

DIN 51003**DIN**

ICS 71.040.50

**Totalreflektions-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TXRF) –
Allgemeine Grundlagen und Begriffe**

Total reflection x-ray fluorescence –
Principles and definitions

Spectrométrie par fluorescence X réflexion totale –
Principes et définitions

Gesamtumfang 44 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN
Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP

Inhalt

	Seite
Vorwort.....	3
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Allgemeine Begriffe	4
4 Physikalische Grundlagen	8
5 Strahlungsquellen.....	12
6 Modulation der Primärstrahlung*	15
7 Strahlführung	15
8 Messung der Röntgenfluoreszenzstrahlung* in energiedispersiven Spektrometern.....	16
9 Probe	18
10 Aufnehmen und Auswerten von Messsignalen	21
11 Metrologische Rückführbarkeit (Traceability) in der TXRF	25
12 Einsatzgebiete der TXRF	26
Anhang A (normativ) Erläuterung zu 10.4.3.....	35
Literaturhinweise	40
Stichwortverzeichnis	41

Vorwort

Diese Norm wurde vom Arbeitsausschuss NMP 815 „Grundlagen der analytischen Atomspektroskopie“ im Normenausschuss Materialprüfung (NMP) ausgearbeitet.

Die Totalreflektions-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TXRF) hat sich in jüngster Zeit als eigenständige Technik zur Mikro- und Spurenanalyse der Elemente sowie zur Oberflächenanalyse etabliert. Sie unterscheidet sich in vielen Eigenschaften von der klassischen Röntgenfluoreszenz-Analyse (XRF bzw. RFA) und hat in ihrem Einsatzprofil eher eine Reihe von Gemeinsamkeiten mit anderen atomspektroskopischen Methoden wie z. B. der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder den induktiv gekoppelten Plasma-Techniken (ICP OES und ICP-MS) für die Elementspurenanalyse oder der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), der Rutherford-Backscattering-Spektroskopie (RBS) oder der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) für die Oberflächenanalyse.

Wesentliche Unterschiede zwischen der XRF und der TXRF bestehen im Bereich der Probenformen und der Probenvorbereitung, der Art der Kalibrierung und der Quantifizierung. Die derzeit erreichbaren instrumentellen Nachweisgrenzen mit TXRF liegen unterhalb von 10^{-12} g bzw. 10^{10} Atomen/cm² und damit um Größenordnungen niedriger als für die XRF. Aus diesen Unterschieden ergeben sich sehr verschiedene Anwendungsgebiete, die für die TXRF im Bereich der Mikro- und Spurenanalyse sowie der Oberflächenanalyse liegen.

Während in dieser Norm wegen ihrer internationalen Anwendung durchgängig das Kurzzeichen TXRF benutzt wird, ist für den deutschen Sprachraum ebenfalls das Kurzzeichen TRFA zulässig, da sie mit dem englischen Begriff gleichbedeutend ist und sinngemäß auch in DIN 51418-1 Verwendung findet.

1 Anwendungsbereich

In dieser Norm werden Begriffe für Analyseverfahren festgelegt, bei denen der Nachweis von Elementen und deren Gehaltsbestimmung durch Messen der Emission oder Fluoreszenz von Röntgenstrahlung erfolgt.

Ziel dieser Norm ist es, Begriffe für das Gebiet der TXRF aufzustellen und mit den Begriffen für die verschiedenen Gebiete der optischen Atomspektrometrie: Optische Emissionsspektrometrie (OES), Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) abzugleichen.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

DIN 5031-8, *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik — Strahlungsphysikalische Begriffe und Konstanten*.

DIN 32633, *Chemische Analytik — Verfahren der Standardaddition — Verfahren, Auswertung*.

DIN 51009, *Optische Atomspektrometrie — Allgemeine Grundlagen und Begriffe*.

DIN 51418-1, *Röntgenspektrometrie — Röntgenemissions- und Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) — Teil 1: Allgemeine Begriffe und Grundlagen*.

3 Allgemeine Begriffe

3.1

Röntgenstrahlung

elektromagnetische Strahlung mit der Energie von $124 \text{ keV} > e \cdot U > 0,124 \text{ keV}$, entsprechend den Wellenlängen von $0,01 \text{ nm} < \lambda < 10 \text{ nm}$. Es gilt die Beziehung:

$$e \cdot U = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Dabei ist

- e elektrische Elementarladung, in C;
- h Plancksches Wirkungsquantum, in $\text{keV} \cdot \text{s}$;
- c Lichtgeschwindigkeit, in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$;
- U elektrische Spannung, in kV;
- λ Wellenlänge der Strahlung, in nm;
- ν Frequenz der Strahlung, in s^{-1} .

3.1.1**charakteristische Röntgenstrahlung**

Röntgenstrahlung*, die in der Folge von Elektronenübergängen zwischen inneren Energieniveaus der Atome entsteht, siehe Bild 1

3.1.2**Bremsstrahlung**

Röntgenstrahlung*, die durch Verzögerung geladener Teilchen, insbesondere Elektronen, beim Durchgang durch Materie erzeugt wird

3.2**Röntgenspektrum**

Spektrum im Energiebereich der Röntgenstrahlung*.

ANMERKUNG Zum Begriff „Spektrum“ siehe DIN 5031-8.

3.2.1**Röntgenlinienspektrum****(Charakteristisches Spektrum)**

Spektrum der charakteristischen Röntgenstrahlung

3.2.2**Bremsspektrum**

Röntgenspektrum* der Bremsstrahlung. Das Bremsspektrum ist kontinuierlich und besitzt eine obere Grenze $E_{\max}$ (in keV bzw. $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$), die durch die Energie der geladenen Teilchen (Elektronen) bestimmt wird.

ANMERKUNG Das Bremsspektrum hat ein Maximum der spektralen Strahldichte L (Intensität) (in keV bzw. $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$), bei einer Energie im Bereich von $0,5 E_{\max} < L < 0,7 E_{\max}$.

3.2.3**Röntgenniveau**

Elektronenzustand eines Atoms nach Entfernen eines oder mehrerer Elektronen aus vollständig besetzten Schalen

3.2.4**Röntgenspektrallinie**

Spektrallinie (siehe DIN 5031-8) im Energiebereich der Röntgenstrahlung*

3.2.4.1**Satellitenlinie**

schwache Linie im Röntgenspektrum*, die keine Röntgenspektrallinie* ist, sondern durch Sekundäreffekte im Detektorsystem hervorgerufen wurde

3.2.5**Bezeichnung einer Röntgenspektrallinie**

Kennzeichnung einer Röntgenspektrallinie* durch das Elementsymbol des strahlenden Atoms und durch das Symbol für den Energieübergang nach Siegbahn (siehe Anhang A)

3.2.5.1**Bezeichnung der Energieübergänge nach Siegbahn**

das Siegbahn-Symbol, z. B. $K\alpha_1$ oder $L\beta_3$, eines Energieübergangs (siehe Bild 1) besteht aus

- dem Seriensymbol (im Beispiel K oder L), das die Elektronenschale angibt, in die der Elektronensprung erfolgt;
- einem kleinen griechischen oder lateinischen Buchstaben, nicht systematisch, in der Regel orientiert an der Intensität der Röntgenspektrallinie* innerhalb einer Serie, meist mit Nummernindex (im Beispiel α_1 bzw. β_3), ebenfalls orientiert an der Intensität der Röntgenspektrallinie* innerhalb dieser durch den Buchstaben gekennzeichneten Gruppe.

3.2.6

Compton-Linie

im Röntgenspektrum* auftretende breite, linienähnliche Erscheinung, verursacht durch inkohärente Streuung (Compton-Effekt) der Strahlung einer benachbarten, höherenergetischen Röntgenspektrallinie* an schwach gebundenen Elektronen

Die Bezeichnung erfolgt nach der Röntgenspektrallinie*, jedoch unterschieden durch den Index c an dem in Klammern gefassten Symbol des Energieübergangs, z. B. $\text{Sn}(\text{K}\alpha_1)_c$.

3.2.7

Analytlinie

Röntgenspektrallinie* des Atoms oder Ions des Analyten*

ANMERKUNG In der TXRF sind grundsätzlich alle Analyten chemische Elemente.

3.2.8

Elementprofil

vollständiger Satz von Röntgenspektrallinien* eines Elements innerhalb einer Röntgenserie, z. B. K-Profil oder L-Profil von Barium

3.2.9

Linienüberlagerung

gleichzeitiges Auftreten von Röntgenspektrallinien* verschiedener Analyten bei sehr ähnlichen Linienenergien, so dass die Linien im Röntgenspektrum* nicht mehr aufgelöst erscheinen

3.3

Röntgenemission

Aussendung von Röntgenstrahlung*; Röntgenstrahlung ist

- charakteristische Strahlung als Folge von ionisierenden Stößen von geladenen Teilchen oder Photonen auf Materie;
- kontinuierliche Röntgenstrahlung* entweder als Bremsstrahlung* (Frei-gebunden-Übergänge von Elektronen) oder als Synchrotron-Strahlung* (Frei-frei-Übergänge von Elektronen)

3.3.1

Röntgenfluoreszenzstrahlung

Emission* von charakteristischer Röntgenstrahlung*, auch Sekundärstrahlung genannt, verursacht durch Photonen oder geladene Teilchen

3.3.2

primäre Röntgenstrahlung (Primärstrahlung)

Röntgenstrahlung*, die zur Induzierung von Röntgenfluoreszenzstrahlung* einer Probe* eingesetzt wird

3.3.3

Probenstrahlung

Röntgenstrahlung*, die von der Probe ausgeht, bestehend aus Röntgenfluoreszenzstrahlung* und gestreuter primärer Röntgenstrahlung*

3.3.3.1

Fluoreszenzausbeute

Verhältnis der Anzahl der Fluoreszenzphotonen zur Anzahl der Elektronenübergänge

ANMERKUNG Die bei einem Elektronenübergang freigesetzte Energie führt entweder zur Emission eines Photons oder zum Ausstoß eines Auger-Elektrons. Die Fluoreszenzausbeute nimmt mit steigender Ordnungszahl zu.

3.3.3.2

Signalintensität

Intensität einer Analytlinie*, meistens als Zählrate angegeben (Impulse je Sekunde)

3.3.3.3**Signal-zu-Untergrund Verhältnis**

Verhältnis der Signalintensität* zur Intensität des Untergrundes* innerhalb eines Fensters, das den Energiebereich der betrachteten Analytlinie* überdeckt

3.4**Untergrund (in der TXRF)**

Summe aller Detektorartefakte und Strahlungsanteile, die durch Streuung von Primärstrahlung* oder Probenstrahlung* an der Probe, am Probenträger oder im Detektor entstehen (spektraler Untergrund)

ANMERKUNG Untergrund im Sinne einer von außen kommenden, nicht durch den Messvorgang erzeugten Strahlung (z. B. durch Höhenstrahlung, radioaktive Stoffe) ist in der Röntgenspektrometrie in der Regel vernachlässigbar gering.

3.5**Schwächung von Röntgenstrahlung****Absorption von Röntgenstrahlung**

Schwächung eines parallelen Strahlenbündels beim Durchgang durch ein isotropes und homogenes Medium mit parallelen Begrenzungsflächen, beschrieben nach dem Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz:

$$\Phi_1 = \Phi_0 \cdot \exp(-\mu \cdot \rho \cdot l)$$

Dabei ist

Φ_1 Spektrale Strahlungsleistung hinter dem Absorber*, in W;

Φ_0 Spektrale Strahlungsleistung vor dem Absorber*, in W;

μ Massenschwächungskoeffizient, $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (siehe Bild 2);

ρ Dichte des Absorbers*, in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$;

l Dicke des Absorbers*, in cm.

ANMERKUNG Die Absorption von Röntgenstrahlung ist für TXRF-Anwendungen nur in zwei Punkten von Bedeutung:

- bei Einsatz eines Primärstrahlfilters*;
- bei der Bestimmung leichter Elemente ($Z < 20$), da hier Selbstabsorption* innerhalb der Probe auftreten kann.

3.5.1**Absorptionskante**

sprunghafte Änderung des Massenschwächungskoeffizienten* bei einer bestimmten Energie, abhängig von der Ordnungszahl des Absorbermaterials. Eine Absorptionskante tritt auf, wenn die Energie der einfallenden Strahlung die Bindungsenergie der Elektronen für ein bestimmtes Elektronenniveau des Absorbermaterials überschreitet, siehe hierzu Bild 2

3.6**Röntgenspektrometer**

Analysengerät zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung chemischer Elemente (Analyten) mit Hilfe ihrer charakteristischen (elementspezifischen) Röntgenfluoreszenzstrahlung (siehe auch DIN 51814-1)

Besteht aus primärer Röntgenstrahlungsquelle, Röntgenoptik (einschließlich Monochromator), Probenhalterung und Detektionseinheit und Signalverarbeitung.

3.6.1

TXRF-Spektrometer

Röntgenspektrometer, bei dem der Effekt der Totalreflektion* genutzt wird, um ein möglichst hohes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis zu erzielen; Anwendungen in der Mikro- und Spurenanalytik sowie in der Oberflächenanalytik

4 Physikalische Grundlagen

4.1

Totalreflektion (in der TXRF)

praktisch vollständige Reflektion elektromagnetischer Strahlung beim Übergang vom optisch dichteren zum optisch weniger dichten Medium bei kleinem Glanzwinkel

ANMERKUNG Im Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlung* ist für alle Medien der Brechungsindex $n < 1$ (Vakuum $n = 1$), daher kann beim Übergang vom optisch weniger dichten Medium zum optisch dichteren Medium Totalreflektion stattfinden. Im Idealfall steigt die Reflektivität* R am kritischen Winkel* sprunghaft von etwa 0 % auf 100 %, im Realfall erstreckt sich dieser Anstieg über einen gewissen Winkelbereich, siehe Bild 3.

4.1.1

Fresnelsche Reflektivität

Die Fresnelsche Reflektivität ist definiert als

$$R = \frac{I_R}{I_0} = \left| \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \right|^2$$

Dabei ist

I_R die Intensität der reflektierten Strahlung, in $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$;

I_0 die Intensität der ursprünglichen Strahlung, in $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$;

α_1 Glanzwinkel der einfallenden Strahlung, in $^\circ$;

α_2 der komplexe gebrochene Winkel im Medium, in $^\circ$.

Der komplexe Winkel α_2 ergibt sich aus der Definition des komplexen Brechungsindex $n = 1 - \delta i\beta$, wobei δ der Dispersionsterm und β der Dämpfungsterm ist, zu:

$$\alpha_2 = \sqrt{\alpha_1^2 - 2\delta - 2i\beta}$$

Für weitere Einzelheiten siehe [1].

4.1.2

kritischer Winkel

oberer Grenzwinkel für das Eintreten von Totalreflektion, siehe Bild 3.

Es gilt:

$$\alpha_{krit} = \frac{1,65}{E} \sqrt{\frac{Z_m}{A_m}} \rho$$

Dabei ist

α_{krit} Kritischer Winkel in $^{\circ}$;

E Photonenenergie der Strahlung in keV;

Z_m Mittlere¹⁾ Ordnungszahl des Mediums mit $Z_m = \Sigma(X_E \cdot Z_E)$;

A_m Mittlere¹⁾ relative Atommasse des Mediums mit $A_m = \Sigma(X_E \cdot A_E)$, in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

ρ Dichte des Mediums in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

ANMERKUNG Der Kritische Winkel (und auch der Glanzwinkel) werden häufig in mrad angegeben. Umrechnungsfaktor: $1^{\circ} = 17,5 \text{ mrad}$.

4.2

Anregung der Probe (in der TXRF)

Erzeugung von Röntgenfluoreszenzstrahlung* in der Probe* durch Bestrahlung mit Primärstrahlung*, üblicherweise mit einer ausgewählten Energie

4.2.1

Messwinkel; Glanzwinkel

Winkel zwischen der Primärstrahlrichtung und dem Probenträger* bzw. der reflektierenden Oberfläche. Der Messwinkel ist in der Regel kleiner als der Kritische Winkel*, da nur dann Totalreflektion eintritt (siehe Anmerkung zu 4.1.2)

4.2.2

stehende Wellen

elektromagnetisches Feld mit ortsfesten, zeitunabhängigen Minima (Knoten) und Maxima (Bäuchen), das in einem räumlich definierten Bereich oberhalb des reflektierenden Mediums durch Interferenz der reflektierten Welle mit der eintreffenden Welle entsteht (siehe Bild 4)

Es gilt:

$$I_{\min} = (1 - \sqrt{R})^2 \cdot I_0$$

$$I_{\max} = (1 + \sqrt{R})^2 \cdot I_0$$

Dabei ist

$I_{\min}$ Strahlungsintensität in den Knoten, in $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$;

$I_{\max}$ Strahlungsintensität in den Bäuchen, $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$;

I_0 ursprüngliche Strahlungsintensität; in $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$;

R Reflektivität.

Bei (idealer) Totalreflektion ist die Strahlungsintensität in den Knoten gleich Null, in den Bäuchen beträgt sie das Vierfache der ursprünglichen Strahlungsintensität.

1) Nach Stoffmengenanteilen gewichtetes arithmetisches Mittel

4.2.2.1

Periode (der stehenden Welle)

konstanter Abstand zwischen benachbarten Knoten senkrecht zur Oberfläche des Mediums. Er beträgt

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \alpha}$$

Dabei ist

λ die Wellenlänge in nm;

α der Glanzwinkel*.

BEISPIEL Für typische Messparameter, d. h. für Mo-K α -Strahlung (17,4 keV, $\lambda = 0,071$ nm) und für $\alpha = 0,057^\circ$ (1 mrad) ergibt sich eine Periode von 35 nm.

4.2.3

Eindringtiefe

Entfernung zur Oberfläche innerhalb des reflektierenden Mediums, in der die Intensität der eindringenden Welle durch Absorption* auf den 1/e-ten Teil ihres ursprünglichen Wertes abgefallen ist. Die Abnahme geschieht exponentiell senkrecht zur Oberfläche.

ANMERKUNG Am kritischen Winkel* nimmt die Eindringtiefe sprunghaft um bis zu mehreren Größenordnungen ab, siehe Bild 5.

4.3

Fluoreszenzintensität

Intensität der von der Analysenprobe* ausgehenden charakteristischen Röntgenstrahlung

Durch die Ausbildung der stehenden Welle* kann die Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung* variieren, und zwar sowohl in Abhängigkeit vom Messwinkel* als auch von der räumlichen Ausdehnung (Geometrie) der Analysenprobe*. Es sind zwei Haupttypen von Probengeometrie zu unterscheiden, deren Fluoreszenzintensität eine sehr unterschiedliche Winkelabhängigkeit zeigt: Rückstandsproben* (partikelförmige Proben) (siehe Bild 6a)) und Dünnschichtproben* (siehe Bild 6b)).

4.3.1

Fluoreszenzintensität bei Rückstandsproben oder partikelförmigen Proben

Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität* vom Messwinkel bei Proben, die durch Eintrocknen von Lösungen auf dem Probenträger* oder durch Aufbringen einzelner Partikel hergestellt werden

Die Fluoreszenzintensität variiert im Idealfall gemäß dem in Bild 6a gezeigten Verlauf. Im Bereich der stehenden Welle* ist die Intensität der Probenstrahlung verdoppelt im Vergleich zur Intensität oberhalb des kritischen Winkels*, entsprechend der mittleren Intensität im Bereich der stehenden Welle (null in den Knoten, vierfach in den Bäuchen).

Es gilt daher:

Im Winkelbereich unterhalb des kritischen Winkels ist die Fluoreszenzintensität von Rückstands- oder Partikelproben winkelunabhängig.

Ausnahme:

Ist die Ausdehnung der Probe oder des Partikels in der vertikalen Achse (senkrecht zum Substrat) kleiner als oder in der gleichen Größenordnung wie die Periode* der stehenden Welle, so ist die Annahme einer mittleren Intensität nicht mehr korrekt, und es tritt erneut eine Winkelabhängigkeit auf.

4.3.2

Fluoreszenzintensität bei Dünnschichtproben

Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität* vom Messwinkel der Proben, die eine planparallele dünne Schicht auf dem Substrat bilden. Dabei kann auch im Inneren dieser Schicht Interferenz auftreten, und es bildet sich eine stehende Welle aus. Voraussetzung ist auch hier ein fast streifender Einfall ($\alpha < 1^\circ$) und eine geringe Dicke der Schicht ($< 100 \text{ nm}$). In diesem Fall zeigt die Fluoreszenzintensität ein ausgeprägtes Maximum bei einem bestimmten Glanzwinkel α , der von der Wellenlänge λ und von der Schichtdicke d bestimmt wird. Ist d klein gegenüber der Periode* der stehenden Welle, so liegt das Maximum nahe beim kritischen Winkel* (siehe Bild 6b). Anhand von Höhe, Breite und Position dieses Maximums kann die Schichtdicke d bestimmt werden.

4.4 Reflektion an Schichtsystemen

4.4.1

Reflektion an dünnen Schichten

Reflektion von Röntgenstrahlung und Ausbildung von Interferenzen an dünnen, planparallelen Schichten, die auf einem Substrat aufgebracht sind. Solche Schichten können als Wellenleiter wirken, wenn die Schichtdicke d ein natürliches Vielfaches der Periode* der stehenden Welle ist. Es kommt zur Ausbildung von Intensitätsbäuchen im Inneren der Schicht, die bis zum 30fachen der Intensität der einfallenden Welle aufweisen können. Die Reflektivität* R einer solchen Schicht auf dem Substrat ist demgemäß nur gering, obwohl Schicht und/oder Substrat alleine totalreflektierend wären. Reflektionsminima und dazwischenliegende -maxima treten bei bestimmten Winkeln auf, entsprechend der Änderung der Periode* mit dem Glanzwinkel*.

4.4.2

Reflektion an Vielfachschichten (Multilayer)

Reflektion von Röntgenstrahlung und Ausbildung von Interferenzen an mehreren dünnen, planparallelen Schichten, die übereinander auf einem Substrat aufgebracht sind. In einer Vielfachschicht (multilayer) können Vielfachinterferenzen auftreten und auch hier kann sich eine stehende Welle* bilden. Ein Sonderfall ergibt sich für eine periodische Vielfachschicht (periodischer Multilayer), die aus einem Stapel von N Doppelschichten besteht.

Die einzelne Doppelschicht besteht aus zwei Schichten der Dicken d_1 und d_2 mit einem größeren und kleineren Brechungsindex n_1 und n_2 ; ihre Dicke $d = d_1 + d_2$ ist die Periode der Vielfachschicht. Die gesamte Schicht kann als Einheit mit der Dicke $D = N \cdot d$ betrachtet werden, für die das Gleiche gilt wie für einzelne dünne Schichten*, d. h., es gibt stehende Wellen und Minima und Maxima der Reflektivität*.

4.4.3

Vielfachschichtsysteme als Monochromator*

Selektierung eines engen Spektralbereiches der einfallenden Röntgenstrahlung durch die Ausbildung von Vielfachinterferenzen

Wird eine Vielfachschicht als Einheit betrachtet, so lassen sich ausgeprägte Reflektivitätsmaxima finden, wobei die Wellenlänge und die zugehörigen Winkel in guter Näherung dem Bragg'schen Gesetz folgen:

$$2(d_1 + d_2) \sin \alpha = m\lambda$$

Dabei ist

- m Ordnung der Reflektion;
- d_1, d_2 Dicke der Teilschichten, in nm;
- α Glanzwinkel*, in $^\circ$;
- λ Wellenlänge der Strahlung, in nm.

m darf dabei eine beliebige natürliche Zahl sein. In erster Ordnung, d. h. für $m = 1$, ist die Bragg'sche Reflexion am stärksten. Die Glanzwinkel α liegen generell deutlich oberhalb des kritischen Winkels α_{krit} einer Einzelschicht.

Die Reflektivität* eines periodischen Multilayers in Abhängigkeit vom Glanzwinkel* ist in Bild 7 am Beispiel von Mo-K α -Strahlung gezeigt. Gemäß dem Zusammenhang zwischen Glanzwinkel* und Wellenlänge kann ein solcher Multilayer als Monochromator für Röntgenstrahlung* eingesetzt werden.

5 Strahlungsquellen

5.1

Röntgenröhre

Vorrichtung zur Erzeugung von Röntgenstrahlung* durch Auftreffen schneller Elektronen auf die Materie einer Anode. Die Elektronen treten dabei aus einer Glühkathode aus und werden durch eine Gleichspannung beschleunigt.

ANMERKUNG Die Röntgenstrahlung* sollte eine hohe Intensität bei gleichzeitig hoher Stabilität aufweisen.

5.1.1

Seitenfensterröhre

Röntgenröhre* mit rechtwinklig zur Röhrenachse austretender Röntgenstrahlung*

ANMERKUNG Die Anode liegt meist auf Erdpotential.

5.1.1.1

Feinfokus-Röntgenröhre

Seitenfensterröhre* mit fein kollimiertem, wahlweise punkt- oder strichförmigem Strahlprofil

5.1.1.1.1

Mischanodenröhre

Feinfokus-Röntgenröhre* mit Anode bestehend aus üblicherweise 2 Metallen. Ihr Emissionsspektrum setzt sich aus den Emissionsspektren der Anodenbestandteile zusammen.

ANMERKUNG Die Mischanodenröhre wird eingesetzt, um in Verbindung mit einem Monochromator wahlweise verschiedene Elementbereiche in der Analysenprobe* mit hohen Ausbeuten zur Röntgenfluoreszenz* anregen zu können.

BEISPIEL Mo/W-Mischanode, ermöglicht die Selektierung von Mo-K-, W-L- oder Bremsstrahlung als Primärstrahl*.

5.1.2

Drehanodenröhre

Röntgenröhre* mit rotierender Anode zur Verminderung der thermischen Belastung des Anodenmaterials bei hoher Röhrenleistung (bis 18 KW)

ANMERKUNG Drehanodenröhren benötigen ein externes Vakuumsystem.

5.1.3

Anodenmaterial

Material der Anode, das von beschleunigten Elektronen getroffen wird

ANMERKUNG Das Anodenmaterial bestimmt sowohl die charakteristischen Röntgenlinien* der Röntgenröhre* als auch die Intensität der Bremsstrahlung*. Diese ist proportional zum Quadrat der Ordnungszahl des Anodenmaterials.

5.1.4

Austrittsfenster

Fenster, durch das die Röntgenstrahlung* nach außen tritt

ANMERKUNG Material und Dicke des Austrittsfensters bestimmen die Schwächung* der Röntgenstrahlung*, insbesondere des niederenergetischen Anteils. Übliche Fenster bestehen aus Beryllium mit Dicken von 0,1 bis 0,5 mm.

5.2

Synchrotron

ringförmiger Beschleuniger für geladene Teilchen. Durch die Beschleunigung der Teilchen zur Ringmitte hin wird Synchrotronstrahlung* freigesetzt.

5.2.1

Synchrotronstrahlung

kontinuierliche, linear polarisierte elektromagnetische Strahlung, die bei Beschleunigung oder Speicherung von geladenen Teilchen im Synchrotron* emittiert wird

5.3 Kenngrößen der Strahlungsquellen

5.3.1 Kenngrößen von Röntgenröhren

5.3.1.1

Röhrenspannung

an der Röntgenröhre* anliegende Hochspannung (Beschleunigungsspannung), sie bestimmt die relativen Intensitäten der charakteristischen Röntgenlinien* und des Bremsspektrums*

ANMERKUNG 1 Die maximal zulässige Hochspannung liegt üblicherweise bei 60 kV sowohl für Feinfokus-Röntgenröhren als auch für Drehanodenröhren*.

ANMERKUNG 2 Die optimale Ausbeute an charakteristischen Röntgenlinien* wird erzielt, wenn die Röhrenspannung (in kV) etwa das Dreifache der Linienenergie (in keV) beträgt.

5.3.1.2

Röhrenleistung

elektrische Leistung einer Röntgenröhre*, sie bestimmt die Gesamtintensität der erzeugten Röntgenstrahlung*

ANMERKUNG Die maximal mögliche Leistung einer Röntgenröhre* ist abhängig vom Anodenmaterial*, übliche Werte sind 1 bis 3 kW bei Feinfokus-Röntgenröhren und 9 bis 18 kW bei Drehanodenröhren*.

5.3.1.3

Strahlungsausbeute

Prozentsatz der Röhrenleistung*, der in Strahlungsleistung umgesetzt wird (weniger als 0,1 %)

5.3.1.4

optische Fokusgröße

Abbildung des Brennflecks, d. h. des Auftreffpunkts der Elektronen, auf der Anode betrachtet unter ihrem Abstrahlwinkel

ANMERKUNG Für TXRF-Anwendungen kommt ein möglichst feiner Strichfokus in Betracht. Übliche Abmessungen des optischen Fokus sind: Breite 40 bis 50 μm , Länge 8 bis 12 mm.

5.3.1.5

Abstrahlwinkel

Winkel zwischen Anodenoberfläche und Strahlachse

ANMERKUNG Bei der Feinfokus-Röhre beträgt er üblicherweise 6°.

5.3.2 Kenngrößen von Synchrotronstrahlung

5.3.2.1

spektrale Verteilung (der Synchrotronstrahlung)

Energieverteilung der von einem Synchrotron erzeugten kontinuierlichen Strahlung. Im Fall der Dipolstrahlung gilt, dass sich die Maximalenergie aus der sog. Cut-Off-Frequenz (in s^{-1}) ergibt:

$$\omega = \frac{c \cdot \gamma^3}{R} \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Dabei ist

- c die Lichtgeschwindigkeit, in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$;
- v die Teilchengeschwindigkeit, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$;
- R der Bahnradius, in m;
- γ der relativistische Korrekturterm.

5.3.2.2

kritische Energie E_c

Kenngröße für die Energie der Synchrotronstrahlung, angegeben in keV. Sie teilt die Fläche unterhalb der Kurve des Leistungsspektrums in zwei gleich große Teile.

$$E_c = 0,6651 \cdot B \cdot E_e^2$$

Dabei ist

- B die magnetische Induktion des Ablenkmagneten, in Tesla;
- E_e die Elektronenenergie im Speicherring, in GeV.

5.3.2.3

Brillanz

auf die Zeiteinheit, die Einheitsquellfläche und den Einheitsraumwinkel bezogene Anzahl der Photonen einer bestimmten Energie E mit 0,1 % der energetischen Bandbreite $\Delta E/E$. Die Brillanz ist eine Funktion der Zeit, Raumrichtung und Energie und hat die Dimension $\text{s}^{-1} \text{mm}^{-2} \text{mrad}^{-2}$. Ihre Größe hängt vorwiegend von der Schärfe des Elektronenstrahls im Speicherring ab.

ANMERKUNG Moderne Synchrotrons können in Verbindung mit geeigneten Baugruppen, wie Undulatoren, Brillanzen erzeugen, welche die von Röntgen-Drehanodenröhren (bezogen auf deren charakteristische Strahlung) um bis zu 8 Größenordnungen übertreffen.

5.3.2.4

spektrale Photonenflussdichte (der Synchrotronstrahlung)

in den gesamten Raumwinkel pro Zeiteinheit abgestrahlte Anzahl der Photonen einer bestimmten Energie E mit 0,1 % der energetischen Bandbreite $\Delta E/E$.