

Verwandte Begriffe

Brems- und charakteristische Röntgenstrahlung, Fluoreszenzstrahlung, Fluoreszenzausbeute, Interferenz von Röntgenstrahlen, Kristallstrukturen, Bragg-Gleichung, Comptonstreuung, Escape-Peaks, Halbleiterenergiedetektoren, Vielkanalanalysatoren.

Prinzip

Fluoreszenzstrahlung, die von Elementen einer Probe stammen, können bei hinreichender Energie ihrerseits wieder im Detektor und in seinem Gehäuse Fluoreszenzstrahlung auslösen. Dadurch kann das Spektrum zusätzliche und nicht von der Probe stammende Linien enthalten.

Zum Nachweis möglicher Zusatzlinien wird der Detektor mit Hilfe eines Einkristalls mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Zum Vergleich werden Fluoreszenzspektren an reinen Metallproben gemessen.

Material

1 XR 4.0 expert unit, Röntgengerät	09057-99	1 Abgeschirmtes Kabel BNC, l = 750 mm	07542-11
1 XR 4.0 Goniometer	09057-10	1 XR 4.0 Probensatz, Metalle,	
1 XR 4.0 Einschub mit Molybdän-		für Röntgenfluoreszenz, Satz von 7 Stck.	09058-31
Röntgenröhre	09078-60	1 XR 4.0 LiF-Einkristall im Halter	09056-05
1 Blendentubus d = 1 mm	09057-01	1 XR 4.0 Universal Kristallhalter für Rönt-	09058-02
1 Blendentubus d = 2 mm	09057-02	gengerät	
1 Vielkanalanalysator	13727-99	1 measure software Vielkanalanalysator	14452-61
1 XR 4.0 Röntgenenergiedetektor	09058-30		
1 XR 4.0 XRED Kabel, 50 cm	09058-32	PC, Windows® XP oder höher	

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



Abb. 1: P2544201

Aufgaben

1. Führen Sie mit Hilfe der charakteristischen Fluoreszenzstrahlung der Kalibrierungsprobe eine Kalibrierung des Halbleiterenergiedetektors durch.
2. Bestrahlen Sie mit monoenergetischer Röntgenstrahlung, die durch Bragg-Reflexion an einem LiF-Einkristall erzeugt wird, den Röntgenenergiedetektor. Messen Sie das resultierende Fluoreszenzspektrum.
3. Bestimmen Sie die Energie der Linien des Spektrums.
4. Ordnen Sie durch Vergleich mit Tabellenwerten die Linien den entsprechenden Elementen zu.
5. Messen Sie die Fluoreszenzspektren reiner Metallproben zum Vergleich und werten Sie sie aus.

Versuchsaufbau

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

Durchführung

Kalibrierung des VKA

- (wenn nicht auf eine bereits vorliegende Kalibrierung zurückgegriffen werden kann).
- Goniometerblock und Detektor werden jeweils in ihre rechten Endpositionen gebracht,
- Blendentubus mit 1-mm-Lochdurchmesser in

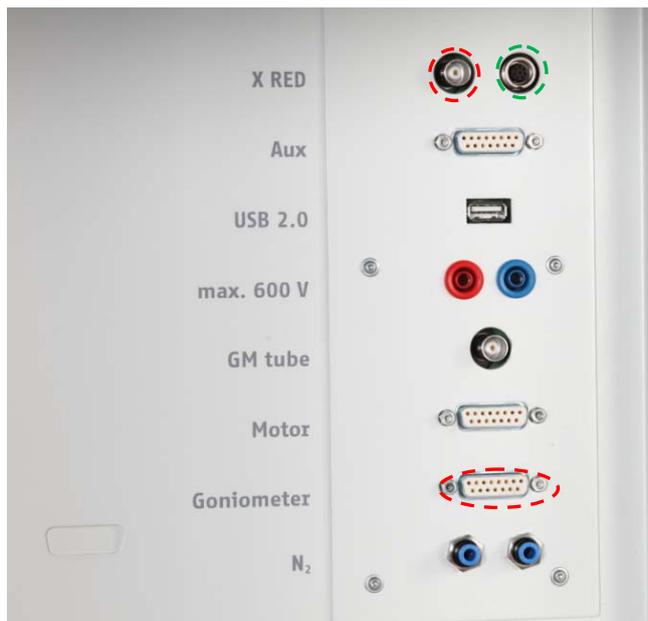


Abb. 2: Anschlüsse im Experimentierraum



Abb. 3: Anschluss des VKA

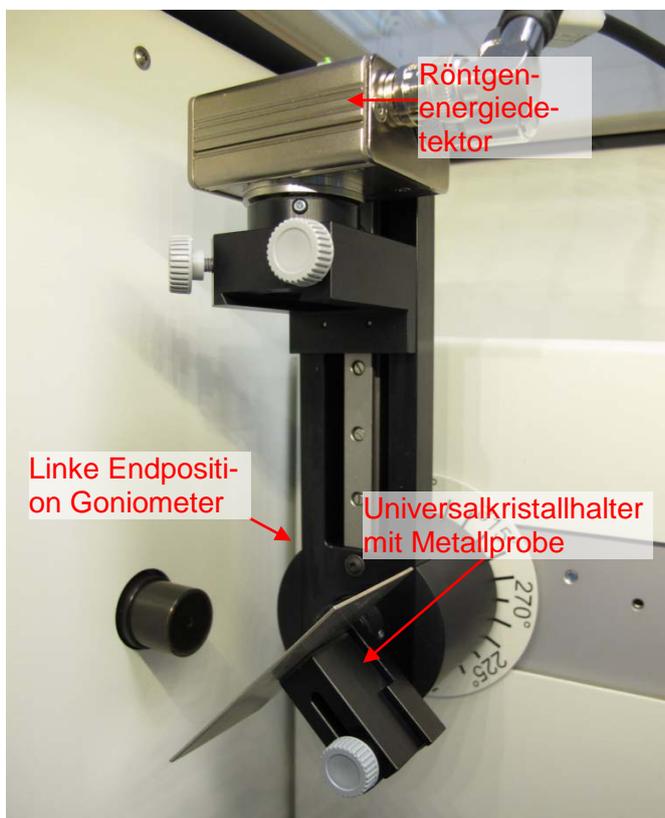


Abb. 4: Versuchsaufbau am Goniometer

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

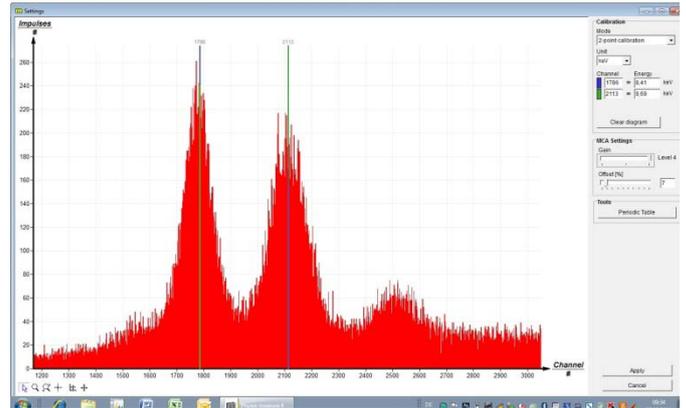


Abb. 5: Kalibrierung des VKA

A : Spektrenaufnahme mit LiF-Einkristall

- Blendentubus mit 2-mm-Lochdurchmesser verwenden
- LiF-Einkristall einsetzen und auf 5,4° stellen (Detektor steht bei 10,8°)
- Betriebsdaten der Molybdänröntgenröhre: Anodenspannung $U_a = 35$ kV und Anodenstrom jeweils so einstellen, dass die Zählraten wieder ≤ 200 Imp./s betragen.
- Im MEASURE-Programm unter „Messgerät“ VKA-auswählen. Dann „Spektrenaufnahme“ wählen, x-Datensatz = keV und Intervallbreite = 1 Kanal einstellen, Offset wie zuvor, Verstärkungsstufe = 2 wählen.
- Messdauer ≥ 15 Minuten, dazu Timer des Röntgengerätes benutzen,
- Messung gekennzeichnet speichern.

B: Spektrenaufnahme mit Metallproben (Änderungen gegenüber A)

- Universalhalter mit Metallprobe einsetzen und im Koppelmodus auf 45° drehen (Detektor steht bei 90°)
- Anodenstrom jeweils so einstellen, dass die Zählraten wieder ≤ 200 Imp./s betragen.
- Messdauer ≤ 10 Minuten

C: Auswertung der Messkurven

- Zur Bestimmung der Linienlage geht man von der Balkenzur Kurvendarstellung über. Dazu „Darstellungsoptionen“, anschließend „Interpolation und Geraden“ anklicken. Eventuell Messkurven leicht „glätten“ “
- Dehnung des betreffenden Linienbereichs mit Hilfe der „Zoomfunktion“ “
- Linienschwerpunkte mit „Vermessen“ “ bestimmen.

Theorie und Auswertung

Bei der qualitativen Analyse von Fluoreszenzspektren bestimmt man aus der Peaklage der Linien die zugehörige Energie und vergleicht diese mit entsprechenden Tabellenwerten (z.B. „Handbook of Chemistry and Physics“, CRC-Press, USA). Auf diese Weise erhält man die Information über die Zusammensetzung der Probe. Allerdings erschweren Untergrundrauschen, Peaküberlagerungen, Artefakte (s. Anhang) und die Eigenfluoreszenzstrahlung des Energiedetektors oft eine eindeutige Aussage.

Während die ersten drei genannten Probleme mit softwareunterstützten Auswerteprogrammen korrigiert werden können, kann die Hintergrundstrahlung nur durch Vorversuche identifiziert werden. Hat nämlich die von der Probe kommende Fluoreszenzstrahlung hinreichend hohe Energie, so kann diese Strahlung an den Komponenten des Detektors für zusätzliche Fluoreszenzstrahlung sorgen.

Die Abb. 6 zeigt das Spektrum der Eigenfluoreszenzstrahlung des Detektors, das mit monoenergetischer Röntgenstrahlung der Energie von ca. 32 keV durch Bragg-Reflexion an einem LiF-Einkristall (Glanzwinkel $\vartheta = 5,4^\circ$) erzeugt wurde.

Mit Hilfe der Bragg-Gleichung berechnet sich die Wellenlänge λ der auf den Detektor treffenden Strahlung zu:

$$2d \cdot \sin 5,4^\circ = \lambda = 37,9 \text{ pm} \rightarrow \approx 32,5 \text{ keV} \quad (1)$$

(d (LiF) = 201.4 pm)

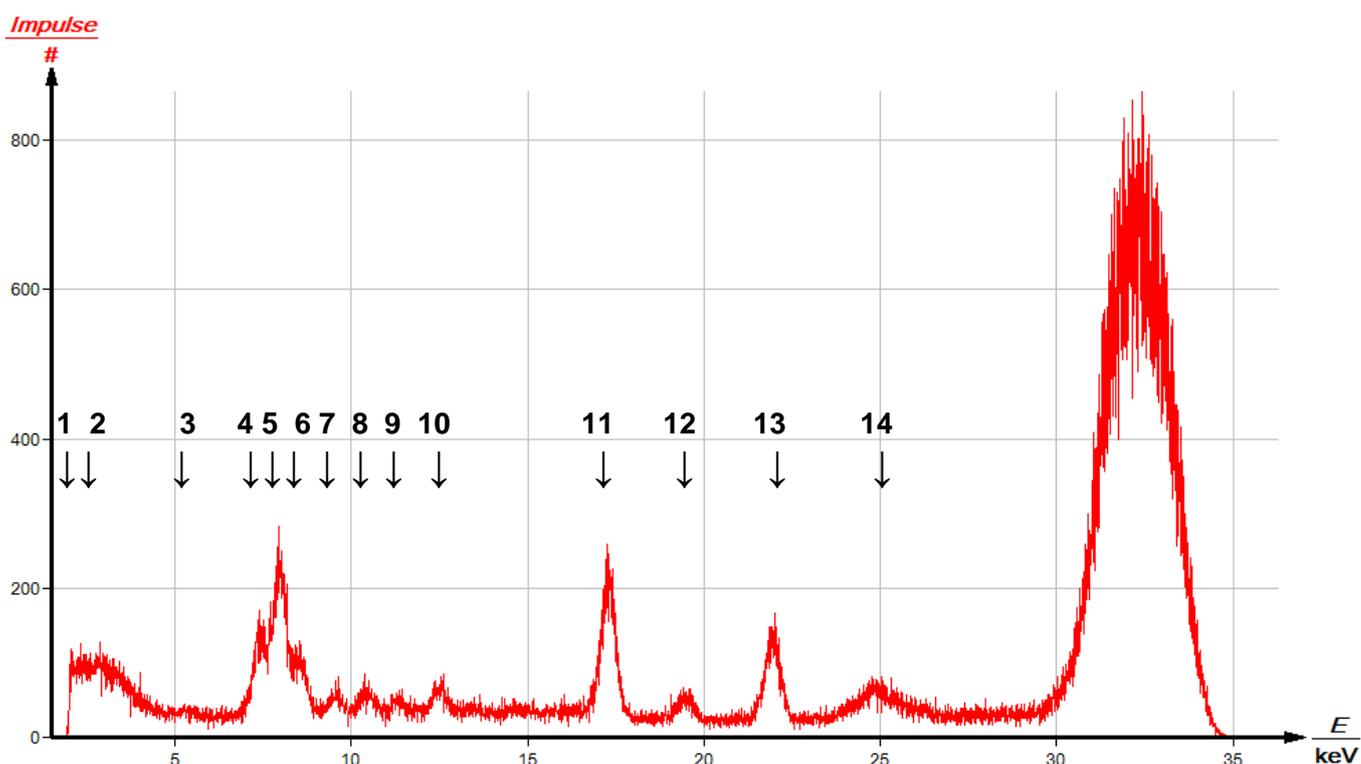


Abb. 6: Eigenfluoreszenzspektrum der Detektorkomponenten (Energie der Primärstrahlung $E_0 = 32,5 \text{ keV}$)

Bei der Zuordnung von Fluoreszenzlinien muss Folgendes in Betracht gezogen werden:

- Die dem primären Ionisierungsprozess nachfolgenden Relaxationen können nur stattfinden, wenn sie den quantenmechanischen Auswahlregeln $\Delta j = 0, \pm 1$ und $\Delta l = \pm 1$ genügen (j = Gesamtdrehimpuls, l = Bahndrehimpuls).
- Weiterhin muss die Energie des primären Photons hinreichend groß sein, um beim in Frage kommenden Übergang das Atom ionisieren zu können.
- Zu jeder intensitätsreichen K_α -Linie muss eine intensitätsschwächere K_β -Linie auftreten.
- Außerdem ist zu berücksichtigen, dass mit zunehmender Hauptquantenzahl (K -, L -, ...) die Fluoreszenzausbeute immer geringer wird.

Tabelle 1: Zuordnung der in Abb. 6 gekennzeichneten Linien

A	B	C	D	E
Linien-Nr.	E / keV	Element	Bezeichnung / Übergang	E_{Lit} / keV
1	2,46	Mo	s.u.	2,54
2	3,13	Ag	$L_{\beta 1} / L_2 M_4$	3,15
3	5,40	Cr	$K_\alpha / KL_{2,3}$	5,41
4	7,46	Ni	$K_\alpha / KL_{2,3}$	7,47
5	8,01	Cu	K_α / KL_3	8,04
6	8,58	Au und, od. Zn	$L_1 / L_3 M_1$ und, od. K_α / KL_3	8,49 / 8,61
7	9,60	Au	$L_\alpha / L_3 M_4$	9,63
8	10,50	As ?		10,51
9	11,42	Au	s.u.	11,44
10	12,57	Se ?		
11	17,36	Mo	$K_\alpha / KL_{2,3}$	17,42
12	19,56	Mo	$K_\beta / KM_{2,3}$	19,61
13	22,02	Ag	$K_\alpha / KL_{2,3}$	22,16
14	24,88	Ag	$K_\beta / KM_{2,3}$	24,94
15	32,5	E0		

Zuordnung der Linien:

- Linie 1: nicht aufgelöst 4 Molybdän-Linien $L_{\beta 2,3,4,6}$ ($L_1 M_{2,3}$ und $L_3 N_{1,4,5}$) der Mo-Primärstrahlung
- Linien 11/12: Comptongestreuete, charakteristische Mo-Primärstrahlung.
- Linien 3, 4 und eventuell 6 (Zink): Detektorgehäusematerial
- Linien 6, 7 und 9: Halbleiterkontaktierung, in Linie 9 sind mehrere, hier nicht trennbare L_β - Übergänge enthalten.
- Linien 2, 5, 13 und 14: Montagmaterialien im Gehäuseinneren
- Linien 8 und 10: keine eindeutige Zuordnung

Die Spektren der Abb. (7-9) zeigen zum Vergleich die Fluoreszenzspektren von reinen Molybdän-, Zirkon- und Zinkproben. Es zeigt sich, dass neben den charakteristischen Fluoreszenzlinien der entsprechenden Primärstrahlungen, die in Abb. 6 zu beobachtenden Linien z. T., allerdings mit reduzierter Intensität (Abnahme der Fluoreszenzausbeute bei geringeren Primärenergien), wieder zu beobachten sind. Aufgrund der zu geringen Energie der primären Fluoreszenzstrahlung der Zinkprobe (Abb. 9) wird im Detektor keine Eigenfluoreszenz erzeugt.

Abb. 10 zeigt zur Verdeutlichung die Fluoreszenzspektren mit gleichem Intensitätsmaßstab bis zu einer Energie von 15 keV.

Anhang

Artefakte, die die Analyse von Fluoreszenzspektren beeinflussen können:

- Escape Peaks: Diese entstehen, wenn die von der Probe stammende Fluoreszenzstrahlung der Energie E - bevor es zu einer Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren kommt – im Siliziumkristall des Detektors die Siliziumatome in der K -Schale ($E_K = 1,8$ keV) ionisieren. Die um diesen Betrag geminderte Fluoreszenzstrahlung täuscht dann im Spektrum eine Linie der Energie $(E-1,8)$ keV vor.
- Silizium-Fluoreszenzpeak (nur bei Detektoren mit sehr niederenergetischen Empfindlichkeitsgrenzen): Wenn die von der Probe stammende Strahlung im Si-Kristall K_α -Strahlung erzeugt, die dann anschließend vom Detektor registriert wird.
- Summenpeaks (nur bei hohen Zählraten): Wenn zwei Röntgenquanten gleicher Energie E kurz hintereinander den Detektor treffen und vom nachgeschalteten VKA nicht getrennt registriert werden können erzeugen diese ein Signal der Energie $2 E$.
- Peakverschiebung zur niederenergetischen Seite (nur bei hohen Zählraten): Wenn zwei Röntgenquanten gleicher Energie kurz hintereinander den Detektor treffen und der Spannungsimpuls des zweiten Quants vom nachgeschalteten VKA nicht auf die erforderliche Höhe verstärkt werden kann.

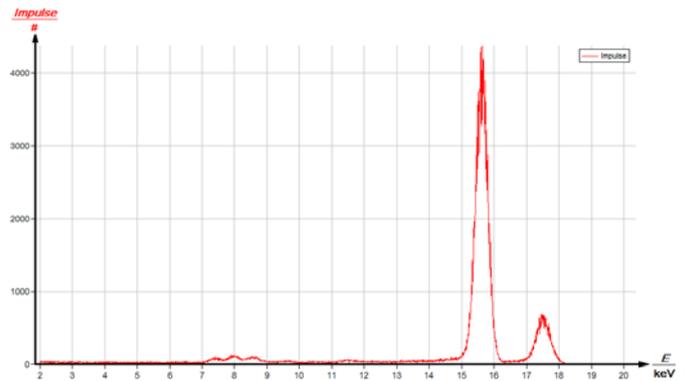


Abb. 7: Fluoreszenzspektrum einer reinen Molybdänprobe

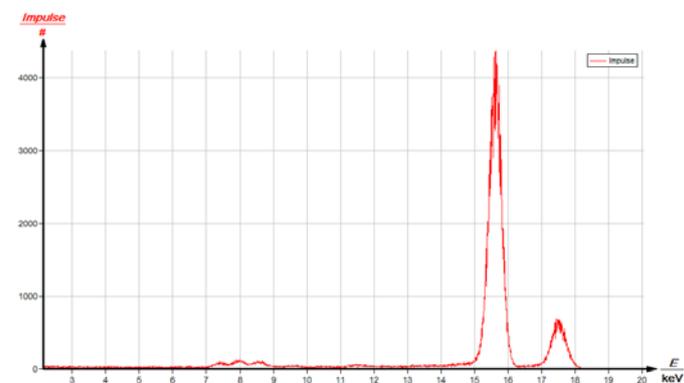


Abb. 8: Fluoreszenzspektrum einer reinen Zirkonprobe

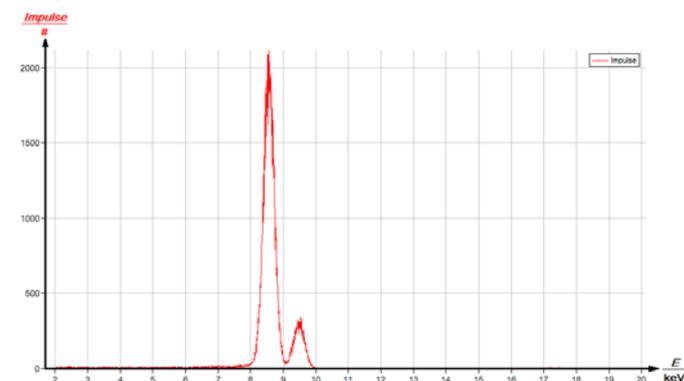


Abb. 9: Fluoreszenzspektrum einer reinen Zinkprobe

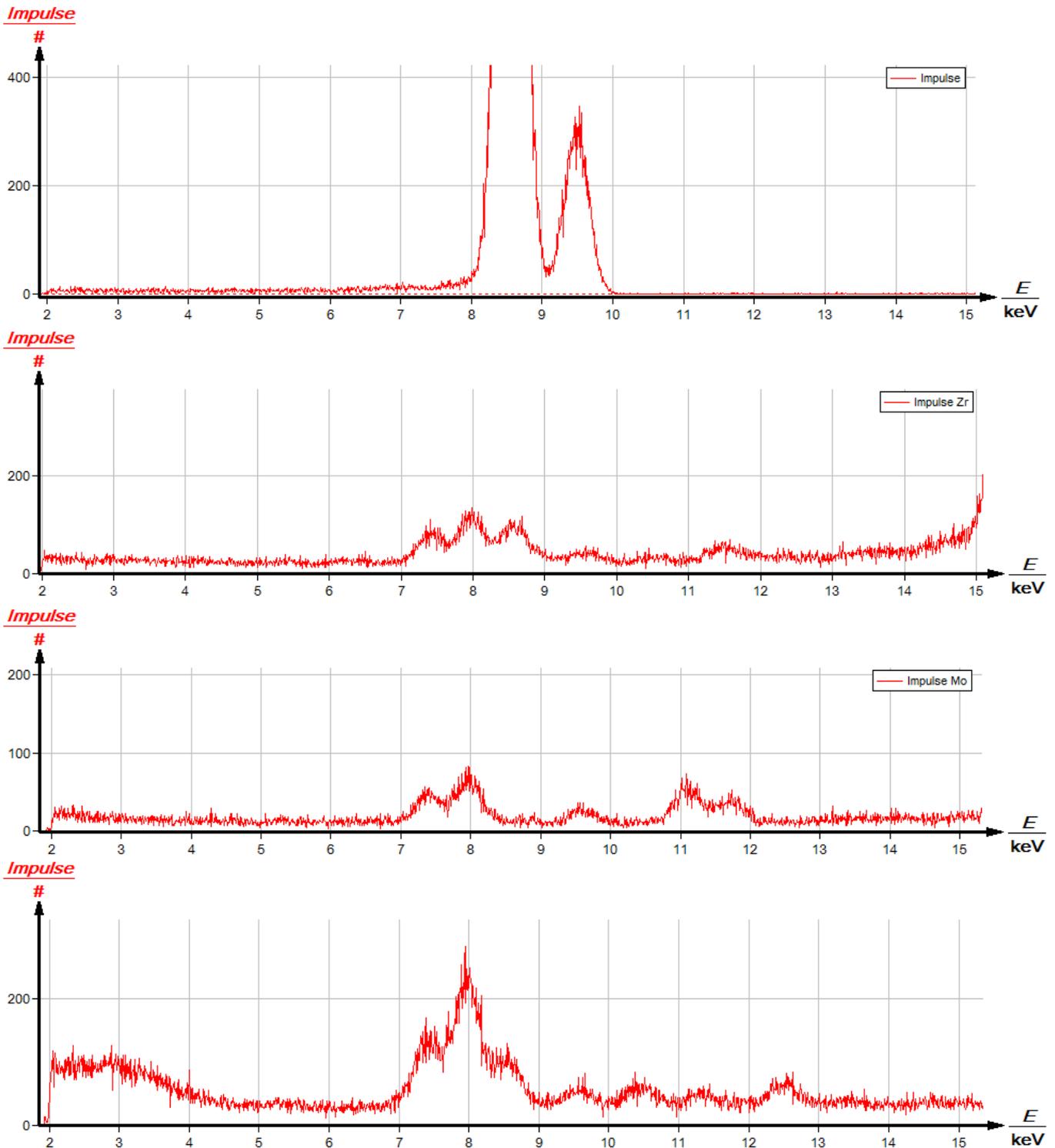


Abb. 10: Ausschnitt der Fluoreszenzspektren mit überlagerten Glättungskurven
a: Primärstrahlung $E_0 = 32,5$ keV, b: Mo-Probe, c: Zr-Probe, d: Zn-Probe

