben wurden mit Serva-Silikonlösung in Isopropanol auf dem Probenträger fixiert. Aufgrund der geringen Si-Zählrate der Silikonlösung alleine (Abb. 61) im Vergleich zu der Si-Zählrate mit Zeolithprobe (Abb. 62) wurde der Einfluss der Lösung auf das Spektrum als vernachlässigbar eingestuft.

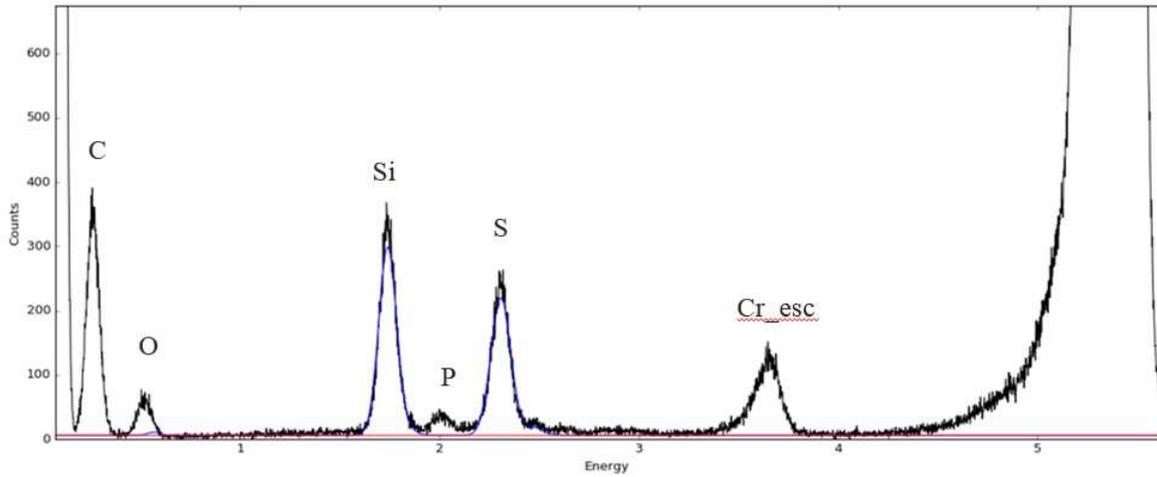


Abbildung 61: Gefittetes Spektrum der Silikonlösung

Die Si/Al Verhältnisse der Proben A und B sollten gleich sein und wurden zuvor durch ICP-MS und EDX gemessen (Tab. 5).

Tabelle 5: Si/Al Verhältnis nach ICP-MS und EDX

Methode	Si/Al
ICP-MS	25
EDX	38

Ein Spektrum der Probe A aus einer XRF Messung ist in Abb. 62 gezeigt.

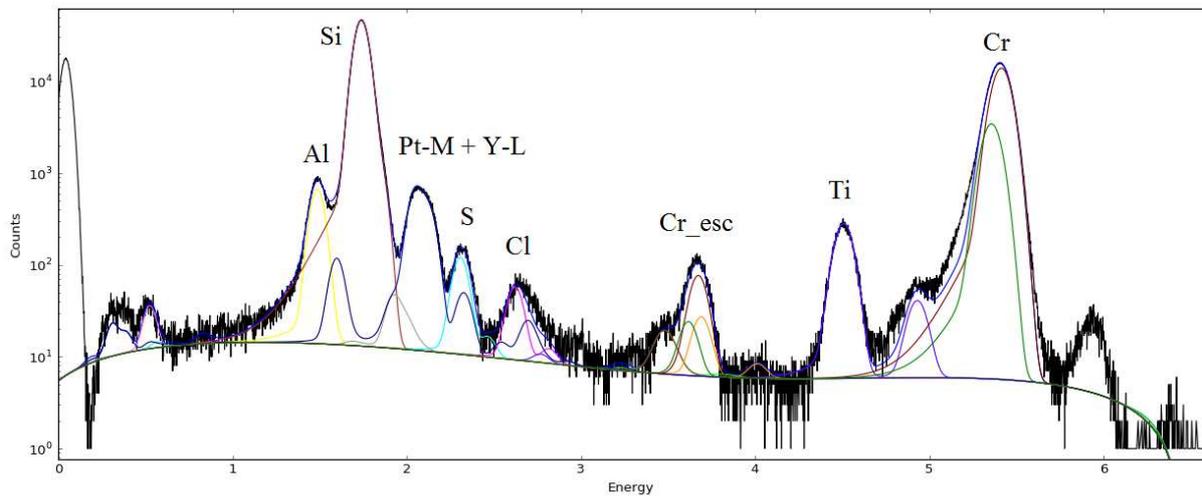


Abbildung 62: Gefittetes Spektrum der Probe A

Die Auswertung ergab folgende Werte für Silizium und Aluminium (Tab 6):

Tabelle 6: Nettocounts für Al und Si der Probe A

Element	counts	σ
Al	39718	239
Si	2954000	1670

Es wurde eine Approximation mit fundamentalen Parametern [17] durchgeführt (Tab.7).

Tabelle 7: Fundamentale Parameter für Al und Si

Element	Energy [keV]	ω	τ/ρ	Edge jump	AP3.3_trans	K	S_rel
Al	1.49	0.04	156.84	11.97	0.75	1.00	4.20
Si	1.74	0.05	201.67	10.43	0.74	1.00	6.75

Selbstabsorption und Sekundäranregung wurden vernachlässigt und für die Detektoreffizienz wurde die Transmission des Detektorfensters verwendet. Somit wurde das Verhältnis berechnet(Tab.8).

Tabelle 8: Si/Al Verhältnis der Probe A nach XRF

	Si/Al	\pm
Probe A	46	1

Die Unsicherheit ergibt sich aus einer Fehlerfortpflanzung von $3 \cdot \sigma$.

Ein Spektrum der Probe B aus einer XRF Messungen(Abb.63)

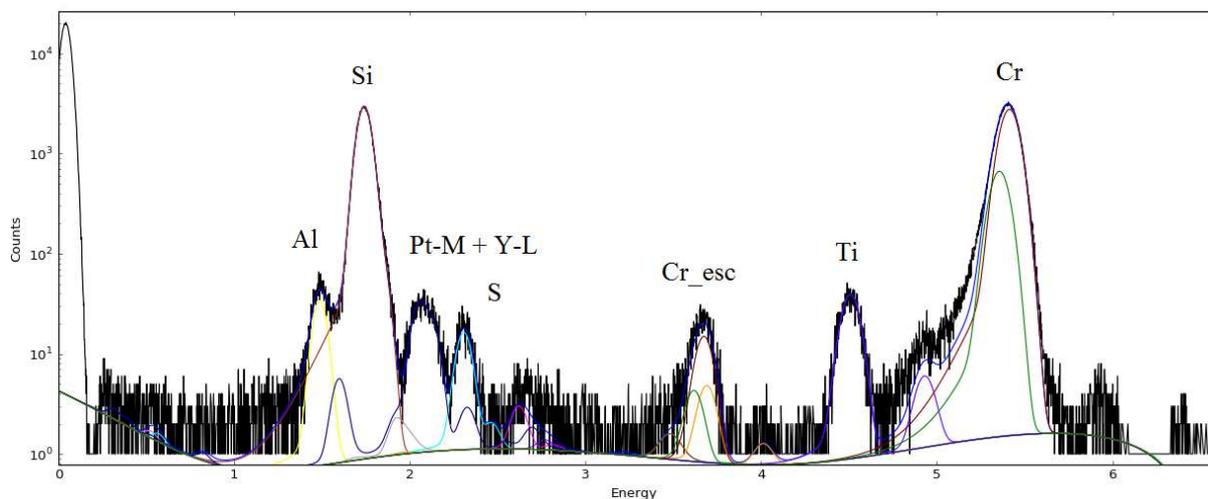


Abbildung 63: Gefittetes Spektrum der Probe B

Die Ergebnis der Auswertung(Tab.9):

Tabelle 9: Nettocounts für Al und Si der Probe B

Element	counts	σ
Al	2011	56
Si	185830	419

Verhältnis nach Korrektur durch fundamentale Parameter(Tab.10):

Tabelle 10: Si/Al Verhältnis der Probe B nach XRF

	Si/Al	\pm
Probe B	58	7

Aus diesen Ergebnissen wurde erkannt, dass Proben dieser Art gut mit dem Low-Z Spektrometer analysiert werden können und weitere Zeolithe wurden gemessen.

7.3 Erster Durchgang

Für weitere Tests wurden zwei unbekannte Proben mit sehr geringen Al-Konzentrationen, Proben C und D, verwendet. Diese Proben wurden mit XRF und NAA gemessen. Aus jedem Zeolith wurden für die XRF Messungen 5 Proben vorbereitet und jede Probe wurde dreimal gemessen.

NAA Parameter:

- Kurzzeit-Neutronenaktivierungsanalyse von Al, Na, K, Mn
- Bestrahlungszeit 120s im TRIGA Mark-II Reaktor des Atominstututs
- Neutronenflussdichte $2 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
- HPGe Gammaspektrometer mit digitalem Filter und Loss Free Counting System
- Erste Messung 120s nach einer Abklingzeit von 240s
- Zweite Messung 600s nach einer Abklingzeit von 1860s
- Internes Referenzmaterial

Die Proben C und D kamen in Form von kleinen Kugeln (Abb. 64). Aufgrund der geringen Abmessung des Röntgenstrahls ca. $2 \text{cm} \cdot 50 \mu\text{m}$ wurde nur ein oberer Teil der Probe angeregt. Wodurch der Einfluss der Silikonlösung noch geringer ausfallen sollte(Abb. 65).

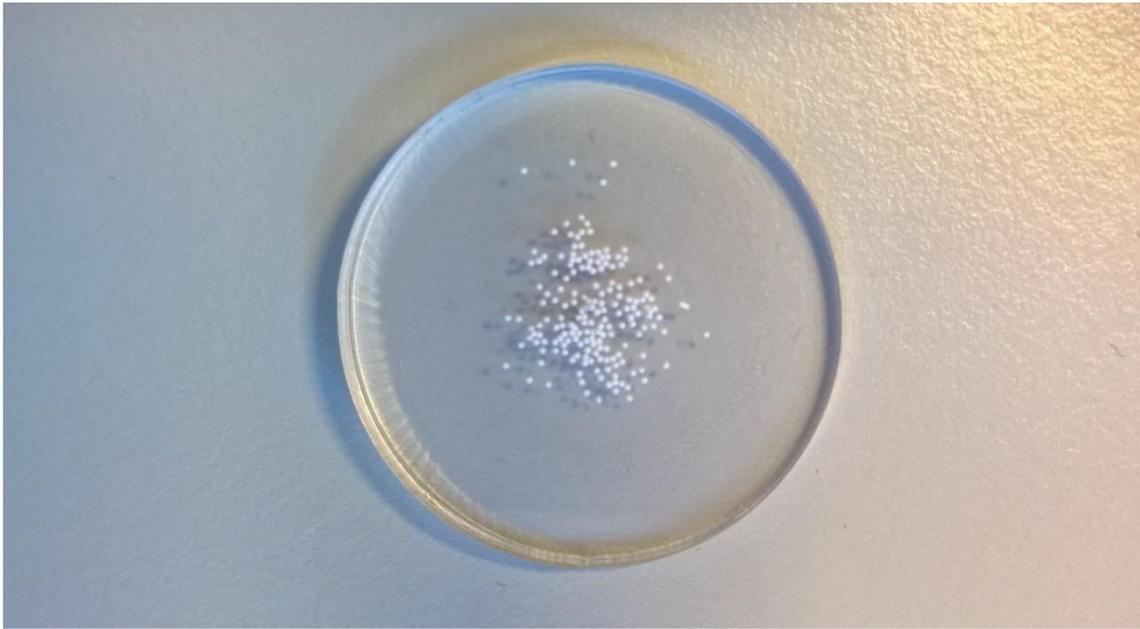


Abbildung 64: Zeolithkugeln auf einem Plexiglasreflektor

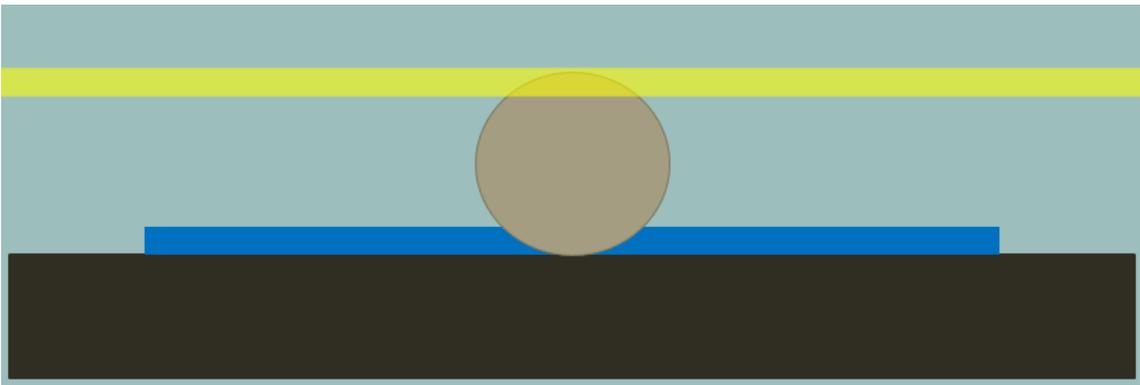


Abbildung 65: Schematische Darstellung einer Zeolithkugel im Röntgenstrahl

C_01_02 Cr/30kV/30mA/Vakuum/1000sec.

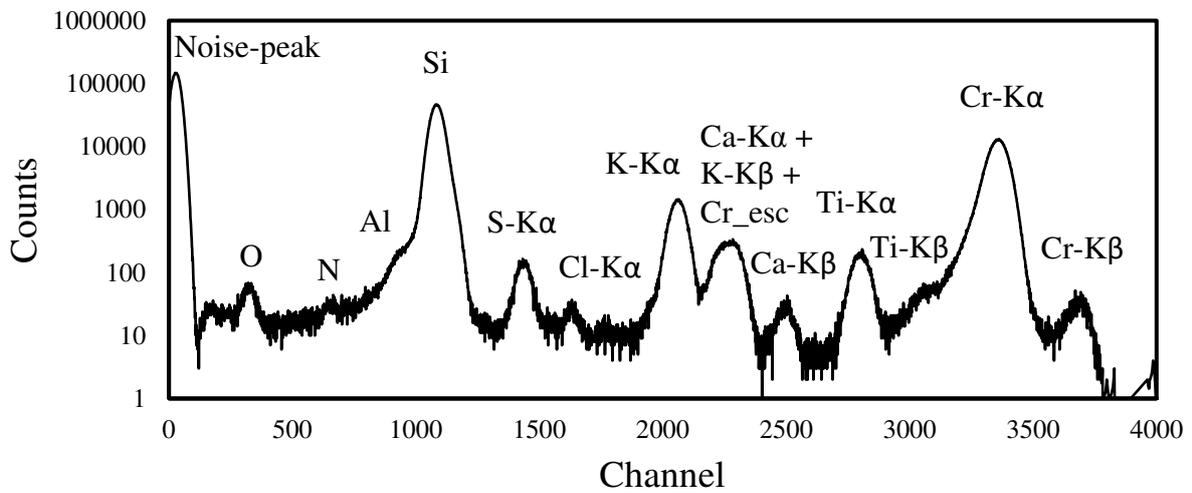


Abbildung 66: Spektrum der Probe C

Wie am Spektrum der Probe C gut zu sehen ist, sitzt der Al-Peak auf dem Low-Energy-Tail des Siliziums und ist kaum zu erkennen (Abb. 66). Es wurde entschieden zusätzlich das Si/Na Verhältnis zu bestimmen, um in Kombination mit dem Al/Na Verhältnis aus den NAA Messungen eine weitere Möglichkeit zu haben, das Si/Al Verhältnis zu eruieren. Diese Methode kann mit jedem Element, das sowohl mit XRF als auch mit NAA detektiert werden kann, angewendet werden. Zur Analyse des Spektrums wurde die frei erhältliche Software PyMca[22] verwendet. Mit dieser war es möglich den Al-Peak vom Si-Peak zu trennen. Um die genaue Form des Si-Peaks zu bekommen, wurde ein Si-Wafer gemessen (Abb. 67).

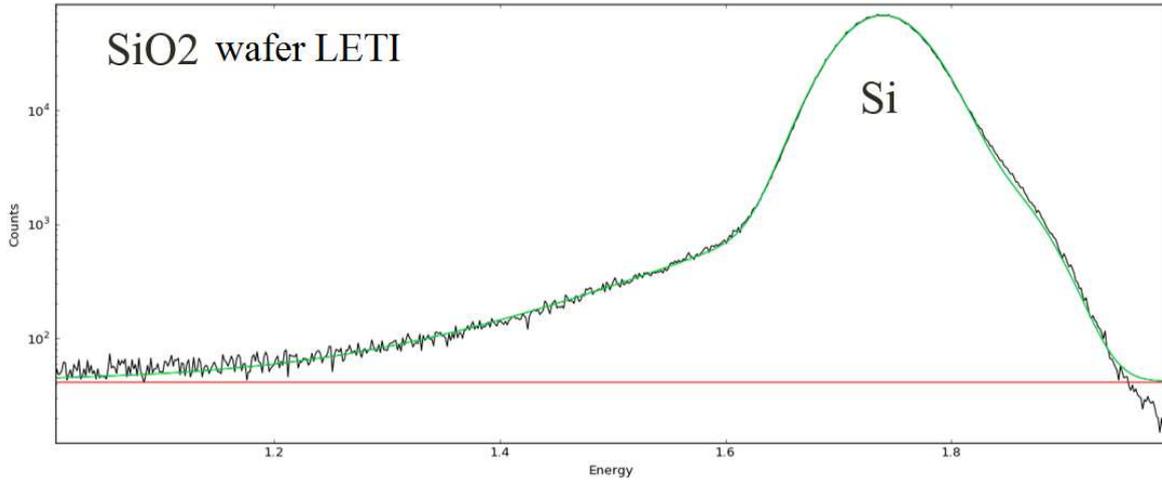


Abbildung 67: Gefitteter Si-Peak eines SiO₂-Wafers

Aus der Auswertung wurden Werte für die Fitparameter gefunden und in künftigen Auswertungen fixiert.

Short Tail Long Tail Step Tail
 Escape Pile-up Strip Back.

	Fixed	Value	Error
Short Tail Area	<input checked="" type="checkbox"/>	0.035259	+/- 0.03
Short Tail Slope	<input checked="" type="checkbox"/>	0.114695	+/- 0.49

Somit war es möglich den Al-Peak auszuwerten (Abb. 68).

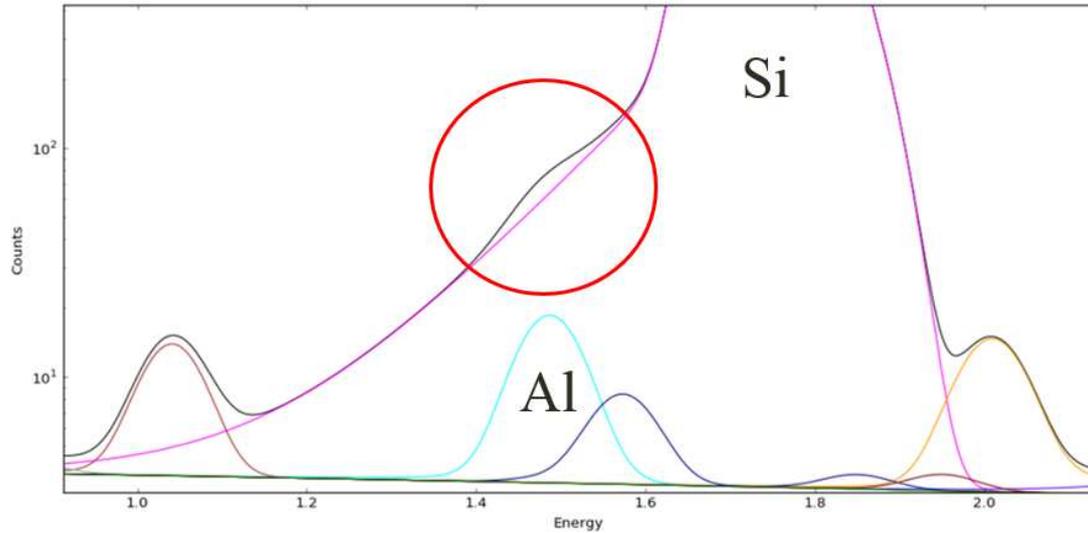


Abbildung 68: Trennung des Al-Peaks vom Si-Peak

In erster Näherung wurde für die Auswertung manuell mit fundamentalen Parametern gerechnet (Tab. 11).

Tabelle 11: Fundamentale Parameter von Na, Al und Si

	omega	jump	tau	rho	epsilon
Na	0.02	11.72	97.46	1.00	0.69
Al	0.04	11.97	156.84	1.00	0.75
Si	0.05	10.43	201.67	1.00	0.74

Daraus wurden die relativen Sensitivitäten für eine Dünnschichtprobe berechnet, wobei jene für Natrium als gleich eins angenommen wurde (Tab. 12).

Tabelle 12: Relative Sensitivitäten für Na, Al und Si

Element	Relative Sensitivität
Na	1.00
Al	2.97
Si	4.77

Um nun zu einer dicken Probe zu gelangen wurde die Selbstabsorption durch eine Summation über 500 Schichten zu je 100nm approximiert, Sekundäranregung wurde vernachlässigt. Daraus konnte die relative Transmission von Si und Al zu Na nach 5µm und nach 50µm berechnet werden (Tab. 13).

Tabelle 13: Relative Transmission von Al, Si und Na

	Al/Na	Si/Na	Si/Al
50µm	1.64	1.93	1.18
5µm	1.27	1.35	1.06

Mithilfe dieser Rechnungen wurden die Messdaten (Tab. 14) der Probe C approximativ ausgewertet.

Tabelle 14: Messdaten der Probe C

	counts	sigma	3x sigma
C_01			
Na-K	7.35E+02	5.34E+01	1.60E+02
Al-K	5.85E+02	3.55E+01	1.06E+02
Si-K	3.22E+05	2.12E+02	6.36E+02
C_02			
Na-K	1.03E+03	5.63E+01	1.69E+02
Al-K	5.88E+02	3.59E+01	1.08E+02
Si-K	3.23E+05	2.11E+02	6.32E+02
C_03			
Na-K	5.13E+02	4.79E+01	1.44E+02
Al-K	4.83E+02	3.30E+01	9.90E+01
Si-K	2.76E+05	1.97E+02	5.92E+02
C_04			
Na-K	8.68E+02	5.31E+01	1.59E+02
Al-K	5.82E+02	3.51E+01	1.05E+02
Si-K	3.14E+05	2.06E+02	6.19E+02
C_05			
Na-K	1.14E+03	5.86E+01	1.76E+02
Al-K	5.66E+02	3.65E+01	1.10E+02
Si-K	3.38E+05	2.16E+02	6.49E+02

Die Verhältnisse Si/Al, Si/Na und Al/Na wurden berechnet (Abb. 69).

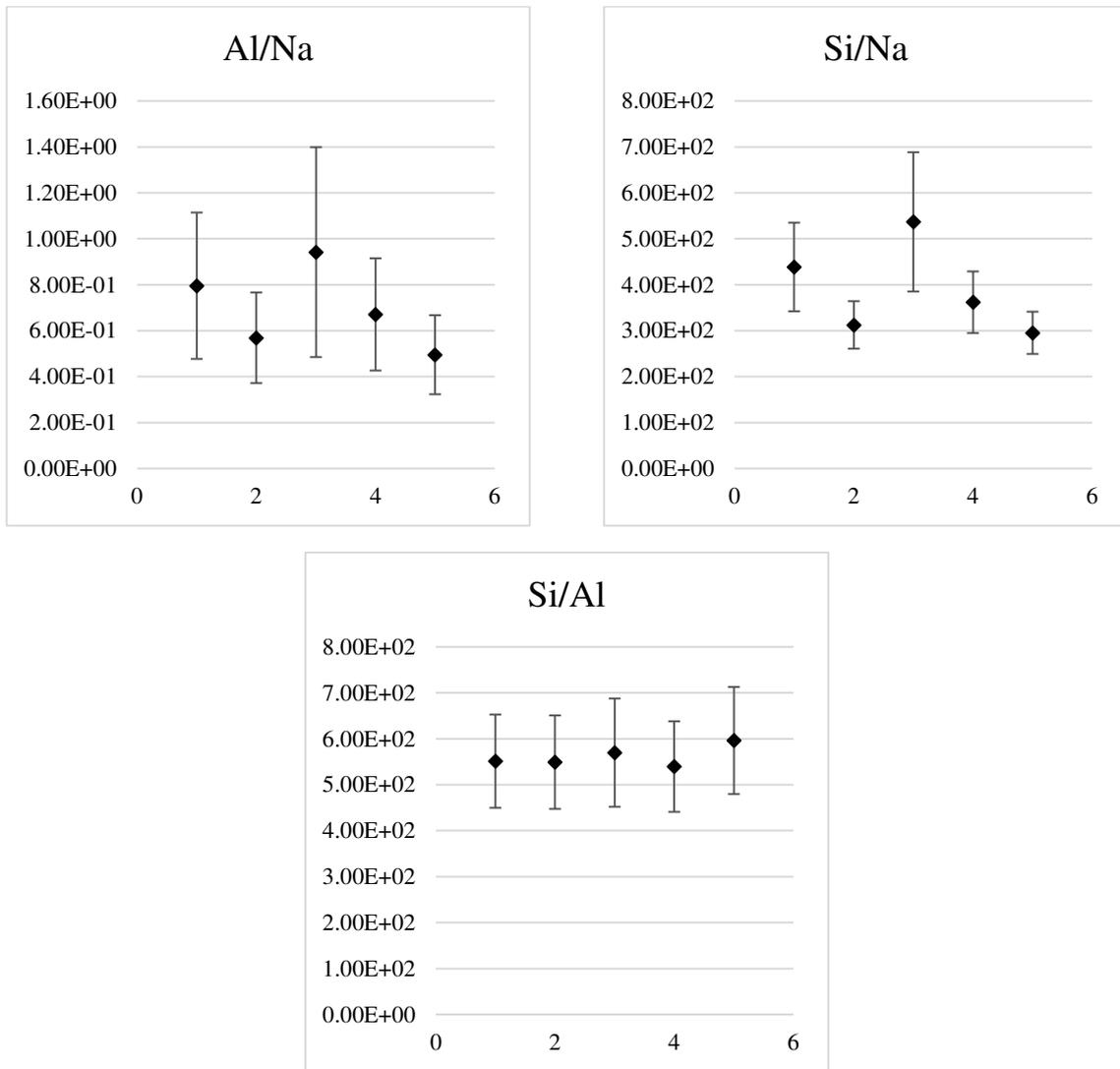


Abbildung 69: Elementverhältnisse der Probe C

Wie aus Abb. 69 zu erkennen ist, sind die Verhältnisse:

- Al/Na ~ 0.7
- Si/Na ~ 400
- Si/Al ~ 550

Die Ergebnisse aus der NAA waren:

- Na = 12.29 ± 1.62 w%
- Al = 5.02 ± 0.02 w%

Es konnte gezeigt werden, dass diese Ergebnisse so nicht zusammen passen. Begonnen wurde bei der Annahme, dass die NAA Ergebnisse korrekt sind. Für eine approximierte Rechnung wurden für Natrium 12w% und für Aluminium 5w% verwendet. Daraus folgen für die entsprechenden Oxide Na_2O ~ 18w% und Al_2O_3 ~ 10w%. Damit bleiben für SiO_2 maximal 72w% und somit für Si maximal 36w%. Wäre das korrekt, so würde man für das maximale Verhältnis

von Si/Al ca. 7 erhalten. Dieses Ergebnis stand im Widerspruch zu dem Verhältnis aus den XRF Messungen.

Im Laufe der Fehlersuche stand die Probenvorbereitung im Fokus, nachdem der rechnerische Teil überprüft wurde. Besonders die verwendete Silikonlösung hätte einen potentiellen Einfluss auf das Si/Al Verhältnis. So würde dieses deutlich ansteigen, sollten die Zeolithkugeln sich mit der Lösung ansaugen. Verwunderlich war jedoch, dass die Ergebnisse von Proben A und B, die auf dieselbe Weise vorbereitet wurden, sehr gut mit den zuvor bestimmten Verhältnissen zusammenpassten. Da die Verhältnisse von A und B als bestätigt galten, wurden die Spektren verglichen (Abb. 70).

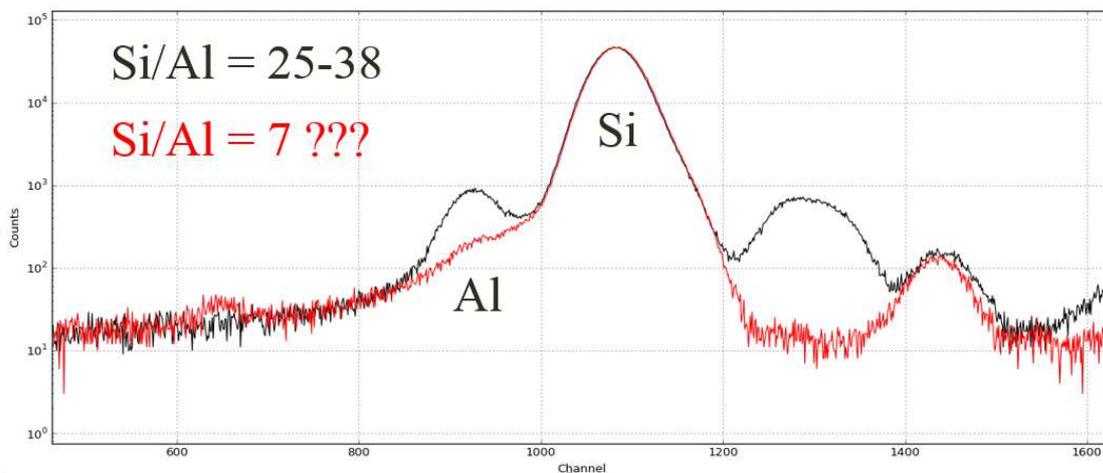


Abbildung 70: Vergleich des Al-Peaks von Probe A und C

Aus dem Vergleich der Spektren war zu erkennen, dass bei gleich großen Si-Peaks der Al-Peak der Probe C wesentlich kleiner war. Daher musste das Verhältnis Si/Al ebenfalls wesentlich kleiner als 25-38 sein.

Die darauffolgende Untersuchung galt dem Standardmaterial das für die NAA verwendet wurde: Basalt (Zertifikat S.101).

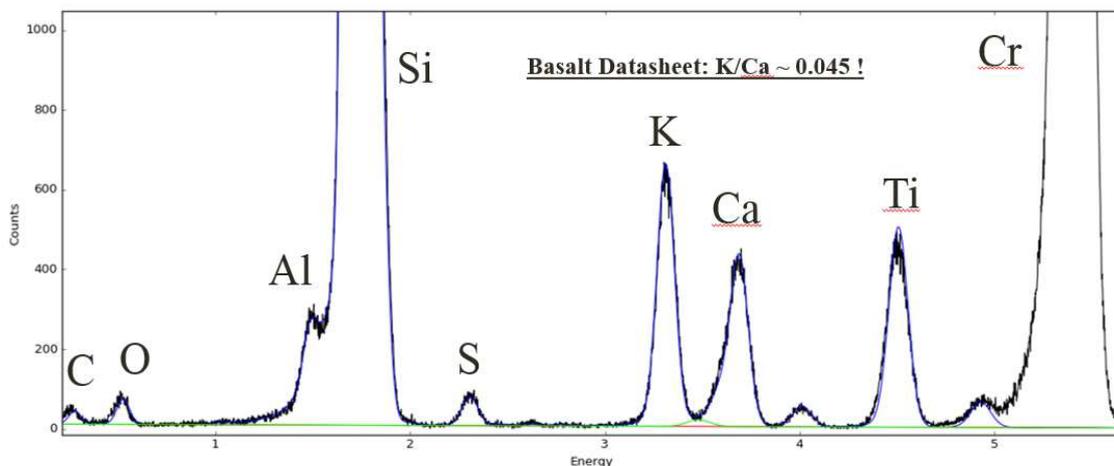


Abbildung 71; Gefittetes Spektrum von Basalt

Aus dem Datenblatt des Standards wurde ein Verhältnis von K/Ca von ca. 0.045 berechnet. Die beobachteten Peaks konnten keinesfalls einem solchen Verhältnis entsprechen (Abb. 71). Es wurde gefolgert, dass etwas mit dem verwendeten Standard nicht in Ordnung ist. Diese Vermutung wurde später von dem Durchführenden der NAA auch überprüft und bestätigt.

7.4 Zweiter Durchgang

Für die darauffolgenden Messungen wurden ein paar Änderungen vorgenommen. Als Referenzmaterial wurde nun Coal Fly Ash (CFA) (NIST SRM 1633b) verwendet (Zertifikat S.103). Die Probenvorbereitung wurde optimiert um die Verwendung der Silikonlösung zu vermeiden und damit potentiell negative Einflüsse auf die Ergebnisse zu verhindern. Bei der neuen Vorgehensweise wurden die Proben in einem Mörser zerkleinert und mit destilliertem Wasser aufgegossen. Es wurden 5µl dieses Gemisches auf einen Plexiglasreflektor aufgebracht und getrocknet. Mit dieser neuen Vorbereitungsmethode wurden neue Proben hergestellt und gemessen. Außerdem wurde statt den Verhältnissen Si/Na aus der XRF und Al/Na aus der NAA die Verhältnisse Si/K aus der XRF und K/Al aus der NAA verwendet. Dieser Schritt sollte mehr Sicherheit geben, da der K-Peak in diesen Proben wesentlich mehr Zählrate als der Na-Peak hat (Abb. 72).

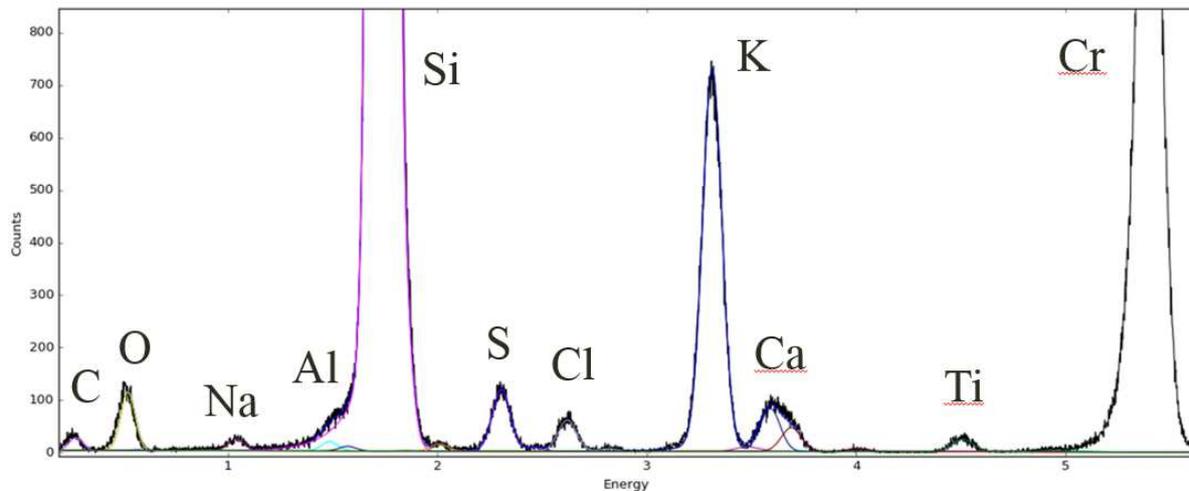


Abbildung 72: Gefittetes Spektrum Probe C

Die Ergebnisse der Analyse der Spektren wurden aufgelistet (Tab. 15).

Tabelle 15: Messergebnisse von Probe C

Sample	Element	Counts [cps]	σ [cps]	χ^2
C_12_01	Na	1.49	0.05	1.08
	Al	1.22	0.08	1.32
	Si	774.13	0.91	3.29
	S	9.43	0.10	1.22
	Cl	4.99	0.08	1.24
	K	67.02	0.28	1.39
	Ca	4.33	0.09	1.54
	Ti	2.41	0.06	1.56
C_13_01	Na	1.36	0.05	1.44
	Al	1.83	0.09	0.96
	Si	1192.33	1.12	4.33
	S	5.93	0.09	1.26
	Cl	3.39	0.07	1.24
	K	64.98	0.27	1.66
	Ca	5.15	0.09	1.66
	Ti	3.69	0.07	1.47
C_14_01	Na	1.28	0.04	1.59
	Al	1.59	0.08	1.09
	Si	909.18	0.98	3.71
	S	5.19	0.08	1.03
	Cl	2.93	0.06	1.19
	K	50.95	0.24	2.03
	Ca	4.45	0.08	1.66
	Ti	2.53	0.06	1.47
C_15_01	Na	1.10	0.04	1.18
	Al	1.40	0.08	1.06
	Si	771.65	0.91	3.81
	S	3.54	0.07	1.23
	Cl	3.56	0.07	1.02
	K	38.81	0.21	2.40
	Ca	3.79	0.08	1.71
	Ti	1.91	0.05	1.71
C_16_01	Na	1.61	0.05	1.96
	Al	2.21	0.11	1.10
	Si	1698.24	1.35	5.81
	S	7.74	0.10	1.10
	Cl	4.34	0.08	1.52
	K	70.95	0.29	1.83
	Ca	7.62	0.11	2.01
	Ti	5.56	0.08	1.25

Die Auswertung wurde nun mit der Software ATQuant [2][3] gemacht. Die verwendeten Einstellungen sind den folgenden Abbildungen zu entnehmen.

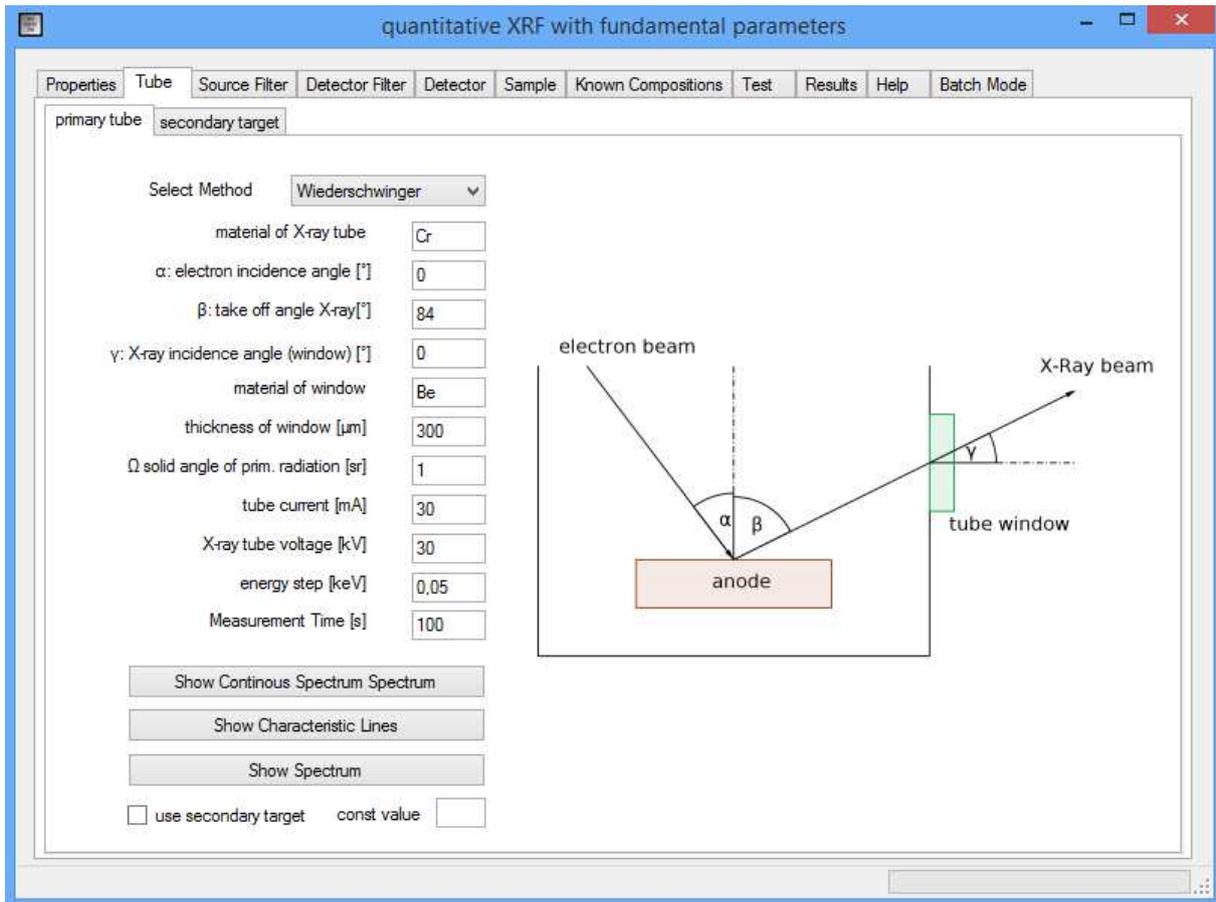


Abbildung 73: ATQuant Einstellung für die Röntgenröhre

Diese Einstellungen entsprechen den Parametern der verwendeten Röntgenröhre (Abb. 73).

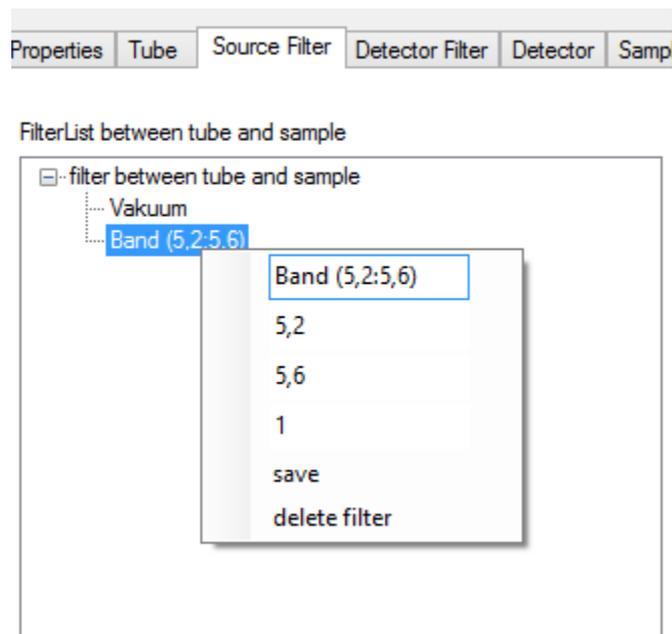


Abbildung 74: ATQuant Einstellung für den Multilayer.Monochromator

Zwischen der Röntgenröhre und der Probe wurde der verwendete Multilayer-Monochromator mit einem Bandfilter approximiert (Abb. 74).

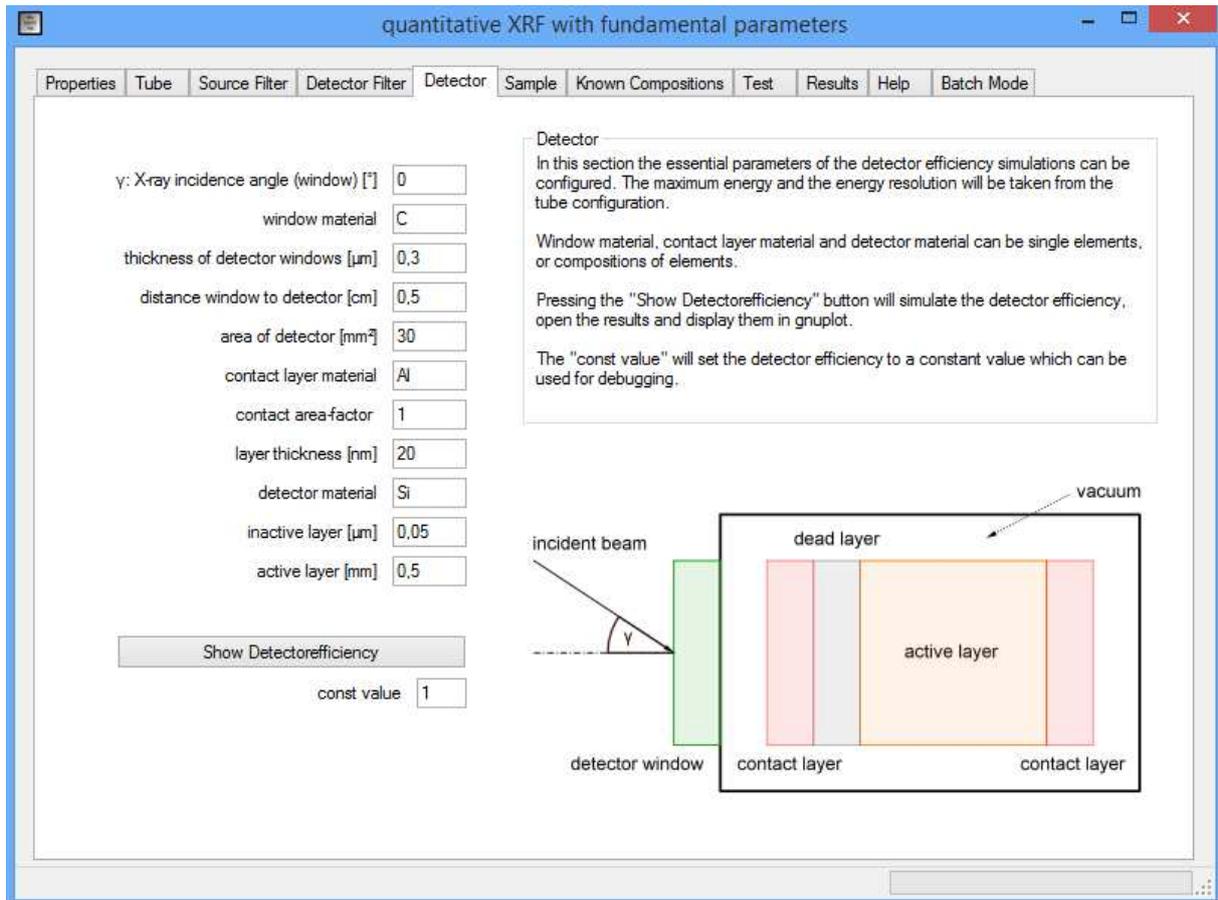


Abbildung 75: ATQuant Einstellung für den Detektor

Die Einstellungen entsprechen dem verwendeten Detektor außer die letzte Zeile, das Tab mit „const value“ sollte leer sein (Abb. 75).

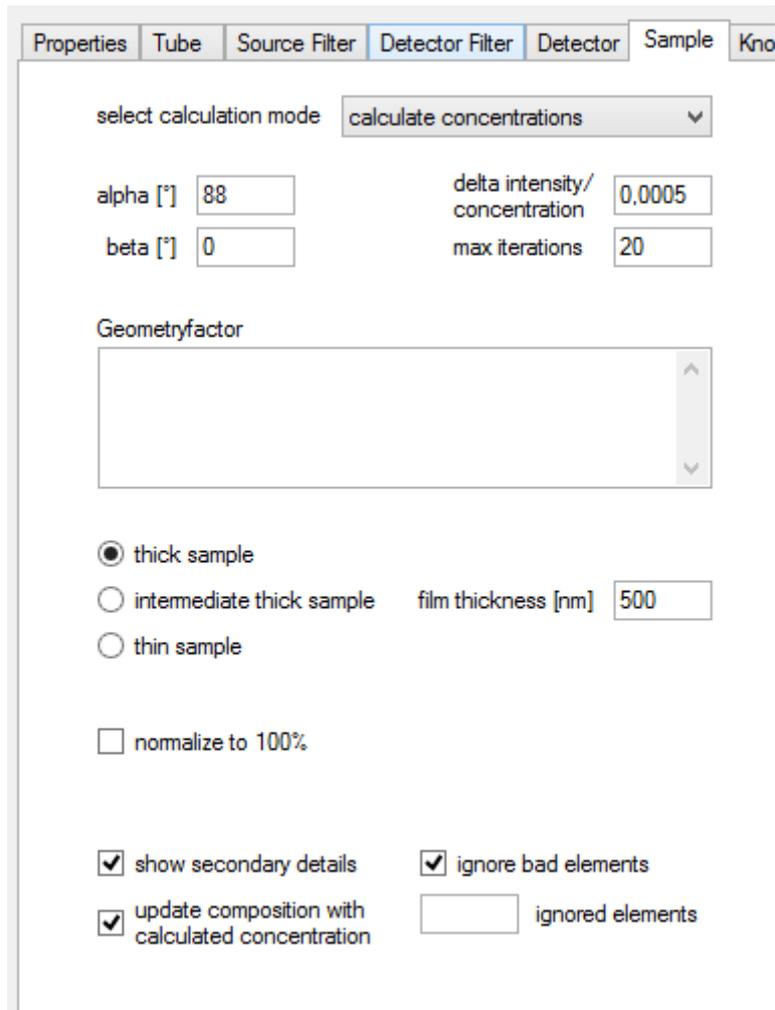


Abbildung 76: ATQuant Einstellung für den Einfallswinkel des Röntgenstrahls und Dicke der Probe

Es wurde das Modell einer dicken Probe verwendet, der Wert für Alpha entspricht dem Winkel zwischen eintreffendem Strahl und Detektor (Abb. 76). Das Programm berechnet die Konzentrationen von angegebenen Elementen über fundamentale Parameter. Korrekte Konzentrationen für einzelnen Elemente zu bekommen wäre mit dem erheblichen Aufwand verbunden, den Einfluss der Geometrie genau zu bestimmen. Wesentlich einfacher ist es mit Elementverhältnissen zu arbeiten, da der genaue Wert der Konzentration keine Rolle spielt, nur die Differenz. Die Ergebnisse von ATQuant wurden deshalb als Konzentration in willkürlichen Einheiten betrachtet (Tab. 16).

Tabelle 16: Ergebnisse aus ATQuant für Probe C

Element	C_12_01	C_13_01	C_14_01	C_15_01	C_16_01
Na	13.12	39.80	16.80	8.72	127.10
Al	3.11	15.40	6.00	3.19	50.29
Si	1403.60	7202.00	2454.50	1260.80	27699.00
S	9.98	21.04	8.22	3.39	74.21
Cl	3.54	8.04	3.10	2.28	27.79
K	23.31	75.39	26.41	12.18	222.44
Ca	1.08	4.28	1.65	0.85	17.08
Ti	0.38	1.97	0.61	0.28	8.04

Aus diesen Daten wurden die Verhältnisse Al/Si, Al/K und Si/K bestimmt (Abb. 77).

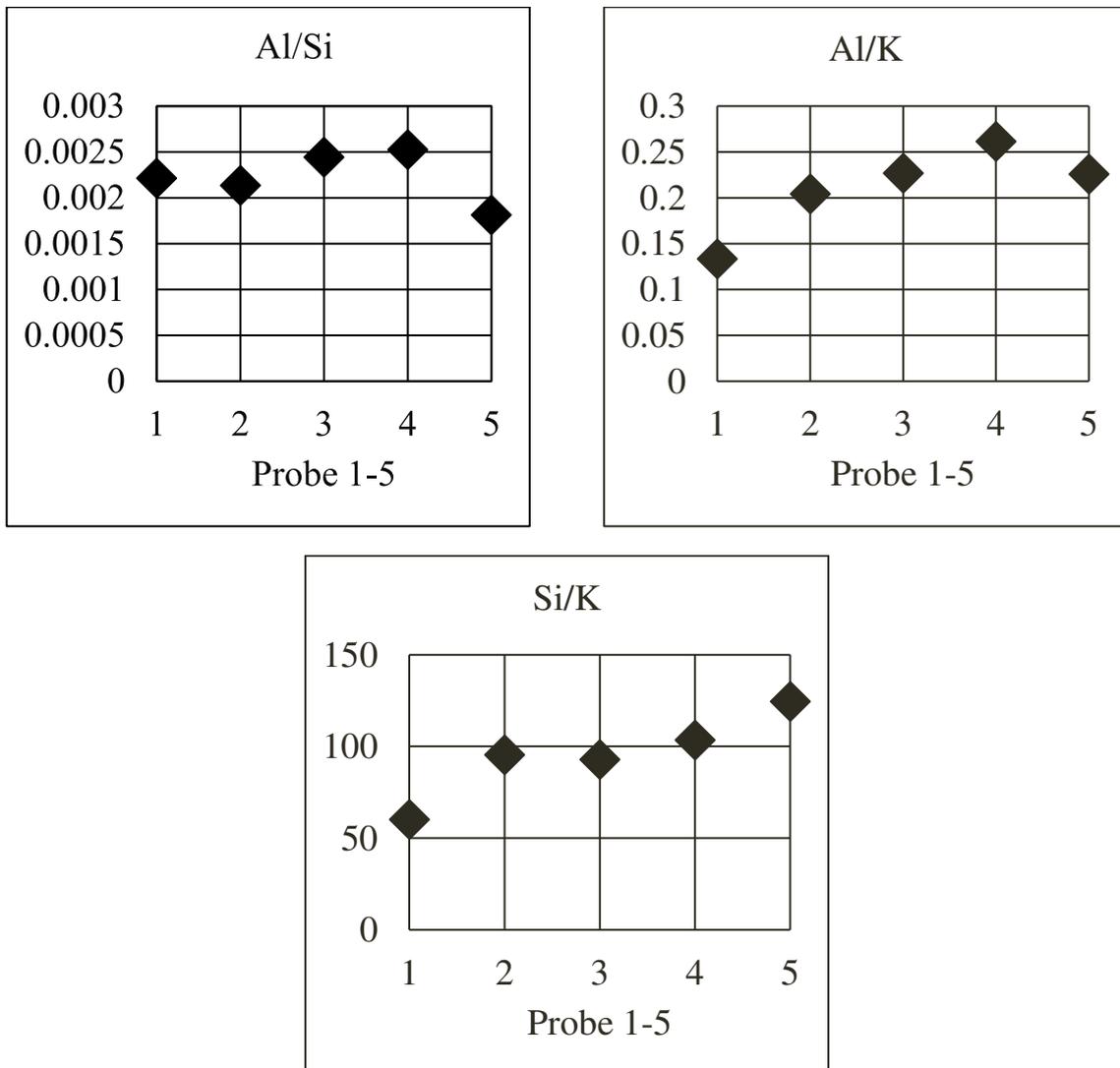


Abbildung 77: Elementverhältnisse der Probe C

Aufgrund der Probenvorbereitung mit Wasser stellte sich die Frage der Homogenität der Probe nach der Zubereitung. Es wurde für möglich erachtet, dass manche Elemente durch das

Wasser gelöst werden könnten und so die Elementverhältnisse verfälschen. Aus diesem Grund wurden die Verhältnisse der ausgewerteten Elemente zu Silizium grafisch dargestellt (Abb. 78).

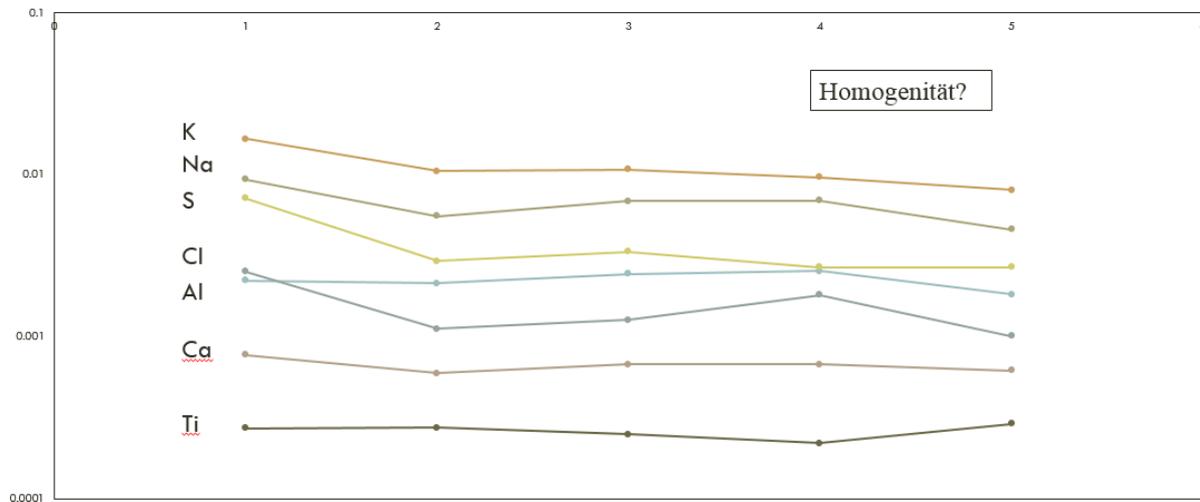


Abbildung 78: Elementverhältnisse zu Si von fünf Messungen der Probe C

Aus den Schwankungen der Verhältnisse zwischen den fünf angefertigten Proben konnte eine mögliche Inhomogenität vermutet werden.

Das neue Referenzmaterial wurde ebenfalls gemessen und ausgewertet (Abb. 79).

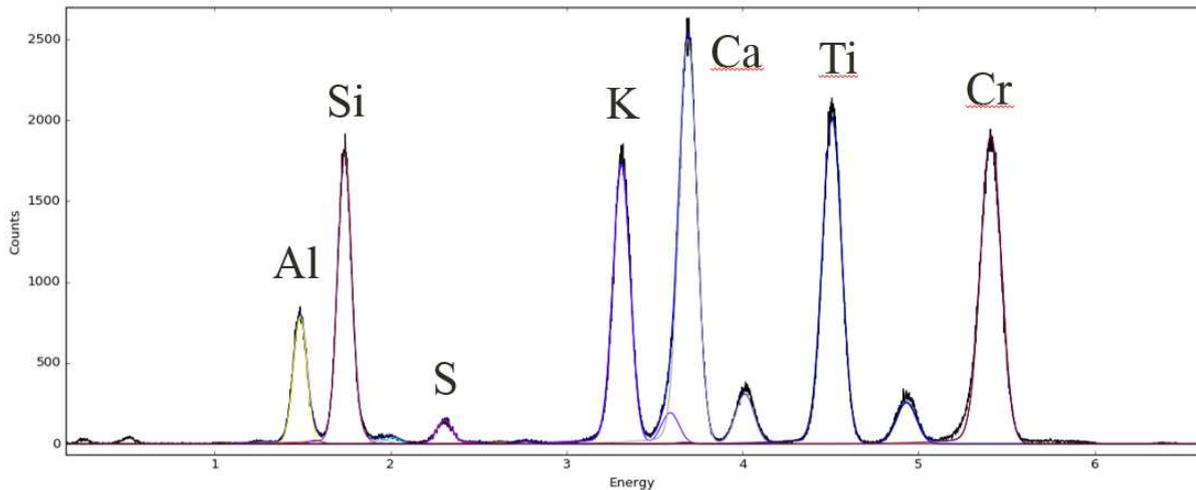


Abbildung 79: Gefittetes Spektrum von CFA

Die Ergebnisse aus ATQuant sind unten gelistet (Tab. 17).

Tabelle 17: ATQuant Ergebnisse für CFA

Mg	4.21E-39
Al	3.73E-37
Si	6.16E-37
P	1.08E-38
S	2.71E-38
K	1.31E-37
Ca	1.48E-37
Ti	8.57E-38

Aus diesen Daten wurde eine Tabelle mit den Verhältnissen von allen wichtigen Elementen zu jedem anderen wichtigen Element erstellt (Tab. 18).

Tabelle 18: Elementverhältnisse von CFA aus den Messdaten

CFA_01	Al	Si	K	Ca	Ti
Al	1.00E+00	1.65E+00	3.50E-01	3.95E-01	2.30E-01
Si	6.06E-01	1.00E+00	2.12E-01	2.40E-01	1.39E-01
K	2.85E+00	4.71E+00	1.00E+00	1.13E+00	6.55E-01
Ca	2.53E+00	4.17E+00	8.86E-01	1.00E+00	5.81E-01
Ti	4.36E+00	7.19E+00	1.53E+00	1.72E+00	1.00E+00

Das Gleiche wurde mit den Konzentrationen des Datenblattes von dem Referenzmaterial durchgeführt (Tab. 19).

Tabelle 19: Elementverhältnisse von CFA aus dem Datenblatt

	Al	Si	K	Ca	Ti
Al	1.00E+00	1.53E+00	1.30E-01	1.00E-01	5.26E-02
Si	6.54E-01	1.00E+00	8.47E-02	6.56E-02	3.44E-02
K	7.72E+00	1.18E+01	1.00E+00	7.74E-01	4.06E-01
Ca	9.97E+00	1.52E+01	1.29E+00	1.00E+00	5.24E-01
Ti	1.90E+01	2.91E+01	2.47E+00	1.91E+00	1.00E+00

Mit diesen Daten war es möglich festzustellen, um wieviel Prozent die realen Verhältnisse von jenen aus den Messungen abweichen (Tab. 20).

Tabelle 20: Abweichung der realen Elementverhältnissen von den Gemessenen in Prozent

	Al	Si	K	Ca	Ti
Al	0.00%	-7.30%	-63.02%	-74.63%	-77.11%
Si	7.87%	0.00%	-60.11%	-72.63%	-75.30%
K	170.41%	150.68%	0.00%	-31.39%	-38.09%
Ca	294.14%	265.38%	45.76%	0.00%	-9.76%
Ti	336.78%	304.91%	61.52%	10.82%	0.00%

Aus diesen Ergebnissen und der zuvor getesteten Inhomogenität wurde erkannt, dass die Methode in derzeitiger Form keine brauchbaren Ergebnisse liefert.

7.5 Dritter Durchgang

Für die nächste Versuchsreihe wurden ein paar Änderungen vorgenommen. Bei der Probenvorbereitung wurden die Proben in einem Mörser zerkleinert. Das feine Pulver wurde daraufhin auf die Plexiglasreflektoren gestreut. Jener Probenanteil, der durch Adhäsion auf dem Probenträger verblieb, wurde gemessen (Abb. 80).

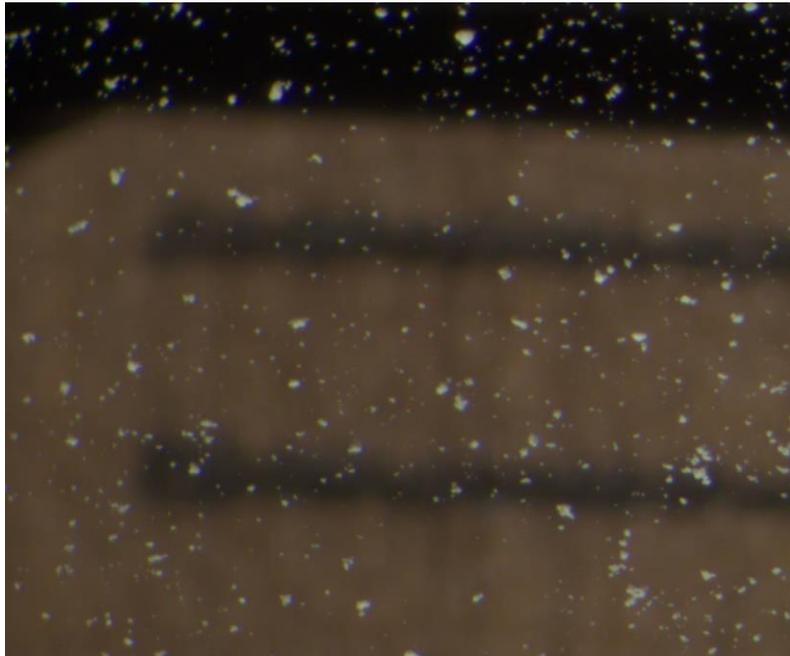


Abbildung 80: Probe auf Probenträger mit Millimeterskala im Hintergrund

Einen schönen Vergleich bietet die Gegenüberstellung eines CFA-Spektrums mit der vorherigen und der jetzigen Probenvorbereitung (Abb. 81).

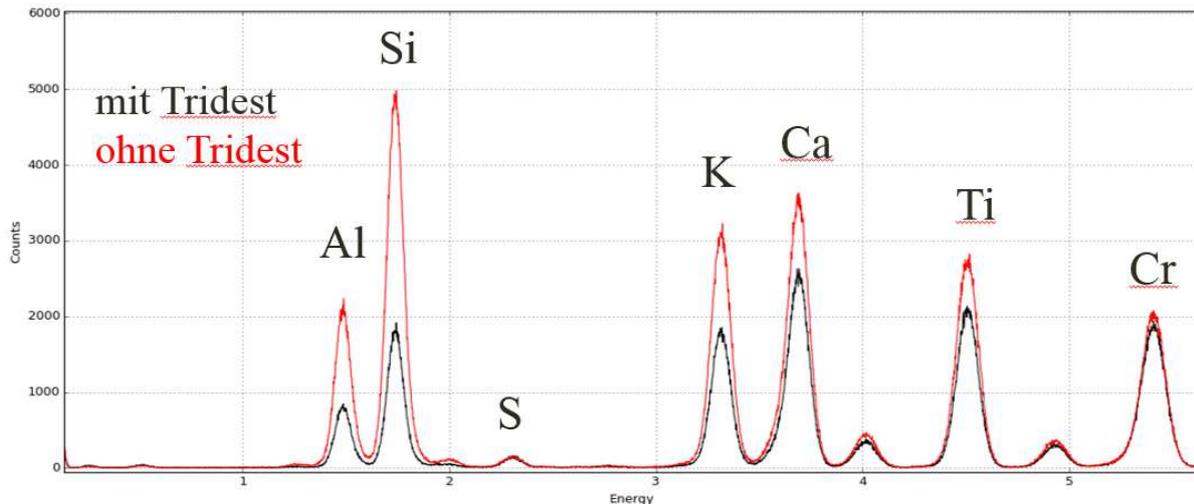


Abbildung 81: Vergleich von Spektren von CFA-Proben mit unterschiedlichen Probenvorbereitungen

Ein weiterer Ansatz war die Untersuchung der Detektoreffizienz, da nicht alle Details des Detektors bekannt waren. Daher wurde in Betracht gezogen, dass die entsprechende mathematische Behandlung im Programm ATQuant wegen unzureichender Information, zu ungenau ist. Zu diesem Zweck wurden mehrere Flüssigkeitsstandards hergestellt um eine Sensitivitätskurve zu erstellen und diese mit der theoretischen zu vergleichen.

Die Rechnung mit den fundamentalen Parametern [17] war relativ simpel, die Sensitivitäten wurden auf $S_{Ti} = 1$ normiert (Tab. 21).

Tabelle 21: Theoretische, relative Sensitivitäten mehrerer Elemente

Element	Energy [keV]	ω	τ/ρ	Edge jump	S_{rel}	x/Ti
Na	1.04	0.02	97.46	11.72	2.05	0.02
Mg	1.25	0.03	129.74	11.57	3.44	0.03
Al	1.49	0.04	156.84	11.97	5.61	0.05
Si	1.74	0.05	201.67	10.43	9.12	0.08
P	2.02	0.06	234.36	9.94	13.28	0.12
S	2.31	0.08	280.64	10.32	19.77	0.18
Cl	2.62	0.10	320.32	9.48	27.79	0.26
Ar	2.96	0.12	354.30	9.90	37.58	0.35
K	3.31	0.14	425.57	8.84	52.84	0.49
Ca	3.69	0.16	498.07	9.11	72.27	0.67
Sc	4.09	0.19	519.74	8.57	86.31	0.80
Ti	4.51	0.21	570.09	8.52	107.69	1.00

Für den praktischen Teil wurden drei Mischungen aus Standards je dreimal gemessen. Es waren mehrere Mischungen notwendig, da ein paar der Elementstandards in saurer und

manche in basischer Lösung waren. Die erste Mischung war aus Natrium, Aluminium, Kalium, Calcium und Titan (Abb. 82).

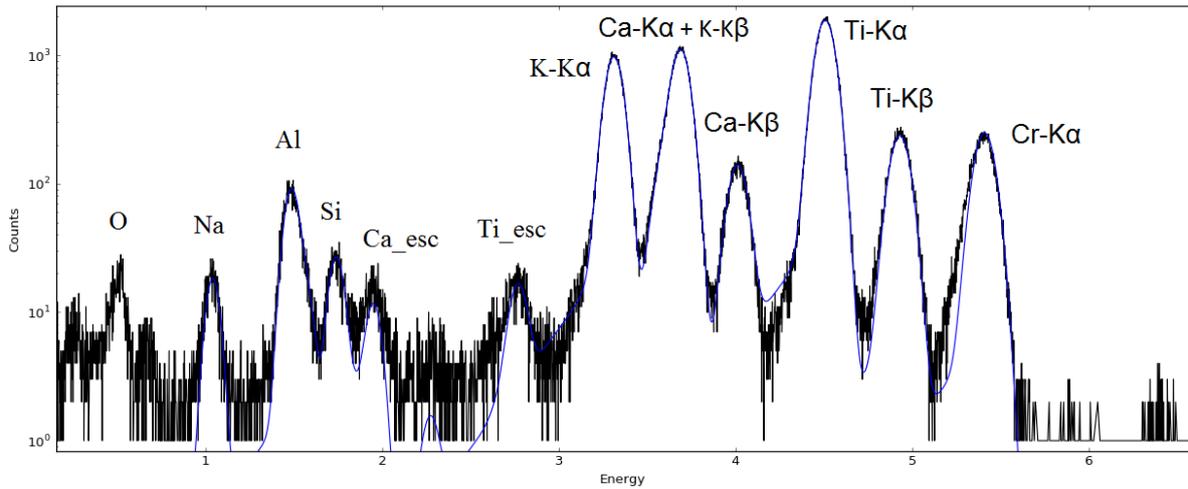


Abbildung 82: Gefittetes Spektrum einer Mischung aus Al-, Na-, K-, Ca- und Ti-Standards

Die Auswertung ergab folgende Ergebnisse (Tab. 22).

Tabelle 22: Auswertung der Mischung aus Na-, Al-, K-, Ca- und Ti-Standards

	counts [cps]	Gewicht [ng]	cps/ng	x/Ti
Na	1.23	11.18	0.11	0.01
Al	6.60	11.11	0.59	0.04
K	93.38	11.22	8.32	0.49
Ca	109.79	10.01	10.96	0.65
Ti	200.98	11.85	16.95	1.00

Die zweite Mischung bestand aus Silizium und Titan (Abb. 83).

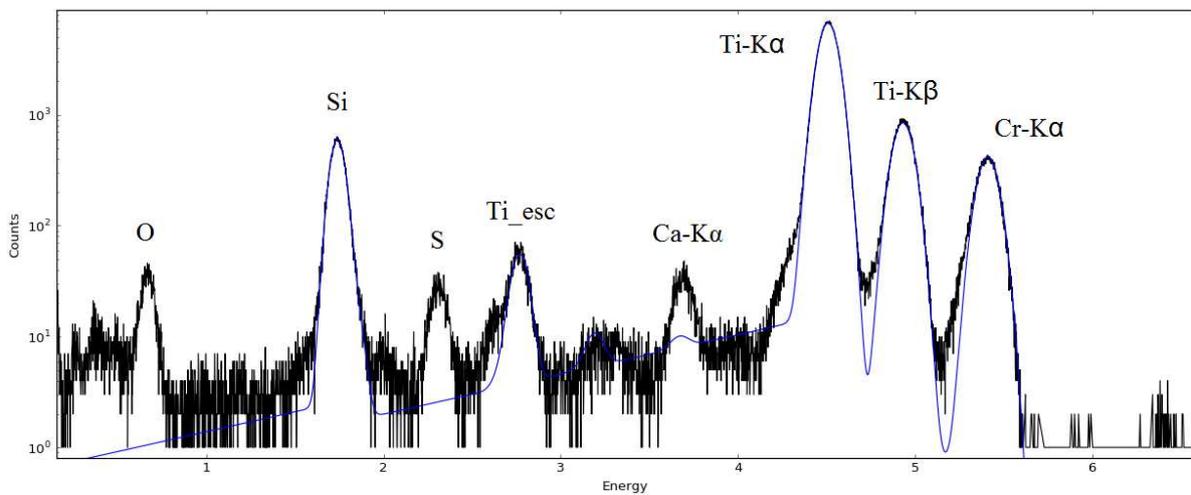


Abbildung 83: Gefittetes Spektrum einer Mischung aus Si- und Ti-Standards

Die Auswertung ergab folgende Ergebnisse (Tab. 23).

Tabelle 23: Auswertung der Mischung aus Si- und Ti-Standards

	counts [cps]	Gewicht [ng]	cps/ng	x/Ti
Si	44.15	2.63	16.79	0.05
Ti	731.90	2.40	305.42	1.00

Die dritte Mischung bestand aus Schwefel und Kalium (Abb. 84).

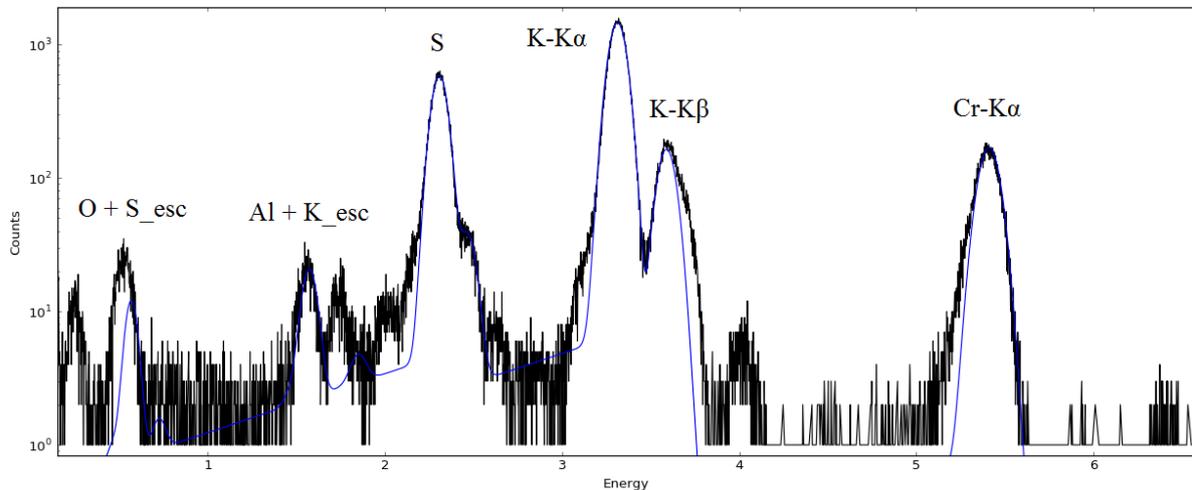


Abbildung 84: Gefittetes Spektrum einer Mischung aus S- und K-Standards

Die Auswertung ergab folgende Ergebnisse (Tab. 24).

Tabelle 24: Auswertung der Mischung aus S- und K-Standards

	counts [cps]	Gewicht [ng]	cps/ng	x/K
S	49.44	2.36	20.97	0.38
K	143.76	2.61	55.16	1.00

Nun war es möglich alle Sensitivitäten relativ zu Titan zu berechnen und die theoretische Kurve (Abb. 86) mit der gemessenen (Abb. 85) zu vergleichen.

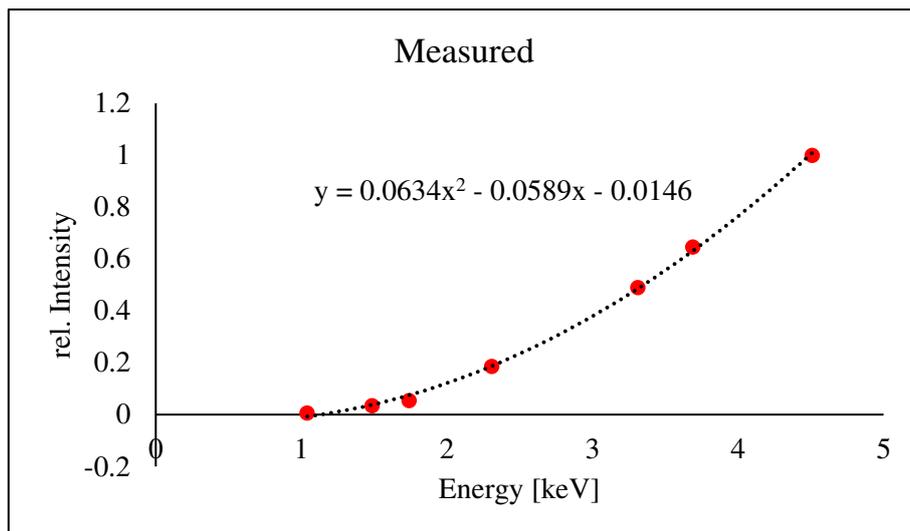


Abbildung 85: Angepasste Kurve der gemessenen relativen Sensitivitäten

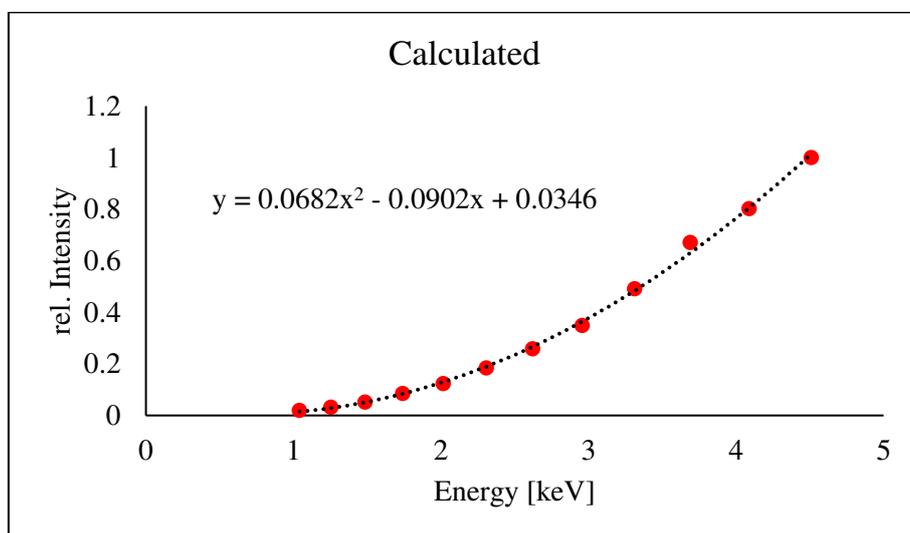


Abbildung 86: Angepasste Kurve der theoretischen relativen Sensitivitäten

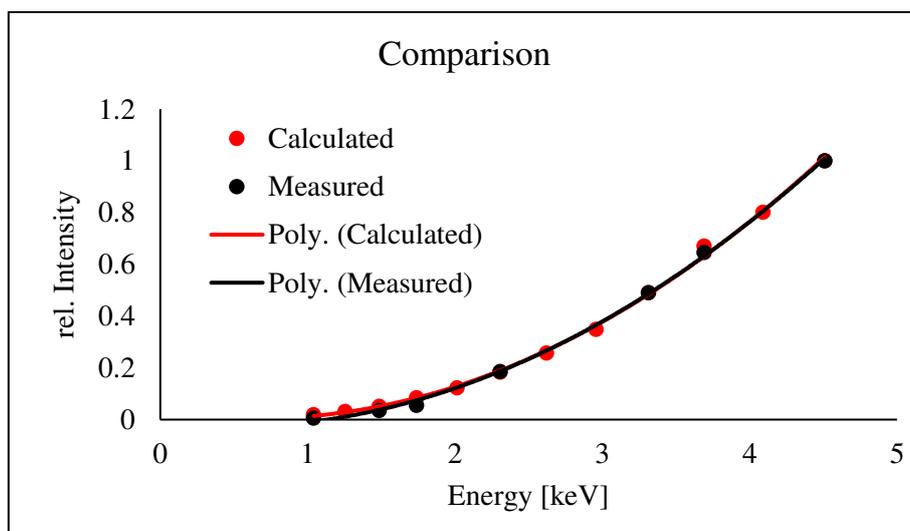


Abbildung 87: Vergleich der gemessenen und theoretischen relativen Sensitivitäten

Vergleicht man die beiden Kurven (Abb. 87), so kann man im niederenergetischen Bereich $E < 2\text{keV}$ leichte Abweichungen feststellen.

Es ist sehr wichtig zu bedenken, dass es sich hierbei um TXRF Messungen einer ultradünnen Probe handelt. Die gemessenen Netto-Zählraten folgen daher Glg. 31:

$$N_x = m_x * S_x * I_0$$

- N_x Netto Zählrate des Peaks
- m_x Masse des entsprechenden Elements
- S_x Sensitivität für das Element
- I_0 Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung

Die Detektoreffizienz ist normalerweise in S_x enthalten, da diese jedoch gesucht wird, wurde Sie herausgezogen.

$$N_x = m_x * S_x * I_0 * \epsilon_x$$

Der Wert S_x entspricht nun dem zuvor berechneten und N_x entspricht den gemessenen Werten. Es wurden die gemessenen Werte durch die Probenmasse des entsprechenden Elements dividiert. Somit kommt man zu Intensität pro Gewicht, in diesem Fall I_x , diese Größe wollen wir als I_x bezeichnen. Daraus folgt für die, auf Ti normierten, Messwerte:

$$\frac{I_x}{I_{Ti}} = \frac{S_x * I_0 * \epsilon_x}{S_{Ti} * I_0 * \epsilon_{Ti}} = \frac{S_x * \epsilon_x}{S_{Ti} * \epsilon_{Ti}}$$

Dividiert man nun diese Funktion durch die auf Ti normierten, theoretischen Werte, so erhält man folgenden Zusammenhang:

$$\frac{\frac{I_x}{I_{Ti}}}{\frac{S_x}{S_{Ti}}} = \frac{S_x * \epsilon_x}{S_{Ti} * \epsilon_{Ti}} * \frac{S_{Ti}}{S_x} = \frac{\epsilon_x}{\epsilon_{Ti}} = \text{const.} * \epsilon_x$$

So konnte eine Funktion für die Detektoreffizienz ermittelt und in das Programm ATQuant integriert werden (Abb. 88). Der konstante Vorfaktor hat keinen Einfluss, da er beim Bilden des Verhältnisses gekürzt werden kann.

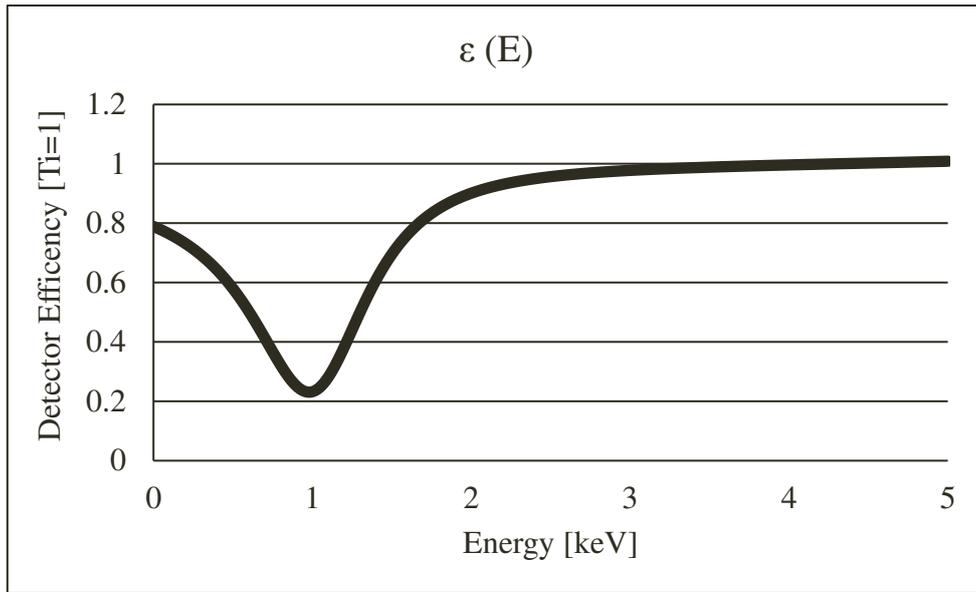


Abbildung 88: Kurve für die Detektoreffizienz

So konnten, wie zuvor, die wichtigen Elementverhältnisse im Verhältnis zueinander tabelliert werden (Tab. 25).

Tabelle 25: Elementverhältnisse von CFA aus den Messdaten

	Al	Si	K	Ca	Ti
Al	1.00E+00	1.47E+00	1.65E-01	1.45E-01	7.74E-02
Si	6.81E-01	1.00E+00	1.13E-01	9.85E-02	5.27E-02
K	6.05E+00	8.88E+00	1.00E+00	8.75E-01	4.68E-01
Ca	6.91E+00	1.02E+01	1.14E+00	1.00E+00	5.35E-01
Ti	1.29E+01	1.90E+01	2.14E+00	1.87E+00	1.00E+00

Daraus konnten wiederum die prozentuellen Abweichungen der realen Werte berechnet werden (Tab. 26).

Tabelle 26: Abweichung der Elementverhältnisse aus dem Datenblatt zu denen aus den Messwerten in Prozent

	Al	Si	K	Ca	Ti
Al	0.00%	4.18%	-21.64%	-30.63%	-32.06%
Si	-4.01%	0.00%	-24.78%	-33.41%	-34.79%
K	27.62%	32.95%	0.00%	-11.47%	-13.30%
Ca	44.16%	50.18%	12.96%	0.00%	-2.06%
Ti	47.19%	53.34%	15.34%	2.10%	0.00%

Diese Ergebnisse waren zufriedenstellend und es wurde beschlossen, mit dieser Auswertemethode fortzufahren.

Die Probe C wurde gemessen (Abb. 89).

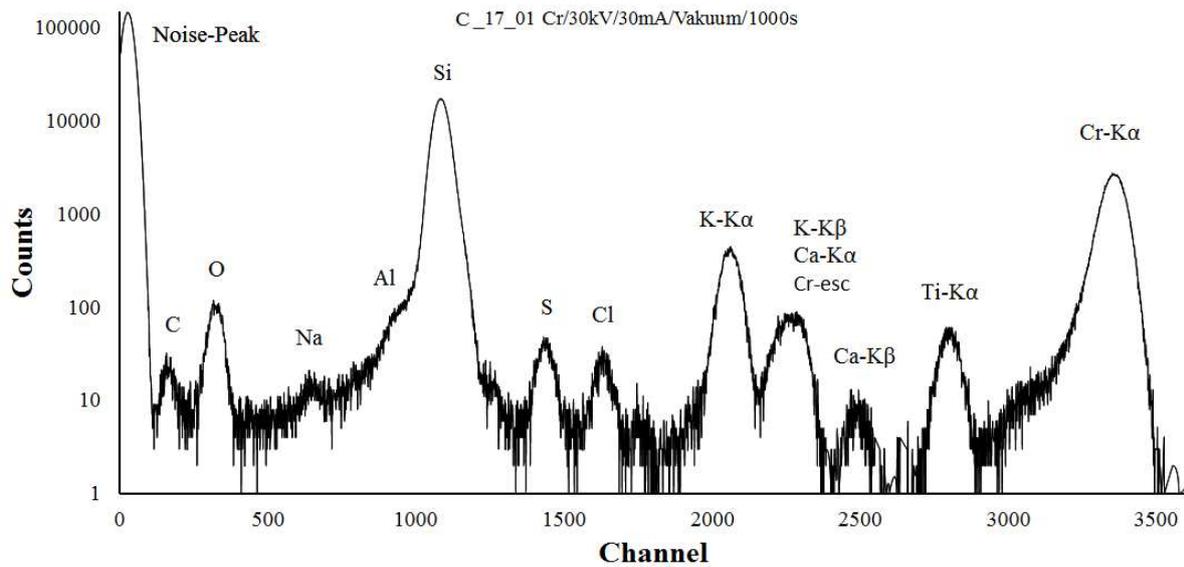


Abbildung 89: Spektrum der Probe C

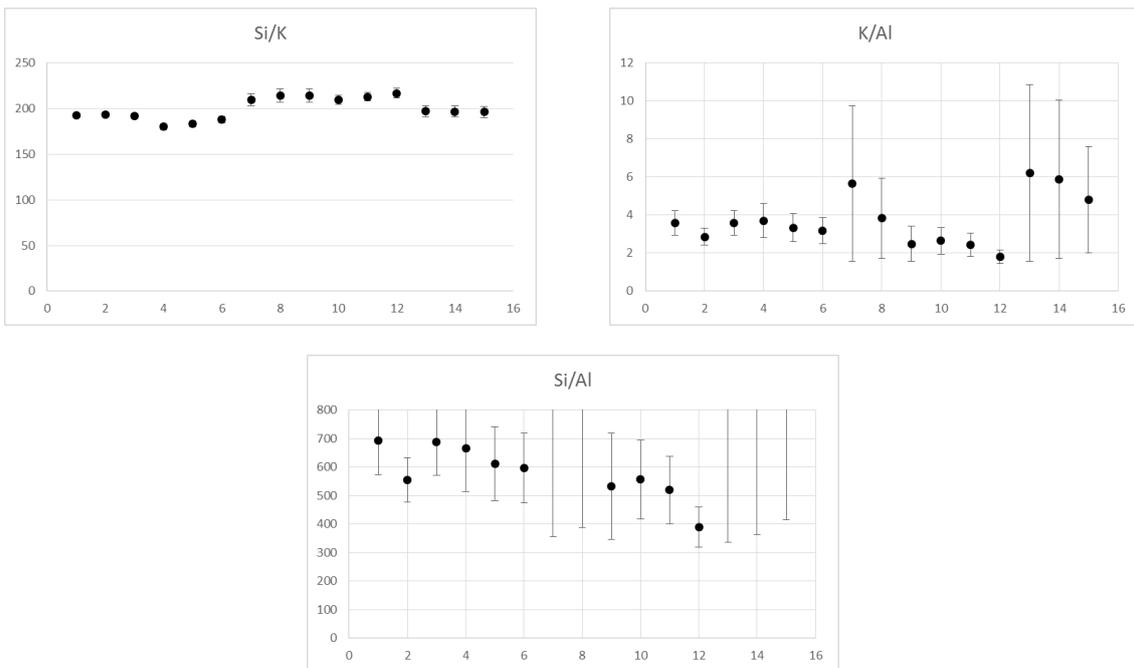


Abbildung 90: Elementverhältnisse der Probe C

Bei den Elementverhältnissen der verschiedenen Proben von Probe C wurden deutliche Unregelmäßigkeiten erkannt wenn Aluminium involviert war (Abb. 90). Diese traten auf, wenn die Gesamtzählrate aufgrund von zu wenig Probenmasse sehr gering war. Das Verhältnis Si/K war relativ konstant. Die Ergebnisse von Probe C sind in Tab. 27 gelistet.

Tabelle 27: Ergebnisse der Probe C

	Messung	C _{Si} /C _K
1. Probe	1	192
	2	194
	3	192
2. Probe	1	180
	2	183
	3	188
3. Probe	1	210
	2	214
	3	214
4. Probe	1	210
	2	213
	3	217
5. Probe	1	197
	2	197
	3	196

$$(C_{Si}/C_K)_{\text{Mittel}} = 200 \pm 36$$

Die Unsicherheit ergibt sich aus der dreifachen Abweichung σ für eine Stichprobe (Glg. 43).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (43)$$

Ergebnisse der NAA mit dem neuen Referenzmaterial (Tab. 28):

Tabelle 28; Ergebnisse der Probe C von NAA

Probe	Einwaage [mg]	Al [$\mu\text{g/g}$]	Na [$\mu\text{g/g}$]	K [$\mu\text{g/g}$]	Mn [$\mu\text{g/g}$]
C	105.59	360 \pm 5	83.2 \pm 0.8	1230 \pm 37	0.270 \pm 0.008
D	110.55	380 \pm 5	41.5 \pm 0.5	1790 \pm 43	0.751 \pm 0.022

Das führt zu dem K/Al Verhältnis aus der NAA:

$$\begin{array}{r} C_K/C_{Al} \\ 3.41 \end{array} \quad \begin{array}{r} \pm \\ 0.05 \end{array}$$

Daraus folgt das Si/Al Verhältnis der Probe C:

$$\begin{array}{r} \text{Probe C} \\ C_{Si}/C_{Al} \\ 682 \end{array} \quad \begin{array}{r} \pm \\ 134 \end{array}$$

Das Gleiche wurde mit der Probe D durchgeführt (Abb. 91).

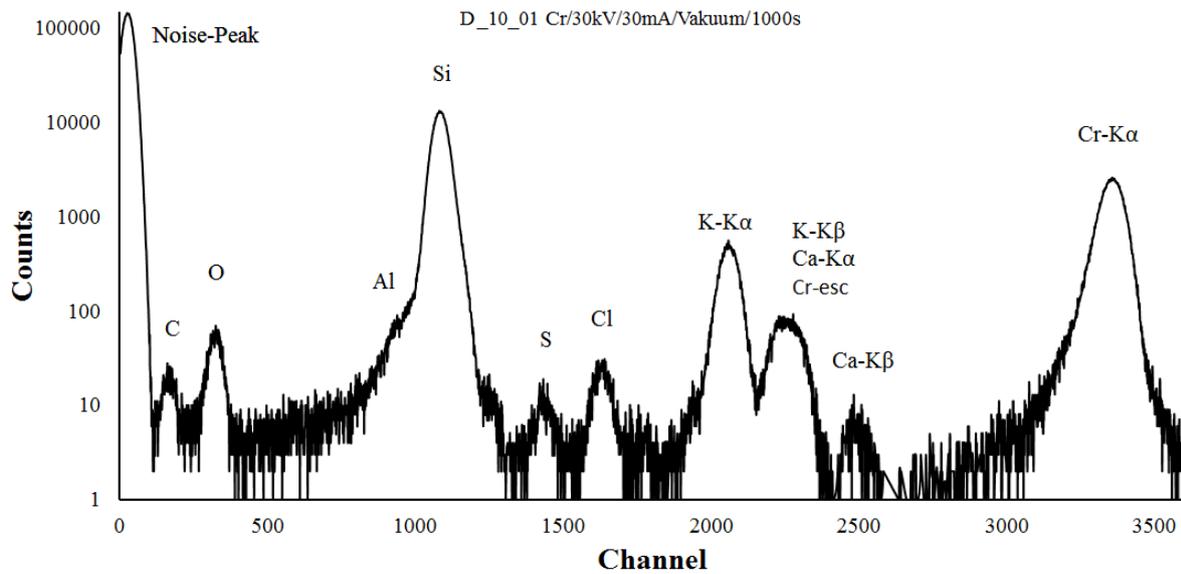


Abbildung 91: Spektrum der Probe D

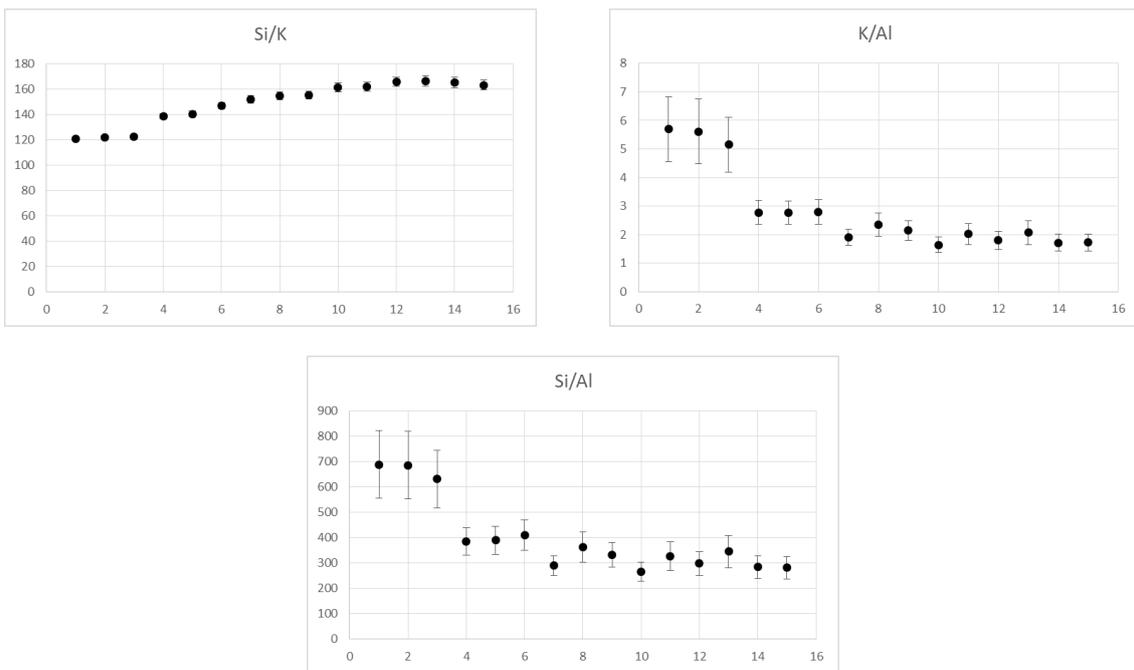


Abbildung 92: Elementverhältnisse der Probe D

Abermals gab es Unregelmäßigkeiten bei geringen Probenmassen (Abb. 92). Die Ergebnisse der Probe D wurden gelistet (Tab. 29).

Tabelle 29: Ergebnisse der Probe D

	Messung	C _{Si} /C _K
1. Probe	1	121
	2	122
	3	122
2. Probe	1	139
	2	141
	3	147
3. Probe	1	152
	2	155
	3	155
4. Probe	1	161
	2	162
	3	166
5. Probe	1	166
	2	165
	3	163

$$C_{Si}/C_K)_{\text{Mittel}} = 149 \pm 50$$

Das K/Al Verhältnis von der NAA Messung:

$$\begin{array}{r} C_K/C_{Al} \\ 4.73 \end{array} \quad \begin{array}{r} \pm \\ 0.05 \end{array}$$

Das Si/Al Verhältnis der Probe D:

$$\begin{array}{r} D \\ C_{Si}/C_{Al} \\ 706 \end{array} \quad \begin{array}{r} \pm \\ 244 \end{array}$$

Probe E war relativ ähnlich zu Probe C und D, mit sehr geringer Al-Konzentration, nur ohne Kalium (Abb. 93).

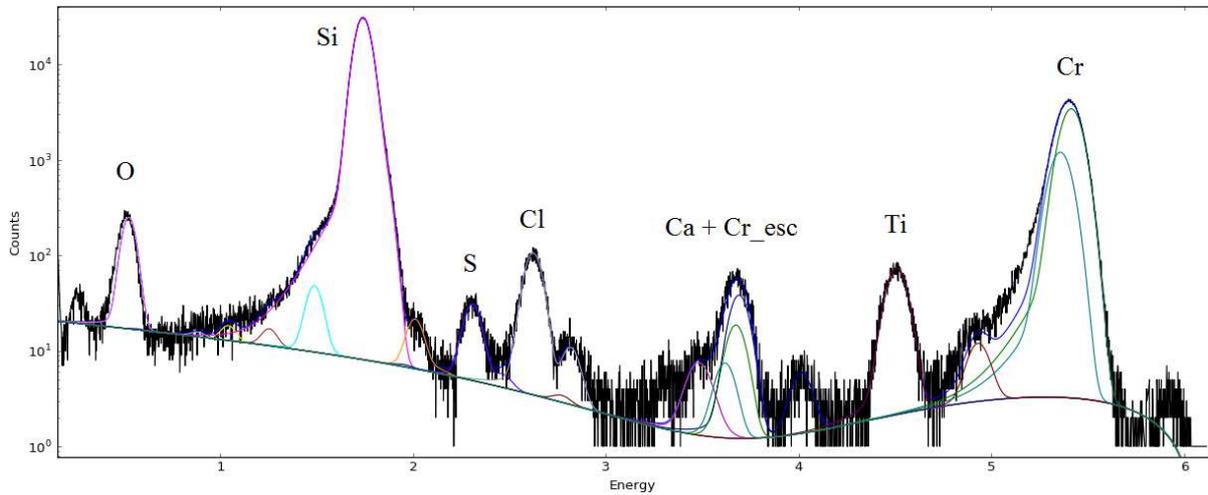


Abbildung 93: Gefittetes Spektrum der Probe E

Das einzige Element um die Ergebnisse der XRF und NAA zu kombinieren war Chlor. Es wurde aber recht schnell realisiert, dass der Chlor Peak nicht konstant bleibt. Im Folgenden sind drei Messungen der gleichen Probe im Vakuum zu sehen (Abb. 94 & Abb. 95). Zwischen den Messungen wurde weder an der Probe noch an dem Vakuum etwas verändert.

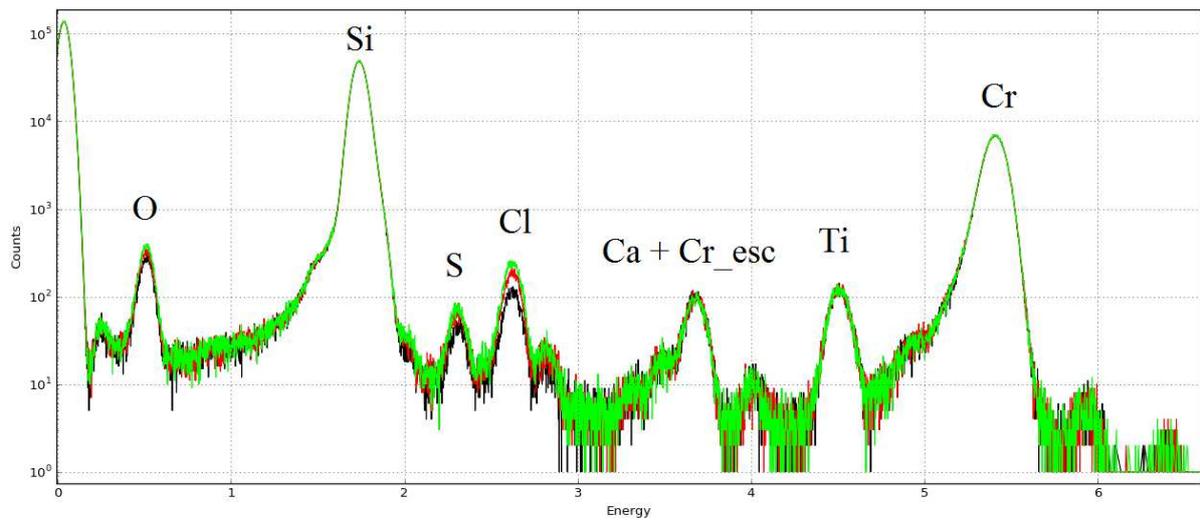


Abbildung 94: Drei aufeinanderfolgende Messungen der Probe E übereinander gelegt

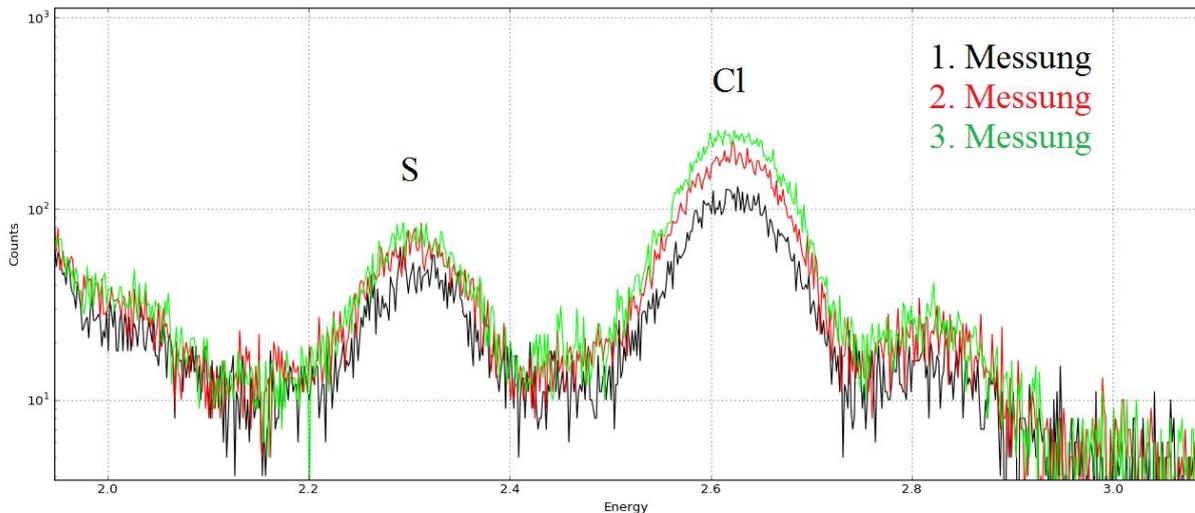


Abbildung 95: Spektrum von drei aufeinander folgenden Messungen der Probe E mit einem Fokus auf S und Cl

Es wurde festgestellt, dass es im System zu einer Verunreinigung durch Schwefel und Chlor kommt, die mit der Zeit zunimmt. Es wurden die Kühlflüssigkeit der Detektorkühlung und das Öl der Vakuumpumpe untersucht, jedoch konnte keine definitive Ursache ausgemacht werden.

Damit wurde auch die größte Schwäche dieser Methode für sehr kleine Al Konzentrationen aufgezeigt. Wenn kein vertrauenswürdige Element in der Probe vorhanden ist das sowohl von XRF als auch von NAA detektiert werden kann, so kann das Si/Al Verhältnis nicht bestimmt werden.

7.6 GIXRF

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es festzustellen, ob das Low-Z Spektrometer auch zur Analyse von dünnen Schichten verwendet werden kann. Um GIXRF Messungen durchzuführen ist eine TXRF Geometrie und eine, im Winkel verstellbare, Probenhalterung notwendig. Die Quantifizierung wurde über die Software JGIXA[1] erledigt.

7.6.1 Ti-Schichten

Gemessen wurden drei Titanschichten auf einem Siliziumsubstrat und einmal das Substrat alleine ohne zusätzliche Schicht.

Die Winkelkurve des Substrats ist in Abb. 96 gezeigt.

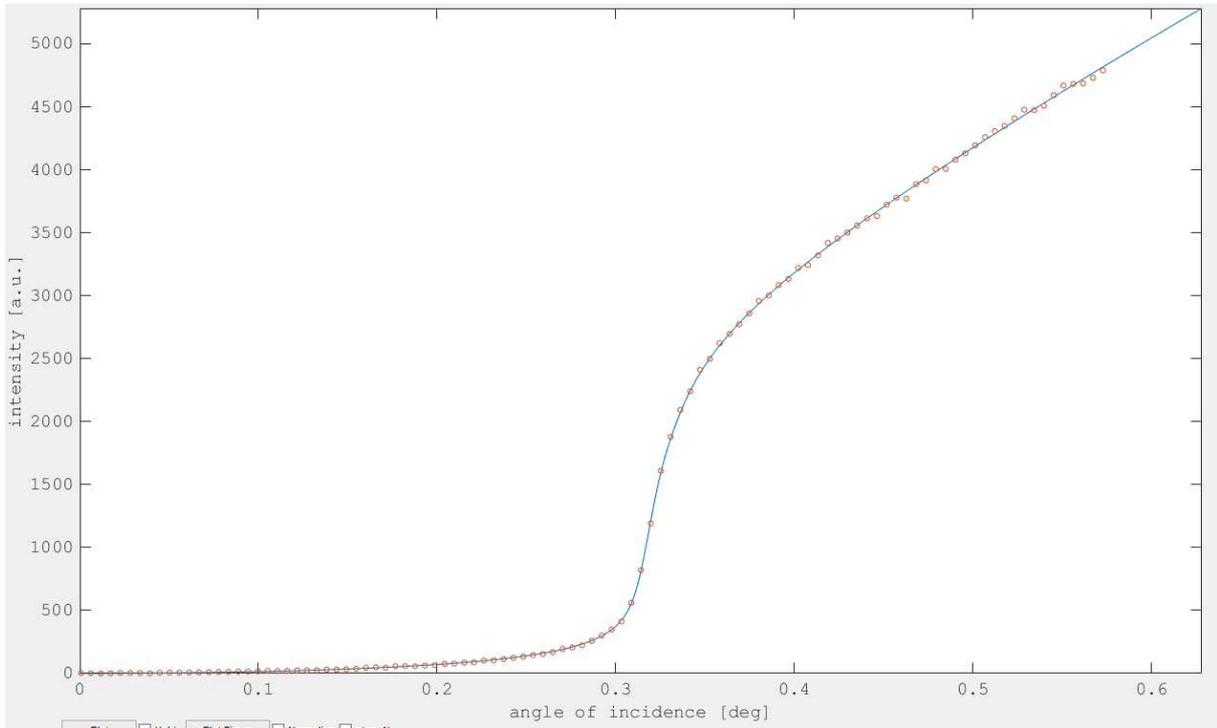


Abbildung 96: Angepasste Si-Kurve eines Si-Substrates

Wie aus der Kurve zu erkennen ist, stimmen die angepasste theoretische Kurve und die gemessenen Daten sehr gut überein (Abb. 95). Für diesen Fit wurde ein Substrat aus reinem Silizium mit einer Schicht aus SiO₂ angenommen. Die Anpassung erfolgte in der JGIXA-Software über eine Minimierung der Abweichung χ^2 durch einen evolutionären Algorithmus der bestimmte Parameter variiert. Die Parameter waren für diese Probe die Rauigkeit von Substrat und Schicht, die Dichte der SiO₂ Schicht sowie die Divergenz des Röntgenstrahls und beobachteter Probenfläche.

<input checked="" type="checkbox"/> Reflecting			
<input type="checkbox"/> density [g/cm3]	2.329	< 2.329	< 2.329
<input checked="" type="checkbox"/> roughness [nm]	0.01	< 31.8275	< 35
<input type="checkbox"/> Si	1	< 1	< 1
			Remove
Add Element			
<input checked="" type="checkbox"/> Reflecting			
<input type="checkbox"/> thickness [nm]	250	< 300	< 350
<input checked="" type="checkbox"/> density [g/cm3]	1	< 2.12164	< 3
<input checked="" type="checkbox"/> roughness [nm]	0.01	< 1.13821	< 4
<input type="checkbox"/> Si	1	< 1	< 1
			Remove
<input type="checkbox"/> O	1	< 2	< 1
			Remove
Add Element			

Setup			
X-ray source			
<input checked="" type="checkbox"/>	divergence [mrad]	0.1	<0.15563> < 1
XRF detector			
<input checked="" type="checkbox"/>	inspected [mm]	0.5	<1.89177> < 8
XRR detector			

Dieses Substratmaterial wurde für die Produktion aller gemessenen Ti-Schichten verwendet. Deswegen wurden die Werte, welche bei der Anpassung des Substrates gefunden wurden nun übernommen und nicht mehr variiert. Die Strahldivergenz und die beobachtete Probenfläche wurden ebenfalls übernommen. Anpassungsparameter waren: Dicke, Dichte und Rauigkeit der Schichten.

Eine 2nmTi-Schicht wurde gemessen (Abb. 97 & Abb. 98).

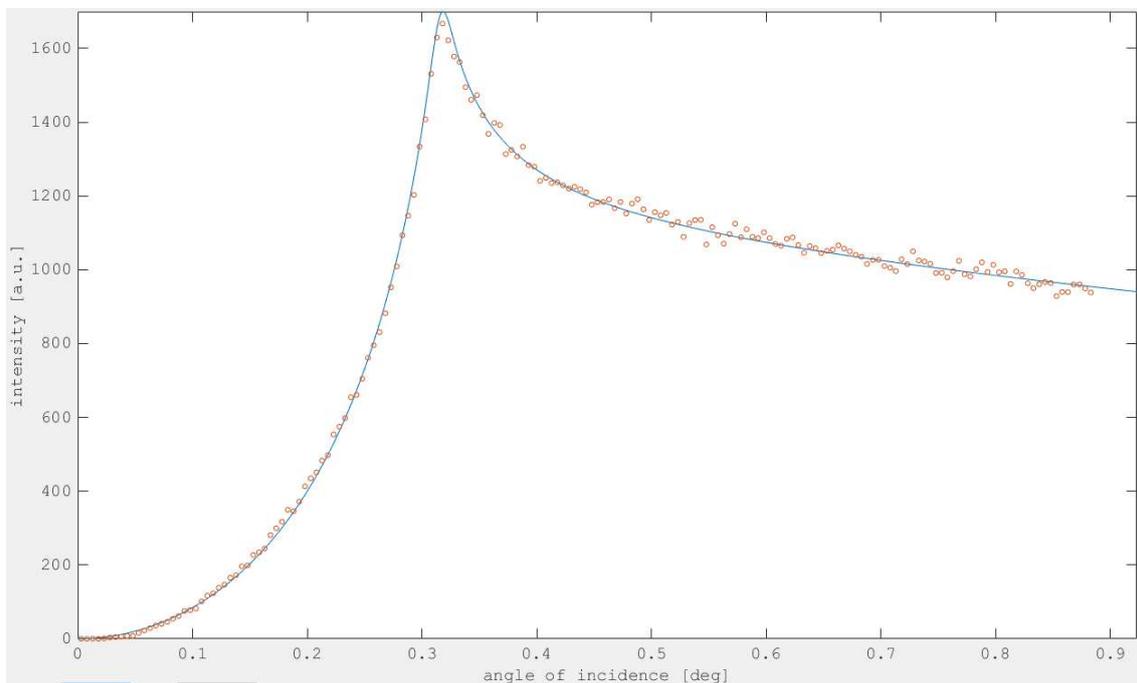


Abbildung 97: Angepasste Ti-Kurve einer 2nm Ti-Schicht

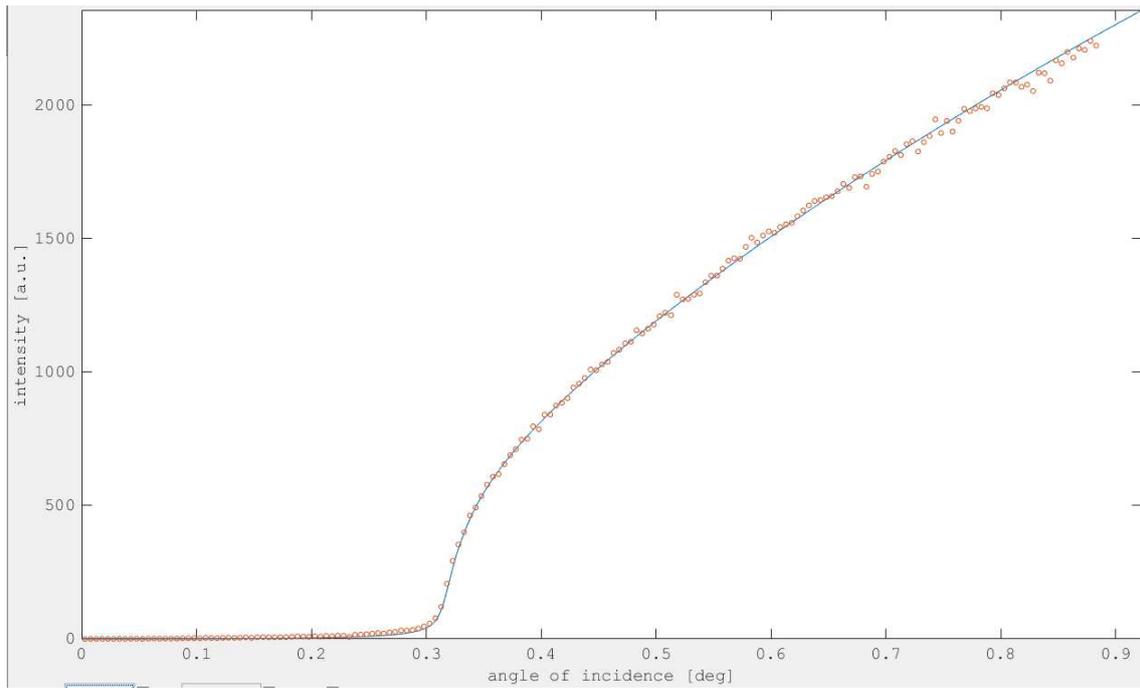


Abbildung 98: Angepasste Si-Kurve einer 2nm Ti-Schicht

Die Daten konnten mit einem Model aus einer puren Titanschicht und zwei Oxidationsschichten mit einer kombinierten Dicke von ca. 3.6nm sehr gut angepasst werden.

<input checked="" type="checkbox"/> Reflecting			
<input checked="" type="checkbox"/> thickness [nm]	1	< 1.00012	< 3
<input checked="" type="checkbox"/> density [g/cm3]	4	< 4.9997	< 5
<input checked="" type="checkbox"/> roughness [nm]	0.01	< 2.14273	< 5
<input type="checkbox"/> Ti	1	< 1	< 1 Remove
Add Element			

<input checked="" type="checkbox"/> Reflecting			
<input checked="" type="checkbox"/> thickness [nm]	0.1	< 1.49888	< 1.5
<input checked="" type="checkbox"/> density [g/cm3]	4.5	< 5.49997	< 5.5
<input checked="" type="checkbox"/> roughness [nm]	0.01	< 0.01252	< 20
<input type="checkbox"/> Ti	1	< 1	< 1 Remove
<input type="checkbox"/> O	1	< 1	< 1 Remove
Add Element			

<input checked="" type="checkbox"/> Reflecting			
<input checked="" type="checkbox"/> thickness [nm]	0.1	< 1.11558	< 1.5
<input checked="" type="checkbox"/> density [g/cm3]	3	< 3.9965	< 4
<input checked="" type="checkbox"/> roughness [nm]	0.01	< 2.75782	< 5
<input type="checkbox"/> Ti	1	< 1	< 1 Remove
<input type="checkbox"/> O	1	< 2	< 1 Remove
Add Element			

Eine 10nm Ti-Schicht wurde gemessen (Abb. 99 & Abb. 100).

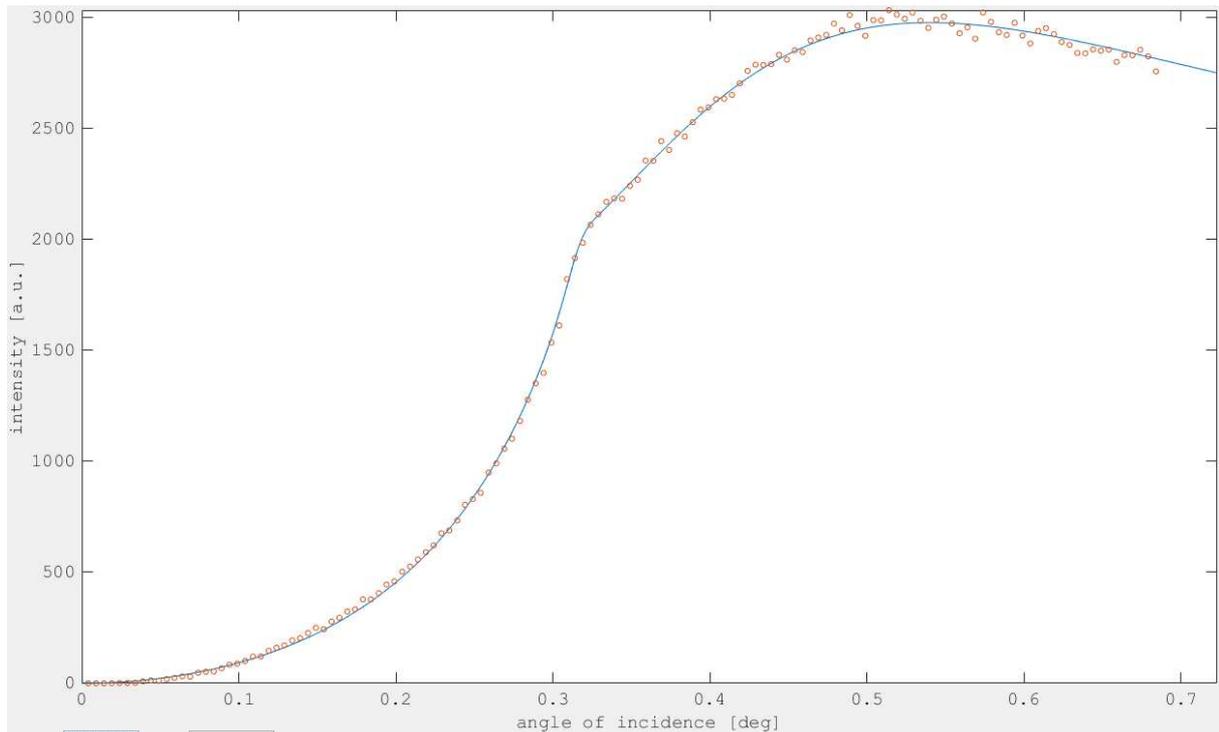


Abbildung 99: Angepasste Ti-Kurve einer 10nm Ti-Schicht

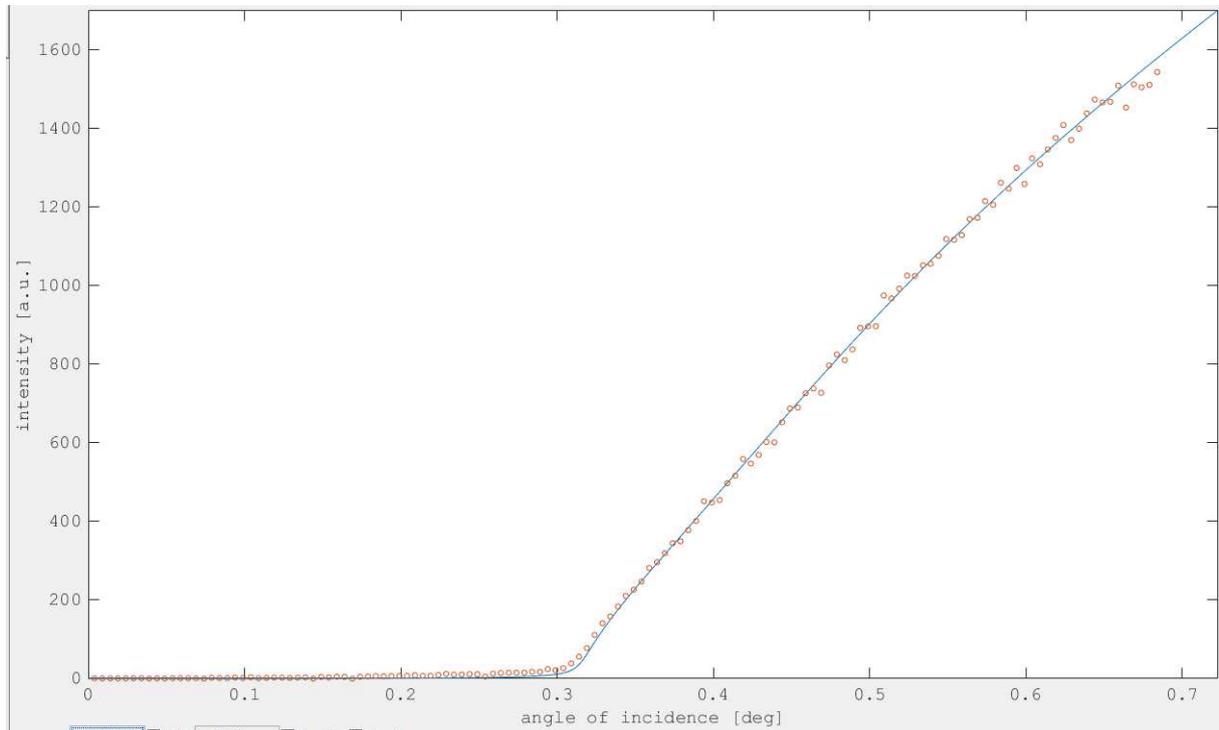


Abbildung 100: Angepasste Si-Kurve einer 10nm Ti-Schicht

Für diese Probe waren vier Schichten mit einer kombinierten Dicke von ca. 7.8nm für die Optimierung der Anpassungsfunktion notwendig

Reflecting

<input type="checkbox"/> thickness [nm]	4	< 4.02017	< 8	
<input type="checkbox"/> density [g/cm3]	4	< 6.92174	< 7	
<input type="checkbox"/> roughness [nm]	0.01	< 0.33577	< 4	
<input type="checkbox"/> Ti	1	< 1	< 1	Remove

Add Element

Reflecting

<input type="checkbox"/> thickness [nm]	0.1	< 1.84947	< 3	
<input type="checkbox"/> density [g/cm3]	1.5	< 2.46432	< 4	
<input type="checkbox"/> roughness [nm]	0.01	< 1.96676	< 2	
<input type="checkbox"/> Ti	1	< 1	< 1	Remove
<input type="checkbox"/> O	1	< 1	< 1	Remove

Add Element

Reflecting

<input type="checkbox"/> thickness [nm]	0.1	< 0.95865	< 4	
<input type="checkbox"/> density [g/cm3]	2	< 3.2737	< 6	
<input type="checkbox"/> roughness [nm]	0.01	< 3.03713	< 4	
<input type="checkbox"/> Ti	1	< 1	< 1	Remove
<input type="checkbox"/> O	1	< 2	< 1	Remove

Add Element

Reflecting

<input type="checkbox"/> thickness [nm]	0.1	< 0.98659	< 2	
<input type="checkbox"/> density [g/cm3]	1	< 2.95406	< 3	
<input type="checkbox"/> roughness [nm]	0.01	< 3.52081	< 4	
<input type="checkbox"/> Ti	1	< 2	< 1	Remove
<input type="checkbox"/> O	1	< 3	< 1	Remove

Add Element

Eine 20nm Ti-Schicht wurde gemessen (Abb. 101 & Abb. 102).

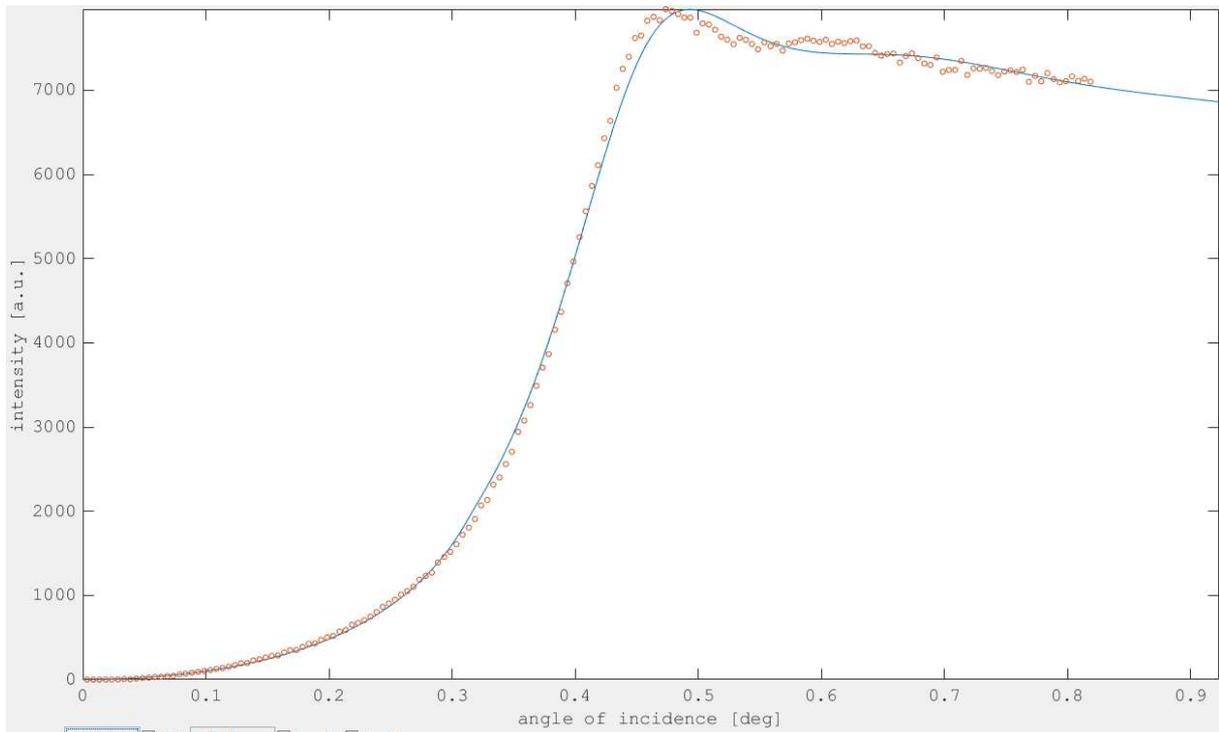


Abbildung 101: Angepasste Ti-Kurve einer 20nm Ti-Schicht

Wie hier zu erkennen ist, passt die Anpassung der Titankurve nicht so gut zu den Messdaten wie bei den vorherigen Proben (Abb. 101).

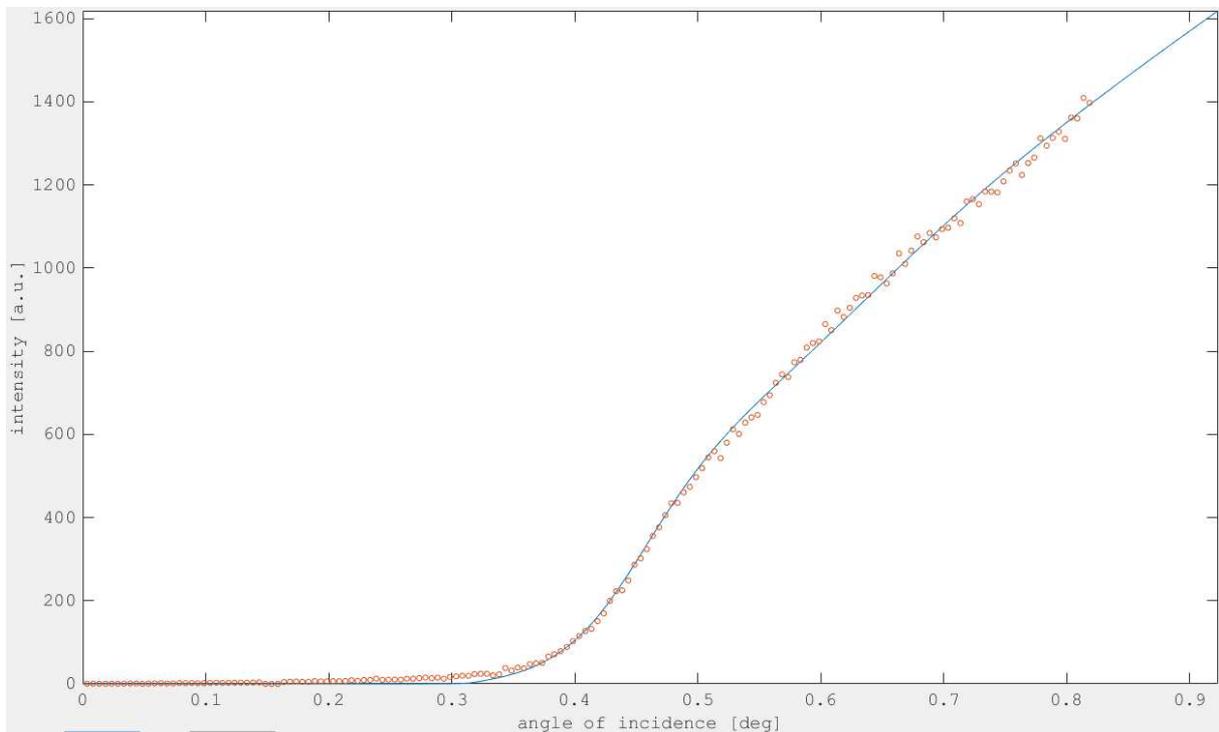


Abbildung 102: Angepasste Si-Kurve einer 20nm Ti-Schicht

Für diese Probe wurden, wie schon bei der 6nm Probe, vier Schichten für die Anpassung verwendet. Die kombinierte Dicke ist ca. 20.9nm.

<input checked="" type="checkbox"/>	Reflecting			
<input checked="" type="checkbox"/>	thickness [nm]	10	< 13.2661	< 17
<input checked="" type="checkbox"/>	density [g/cm3]	3	< 3.90983	< 5
<input checked="" type="checkbox"/>	roughness [nm]	0.01	< 2.74108	< 3
<input type="checkbox"/>	Ti	1	< 1	< 1
<input type="button" value="Remove"/>				
<input type="button" value="Add Element"/>				

<input checked="" type="checkbox"/>	Reflecting			
<input checked="" type="checkbox"/>	thickness [nm]	0.5	< 1.58964	< 5
<input checked="" type="checkbox"/>	density [g/cm3]	2	< 3.05067	< 4
<input checked="" type="checkbox"/>	roughness [nm]	0.01	< 0.49384	< 2
<input type="checkbox"/>	Ti	1	< 1	< 1
<input type="checkbox"/>	O	1	< 1	< 1
<input type="button" value="Remove"/>				
<input type="button" value="Add Element"/>				

<input checked="" type="checkbox"/>	Reflecting			
<input checked="" type="checkbox"/>	thickness [nm]	0.5	< 5.89083	< 10
<input checked="" type="checkbox"/>	density [g/cm3]	2	< 5.05734	< 6
<input checked="" type="checkbox"/>	roughness [nm]	0.01	< 0.09648	< 1
<input type="checkbox"/>	Ti	1	< 1	< 1
<input type="checkbox"/>	O	1	< 2	< 1
<input type="button" value="Remove"/>				
<input type="button" value="Add Element"/>				

<input checked="" type="checkbox"/>	Reflecting			
<input checked="" type="checkbox"/>	thickness [nm]	0.1	< 0.10049	< 3
<input checked="" type="checkbox"/>	density [g/cm3]	1	< 5.49624	< 5.5
<input checked="" type="checkbox"/>	roughness [nm]	0.01	< 2.58761	< 5
<input type="checkbox"/>	Ti	1	< 2	< 1
<input type="checkbox"/>	O	1	< 3	< 1
<input type="button" value="Remove"/>				
<input type="button" value="Add Element"/>				

Mit den Ergebnissen aus den Messungen wurde gezeigt, dass GIXRF Messungen am Low-Z Spektrometer möglich sind und auch quantifiziert werden können.

7.6.2 Mg Schicht

Nachdem gezeigt wurde, dass die Methode für Titanschichten gut funktioniert, wurden auch Schichten aus leichteren Elementen untersucht.

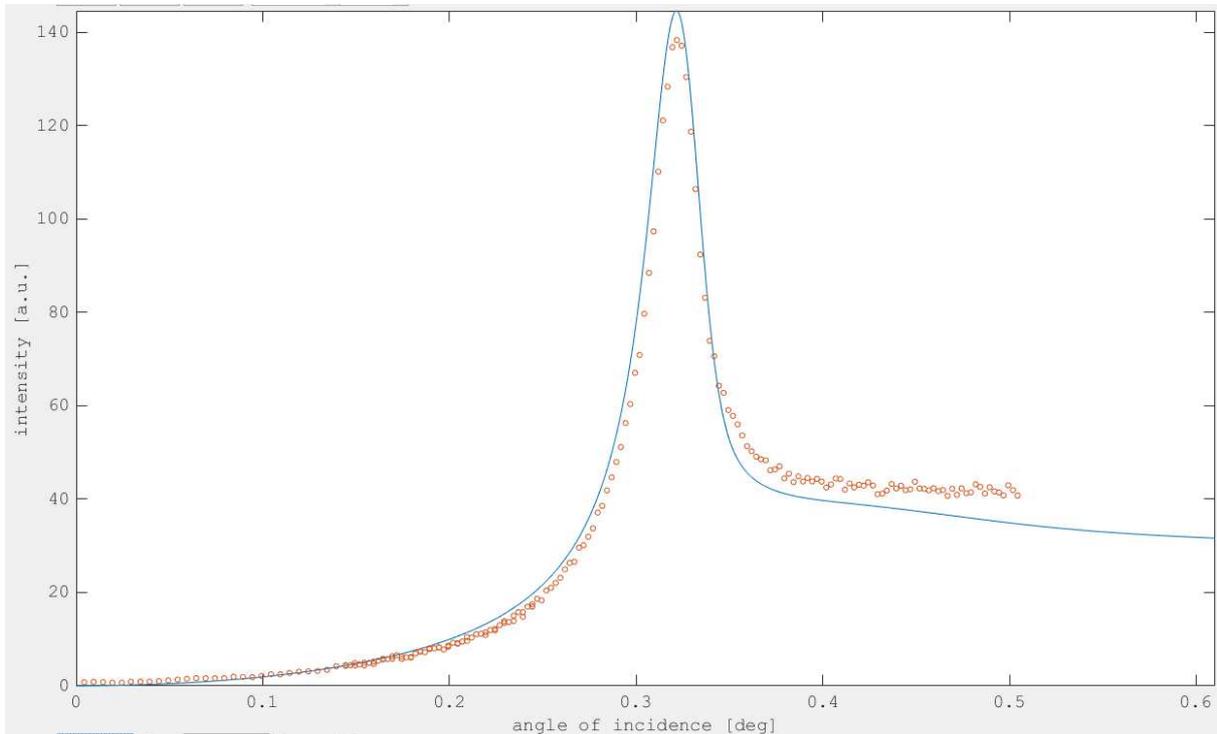


Abbildung 103: Angepasste Mg-Kurve einer Mg-Schicht

Die angepasste Kurve weicht oberhalb vom kritischen Winkel etwas von den gemessenen Werten ab (Abb. 103). Die besten Ergebnisse wurden mit einer Kombination aus zwei Schichten erreicht. Die kombinierte Dicke der Schichten ist ca. 24.3nm.

<input checked="" type="checkbox"/>	Reflecting			
<input checked="" type="checkbox"/>	thickness [nm]	1	< 10.6466	< 40
<input type="checkbox"/>	density [g/cm3]	1	< 1.74	< 1
<input checked="" type="checkbox"/>	roughness [nm]	0.01	< 1.2	< 1.2
<input type="checkbox"/>	Mg	1	< 1	< 1
<input type="button" value="Remove"/>				
<input type="button" value="Add Element"/>				

<input checked="" type="checkbox"/>	Reflecting			
<input checked="" type="checkbox"/>	thickness [nm]	0.1	< 13.7248	< 20
<input type="checkbox"/>	density [g/cm3]	1	< 1.74	< 1
<input checked="" type="checkbox"/>	roughness [nm]	0.01	< 0.01005	< 1
<input type="checkbox"/>	Mg	1	< 1	< 1
<input type="button" value="Remove"/>				
<input type="checkbox"/>	O	1	< 1	< 1
<input type="button" value="Remove"/>				
<input type="button" value="Add Element"/>				

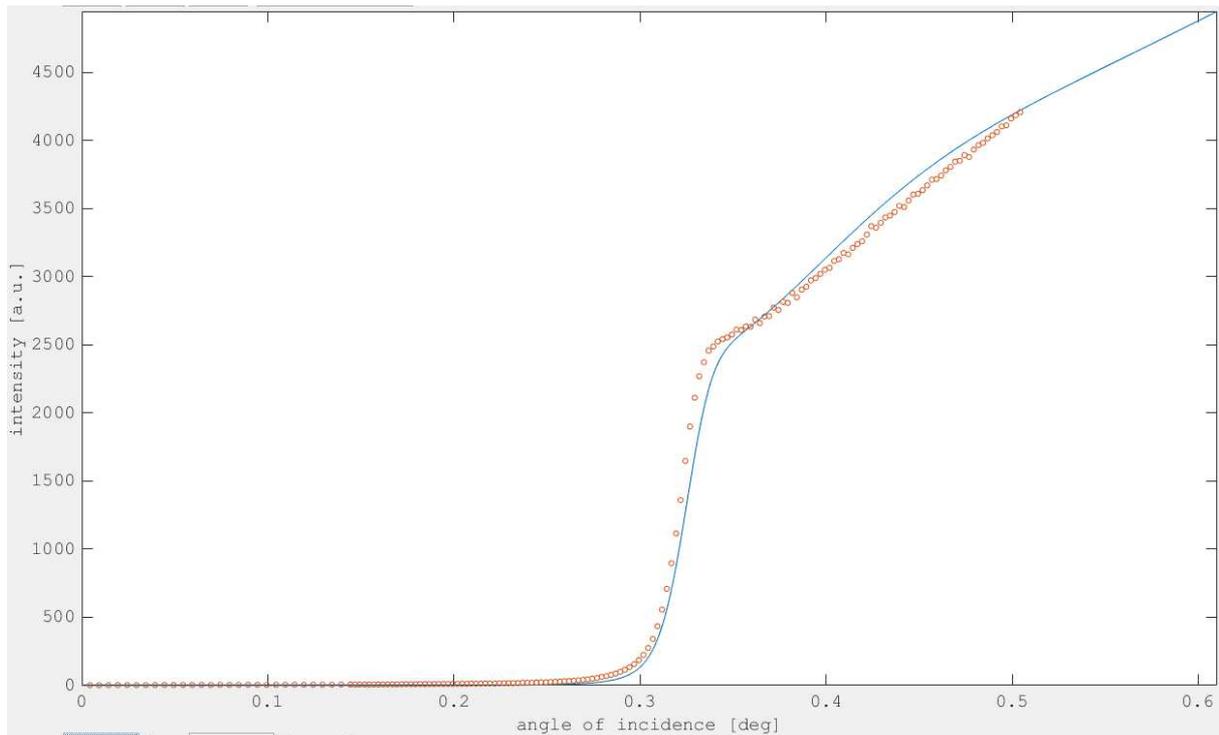


Abbildung 104: Angepasste Si-Kurve einer Mg-Schicht

Das Ergebnis der Siliziumanpassungskurve passt nicht perfekt (Abb. 104). Das Bulkmaterial wurde hierfür als reines SiO_2 angenommen.

<input checked="" type="checkbox"/>	Reflecting				
<input type="checkbox"/>	density [g/cm ³]	2.329	< 2.329	< 2.329	
<input checked="" type="checkbox"/>	roughness [nm]	0.01	< 1	< 1	
<input type="checkbox"/>	Si	1	< 1	< 1	Remove
<input type="checkbox"/>	O	1	< 2	< 1	Remove
Add Element					

Die restlichen Parameter der Anpassung waren wie folgt:

Setup				
X-ray source				
<input checked="" type="checkbox"/>	divergence [mrad]	0.1	< 0.30490!	< 1
XRF detector				
<input checked="" type="checkbox"/>	inspected [mm]	3	< 3	< 10
XRR detector				

7.6.3 Organische Schichten

Zuletzt wurden organische Schichten analysiert um die Leistungsfähigkeit des Spektrometers bei noch leichteren Elementen zu untersuchen. Die ungefähren Konzentrationen der Elemente waren bekannt.

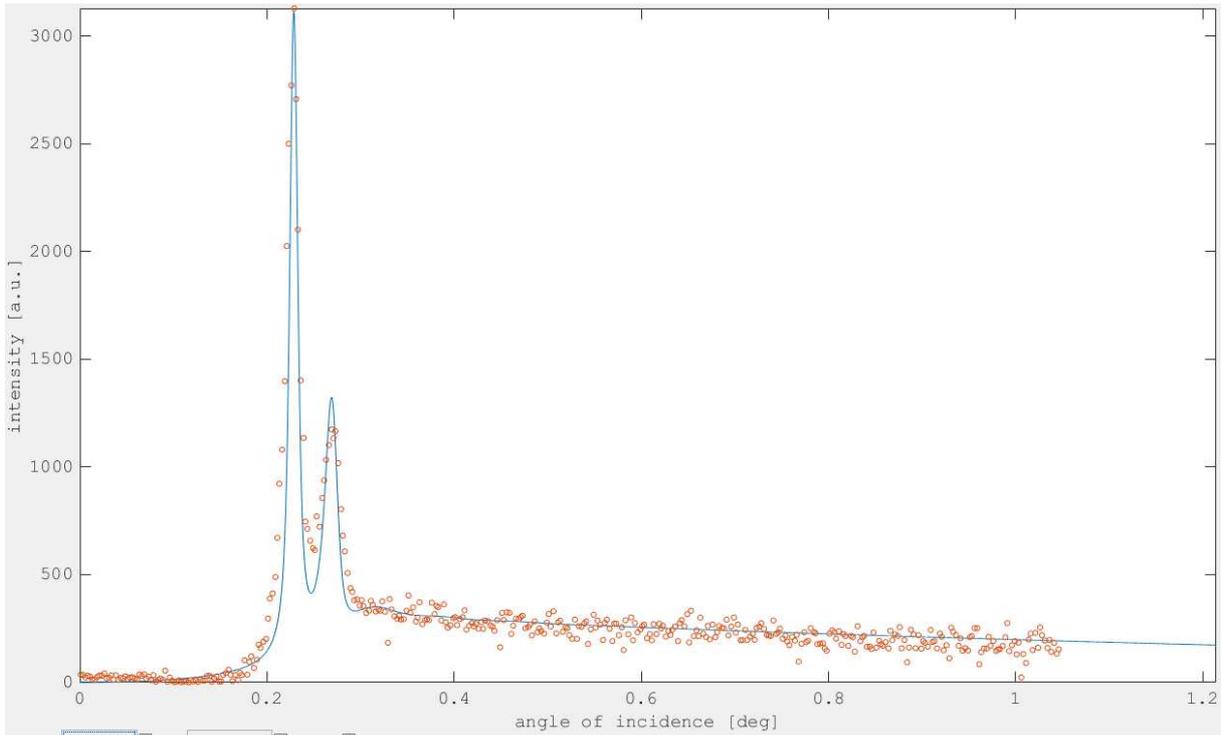


Abbildung 105: Angepasste F-Kurve einer organischen Schicht

Die Fluorkurve wurde fast perfekt angepasst (Abb. 105).

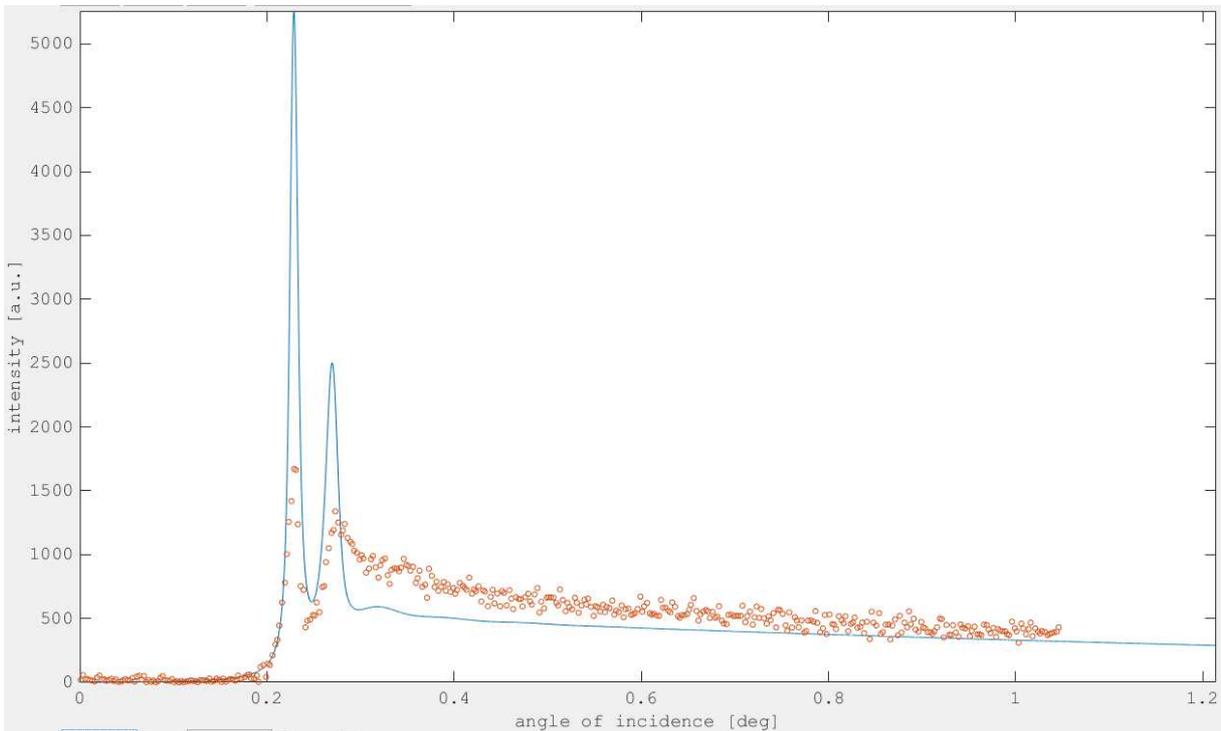


Abbildung 106: Angepasste C-Kurve einer organischen Schicht

Die Kohlenstoffkurve zeigt eine wesentlich geringere Intensität als die theoretische Kurve (Abb. 106). Außerdem wirkt sie „verschmierter“.

Diese Ergebnisse wurden aus einer Kombination aus drei Schichten erlangt. Zwei wurden frei variiert und die Mittlere wurde in einem Bereich um die gegebenen Werte variiert. Die kombinierte Dicke beträgt ca. 68nm.

<input checked="" type="checkbox"/>	Reflecting				
<input checked="" type="checkbox"/>	thickness [nm]	0.1	< 12.6727	< 15	
<input checked="" type="checkbox"/>	density [g/cm3]	0.9	< 1.27395	< 1.3	
<input checked="" type="checkbox"/>	roughness [nm]	1	< 3.25725	< 4	
<input checked="" type="checkbox"/>	Si	1	< 5.68676	< 100	Remove
<input checked="" type="checkbox"/>	F	3	< 4.21237	< 100	Remove
<input checked="" type="checkbox"/>	O	1	< 1.79875	< 100	Remove
<input checked="" type="checkbox"/>	N	1	< 3.50876	< 100	Remove
<input checked="" type="checkbox"/>	C	50	< 87.1042	< 100	Remove
<input checked="" type="checkbox"/>	H	35	< 45.7198	< 100	Remove
Add Element					

<input checked="" type="checkbox"/>	Reflecting				
<input checked="" type="checkbox"/>	thickness [nm]	1	< 48.2683	< 60	
<input checked="" type="checkbox"/>	density [g/cm3]	0.9	< 0.90061	< 1.3	
<input checked="" type="checkbox"/>	roughness [nm]	0.8	< 0.80170	< 1.7	
<input checked="" type="checkbox"/>	F	2	< 4.99712	< 5	Remove
<input checked="" type="checkbox"/>	O	0.5	< 1.73869	< 2	Remove
<input type="checkbox"/>	N	1	< 1.19	< 1	Remove
<input checked="" type="checkbox"/>	C	45	< 52.71	< 65	Remove
<input checked="" type="checkbox"/>	H	30	< 49.4279	< 50	Remove
Add Element					

<input checked="" type="checkbox"/>	Reflecting				
<input checked="" type="checkbox"/>	thickness [nm]	0.1	< 7.98413	< 8	
<input checked="" type="checkbox"/>	density [g/cm3]	0.1	< 0.84584	< 3	
<input checked="" type="checkbox"/>	roughness [nm]	0.1	< 0.64687	< 1	
<input checked="" type="checkbox"/>	F	1	< 1.02007	< 100	Remove
<input checked="" type="checkbox"/>	O	1	< 1	< 100	Remove
<input checked="" type="checkbox"/>	C	1	< 1.03661	< 100	Remove
<input checked="" type="checkbox"/>	H	1	< 98.5417	< 100	Remove
Add Element					

Das Substrat war SiO₂ und wurde in Dichte und Rauigkeit variiert.

<input checked="" type="checkbox"/>	Reflecting				
<input checked="" type="checkbox"/>	density [g/cm3]	1.5	< 1.64158	< 2.5	
<input checked="" type="checkbox"/>	roughness [nm]	0.3	< 1.96614	< 3	
<input type="checkbox"/>	Si	1	< 1	< 1	Remove
<input type="checkbox"/>	O	1	< 2	< 1	Remove
Add Element					

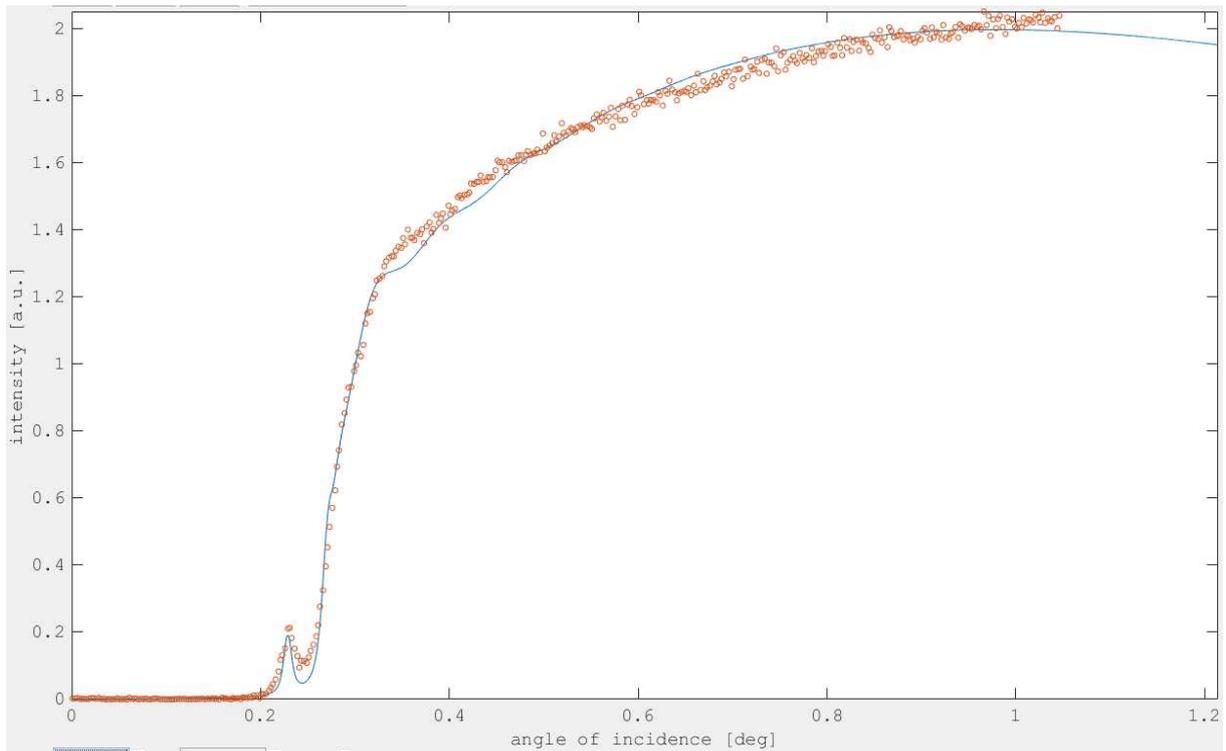


Abbildung 107: Angepasste O-Schicht einer organischen Schicht

Sauerstoff ist sowohl im Substrat als auch in der Schicht vorhanden, die Kurve weist hauptsächlich Charakteristika einer Substratkurve auf (Abb. 107).

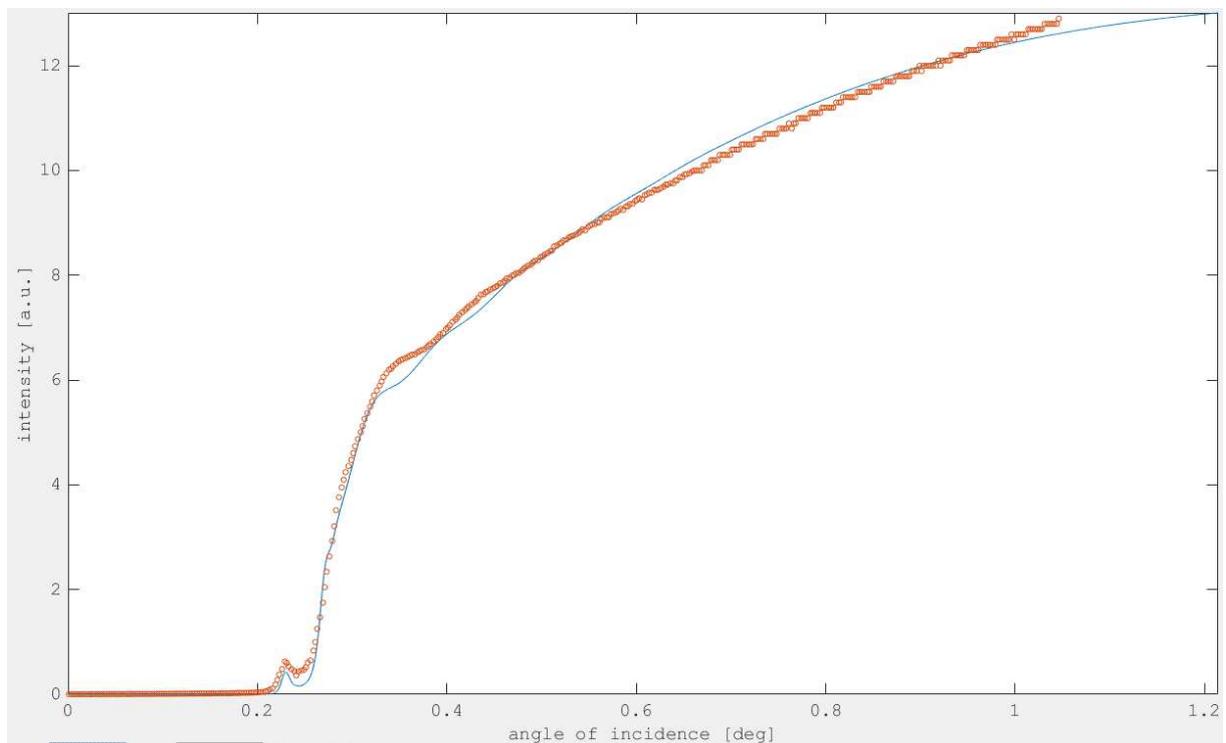
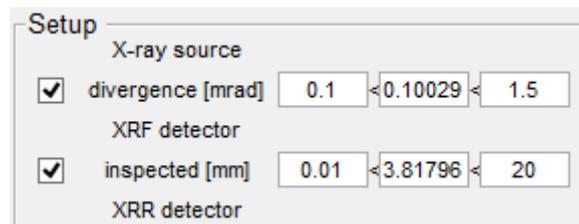


Abbildung 108: Angepasste Si-Kurve einer organischen Schicht

Die Anpassung der Siliziumkurve passt ab dem kritischen Winkel nicht mehr sehr gut mit den gemessenen Werten zusammen (Abb. 108).

Die restlichen Parameter der Anpassung waren:



7.6.4 Probleme mit GIXRF

Die gegebenen Beispiele sollten einen Einblick geben, dass GIXRF an dem Low-Z Spektrometer der TU Wien möglich ist. Faszinierend ist, dass Kurven von Elemente bis hin zum Kohlenstoff gemessen und quantifiziert werden können. Es wurden jedoch weitaus mehr Analysen durchgeführt als hier gelistet wurden. Bei einem Großteil dieser Messungen war keine erfolgreiche Quantifizierung möglich. Ein Grund könnte die Bestimmung des Nullwinkels sein. Die genaue Bestimmung muss bei jedem Probenwechsel durchgeführt werden. Geringe Abweichungen können aber vom Programm JGIXA im Laufe der Anpassung korrigiert werden. Ein größeres Problem stellen Schwankungen der eintreffenden Röntgenstrahlung bei sehr langen Messzeiten dar.

Es wurden zwei Messungen eines fixierten Streukörpers durchgeführt. Die gesamte Zählrate wurde in 100s Intervallen über ca. 12 Stunden aufgenommen (Abb. 109 & Abb. 110).

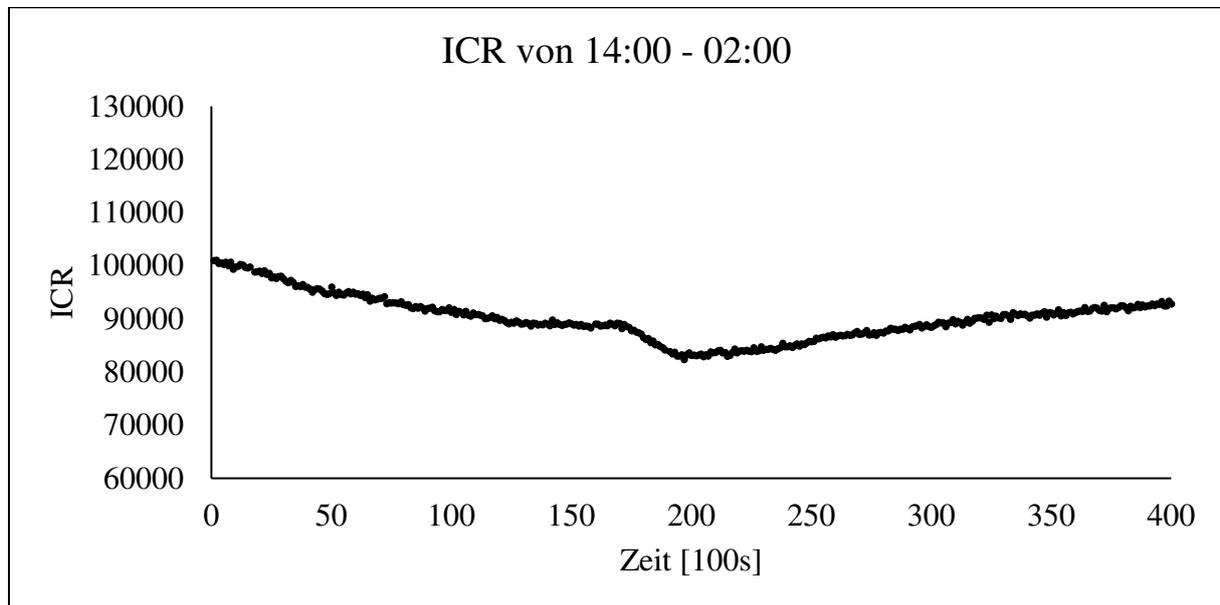


Abbildung 109: ICR des Low-Z Spektrometers über mehrere Stunden (1)

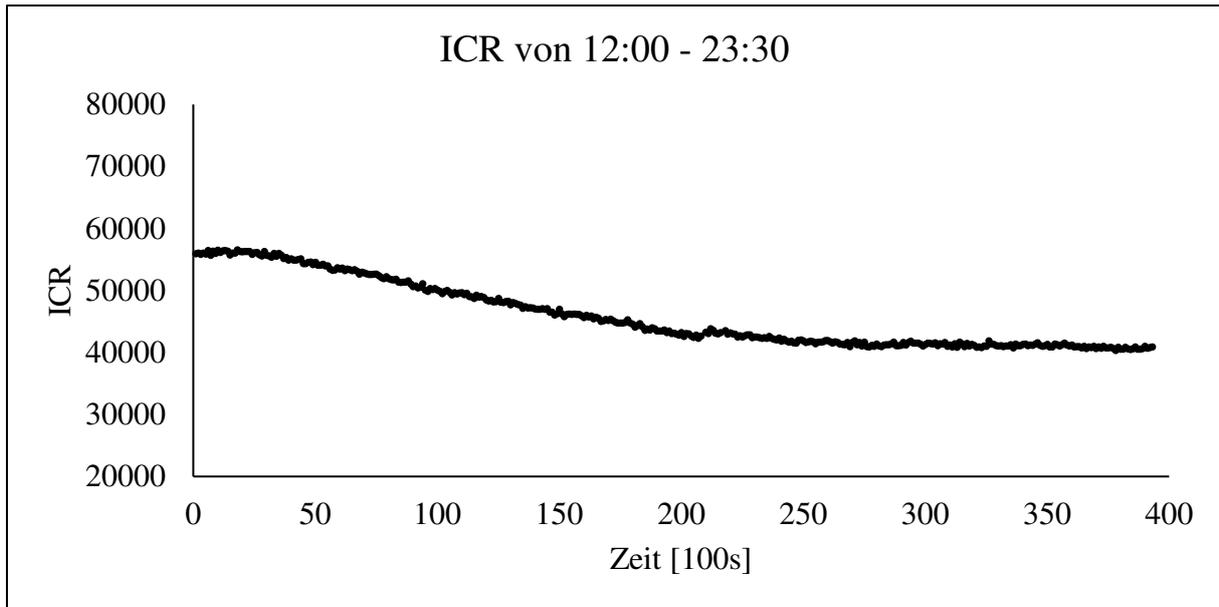


Abbildung 110: ICR des Low-Z Spektrometers über Mehrere Stunden (2)

Es war zu erkennen, dass die Zählrate über den Zeitraum bis zu 20% vom Startwert abnimmt. Ein Grund könnten wechselnde Temperatureinflüsse auf die Halterung des Multilayer Monochromators sein. Es wurde festgestellt, dass die Temperatur im Labor im Laufe eines Tages, besonders im Sommer, nicht konstant bleibt (Abb. 111).

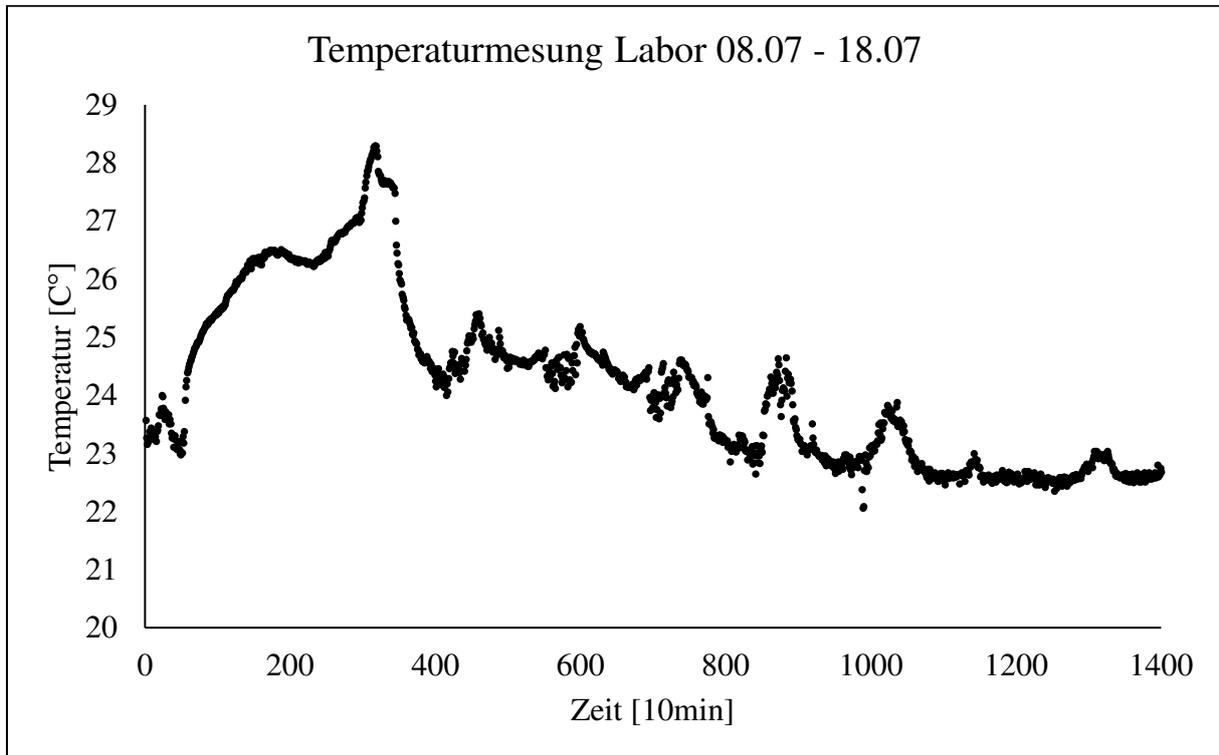


Abbildung 111: Temperatur im Labor des Low-Z Spektrometers über mehrere Tage

Der große Anstieg zu Beginn weist auf die Temperatur im Labor ohne Klimaanlage am Wochenende hin, die kleineren Peaks danach zeigen einen Temperaturanstieg unter Tags und Abfall bei Nacht.

Weitere Schwierigkeiten bei längeren Messungen sind sporadisch auftretende Ausfälle des Detektors.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ein Ziel dieser Arbeit war die Erarbeitung einer Methode zur Messung der Konzentrationen von Si und Al und deren Verhältnis in Zeolithproben. Nach mehreren Durchläufen und Variationen in der Probenvorbereitung wurde festgestellt, dass das Verhältnis bei genügend hoher Al Konzentration mit dem Low-Z Spektrometer mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden kann. Dies wurde durch die Messung und Quantifizierung einer Referenzprobe validiert. Um die Konzentrationen zu bestimmen oder bei Zeolithen mit sehr geringer Al Konzentration wurde eine Kombination von XRF und NAA notwendig. Bei sehr geringer Al Konzentration ist außerdem ein Element notwendig, das vertrauenswürdig von beiden Methoden analysiert werden kann.

Ein weiteres Ziel waren die GIXRF Messungen von dünnen Schichten aus leichten Elementen. Mit Ti-Schichten von unterschiedlicher Dicke wurde gezeigt, dass die Messung und Quantifizierung im Prinzip funktionieren. Danach konnte auch eine Mg-Schicht erfolgreich gemessen und ausgewertet werden. Zuletzt wurde sogar eine organische Schicht quantifiziert. Es kann somit gesagt werden, dass es möglich ist, Winkelkurven von Elementen bis inklusive Fluor zu messen und zu quantifizieren. Die Winkelkurve des Kohlenstoffsignals zeigt zwar klare Details, konnte aber nicht gut genug angepasst werden.

Es wurden auch einige Mängel am Low-Z Spektrometer festgestellt. In Spektren wurde ein ungewöhnliches Signal bemerkt. Es wurden gezielt verschiedene Materialien gemessen um hohe Zählraten an energetisch unterschiedlichen Positionen zu erzeugen. Aus den Ergebnissen wurde vermutet, dass es sich um ein Problem der Detektorelektronik handelt. Dieser Verdacht wurde durch Studien verschiedener Einstellungen des Detektors bestätigt. Die Detektorelektronik wurde ausgetauscht. Ein weiteres Problem waren die erheblichen Schwankungen der Intensität der anregenden Röntgenstrahlung. Es wurde ein möglicher Zusammenhang mit Temperaturschwankungen im Labor vermutet. Diese Schwankungen sollten keinen Einfluss auf zeitlich deutlich kürzere Einzelmessungen haben. GIXRF Messungen mit mehrstündiger Messdauer werden allerdings erheblich verfälscht. Ein weiterer Mangel ist die Kontamination von Proben mit S und Cl durch das Spektrometer. Eine definitive Quelle konnte nicht bestimmt werden. Weitere sporadisch auftretende Störungen sind Ausfälle des Detektors bei längeren Messungen und die Fehlfunktionen des Höhenmotors der Probenhalterung.

Zur Weiterführung dieser Arbeit sollten noch mehrere makroskopische Referenzmaterialien gemessen werden um die erarbeitete Methode für Zeolithe noch genauer zu untersuchen. Eine weitere Arbeit die diese Methode angewendet hat, wurde bereits im Rahmen eines Masterprojekts fertig gestellt[25].

Für zukünftige GIXRF Messungen müssen die Schwankungen der anregenden Strahlung behoben werden. Notwendig wäre auch ein Reflektivitätsdetektor für das Low-Z Spektrometer, um den Nullwinkel exakt einstellen zu können und weil ohne die Kombination mit der Reflektivitätskurve mehrere unterschiedliche Anpassungen perfekt mit der gemessenen Fluoreszenzkurve übereinstimmen können[26].

Da die vom System verursachten Kontaminationen nicht definitiv zurückverfolgt werden konnten, wäre es sinnvoll nach anderen Lösungen für das Pumpsystem und die Kühlung zu suchen.

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: FLUORESZENZAUSBEUTE EINIGER LEICHTER ELEMENTE [14].....	25
TABELLE 2: C-NETTOCOUNTS BEI VERSCHIEDENEN THRESHOLD-EINSTELLUNGEN	43
TABELLE 3: NEUE UND ALTE NACHWEISGRENZEN FÜR C, O, F UND NA	45
TABELLE 4: SENSITIVITÄTEN FÜR C, O, F UND NA	45
TABELLE 5: SI/AL VERHÄLTNIS NACH ICP-MS UND EDX	48
TABELLE 6: NETTOCOUNTS FÜR AL UND SI DER PROBE A.....	49
TABELLE 7: FUNDAMENTALE PARAMETER FÜR AL UND SI	49
TABELLE 8: SI/AL VERHÄLTNIS DER PROBE A NACH XRF	49
TABELLE 9: NETTOCOUNTS FÜR AL UND SI DER PROBE B.....	50
TABELLE 10: SI/AL VERHÄLTNIS DER PROBE B NACH XRF	50
TABELLE 11: FUNDAMENTALE PARAMETER VON NA, AL UND SI	53
TABELLE 12: RELATIVE SENSITIVITÄTEN FÜR NA, AL UND SI	53
TABELLE 13: RELATIVE TRANSMISSION VON AL, SI UND NA	54
TABELLE 14: MESSDATEN DER PROBE C.....	54
TABELLE 15: MESSERGEBNISSE VON PROBE C	58
TABELLE 16: ERGEBNISSE AUS ATIQUNT FÜR PROBE C.....	62
TABELLE 17: ATIQUNT ERGEBNISSE FÜR CFA	64
TABELLE 18: ELEMENTVERHÄLTNISSE VON CFA AUS DEN MESSDATEN	64
TABELLE 19: ELEMENTVERHÄLTNISSE VON CFA AUS DEM DATENBLATT.....	64
TABELLE 20: ABWEICHUNG DER REALEN ELEMENTVERHÄLTNISSEN VON DEN GEMESSENEN IN PROZENT	65
TABELLE 21: THEORETISCHE, RELATIVE SENSITIVITÄTEN MEHRERER ELEMENTE	66
TABELLE 22: AUSWERTUNG DER MISCHUNG AUS NA-, AL-, K-, CA- UND TI-STANDARDS.....	67
TABELLE 23: AUSWERTUNG DER MISCHUNG AUS SI- UND TI-STANDARDS	68
TABELLE 24: AUSWERTUNG DER MISCHUNG AUS S- UND K-STANDARDS.....	68
TABELLE 25: ELEMENTVERHÄLTNISSE VON CFA AUS DEN MESSDATEN	71
TABELLE 26: ABWEICHUNG DER ELEMENTVERHÄLTNISSE AUS DEM DATENBLATT ZU DENEN AUS DEN MESSWERTEN IN PROZENT	71
TABELLE 27: ERGEBNISSE DER PROBE C	73
TABELLE 28; ERGEBNISSE DER PROBE C VON NAA.....	73
TABELLE 29: ERGEBNISSE DER PROBE D.....	75

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: ENTSTEHUNG VON BREMSSTRAHLUNG[7, P. 185].....	3
ABBILDUNG 2: BREMSSTRAHLUNG[8]	3
ABBILDUNG 3: ENTSTEHUNG CHARAKTERISTISCHER RÖNTGENSTRAHLUNG	5
ABBILDUNG 4: ERLAUBTE ATOMÜBERGÄNGE[9, P. 20]	5
ABBILDUNG 5: VERGLEICH IUPAC UND SIEGBAHN-NOTATION[9, P. 21]	6
ABBILDUNG 6: MOSELEYS GESETZ[9, P. 23].....	6
ABBILDUNG 7: ENTSTEHUNG VON AUGERELEKTRONEN	7
ABBILDUNG 8: FLUORESCENCE AND AUGER YIELDS[11, P. 128]	7
ABBILDUNG 9: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER RÖNTGENRÖHRE[7, P. 185].....	8
ABBILDUNG 10: BEISPIELHAFTES SPEKTRUM EINER RÖNTGENRÖHRE[12]	9
ABBILDUNG 11: COMPTONSTREUUNG[13, P. 174]	10
ABBILDUNG 12: INTENSITÄT DER COMPTONSTREUUNG ALS FUNKTION DES STREUWINKELS DES PHOTONS[9, P. 51].....	11
ABBILDUNG 13: MASSENABSORPTIONSKOEFFIZIENT IN ABHÄNGIGKEIT DER PHOTONENENERGIE[9, P. 47].....	12
ABBILDUNG 14: ANTEIL PHOTOEFFEKT T, COMPTON Σ UND PAARBILDUNG K [13, P. 202]	13
ABBILDUNG 15: TRANSMISSION IN ABHÄNGIGKEIT DER PHOTONENENERGIE FÜR 5CM LUFT[14]	14
ABBILDUNG 16: DARSTELLUNG DER BRAGG-BEDINGUNG[15]	15
ABBILDUNG 17: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG VON WDXRF [10, P. 118]	16
ABBILDUNG 18: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EDXRF [9, P. 14]	17
ABBILDUNG 19: GEOMETRIE XRF[16]	18
ABBILDUNG 20: FUNKTIONSWEISE DES MULTILAYER-MONOCROMATORS [9, P. 85]	20
ABBILDUNG 21: SENSITIVITÄTSKURVE [9, P. 245]	21
ABBILDUNG 22: KALIBRIERKURVE RELATIV ZU GA ALS INTERNEN STANDARD [10, P. 594]	22
ABBILDUNG 23: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG VON TXRF[10, P. 571].....	22
ABBILDUNG 24: REFLEXION ZWEIER PARALLELER RÖNTGENSTRAHLEN [9, P. 61].....	23
ABBILDUNG 25: ABSORPTIONSKOEFFIZIENT IN ABHÄNGIGKEIT DER ORDNUNGSZAHL FÜR VERSCHIEDENE ANREGUNGSENERGIEN [17]	25
ABBILDUNG 26: ENERGIEABHÄNGIGE TRANSMISSION DURCH LINKS: 8 μ M BE, RECHTS: 300NM C [14].....	26
ABBILDUNG 27: WINKELABHÄNGIGKEIT VON FLUORESCENZSIGNALEN [16]	26
ABBILDUNG 28: MAXIMA UND MINIMA EINES STEHENDEN WELLENFELDES BEI UNTERSCHIEDLICHEN WINKELN [9, P. 95]	27
ABBILDUNG 29: WINKELKURVEN VON 18NM TI AUF SI-SUBSTRAT (A) REFLEKTIVITÄT (B) TITAN-K (C) SI-K [1].	28
ABBILDUNG 30: FUNKTIONSWEISE SI(LI) [9, P. 166]	29
ABBILDUNG 31: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG SD-DETEKTOR [20, P. 102]	30
ABBILDUNG 32: THEORETISCHER WIRKUNGSGRAD EINES SI(LI)- UND EINES GE-DETEKTORS BEI VERSCHIEDENEN KRISTALL UND FENSTERDICKEN [16].....	32
ABBILDUNG 33: TRANSMISSION VON ZWEI VERSCHIEDENEN POLYMERFENSTERN [21]	32
ABBILDUNG 34: AUFBAU DER LOW-Z TXRF VAKUUMKAMMER.....	33
ABBILDUNG 35: SPEKTRUM MIT EINEM UNGEWÖHNLICHEN PEAK	34
ABBILDUNG 36: SPEKTRUM EINES KOHLENSTOFFREFLEKTORS	34
ABBILDUNG 37: WINKELKURVE EINER TI-SCHICHT	35

ABBILDUNG 38: ABHÄNGIGKEIT DES STÖRPEAKS VOM SI-SIGNAL.....	35
ABBILDUNG 39: SPEKTRUM EINER KUPFERPROBE.....	36
ABBILDUNG 40: SPEKTRUM EINER ZINKPROBE.....	36
ABBILDUNG 41: SPEKTRUM EINER GERMANIUMPROBE	37
ABBILDUNG 42: SPEKTRUM EINER ALUMINIUMPROBE	37
ABBILDUNG 43: SPEKTRUM EINER TANTALPROBE	37
ABBILDUNG 44: SPEKTRUM EINER YTTRIUMPROBE.....	38
ABBILDUNG 45: SPEKTRUM EINER GOLDPROBE	38
ABBILDUNG 46: ABSTAND ZWISCHEN PEAK UND STÖRPEAK IN ABHÄNGIGKEIT DER ENERGIE FÜR VERSCHIEDENE THRESHOLD-EINSTELLUNGEN	39
ABBILDUNG 47: NIEDERENERGETISCHES SPEKTRUM EINES GERMANIUMREFLEKTORS BEI VERSCHIEDENEN THRESHOLD-EINSTELLUNGEN	40
ABBILDUNG 48: NIEDERENERGETISCHES SPEKTRUM EINES NICKELSTANDARDS BEI VERSCHIEDENEN THRESHOLD-EINSTELLUNGEN	40
ABBILDUNG 49: NIEDERENERGETISCHES SPEKTRUM EINES KUPFERSTANDARDS BEI VERSCHIEDENEN THRESHOLD-EINSTELLUNGEN	40
ABBILDUNG 50: NIEDERENERGETISCHES SPEKTRUM EINES AL-STANDARDS BEI VERSCHIEDENEN THRESHOLD-EINSTELLUNGEN	41
ABBILDUNG 51: NIEDERENERGETISCHES SPEKTRUM EINES MOLYBDENSTANDARDS BEI VERSCHIEDENEN THRESHOLD-EINSTELLUNGEN	41
ABBILDUNG 52: NIEDERENERGETISCHES SPEKTRUM EINES C-REFLEKTORS BEI VERSCHIEDENEN THRESHOLD-EINSTELLUNGEN	41
ABBILDUNG 53: NIEDERENERGETISCHER BEREICH EINES GE-REFLEKTORS BEI VERSCHIEDENEN SHAPING-EINSTELLUNGEN	42
ABBILDUNG 54: NIEDERENERGETISCHER BEREICH EINES C-REFLEKTORS BEI VERSCHIEDENEN SHAPING-EINSTELLUNGEN	42
ABBILDUNG 55: SPEKTRUM EINES C-REFLEKTORS BEI THRESHOLD=80.....	43
ABBILDUNG 56: MANGAN-K LINIEN EINER FE55-QUELLE	44
ABBILDUNG 57: KALIBRIERKURVEN VON C (LINKS) UND O (RECHTS)	44
ABBILDUNG 58: KALIBRIERKURVEN VON F (LINKES) UND NA (RECHTS)	45
ABBILDUNG 59: HÖHEN- (LINKS) UND WINKELSCANNES (RECHTS) EINES PLEXIGLASREFLEKTORS	47
ABBILDUNG 60: SPEKTRUM EINES LEEREN PLEXIGLASREFLEKTORS	47
ABBILDUNG 61:GEFITTETES SPEKTRUM DER SILIKONLÖSUNG	48
ABBILDUNG 62:GEFITTETES SPEKTRUM DER PROBE A	48
ABBILDUNG 63: GEFITTETES SPEKTRUM DER PROBE B.....	49
ABBILDUNG 64: ZEOLITHKUGELN AUF EINEM PLEXIGLASREFLEKTOR	51
ABBILDUNG 65: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER ZEOLITHKUGEL IM RÖNTGENSTRAHL.....	51
ABBILDUNG 66: SPEKTRUM DER PROBE C	51
ABBILDUNG 67: GEFITTETER SI-PEAK EINES SiO ₂ -WAFERS	52
ABBILDUNG 68: TRENNUNG DES AL-PEAKS VOM SI-PEAK	53
ABBILDUNG 69: ELEMENTVERHÄLTNISSE DER PROBE C	55
ABBILDUNG 70: VERGLEICH DES AL-PEAKS VON PROBE A UND C.....	56
ABBILDUNG 71; GEFITTETES SPEKTRUM VON BASALT	56
ABBILDUNG 72: GEFITTETES SPEKTRUM PROBE C.....	57

ABBILDUNG 73: ATQUANT EINSTELLUNG FÜR DIE RÖNTGENRÖHRE.....	59
ABBILDUNG 74: ATQUANT EINSTELLUNG FÜR DEN MULTILAYER.MONOCHROMATOR.....	59
ABBILDUNG 75: ATQUANT EINSTELLUNG FÜR DEN DETEKTOR.....	60
ABBILDUNG 76: ATQUANT EINSTELLUNG FÜR DEN EINFALLWINKEL DES RÖNTGENSTRAHLS UND DICKE DER PROBE.....	61
ABBILDUNG 77: ELEMENTVERHÄLTNISSE DER PROBE C.....	62
ABBILDUNG 78: ELEMENTVERHÄLTNISSE ZU SI VON FÜNF MESSUNGEN DER PROBE C.....	63
ABBILDUNG 79: GEFITTETES SPEKTRUM VON CFA.....	63
ABBILDUNG 80: PROBE AUF PROBENTRÄGER MIT MILLIMETERSKALA IM HINTERGRUND.....	65
ABBILDUNG 81: VERGLEICH VON SPEKTREN VON CFA-PROBEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN PROBENVORBEREITUNGEN.....	66
ABBILDUNG 82: GEFITTETES SPEKTRUM EINER MISCHUNG AUS AL-, NA-, K-, CA- UND TI-STANDARDS.....	67
ABBILDUNG 83: GEFITTETES SPEKTRUM EINER MISCHUNG AUS SI- UND TI-STANDARDS.....	67
ABBILDUNG 84: GEFITTETES SPEKTRUM EINER MISCHUNG AUS S- UND K-STANDARDS.....	68
ABBILDUNG 85: ANGEPASSTE KURVE DER GEMESSENEN RELATIVEN SENSITIVITÄTEN.....	69
ABBILDUNG 86: ANGEPASSTE KURVE DER THEORETISCHEN RELATIVEN SENSITIVITÄTEN.....	69
ABBILDUNG 87: VERGLEICH DER GEMESSENEN UND THEORETISCHEN RELATIVEN SENSITIVITÄTEN.....	69
ABBILDUNG 88: KURVE FÜR DIE DETEKTOREFFIZIENZ.....	71
ABBILDUNG 89: SPEKTRUM DER PROBE C.....	72
ABBILDUNG 90: ELEMENTVERHÄLTNISSE DER PROBE C.....	72
ABBILDUNG 91: SPEKTRUM DER PROBE D.....	74
ABBILDUNG 92: ELEMENTVERHÄLTNISSE DER PROBE D.....	74
ABBILDUNG 93: GEFITTETES SPEKTRUM DER PROBE E.....	76
ABBILDUNG 94: DREI AUF EINANDER FOLGENDE MESSUNGEN DER PROBE E ÜBEREINANDER GELEGT.....	76
ABBILDUNG 95: SPEKTRUM VON DREI AUF EINANDER FOLGENDEN MESSUNGEN DER PROBE E MIT EINEM FOKUS AUF S UND CL.....	77
ABBILDUNG 96: ANGEPASSTE SI-KURVE EINES SI-SUBSTRATES.....	78
ABBILDUNG 97: ANGEPASSTE TI-KURVE EINER 2NM TI-SCHICHT.....	79
ABBILDUNG 98: ANGEPASSTE SI-KURVE EINER 2NM TI-SCHICHT.....	80
ABBILDUNG 99: ANGEPASSTE TI-KURVE EINER 10NM TI-SCHICHT.....	81
ABBILDUNG 100: ANGEPASSTE SI-KURVE EINER 10NM TI-SCHICHT.....	81
ABBILDUNG 101: ANGEPASSTE TI-KURVE EINER 20NM TI-SCHICHT.....	83
ABBILDUNG 102: ANGEPASSTE SI-KURVE EINER 20NM TI-SCHICHT.....	83
ABBILDUNG 103: ANGEPASSTE MG-KURVE EINER MG-SCHICHT.....	85
ABBILDUNG 104: ANGEPASSTE SI-KURVE EINER MG-SCHICHT.....	86
ABBILDUNG 105: ANGEPASSTE F-KURVE EINER ORGANISCHEN SCHICHT.....	87
ABBILDUNG 106: ANGEPASSTE C-KURVE EINER ORGANISCHEN SCHICHT.....	87
ABBILDUNG 107: ANGEPASSTE O-SCHICHT EINER ORGANISCHEN SCHICHT.....	89
ABBILDUNG 108: ANGEPASSTE SI-KURVE EINER ORGANISCHEN SCHICHT.....	89
ABBILDUNG 109: ICR DES LOW-Z SPEKTROMETERS ÜBER MEHRERE STUNDEN (1).....	90
ABBILDUNG 110: ICR DES LOW-Z SPEKTROMETERS ÜBER MEHRERE STUNDEN (2).....	91
ABBILDUNG 111: TEMPERATUR IM LABOR DES LOW-Z SPEKTROMETERS ÜBER MEHRERE TAGE.....	91

Literaturverzeichnis

- [1] D. Ingerle, G. Pepponi, F. Meirer, P. Wobrauschek, and C. Strelı, "JGIXA — A software package for the calculation and fitting of grazing incidence X-ray fluorescence and X-ray reflectivity data for the characterization of nanometer-layers and ultra-shallow-implants," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 118, pp. 20–28, Apr. 2016.
- [2] B. Grossmayer, "Softwarepaket zur quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse mittels fundamentaler Parameter unter Verwendung von Röntgenoptiken," TU Wien, 2009.
- [3] P. Necker, "Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples with various matrices using a universal data evaluation software Kurzfassung," TU Wien, 2017.
- [4] H. Höfler, "Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse von leichten Elementen in Umweltproben," TU Wien, 2005.
- [5] M. Rauwolf, "Bestimmung von Phosphor und Schwefel in Proteinen mit low Z Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse," TU Wien, 2013.
- [6] L. Grajciar, C. O. Areán, A. Pulido, and P. Nachtigall, "Periodic DFT investigation of the effect of aluminium content on the properties of the acid zeolite H-FER," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 7, pp. 1497–1506, 2010.
- [7] W. Demtröder, *Experimentalphysik: Elektrizität und Optik*, 3., überar. Springer, 2004.
- [8] "Bremsstrahlung 2." [Online]. Available: <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/bremsstrahlung/1974>.
- [9] R. Klockenkämper and A. von Bohlen, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods: Second Edition*, vol. 9781118460. 2015.
- [10] R. Van Grieken and A. Markovicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition*, 2nd ed., r. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [11] Y. Ogra and T. Hirata, "Metallomics: Recent analytical techniques and applications," *Met. Recent Anal. Tech. Appl.*, pp. 1–364, 2017.
- [12] "Beispielhaftes Spektrum einer Röntgenröhre." [Online]. Available: <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/4385>.
- [13] H. Krieger, *Grundlagen der Strahlungsphysik und des Strahlenschutzes*, 5th ed. 2017.
- [14] "X-Ray Interactions With Matter." [Online]. Available: http://henke.lbl.gov/optical_constants/.
- [15] "Darstellung der Bragg-Bedingung." [Online]. Available: <https://www.didaktik.physik.uni-muenchen.de/elektronenbahnen/elektronenbeugung/einfuehrung/bragg-bedingung.php>.
- [16] C. Strelı and K. Poljanc, "Strahlenphysik. Vorlesungsskriptum," TU Wien, 2012.
- [17] "Periodic Table." [Online]. Available: <http://www.csrii.iit.edu/periodic-table.html>.
- [18] J. Prost, P. Wobrauschek, C. Strelı, J. Prost, P. Wobrauschek, and C. Strelı, "Dual energy-

band excitation from a low power Rh anode X-ray tube for the simultaneous determination of low Z and high Z elements (Na-U) using total- reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF) Dual energy-band excitation from a low power Rh anode X-," vol. 093108, 2018.

- [19] D. Ingerle, M. Schiebl, C. Strelj, and P. Wobrauschek, "Combination of grazing incidence x-ray fluorescence with x-ray reflectivity in one table-top spectrometer for improved characterization of thin layer and implants on/in silicon wafers," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 85, no. 8, p. 083110, Aug. 2014.
- [20] M. Haschke, *Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy*, 1st ed. Springer International Publishing, 2014.
- [21] "X-Ray Transmission, Film and Grid." [Online]. Available: <https://moxtek.com/wp-content/uploads/pdfs/ap3-window-datasheet/ap3.pdf>.
- [22] V. A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter, and J. Susini, "A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 1, pp. 63–68, Jan. 2007.
- [23] "Quantitative X Ray Analysis System." International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, 2009.
- [24] D. R. Corbin, B. F. Burgess, A. J. Vega, and R. D. Farlee, "Comparison of Analytical Techniques for the Determination of Silicon and Aluminum Content in Zeolites," *Anal. Chem.*, vol. 59, no. 22, pp. 2722–2728, 1987.
- [25] V. Grill, "Characterization of Natural Clinoptilolite Material for Remediation of Sr-90 and Cs-137 in Seawater Ausgeführt am Atominstitut der Technischen Universität Wien Viktoria G RILL , BSc," TU Wien, 2019.
- [26] D. Ingerle *et al.*, "Combined evaluation of grazing incidence X-ray fluorescence and X-ray reflectivity data for improved profiling of ultra-shallow depth distributions," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 99, pp. 121–128, 2014.



**United States Geological Survey
Certificate of Analysis**

Basalt, Hawaiian Volcanic Observatory, BHVO-1

Material for BHVO-1 was collected from the surface layer of the pahoehoe lava that overflowed from Halemaumau in the fall of 1919. Details of the collection, preparation, and testing are available (Flanagan, F.J., 1976).

Element concentrations were determined by cooperating laboratories using a variety of analytical methods. Certificate values are based primarily on international data compilations (Abbey, 1982, Flanagan, 1976, Govindaraju, 1994).

Recommended values

Oxide	Wt %	±	Oxide	Wt %	±
Al ₂ O ₃	13.80	0.21	MgO	7.23	0.22
CaO	11.40	0.17	MnO	0.17	0.01
Fe ₂ O ₃	2.82	0.24	Na ₂ O	2.26	0.07
FeO	8.58	0.09	P ₂ O ₅	0.273	0.025
Fe ₂ O ₃ T	12.23	0.2	SiO ₂	49.94	0.54
→ K ₂ O	0.52	0.04	TiO ₂	2.71	0.06

Element	µg/g	±	Element	µg/g	±	Element	µg/g	±
Ba	139	14	Ga	21	2	Sm	6.2	0.3
B	2.5	0.6	Hf	4.4	0.2	Sr	403	25
Ce	39	4	La	16	1	Th	1.1	
Co	45	2	Li	4.6	1.5	V	317	12
Cs	0.13	0.06	Nd	25	2	Y	28	2
Dy	5.2	0.3	Pb	2.6	0.2	Yb	2.0	0.2
Eu	2.06	0.08	Rb	11	2	Zn	105	5
F	385	31	Sc	31.8	1.3	Zr	179	21

Information values

Element	µg/g	Element	µg/g	Element	µg/g
As	0.4	Gd	6.4	Se	0.07
B	1.1	Ho	0.99	Ta	1.2
Bi	0.02	Lu	0.29	Tb	0.96
Cl	92	Nb	19	Tm	0.33
Cu	136	Pr	18	W	0.27
Er	2.42	S _{tot}	102		

Denver, Colorado
revised March 1995

David B. Smith
Branch of Geochemistry

Bibliography

Abbey, S., 1983, Studies in "Standard Samples" of Silicate Rocks and Minerals 1969-1982, Canadian Geological Survey Paper 83-15, p. 114.

Flanagan, F.J., 1976, Descriptions and Analysis of Eight New USGS Rock Standards, U.S. Geological Survey Professional Paper 840, p. 192.

Govindaraju, K., 1994, 1994 Compilation of Working Values and Descriptions for 383 Geostandards, Geostandards Newsletter, 18:1-158.

Glossary

Fe ₂ O ₃ T	Total iron expressed as Fe ₂ O ₃
Wt %	Percent of total element concentration
µg/g	Total element concentration expressed as micrograms of element per gram of solid sample
±	One standard deviation

Notes

Unless otherwise indicated total element concentrations are reported for material on an as-received basis, i.e., no drying.

Ordering Information

This reference material is no longer available.

Dr. Stephen A. Wilson
U.S. Geological Survey
Box 25046, MS 964
Denver, CO 80225

Tel: 303-236-2454
FAX: 303-236-3200 or 303-236-1425
e-mail: swilson@usgs.gov

URL: http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/basaltbhvo1.pdf



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 1633b

Constituent Elements in Coal Fly Ash

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use in the evaluation of analytical methods for the determination of constituent elements in coal fly ash or materials with a similar matrix. SRM 1633b is a bituminous coal fly ash that was sieved through a nominal sieve opening of 90 μm (170 mesh) and then blended to assure homogeneity. A unit of SRM 1633b consists of 75 g of powdered material.

The certified values for the constituent elements are given in Table 1. The values, except for Hg, are based on measurements using one definitive method or two or more independent and reliable analytical techniques. Noncertified values for a number of elements are given in Table 2 as additional information on the composition of the material. The noncertified values should not be used for calibration or quality control. Analytical methods used for the certification of this SRM are given in Table 3 along with analysts and cooperating laboratories. All values are based on measurements using a dry sample weight of at least 250 mg.

NOTICE AND WARNING TO USERS

Expiration of Certification: This certification is valid for 5 years from the date of shipment from NIST. Should any of the certified values change before the expiration of the certification, the purchaser will be notified by NIST.

Stability: This material is considered to be stable; however, its stability has not been rigorously assessed. NIST will monitor this material and will report any substantive changes in certification to the purchaser.

Use: A minimum dry sample weight (see Instructions for Drying) of 250 mg should be used for analytical determinations to be related to the certified values on this Certificate of Analysis.

To obtain the certified values, sample preparation procedures should be designed to affect complete dissolution. If volatile elements (e.g., Hg, As, Se) are to be determined, precautions should be taken in the dissolution of SRM 1633b to avoid volatilization losses.

Statistical consultation was provided by S.B. Schiller of the NIST Statistical Engineering Division.

The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of R.R. Greenberg of the NIST Inorganic Analytical Research Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by J.S. Kane.

Gaithersburg, MD 20899
June 22, 1993

Thomas E. Gills, Acting Chief
Standard Reference Materials Program

(over)

Instructions for Drying: When non-volatile elements are being determined, this material should be dried to constant weight before using. Recommended procedures for drying are: 1) Vacuum drying for 24 h at ambient temperature using a cold trap at or below -50 °C and a pressure not greater than 0.2 mm Hg (30 Pa); 2) drying for 2 h in an oven of 105 °C. Samples of the dried material weighing at least 250 mg should be used for analysis. When not in use, the material should be kept in a tightly sealed bottle. Volatile elements should be determined on an as-received basis, and corrected to dry weight. Correction should be based on a separate determination of moisture, using one of the above drying procedures.

Source and Preparation of the Material: The fly ash was supplied by a coal fired power plant and is the product of Pennsylvania and West Virginia coals. It was selected as a typical bituminous coal fly ash and is not intended as a fly ash from a specific coal or combustion process. The material was air dried, sieved, and blended for 24 h, before being placed in a series of bulk containers. X-ray fluorescence and inductively coupled plasma atomic emission analyses were performed on ten grab samples taken from the bulk for a preliminary homogeneity assessment before proceeding with bottling the material in 75 g units.

Analysis: The homogeneity of the bottled material was assessed by X-ray fluorescence spectrometry and instrumental neutron activation analysis, using selected elements as indicators. In some cases, statistically significant differences between samples were seen, and the variance due to material inhomogeneity is included in the overall uncertainties of the certified values. The estimated relative standard deviation for material inhomogeneity is less than 1% for those elements for which homogeneity was assessed, except Th, for which material inhomogeneity was estimated to be 2%.

Certified Values and Uncertainties: The certified values are weighted means of results of two or more independent analytical methods, or the means of results from a single definitive method, except for mercury. Mercury certification is based on cold vapor atomic absorption spectrometry measurements performed at NIST. The weights for the weighted means were computed according to the iterative procedure of Paule and Mandel (NBS Journal of Research 87, 1982, pp. 377-385). The stated uncertainty includes allowances for measurement imprecision, material variability, and differences among analytical methods. Each uncertainty is the sum of the half-width of a 95% prediction interval, and includes an allowance for the systematic error among the methods used. In the absence of systematic error, a 95% prediction interval predicts where the true concentrations of 95% of the samples of this SRM lie.

Table 1. Certified Values

Element	wt %		Element	mg/kg	
Aluminum	15.05	± 0.27	Arsenic	136.2	± 2.6
Calcium	1.51	± 0.06	Barium	709	± 27
Iron	7.78	± 0.23	Cadmium	0.784	± 0.006
Magnesium	0.482	± 0.008	Chromium	198.2	± 4.7
Potassium	1.95	± 0.03	Copper	112.8	± 2.6
Silicon	23.02	± 0.08	Lead	68.2	± 1.1
Sodium	0.201	± 0.003	Manganese	131.8	± 1.7
Sulfur	0.2075	± 0.0011	Mercury	0.141	± 0.019
Titanium	0.791	± 0.014	Nickel	120.6	± 1.8
			Selenium	10.26	± 0.17
			Strontium	1041	± 14
			Thorium	25.7	± 1.3
			Uranium	8.79	± 0.36
			Vanadium	295.7	± 3.6

Table 2. Noncertified Values

Element	mg/kg	Element	mg/kg
Antimony	6	Phosphorus	2300
Bromine	2.9	Rubidium	140
Cerium	190	Scandium	41
Cobalt	50	Samarium	20
Cesium	11	Tantalum	1.8
Dysprosium	17	Terbium	2.6
Europium	4.1	Thallium	5.9
Gadolinium	13	Thulium	2.1
Hafnium	6.8	Tungsten	5.6
Holmium	3.5	Ytterbium	7.6
Lanthanum	94	Zinc	210
Lutetium	1.2		
Neodymium	85		

Table 3. Analytical Methods Used for Certification Analyses of SRM 1633b

Element	Certification Methods
Al	INAA, XRF
As	FIA-HAAS, INAA
Ba	ICP-MS, INAA
Ca	ICP, INAA, XRF
Cd	ETAAS, IDTIMS
Cr	FAAS, INAA
Cu	FAAS, ICP-MS
Fe	INAA, XRF
Hg	CVAAS
K	FAES, INAA, XRF
Mg	ICP, IDTIMS
Mn	FAAS, INAA
Na	FAES, INAA
Ni	ETAAS, ICP
Pb	ETAAS, ICP-MS
Rb	FAES, INAA
S	IDTIMS
Sb	ETAAS, INAA
Se	FIA-HAAS, INAA
Si	GRAV, XRF
Sr	FAES, INAA, IDTIMS
Th	ICP-MS, INAA
Ti	INAA, XRF
U	ICP-MS, INAA
V	ICP, INAA

ID-TIMS - Isotope dilution thermal ionization mass spectrometry, mixed acid digestion.

ICP-MS - Inductively coupled plasma mass spectrometry; mixed acid digestion.

INAA - Instrumental neutron activation analysis.

XRF - Wavelength dispersive X-ray fluorescence on fused borate discs.

ICP-AES - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; mixed acid digestion.

ETAAS - Electrothermal atomic absorption spectrometry; mixed acid digestion.

CVAAS - Cold vapor atomic absorption spectrometry.

FIA-HAAS - Flow injection analyses - Hydride generation atomic absorption spectrometry.

FAAS - Flame atomic absorption spectrometry; mixed acid digestion except for Au, leached with HBr-Br₂.

GRAV - Gravimetry; sodium carbonate fusion.

Most information values were determined by INAA only; P was determined by ICP-AES and XRF, Tl was determined by ICP-MS, and Zn was determined by FAAS and ICP-AES.

Participating NIST Analysts

Rocio Arvizu
Ellyn S. Beary
Diane S. Braverman
Michael S. Epstein
John D. Fassett
Karen M. Garrity
Robert R. Greenberg
W. Robert Kelly
Elizabeth A. Mackey
John R. Moody
Karen E. Murphy
Paul J. Paulsen
Theresa A. Rush
Rajananda Saraswati
Johanna M. Smeller
Thomas W. Vetter
Robert D. Vocke
Robert L. Watters, Jr.

Participating Laboratories

JoAnne Delles, Howard Kanare
Construction Technology Laboratories, Inc.
Skokie, IL 60077

Paul Briggs, David Siems
U. S. Geological Survey
Branch of Geochemistry
Lakewood, CO 80225