

Erste Erfahrungen mit einem Prototyp

Eine wellenlängendispersive Röntgenmikrosonde am Synchrotron DELTA



▶ Alex von Bohlen, Institute for Analytical Sciences ISAS-Dortmund

Eine wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Mikrosonde (μ WDXRF) lohnt sich nur dann, wenn eine genügend feine Sonde eine genügend hohen Zählrate für orts aufgelöste Analysen liefern kann. Dieses ist durch Kombination von modernen Röntgenoptiken, einem effizienten Spektrometer und dem Einsatz von Synchrotronstrahlung (SR) erreichbar. Nach einem Test mit einem fliegenden Aufbau an der BAMLine am Synchrotron BESSY II in Berlin [1] haben wir beschlossen, eine Röntgenmikrosonde am Zentrum für Synchrotronstrahlung DELTA in Dortmund zu einer festen Messeinrichtung des ISAS auszubauen.

Das ISAS (<http://www.isas.de>) betreibt seit 2004 eine Beamline (Strahllinie) am DELTA. DELTA ist eine relativ kleine aber feine Maschine, die vom Zentrum für Synchrotronstrahlung an der Universität Dortmund betrieben wird (<http://www.delta.uni-dortmund.de>) und vorwiegend von Mitgliedern und Studenten der Fakultät Physik mit Leben gefüllt wird. In einer etwa Fußballfeld großen Halle auf dem Dortmunder Universitäts-Campus sind der Linearbeschleuniger LINAC, das Synchrotron BODO und der Speicherring DELTA untergebracht. Zurzeit werden dort sieben Beamlines und ein Freier Elektronen Laser FEL betrieben. Unsere Beamline wird aus einem 1,5 T Ablenkmagneten ausgekoppelt. Im normalen Synchrotronstrahl-Betrieb liefert DELTA Synchrotronstrahlung bei einer Energie von 1,5 GeV und maximal 120 mA für alle Experimente an den sieben Beamlines. Für die ISASLine erzeugen die

in DELTA gespeicherten Elektronen am 1,5 T Magneten weiße Synchrotronstrahlung mit einer kritischen Energie E_c von 2,2 keV. In Abbildung 1 ist die gerechnete spektrale Verteilung der SR für die ISASLine im Vergleich zur Strahlung einer normalen Molybdän-Röntgenröhre (schematisch) dargestellt. Diese SR bietet hervorragende Voraussetzungen für den Betrieb einer wellenlängendispersiven Synchrotronstrahl-Mikrosonde (SR- μ WDXRF). Der Intensitätsgewinn der gelieferten Röntgenstrahlung beträgt im Vergleich zu einer herkömmlichen Röntgenröhre etliche Größenordnungen und ist ein Garant für die notwendige Anregungsleistung für unsere Mikrosonde. Die Strahlung ist exzellent polarisiert und die spektrale Verteilung lässt auf eine hervorragende Anregung der ‚leichten Elemente‘ schließen, ohne jedoch starke Abstriche beim Nachweis von schwereren Elementen hinnehmen zu müssen.

Aus spektroskopischer Sicht weist ein WDXRF-Spektrometer gewisse Vorteile, aber auch Nachteile gegenüber der energiedispersiven Variante (EDXRF) auf. Beeindruckend ist der Unterschied in der spektralen Auflösung und im Vermögen „leichte Elemente“ sicher nachzuweisen. Darüber hinaus können, im Falle einer Mikrosonde, bei Anregung mit Röntgenstrahlen, im Gegensatz zur Anregung mittels Elektronen bei einer Elektronenmikrosonde, auch nichtleitende Proben ohne großen Aufwand untersucht werden. Alle weiteren Merkmale für ein WDX-System treffen auch hier zu (so treten z. B. höhere Beugungsordnungen auf; die Informationen werden sequenziell abgefragt, und nicht wie bei dem EDX-System simultan, um Spektren aufzuzeichnen, usw).

Durch den Einsatz von modernen Röntgenoptiken lässt sich heute die Röntgenstrahlung bis auf etwa 5 μ m problemlos fokussieren [2].

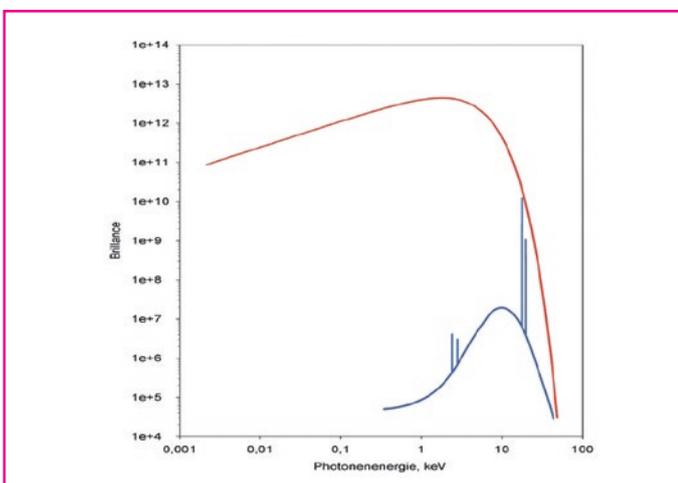


Abb. 1: Am 1,5 T Ablenkmagneten abgestrahlte Charakteristische Synchrotron-Strahlung im Vergleich zu dem Spektrum einer Molybdän Röntgenröhre

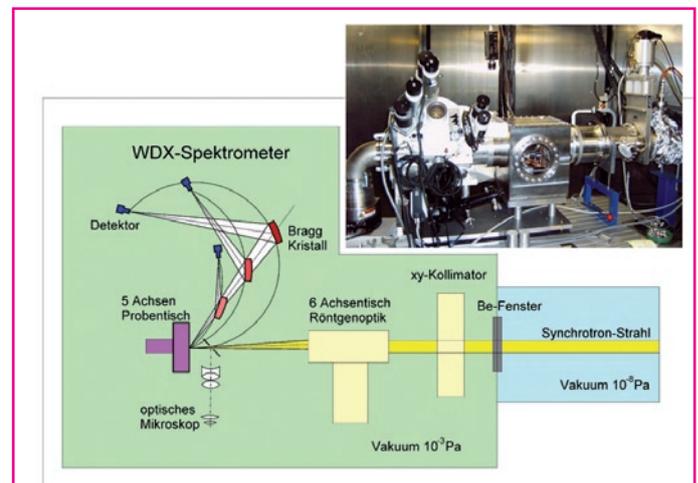


Abb. 2: Schematische Darstellung des SR- μ WDXRF System und ein Bild der Apparatur

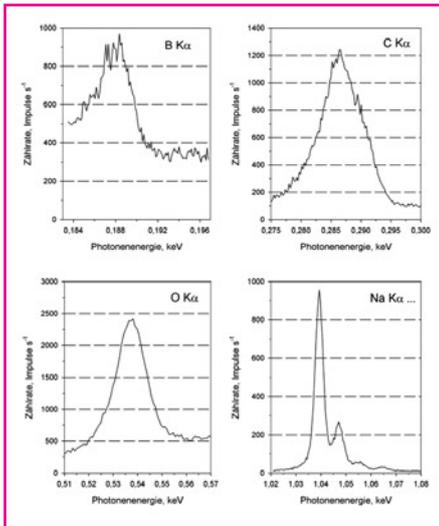


Abb. 3: SR-μWDXRF Spektren von Bor, Kohlenstoff, Sauerstoff und Natrium. Die Halbwertsbreite FWHM ist für Bor 3 eV, für Kohlenstoff 8 eV, für Sauerstoff 15 eV und für Natrium 4 eV

Durch den Einsatz von monolithischen Glaskapillaren kann der Strahl auf ca. 12 μm kollimieren [3]. In unserem Fall nutzen wir je nach Aufgabenstellung beide Möglichkeiten.

Ein kompaktes und technisch ausgereiftes WDX-Spektrometer haben wir ganz einfach einer Elektronenmikrosonde entliehen und den Erfordernissen am Synchrotron entsprechend umgebaut und angepasst.

Die Mikrosonde

Kern der Röntgenmikrosonde am DELTA ist der Rumpf eines JSM 6400 Rasterelektronenmikroskops an den zwei Zweikristall-Spektrometer angeschlossen sind. Nach Entfernung der elektronenoptischen Säule und des gesamten Vakuum- sowie des Elektroniksystems wurde der verbleibende Rumpf mit dem kompletten Probenstisch und den zwei Spektrometern um 90° gekippt (waagrecht gestellt), um den Synchrotron-Strahl senkrecht auf die zu untersuchende Probe leiten zu können. An Stelle der Säule wurde ein evakuierbarer Raum dem Rumpf angeschlossen, der ferngesteuerte Strahlkollimatoren und Röntgenoptiken aufnimmt. Die beiden Zweikristall-Spektrometer vom linearen Typ [4] sind mit je zwei gebogenen Braggreflektoren vom Johann-Typ bestückt.

Für diese Spektrometer gilt die einfache Beziehung

$$L = (2r / 2d) \cdot \lambda \cdot n$$

Wobei L der Abstand in mm zwischen der Probe und den Braggreflektoren ist, r der Radius des

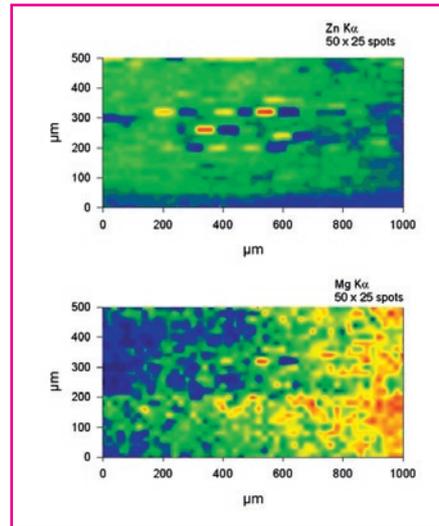


Abb. 4: Ungleichmäßige Mg/Zn-Beschichtung eines gewalzten Stahlblechs. Beide Messungen erfolgten simultan. Pro Messpunkt wurden 2 Sekunden gemessen

Rowland Kreises in mm bedeutet, 2d bezeichnet den Netzebenenabstand des Braggreflektors in nm, λ ist die Wellenlänge der Strahlung in nm und n die (ganzzahlige) Reflexionsordnung. Der technisch nutzbare Bereich von L liegt bei 60,00 mm ≤ L ≤ 240,00 mm, was zu einer recht kompakten Bauweise des Spektrometers führt. Insgesamt werden alle Elemente des Periodensystems von Bor bis Uran (und auch noch schwerere Elemente) durch ihre charakteristische Strahlung von den vier Bragg-Kristallen erfasst. Die Daten der uns zur Verfügung stehenden Kristalle (LiF 200, TIAP, PET und Pb-STE) sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Die Steuerung aller Komponenten der SR-μWDXRF Sonde muss vollständig aus der Ferne erfolgen. Diese Arbeitsweise ist am Synchrotron-

strahl in diesen Energiebereichen erforderlich, so wird das ganze Experiment in eine ‚Bleihütte‘ eingeschlossen, die bei Strahleinfall nicht betreten werden darf. Eine schematische Darstellung und ein Foto der Apparatur sind in Abbildung 2 zu sehen.

Erste Analysen mit der SR-μWDXRF Sonde

Natürlich galt unser ganzes Interesse der spektralen Auflösung der Mikrosonde, speziell für die der leichten Elemente. Unmittelbar nach der Installation des Prototyps wurden unter realen Bedingungen am Synchrotron die ersten Spektren aufgezeichnet. Das auffälligste Merkmal war die hohe Zählrate, die z. B. bei Sauerstoff in Quarzglas mit 2000 Impulse pro Sekunde eine angenehme kurze Messzeit in Aussicht stellte. In Abbildung 3 sind die Spektren von Bor, Kohlenstoff, Sauerstoff und Natrium dargestellt. Sie wurden alle unter ähnlichen Bedingungen mit der feinsten möglichen Sonde aufgezeichnet. Der einzige Unterschied lag in der Oberflächenbeschaffenheit der Proben, die von Glaskohlenstoff für Kohlenstoff und Quarzglas für Sauerstoff waren optisch poliert; beim Borkarbid für die Bor Analyse stand nur eine einfache Bruchfläche zur Verfügung und für Natrium waren es ein paar Kochsalzkörnchen aus der Küche.

So wurde beispielsweise das Kohlenstoffspektrum C Kα von dem Glaskohlenstoff mit dem gebogenen Pb-STE Bragg-Kristall in ca. zwei Minuten aufgezeichnet. Bei feststehender Probe und einem Sondendurchmesser < 10 μm wurde das Spektrometer mit einer Schrittweite von 0,002 keV und zwei Sekunden Zählzeit pro Schritt bewegt. Die Daten für diesen DELTA Lauf von 1,485 GeV und 120 mA stellten die Randbedingungen für die Messung dar. Die erzielte

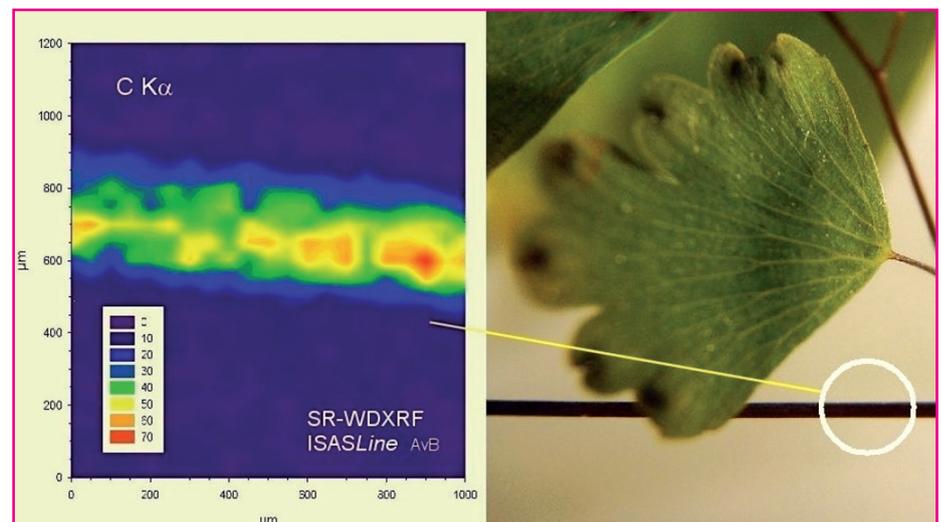


Abb. 5: Kohlenstoffverteilung über einen Ast eines Farns. Die untersuchte Fläche betrug 1,2 * 1,0 mm, bei einer Schrittweite von 50 μm und einem Sondendurchmesser von 25 μm. Die gesamte Messzeit war 24 Minuten, pro Messung 3 Sekunden

Tabelle 1. Alle Elemente des Periodensystems, mit Ausnahme von H, He, Li und Be, können über ihre charakteristischen K-, L- oder M-Röntgenlinien mit dem SR- μ WDXRF System nachgewiesen werden

	Bragg-Reflektor	2d [nm]	λ [nm]	Bereich E [keV]	Elemente
Spektrometer 1	STE	98	11 – 2,2	0,11 – 0,56	B – O
	TIAP	2,5757	2,21 – 0,58	0,56 – 2,1	F – Si
Spektrometer 2	PET	0,8742	0,74 – 0,2	1,7 – 6,2	Si – Mn
					Rb – Ba
					W – U
	LiF 200	0,40267	0,35 – 0,09	3,5 – 13,7	K – Ir Sb – U

spektrale Auflösung für Kohlenstoff wurde mit einer Halbwertsbreite FWHM von 8 eV ermittelt. Für Natrium im Kochsalz wurde das Spektrum mit dem TIAP Bragg-Kristall in sechs Minuten aufgezeichnet. Für die Na $K\alpha_{1,2}$, dem Hauptpeak im Spektrum, ist eine Halbwertsbreite FWHM von nur 4 eV errechnet worden. Weitere Na-Linien befinden sich rechts der $K\alpha_{1,2}$ Linie und sind Na $SK\alpha_{3,4}$, $SK\alpha_5$, und $SK\alpha_6$, sie konnten hier klar aufgelöst werden. Wiederum wurde eine 0,002 keV Schrittweite gewählt.

Korrekte WDX-Spektren erhält man nur dann mit einem fokussierenden System, wenn der Sondendurchmesser genügend klein ist. Andernfalls wird die Bragg-Bedingung für ein Element durch eine geometrische Verzerrung an mehreren Positionen des Analysatorkristalls erfüllt. Dabei entstehen bizarre Gebilde, die mit dem Röntgenspektrum eines Elementes nicht viele Gemeinsamkeiten aufweisen. Leider können solche Artefakte auch durch das tiefe Eindringen der Anregungsstrahlung in das Probenmaterial verursacht werden. Dieses Problem tritt generell bei Elektronenanregung (wie bei der Elektronenstrahlmikrosonde) nicht auf, da die Eindringtiefe von den beschleunigten Elektronen in Materie deutlich geringer ist als die der Rönt-

genphotonen. So gilt auch hier: Optimale Bedingungen für die Anregungsstrahlung und eine dünne Probe liefern die besten Ergebnisse. Ebenso kann eine zweidimensionale Elementdarstellung für verschiedene Materialien vorgenommen werden. Hierzu wird die zu untersuchende Probe bewegt, der Strahl bleibt dabei fest. Die nun folgenden Beispiele dokumentieren in eindrucksvoller Weise die Stärken der SR- μ WDXRF an der ISASLine. In Abbildung 4 sind die Flächenbelegungen für Zn und Mg eines beschichteten Stahlbleches dargestellt. Das Blech wurde aus Korrosionsschutzgründen zuerst mit Zink und dann mit Magnesium beschichtet. Die Schichtdicken liegen im μ m-Bereich. Sehr deutlich ist die ungleichmäßige Belegung, die sich an der Falschfarbendarstellung der Messsignale ablesen lässt, zu erkennen. Grosse Abweichungen sind sehr deutlich an den Walzriefen (rot = viel, blau = wenig) zu erkennen. Die Signale für Zn und Mg konnten simultan aufgezeichnet werden, da zwei Spektrometer vorhanden. Dieser Umstand garantiert einen ortsgenauen Vergleich der Messungen.

Ein letztes Beispiel soll die Möglichkeit der flächenhaften Analyse und Visualisierung der Oberflächenverteilung von Kohlenstoff wiedergeben. Ein kleiner Ast des Frauenhaarfarns wurde auf eine saubere Quarzglasplatte befestigt und danach im Vakuum analysiert. Nach Justage des Spektrometers wurde eine Fläche von 1,2 mm mal 1,0 mm in Schritten von 50 μ m bei einem Sondendurchmesser von 25 μ m durchkämmt. Die Verweildauer pro Messpunkt betrug 3 Sekunden, die Ge-

samtzeit ohne die Zeit für die Steuerung des Systems zu berücksichtigen lag bei 24 Minuten.

Fazit

Ein Röntgenfluoreszenz-Spektrometer mit Synchrotron-Mikrostrahlanregung steht mit ausreichender Intensität der Anregungsstrahlung bereit, um in der nächsten Zukunft Analysen an biomedizinischen Proben durchzuführen, um dünne Oberflächenschichten für die Materialanalytik zu charakterisieren und um mit hoher spektraler Auflösung orts aufgelöste Röntgenfluoreszenzspektroskopie zu betreiben.

Literatur

- [1] von Bohlen, A.; Hergenröder, R.; Sternemann, C.; Paulus, M.; Radtke, M.; Riesemeier, H.: Wavelength dispersive synchrotron microprobe used for material analysis. Instrumentation Science & Technology, 33 137–150 (2005)
- [2] Beckhoff, B.; Kanngießer, B.; Langhoff, N.; Wedell, R.; Wolf, H.: Eds., Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Chapter 3, X-Ray Optics pp.85 ff. Springer 2006
- [3] von Bohlen, A.; Klockenkämper, R.; Garbe, S.; Gaul, G.; Knöchel, A.; Lechtenberg, F.; Palmethofer, L.: Application of a synchrotron microprobe to the analytical characterization of ion-implanted material. Spectrochim Acta B 50 1769–1777 (1995)
- [4] Bertin, E. P.: Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, New York, pp 211 ff. 1984

► KONTAKT

Alex von Bohlen
 Institute for Analytical Sciences ISAS-Dortmund
 Tel. : 0231/1392-232
 Fax : 0231/1392-120
 vonbohlen@isas.de
 www.isas.de