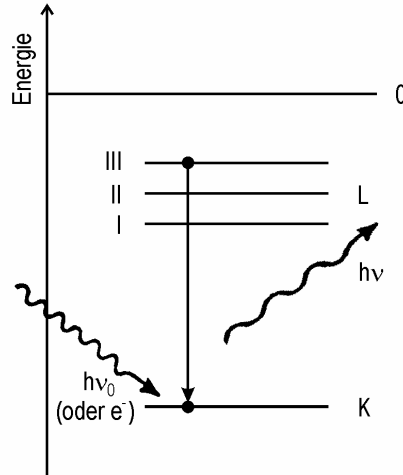
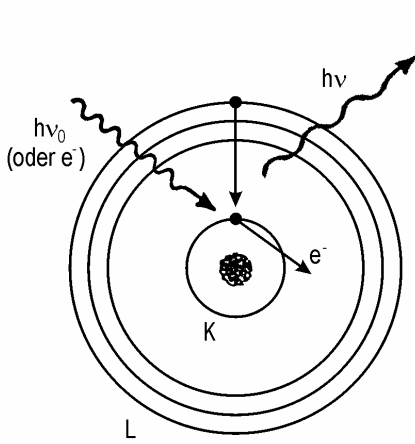


Die beiden charakteristischen Prozesse als Folge der Ionisation eines Atoms in einer kernnahen Schale (z.B. der K-Schale) sind:

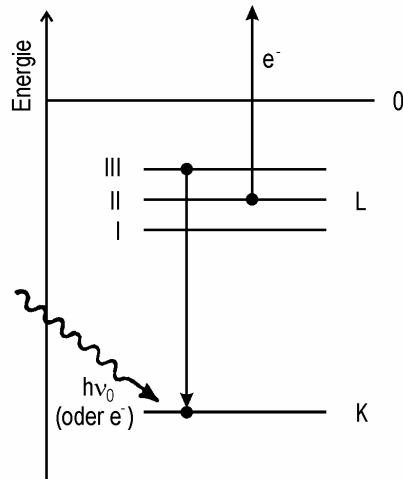
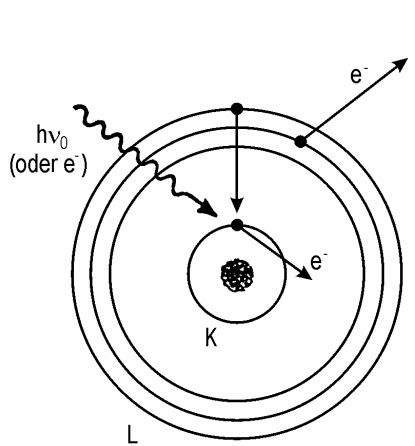
a) Emission der charakteristischen Röntgenstrahlung



Ein Elektron aus der L_{III}-Schale besetzt die Lücke in der K-Schale. Die frei-werdende Energie wird als Röntgenquant der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{hc}{W_{L_{III}} - W_K} \text{ abgegeben.}$$

b) Auger-Effekt

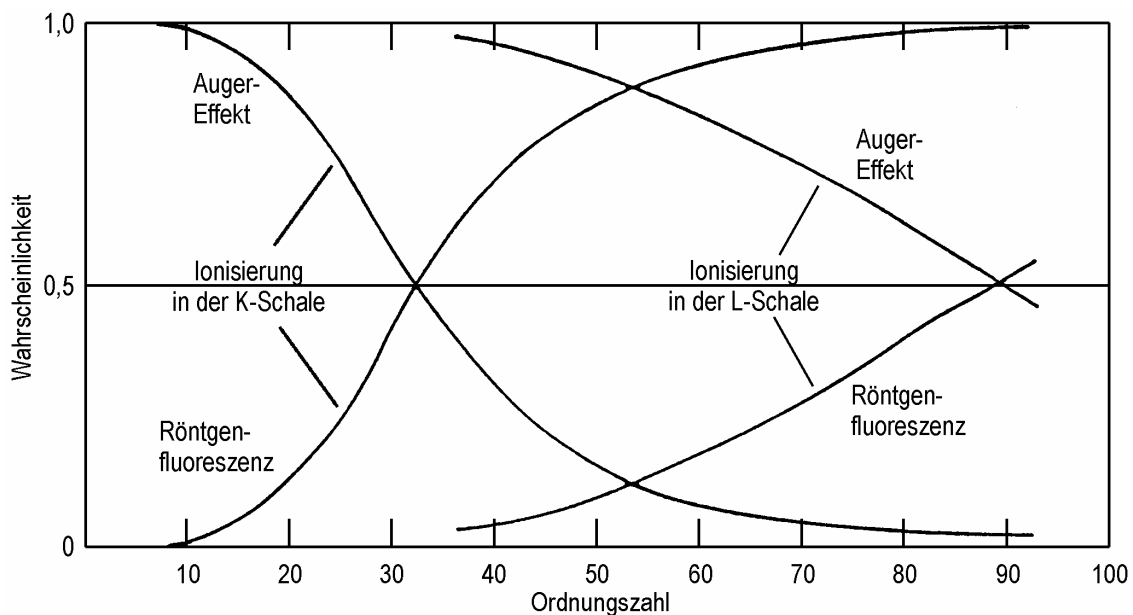


Beispiel eines KLL-Auger-Prozesses:

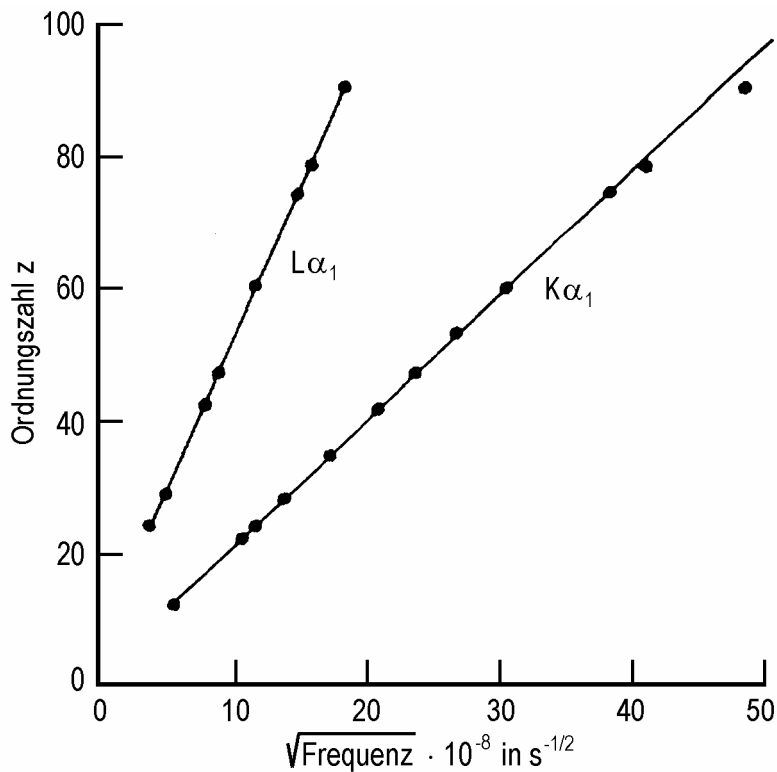
Ein Elektron aus der L_{III}-Schale besetzt die Lücke in der K-Schale. Die frei-werdende Energie wird auf ein Elektron der L_{II}-Schale übertragen, das die Elektronenhülle mit der charakteristischen kinetischen Energie

$$W_{kin} = (W_{L_{III}} - W_K) - (0 - W_{L_{II}}) = W_{L_{III}} + W_{L_{II}} - W_K$$

verlässt.



Wahrscheinlichkeit der Emission von Röntgenquanten (Fluoreszenzausbeute) und von Auger-Elektronen nach Ionisierung in der K- oder L-Schale. Bei schweren Elementen überwiegt die Röntgenfluoreszenz.

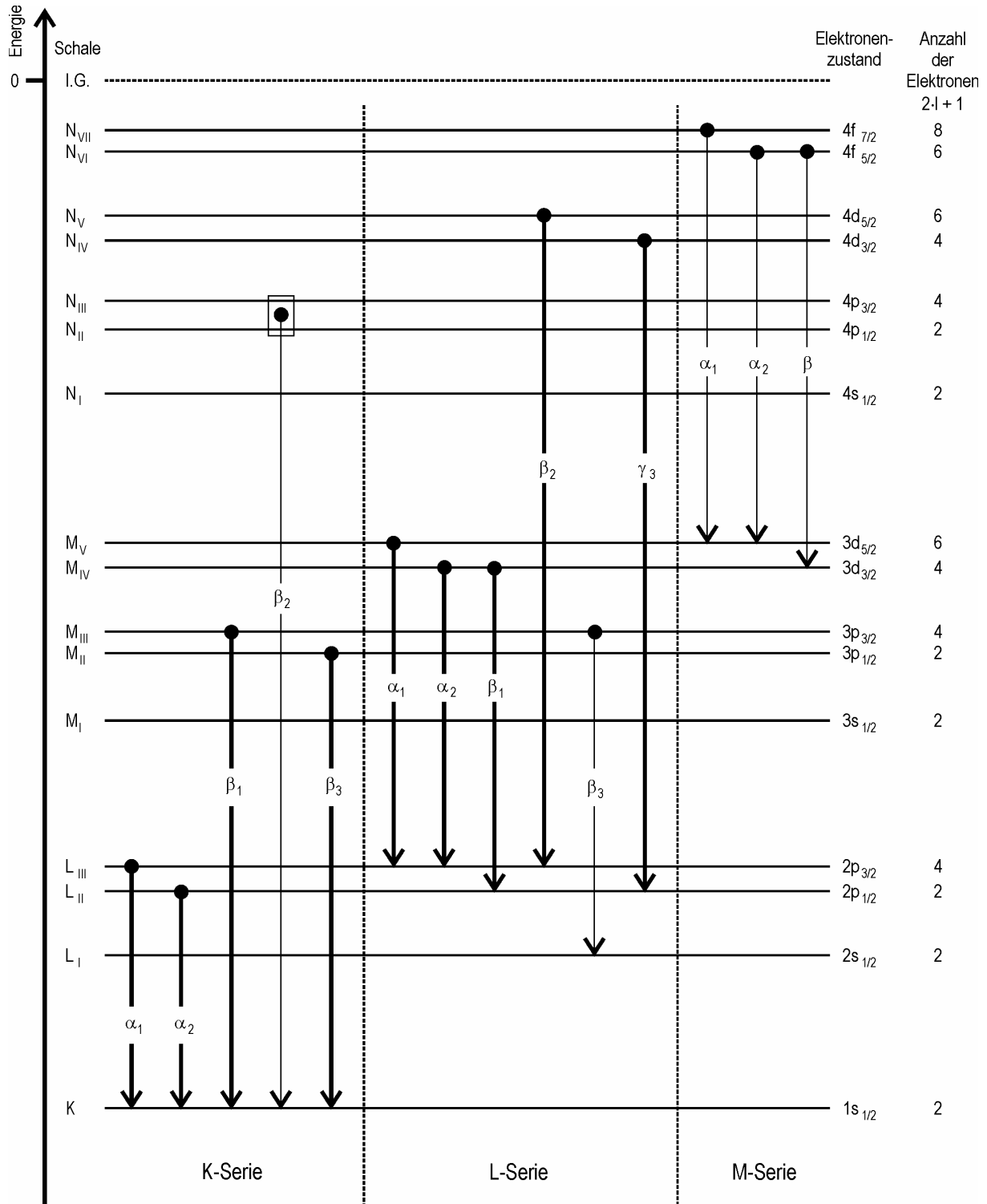


Gültigkeit des Moseleyschen Gesetzes

Die Bindungsenergien der Valenzelektronen liegen i.a. unter 1% der Energien der charakteristischen Röntgenquanten, d.h. chemische Bindungen haben nur sehr geringen Einfluss auf die Wellenlängen. Das Auflösungsvermögen der üblichen Röntgenspektrometer reicht für die Messung solcher Verschiebungen nicht aus. RFA ist deshalb Elementanalyse.

Beispiele einiger Ionisierungsenergien und Wellenlängen charakteristischer Röntgenquanten:

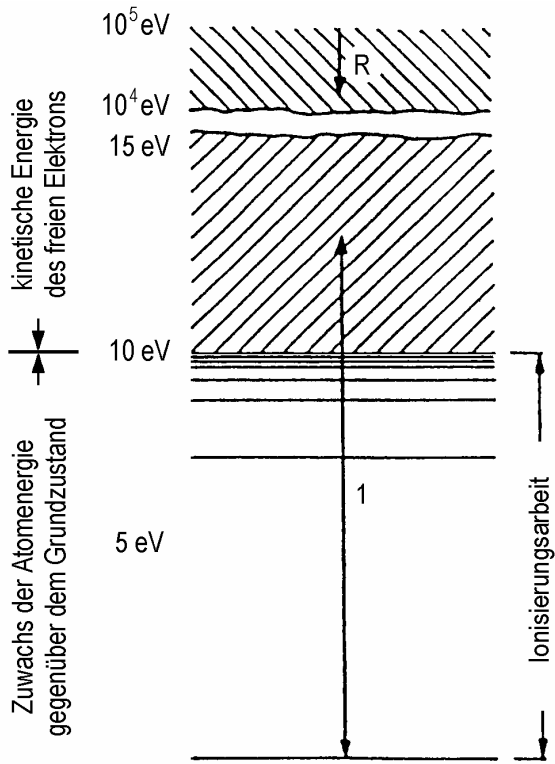
Element	Ordnungs- zahl	$ W_K $ in keV	$ W_{LIII} $ in keV	$\lambda(K\alpha_1)$ in nm	$\lambda(L\alpha_1)$ in nm
Na	11	1,072	0,0311	1,193	40,79
Ca	20	4,038	0,346	0,336	3,64
Zn	30	9,659	1,020	0,144	1,203
Mo	42	20,000	2,520	0,0709	0,572
Sn	50	29,200	3,929	0,0491	0,360
Ba	56	37,441	5,247	0,0385	0,278
W	74	69,525	10,207	0,0209	0,148
Au	79	80,725	19,919	0,0180	0,128
U	92	115,606	17,166	0,0126	0,0911



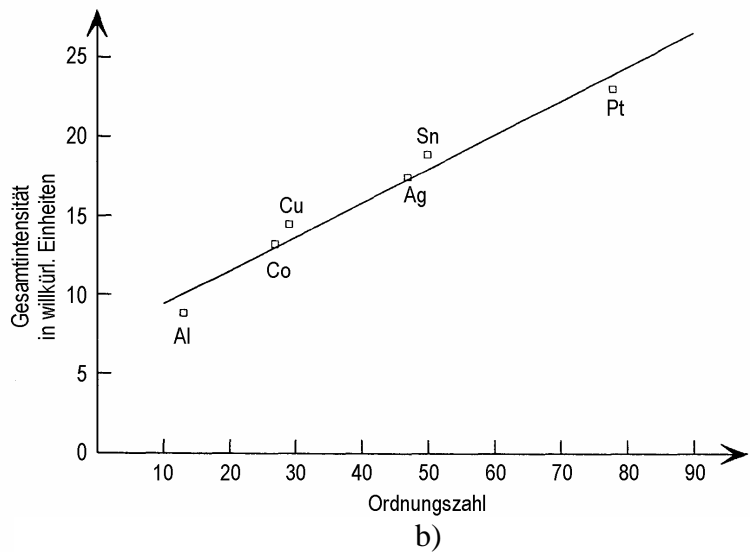
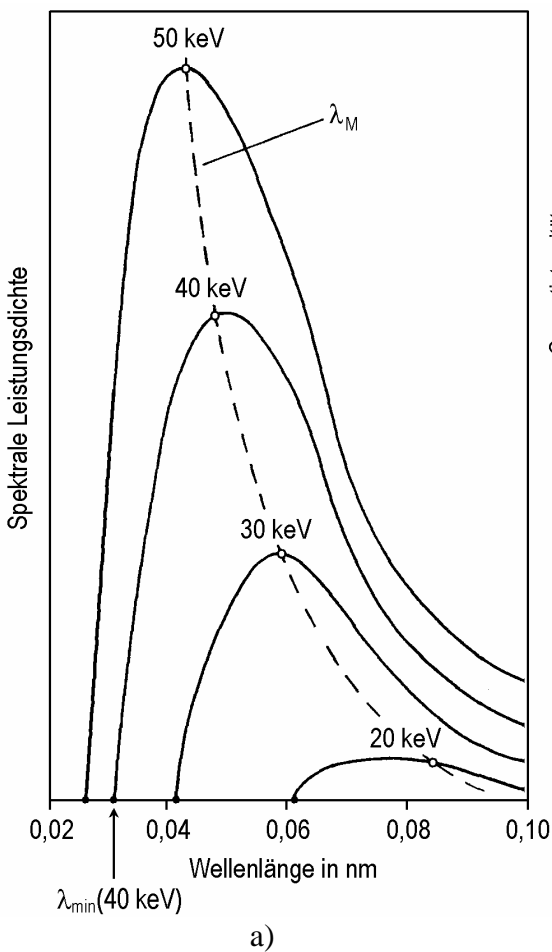
Nicht maßstäbliches Energie-Niveau-Schema der wichtigsten Dipolübergänge des charakteristischen Röntgen-Spektrums (I.G. = Ionisierungsgrenze). Die Auswahlregeln lauten:

$\Delta n \neq 0$, sonst beliebig; $\Delta l = \pm 1$; $\Delta j = 0$ oder ± 1 , mit $j > 0$;

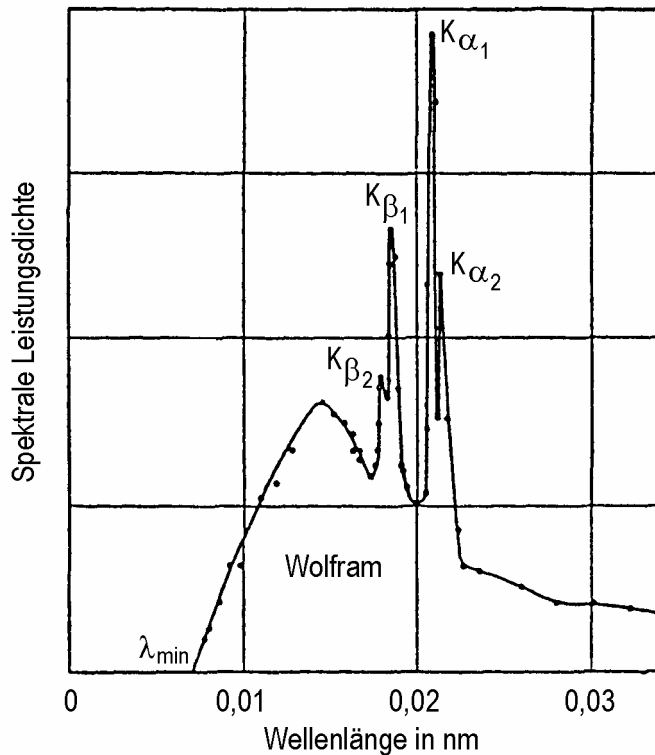
Intensitätsschwache Übergänge sind durch dünne Linien gekennzeichnet. K-Linien enden in der K-Schale, L-Linien in der L-Schale und M-Linien in der M-Schale. In der K-, L- und M-Serie gibt es noch weitere Übergänge, die jedoch analytisch wenig bedeutend sind. Die Nomenklatur ist historisch durch die Reihenfolge der Entdeckung bedingt. Linien werden durch Voranstellung des Elementnamens bezeichnet, z.B. $CuK\alpha_1$.



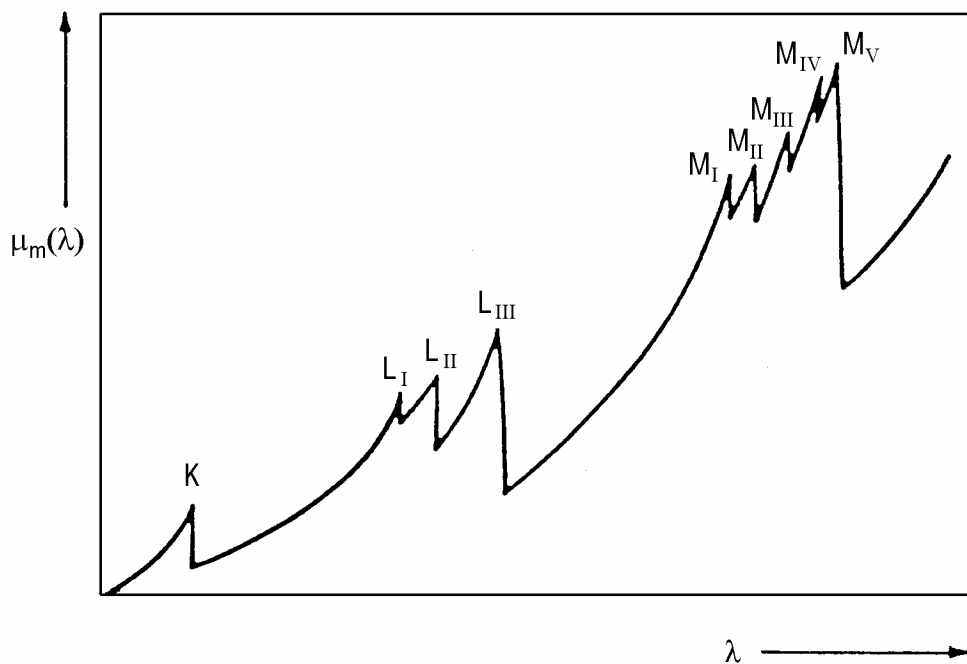
Einfaches Terminiveau-Schema mit anschließendem Grenzkontinuum. Der Vorgang 1 ist als Absorptionsprozess ein Ionisationsvorgang, als Emissionsprozess eine Zweierstoß-Rekombination. Der Vorgang R beschreibt die Emission eines Röntgen-Bremsstrahlungsquants. Zu beachten ist die Maßstabsänderung der Ordinate oberhalb der Trennungslinie.



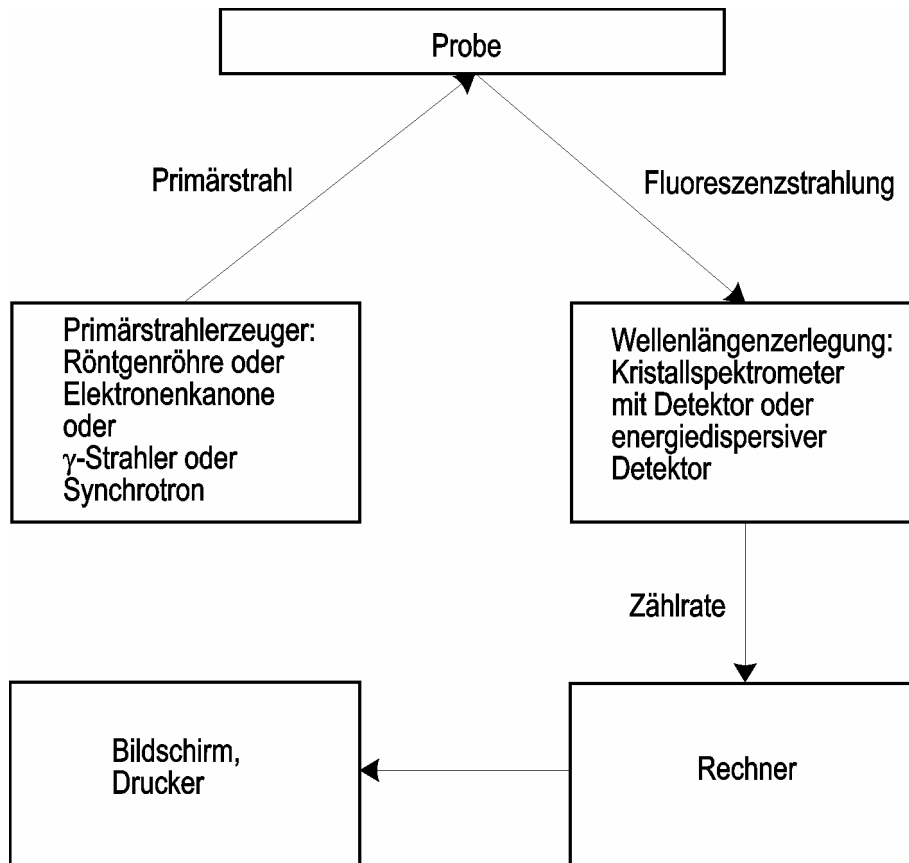
- a) Spektrale Leistungsdichte und kürzeste auftretende Wellenlänge des Bremsstrahlungskontinuums. Als Parameter ist die kinetische Energie der auftreffenden Elektronen angegeben. Die gestrichelte Linie gibt die Verschiebung des Maximums λ_M der Strahlungscharakteristik an. Es gilt als Faustregel: $\lambda_M \approx (3/2) \cdot \lambda_{\min}$.
- b) Die integrale Strahlungsintensität ist zur Ordnungszahl des Targets und zur Anzahl der auftreffenden Elektronen (also zur Stromstärke) proportional. Der Wirkungsgrad der Umsetzung der elektrischen Leistung in Röntgenstrahlungsleistung liegt im Promille-Bereich.



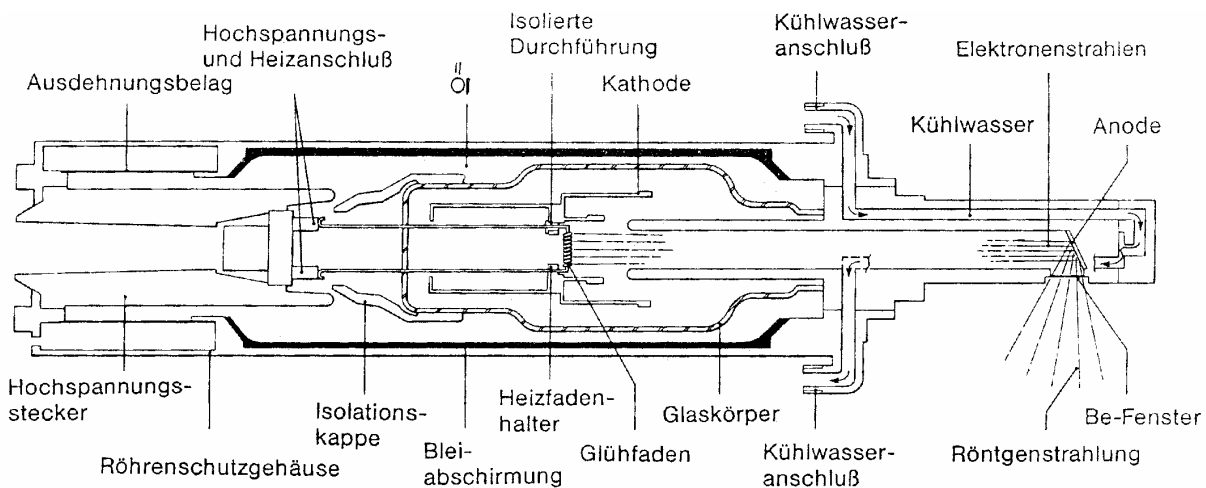
Spektrale Leistungsdichte der Röntgenstrahlung aus einer Wolfram-Antikathode bei einer Elektronenenergie von etwa 170 keV. Man erkennt die Überlagerung des Bremsstrahlungs-kontinuums mit der charakteristischen Strahlung des Wolframs. Das Bremsstrahlungs-kontinuum zeigt jetzt unmittelbar unterhalb der Wellenlängen der charakteristischen Linien eine Intensitätsverringering, da hochenergetische Bremsstrahlungsquanten auch zur Anregung charakteristischer Spektrallinien beitragen.



Schematischer verlauf des Massenabsorptionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge

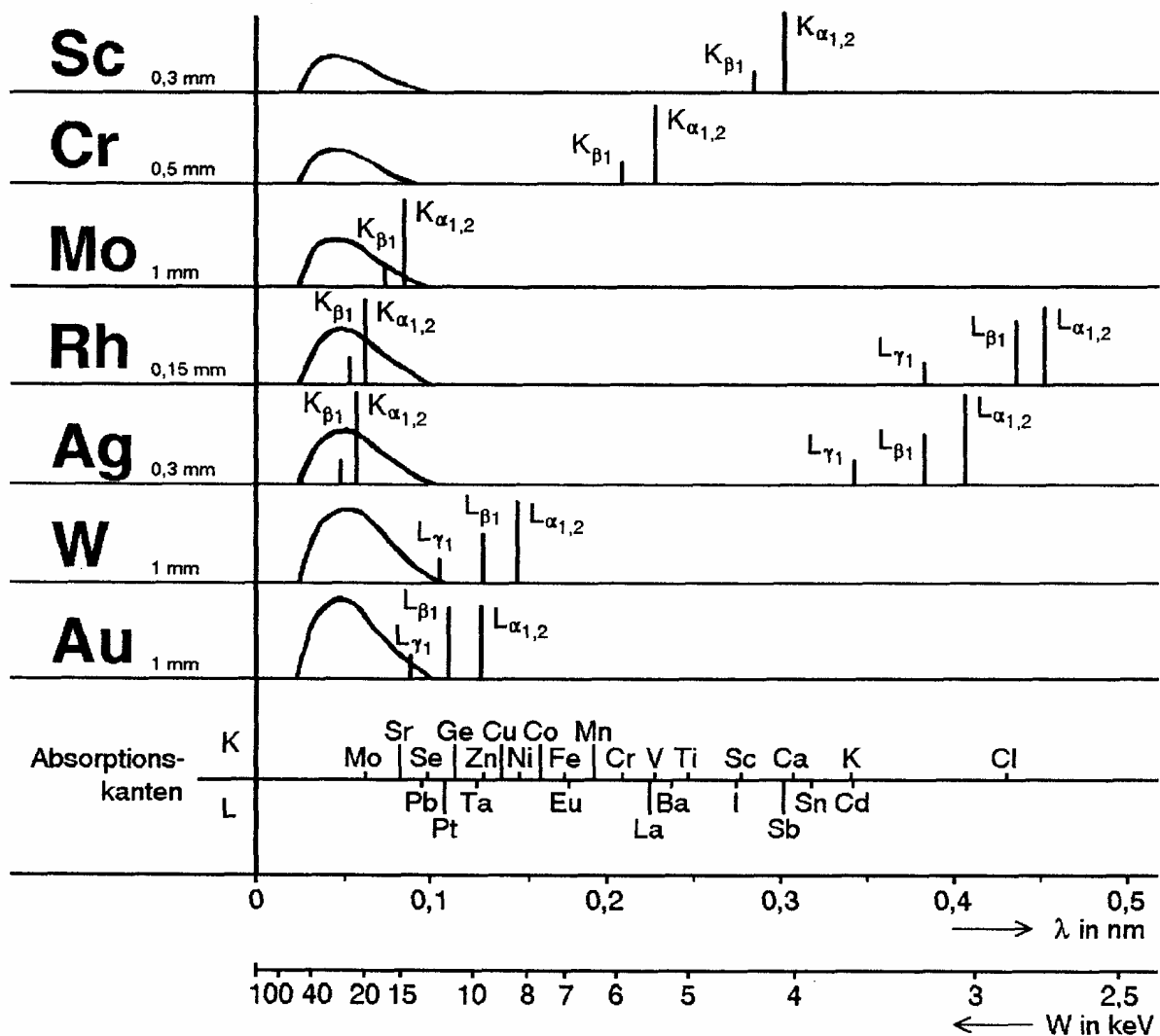


Schema eines Röntgenspektrometers



Schema einer Seitenfenster-Röntgenröhre

Die Anode liegt zusammen mit dem Gehäuse und dem Kühlwasserkreislauf auf Erdpotential.



Bremsstrahlungsspektrum und charakteristische Strahlung verschiedener Röntgenröhren bei der Betriebsspannung 40 kV. Für die einzelnen Röhren ist die Dicke der Be-Fenster angegeben.

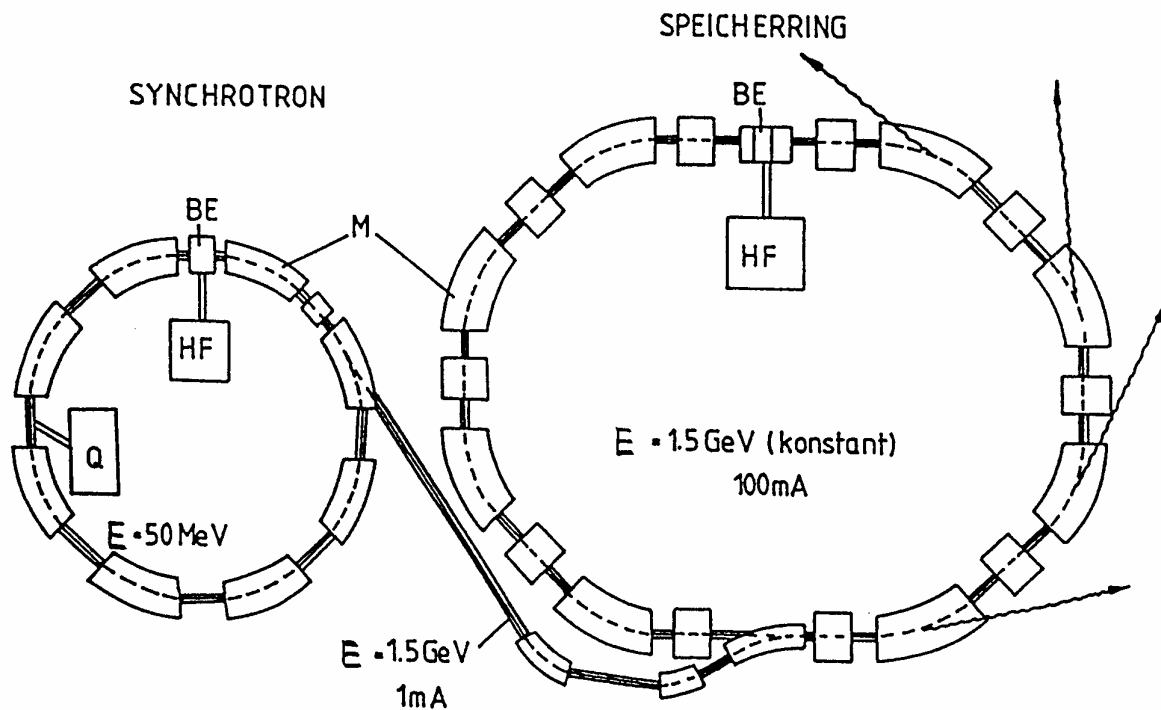
Die K- und L-Absorptionskanten wichtiger Elemente sind angegeben. Die Eignung einer Röntgenröhre zur Fluoreszenzanregung hängt von der Lage ihrer Emissionswellenlängen relativ zu den Absorptionskanten der Elemente in der Probe ab.

Die elektrischen Leistungen der Röntgenröhren reichen bis 4 kW, d.h. die Stromstärke beträgt bei 40 kV bis zu 100 mA. Da jedoch nur etwa 1 % der elektrischen Leistung in Strahlungsleistung umgesetzt wird, ist effektive Kühlung erforderlich. Röhrenstrom und Röhrenspannung sollten besser als 0,01 % stabilisiert sein.

Beispiele von Kantenfiltern für übliche Röntgenröhren zur Erzeugung annähernd monochromatischer Röntgenstrahlung:

Anode	Gewünschte Wellenlänge in nm	Auszublendende Wellenlänge in nm	Filter	K-Kante des Filters in nm	Dicke ⁽¹⁾ des Filters in mm	Transmission der gewünschten Wellenlänge
Mo	0,0709 ($K\alpha_1$)	0,0632 ($K\beta_1$)	Zr	0,0689	0,0810	0,43
Cr	0,2290 ($K\alpha_1$)	0,2085 ($K\beta_1$)	V	0,2269	0,0153	0,49
W	0,1476 ($K\alpha_1$)	0,1282 ($L\beta_1$)	Cu	0,1380	0,035	0,23

(1) Es ist diejenige Dicke angegeben, für die Intensität der $K\beta_1$ - bzw. $L\beta_1$ -Linie auf 1 % der $K\alpha_1$ - bzw. $L\alpha_1$ -Linie gesenkt wird.



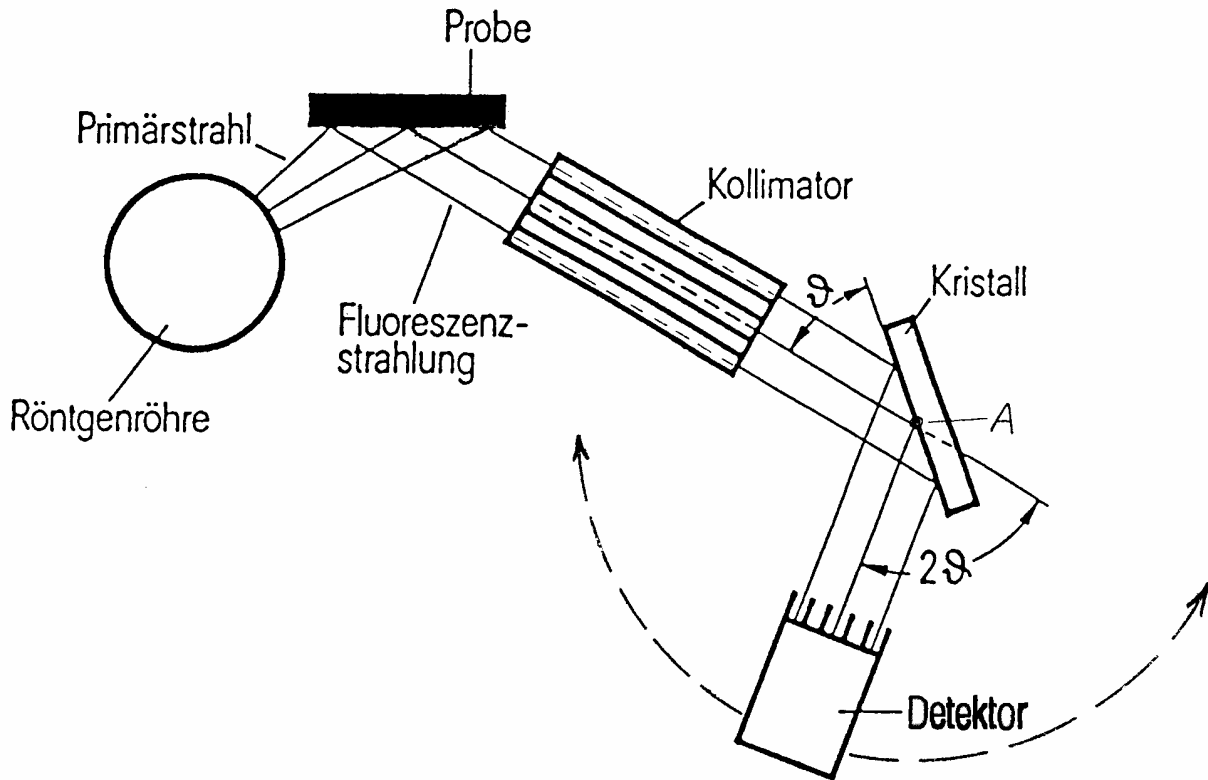
Schematischer Aufbau eines Elektronen-Synchrotrons mit Speicherring.
 HF = Hochfrequenz; BE = Beschleunigung; M = Magnete; Q = Teilchenquelle

Einsatz von Radionukliden zur Anregung von Röntgenfluoreszenzstrahlung:

Nuklid	Halbwertszeit	Abgegebene Strahlung
⁵⁵ Fe	2,7 a	Mn K-Strahlung
¹⁰⁹ Cd	453 d	Ag K- und L-Strahlung
²⁴¹ Am	433 a	60 keV γ -Strahlung und Np L-Strahlung
²⁴⁴ Cm	18 a	43 keV γ -Strahlung und Pu L-Strahlung

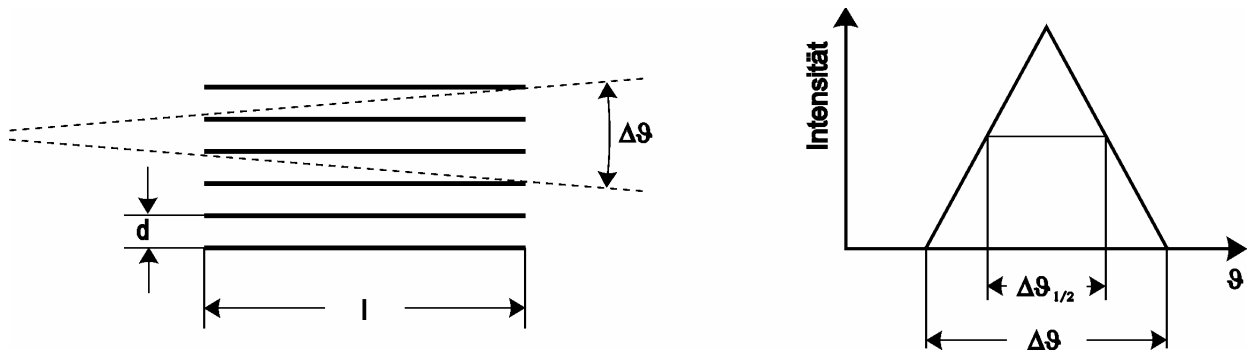
Die Angaben in den Klammern beziehen sich jeweils auf die Möglichkeit der Anregung von K- oder L-Strahlung in den Target-Elementen.

Die Intensitäten handelsüblicher Radionuklidquellen liegen bei etwa 10^8 Photonen/(s·sr) gegenüber bis zu 10^{14} Photonen/(s·sr) einer Röntgenröhre. Deshalb sind Röntgenspektrometer mit Radionuklid-Quelle weniger empfindlich als solche mit Röntgenröhren als Quelle.



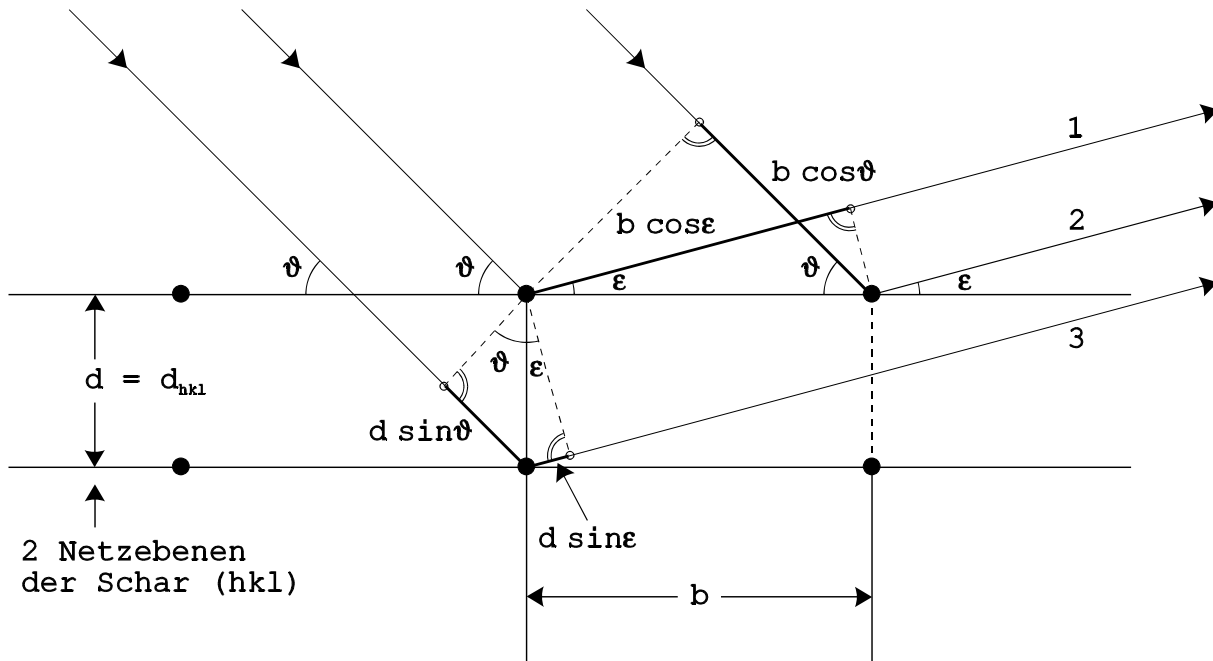
Schema eines sequentiellen, nicht-fokussierenden Röntgenspektrometers.

Kristall und Detektor sind um die Achse A senkrecht zur Bildebene drehbar. Der Detektor dreht sich mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit des Kristalls, so dass die Reflexionsbedingung für alle Winkel ϑ eingehalten wird. Besonders zur Messung bei kleinen Winkeln (energiereiche Strahlung von Elementen höherer Ordnungszahl) wird zwischen Kristall und Detektor ein zweiter (größerer) Kollimator eingesetzt, um die nicht am Kristall reflektierte Strahlung vom Detektor fern zu halten.



Sollerspalt als Kollimator

Der Kollimator besteht aus einer Schar paralleler Folien (z.B. aus Mo) mit einer Länge l zwischen 10 und 15 cm. Der Plattenabstand d liegt zwischen 150 μm für schwere Elemente, bei denen mit hohen Fluoreszenzintensitäten zu rechnen ist, und 500 μm für leichte Elemente, bei denen wegen des Auger-Effekts niedrige Intensitäten auftreten. Es ergibt sich $\Delta\vartheta_{1/2} = d/l$ (zwischen $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ rad} = 0,06^\circ$ und $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ rad} = 0,2^\circ$).



Die Gangunterschiede betragen:

zwischen den Strahlen 1 und 2: $\delta_{12} = b(\cos\vartheta - \cos\epsilon)$

zwischen den Strahlen 1 und 3: $\delta_{13} = b(\sin\vartheta + \sin\epsilon)$

Für $\vartheta \neq \epsilon$ folgt daraus:

Zu jedem Strahl 1 gibt es einen Strahl 2', der von einem Gitterpunkt derselben Netzebene im Abstand $x \cdot b$ ausgeht, so daß

$$\delta_{12'} = x b (\cos\vartheta - \cos\epsilon) = \lambda/2.$$

Die Strahlen 1 und 2' löschen sich also aus.

Nur wenn die Reflexionsbedingung $\vartheta = \epsilon$ erfüllt ist, findet diese Auslöschung nicht statt.

Die Beugung am Kristallgitter kann also als Reflexion an parallelen Netzebenen mit den Millerschen Indizes (hkl) beschrieben werden.

Es gilt die Braggsche Reflexionsbedingung: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\vartheta$

n ist dabei die Beugungsordnung, ϑ heißt Glanzwinkel.

In einem kubischen Gitter mit der Kantenlänge a der Einheitszelle gilt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Die Intensität der gebeugten Strahlen ist umso kleiner, je geringer die Besetzungsdichte der Netzebenen ist. Die Besetzungsdichte wiederum sinkt mit steigenden Millerschen Indizes.

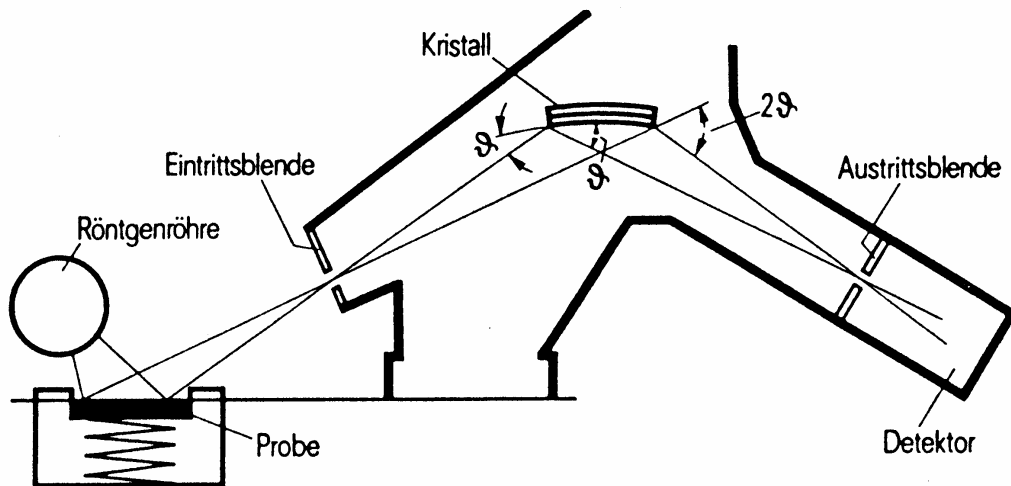
Übersicht über die wichtigsten Analysatorkristalle mit Angabe der von ihnen erfassbaren Elemente:

Bezeichnung	Zusammensetzung	Gitterkonstante d in nm	Ordnungszahlen der in 1. Ordnung messbaren Elemente		Bemerkungen
			K α -Linien	L α -Linien	
Lithiumfluorid	LiF(110)	0,1424	≥ 23	≥ 56	Für hohe Auflösung
Lithiumfluorid	LiF(100)	0,2014	≥ 19	≥ 48	Universeller Kristall
Germanium	Ge(111)	0,3251	≥ 15	≥ 40	Für P, S, Cl
Indiumantimonid	InSb	0,3741	14	-	Für Si im Spurenbereich
PET (Pentaerythrit)	C(CH ₂ OH) ₄	0,4375	13...30	≥ 36	Universeller Kristall
AdP (Ammoniumdihydrogenphosphat)	NH ₄ H ₂ PO ₄	0,5324	12...30	33...91	Für Mg
TIAP (Thalliumhydrogenphthalat)	TlOOC·C ₂ H ₆ ·COOH	1,2880	9...24	23...61	Für F, Na, Mg
KAP (Kaliumhydrogenphthalat)	KOOC·C ₂ H ₆ ·COOH	1,3316	9...23	23...60	Für F, Na, Mg
Vanadium/Kohlenstoff-Multilayer (OVO-C)	V/C	6,0	6	-	Für C
Nickel/Kohlenstoff-Multilayer (OVO-160)	Ni/C	8,0	5...13	-	Für B, C, N, O, F, Na, Mg
Borcarbid/Molybdän-Multilayer (OVO-B)	B ₄ C/Mo	10,0	5	-	Für B
Bleistearat	Pb·(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	10,04	5...12	≤ 34	Für B, C, N, O

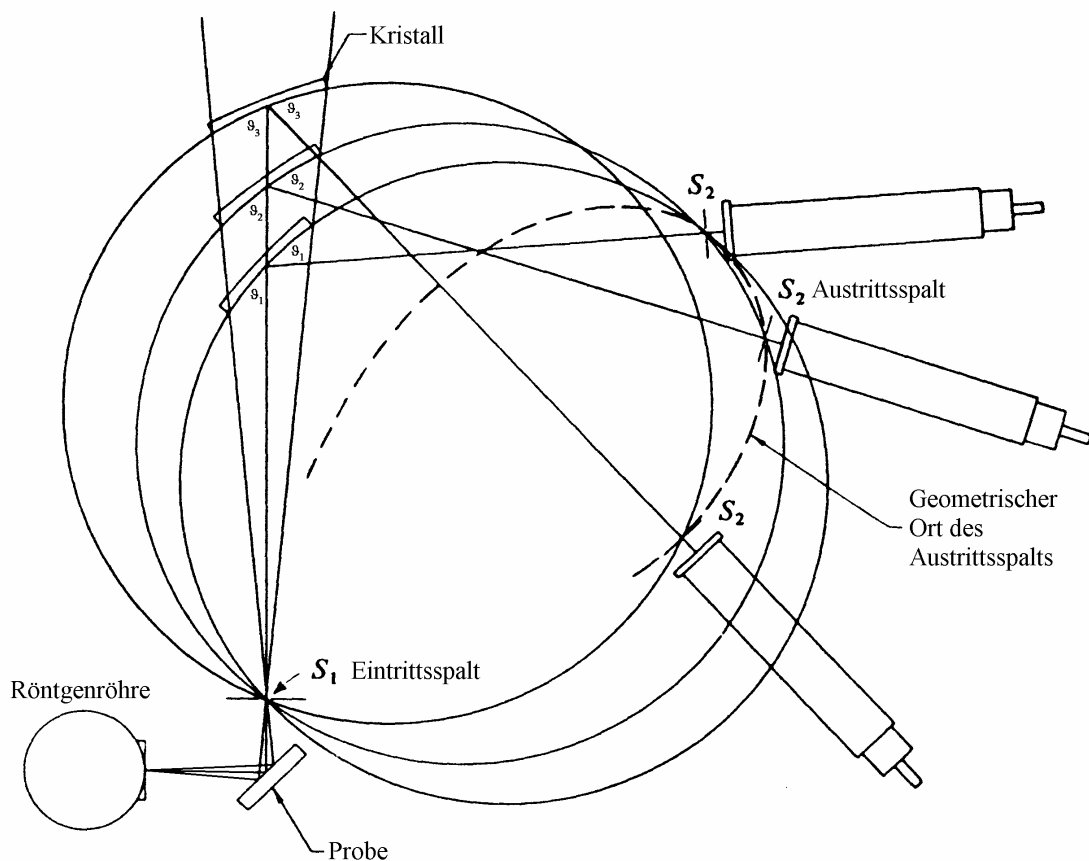
Aus physikalischen Gründen ist die maximal analysierbare Wellenlänge gleich dem doppelten Netzebenenabstand, aus technischen Gründen liegt die untere Grenze bei etwa 15 % des Netzebenenabstandes.

Zu berücksichtigen ist auch die Eigenstrahlung der Kristalle:

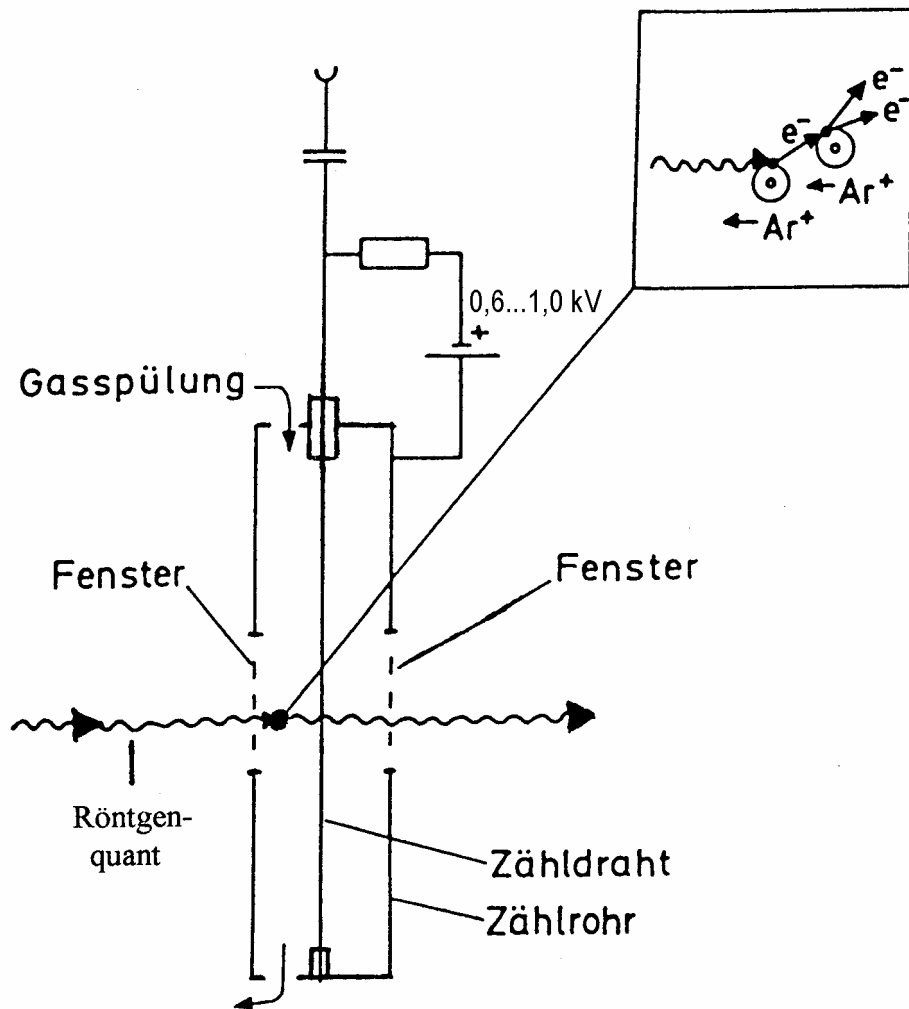
Bei Ge: Ge
 InSb: In und Sb
 AdP: P
 TIAP: Tl (L- und M-Linien)
 KAP: K



Strahlengang in einem fokussierenden Mehrkanal-Röntgenspektrometer zur Simultanbestimmung. Für jede Fluoreszenzlinie, die gemessen werden soll, muß in einem eigenen Messkanal ein Kristall und ein Detektor mit jeweils fester Winkelstellung ϑ vorhanden sein.

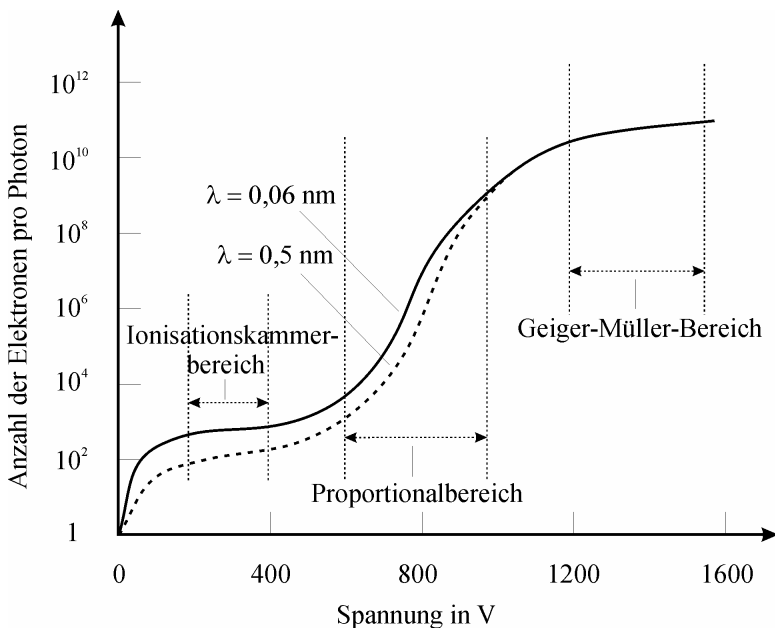


Schema eines fokussierenden sequentiellen Röntgenspektrometers (sog. Scanner). Der Rowland-Kreis wird um eine Achse durch den Eintrittsspalt gedreht. Der Kristall wird auf dem Rowland-Kreis so verschoben, dass die Sehne durch Kristallmitte und Eintrittsspalt fest bleibt. Die gestrichelte Linie ist der geometrische Ort des Austrittsspalts.

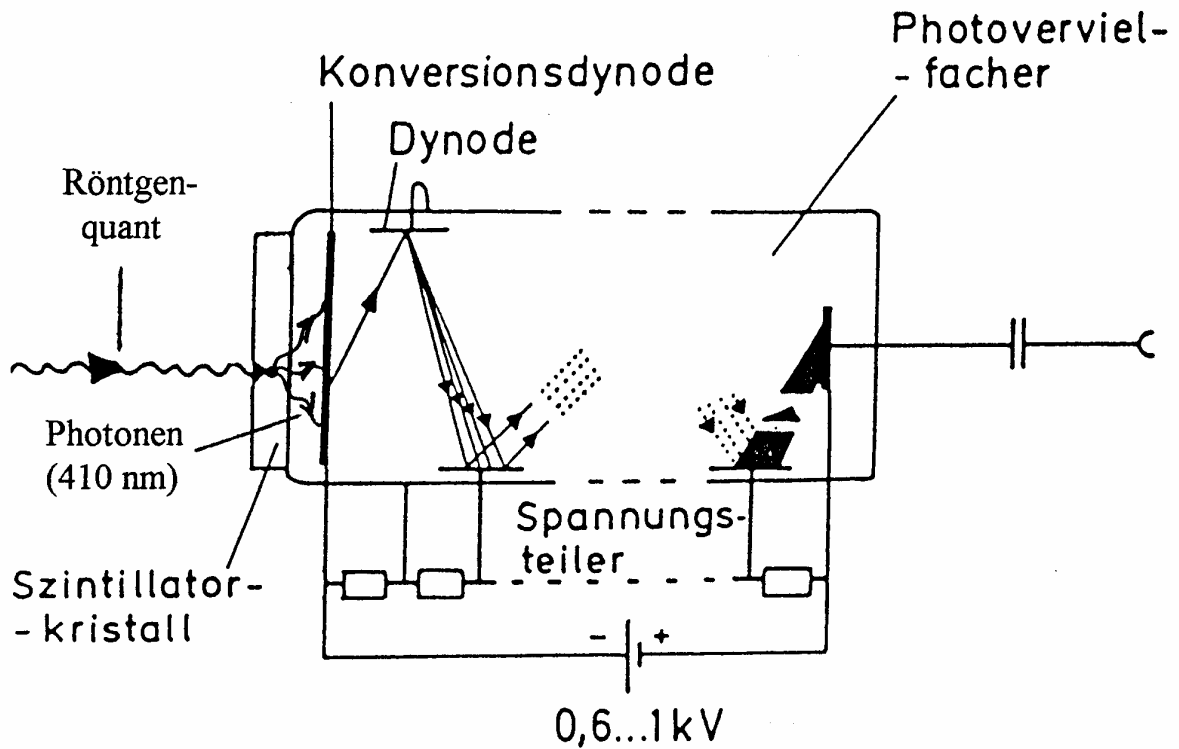


Schema eines Durchflusszählers (Proportionalzähler)

Durch das Metallrohr mit dem positiv geladenen Zähldraht strömt eine Mischung aus etwa 90% Ar und 10% CH₄ bei Atmosphärendruck. CH₄ wirkt als Löschgas (daher auch die Bezeichnung „Löschgaszähler“). Als Fenster dienen dünne Folien aus Polyethylen-Terephthalat PET („Mylar“ 3...6 μm) oder Nitrocellulose („Formvar“ 0,2 μm auf Stützgewebe). Die austretende Strahlung kann noch von einem dahinterliegenden Szintillationszähler erfasst werden („Tandemzähler“).

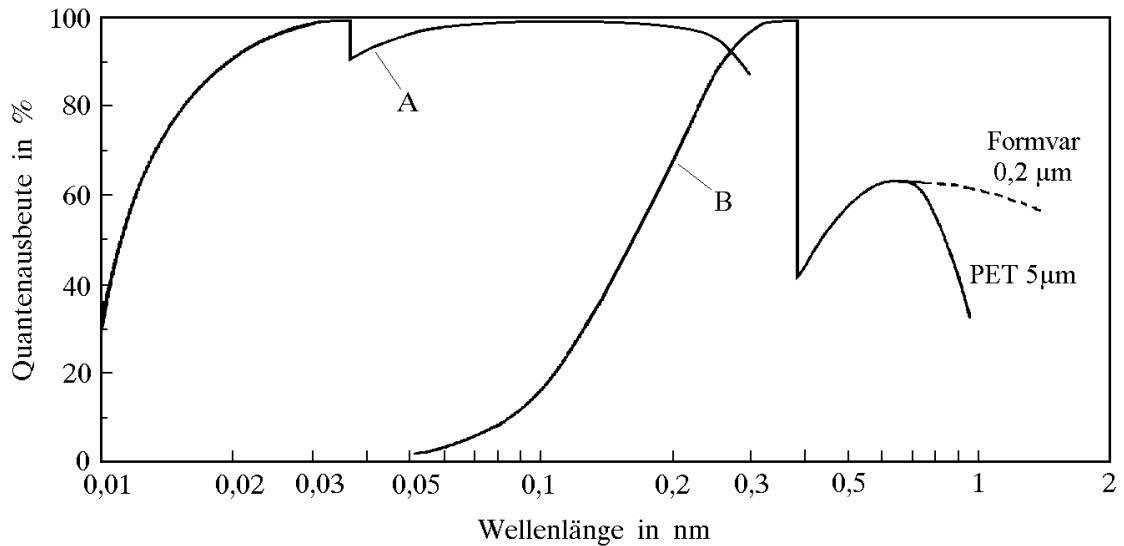


Verstärkungsfaktor von Löschgaszählern als Funktion der Spannung für verschiedene Wellenlängen der Röntgenstrahlung



Schema eines Szintillationszählers

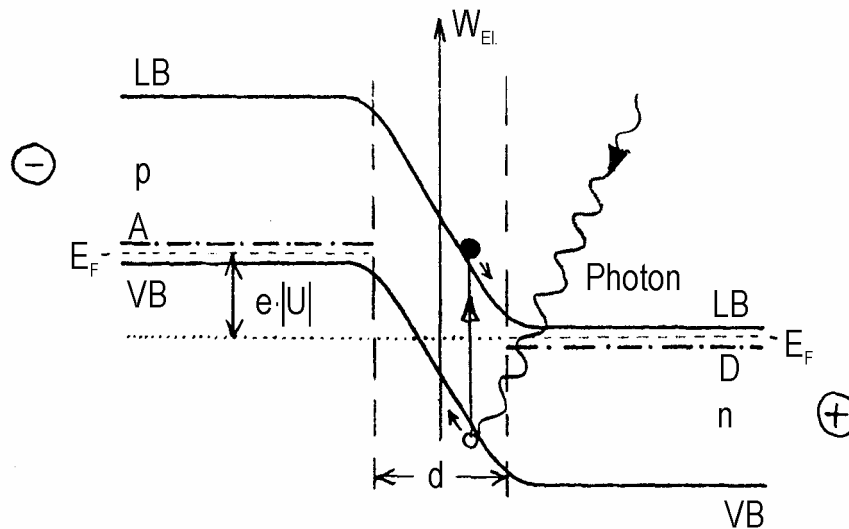
Der Szintillatorkristall ist ein 5 bis 50 mm dicker NaJ-Kristall, der mit etwa 0,2% TIJ aktiviert ist. Die optischen Photonen lösen aus der Konversionsdynode Elektronen aus.



Quantenausbeute von Röntgendetektoren

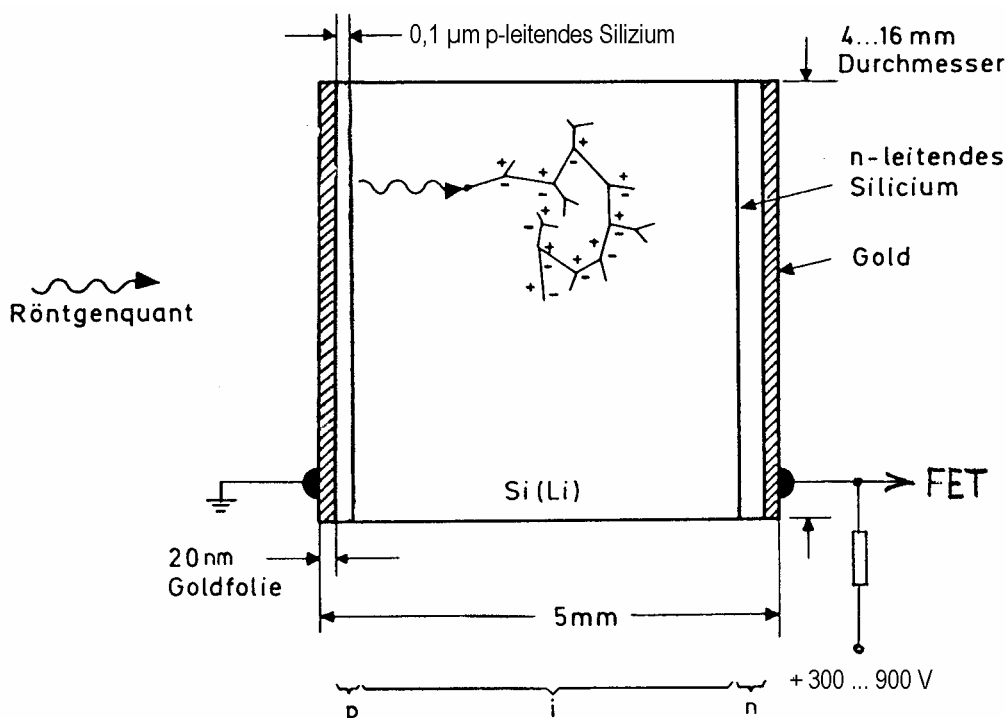
A: NaJ(Tl)-Szintillationszähler (Kante: Jod-K-Kante)

B: Ar(90%)/CH₄(10%)-Proportionalzähler (Kante: Ar-K-Kante)



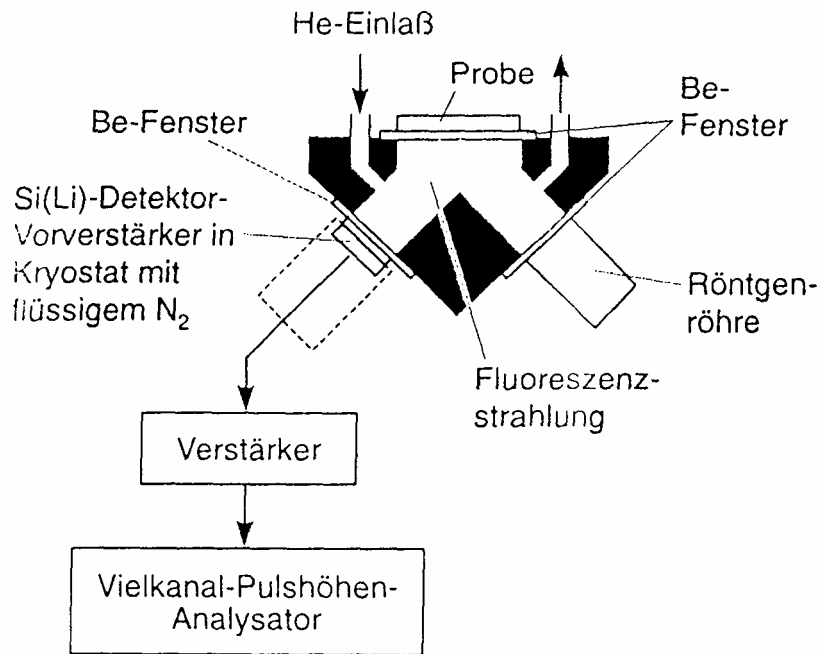
Bänderschema eines p-n-Übergangs bei einer in Sperrichtung angelegten Spannung U (p-Bereich Kathode, n-Bereich Anode)

Ordinate ist die potentielle Energie der Elektronen. An der Bereichsgrenze diffundieren (auch ohne äußere Spannung) Löcher aus dem p- in den n-Bereich und Elektronen entgegengesetzt. Bis zum dynamischen Gleichgewicht baut sich eine Diffusionsspannung auf (n-Bereich positiv, p-Bereich negativ). In der Grenzschicht der Dicke d ($0,01 \dots 1 \mu\text{m}$) entsteht eine ladungsträgerfreie Zone mit hohem spezifischem Widerstand. Eine äußere Spannung in Sperrichtung erhöht die Potentialdifferenz zwischen beiden Bereichen. Durch Photonen in der Grenzschicht erzeugte Ladungsträgerpaare fließen rasch ab und erzeugen Stromimpulse.

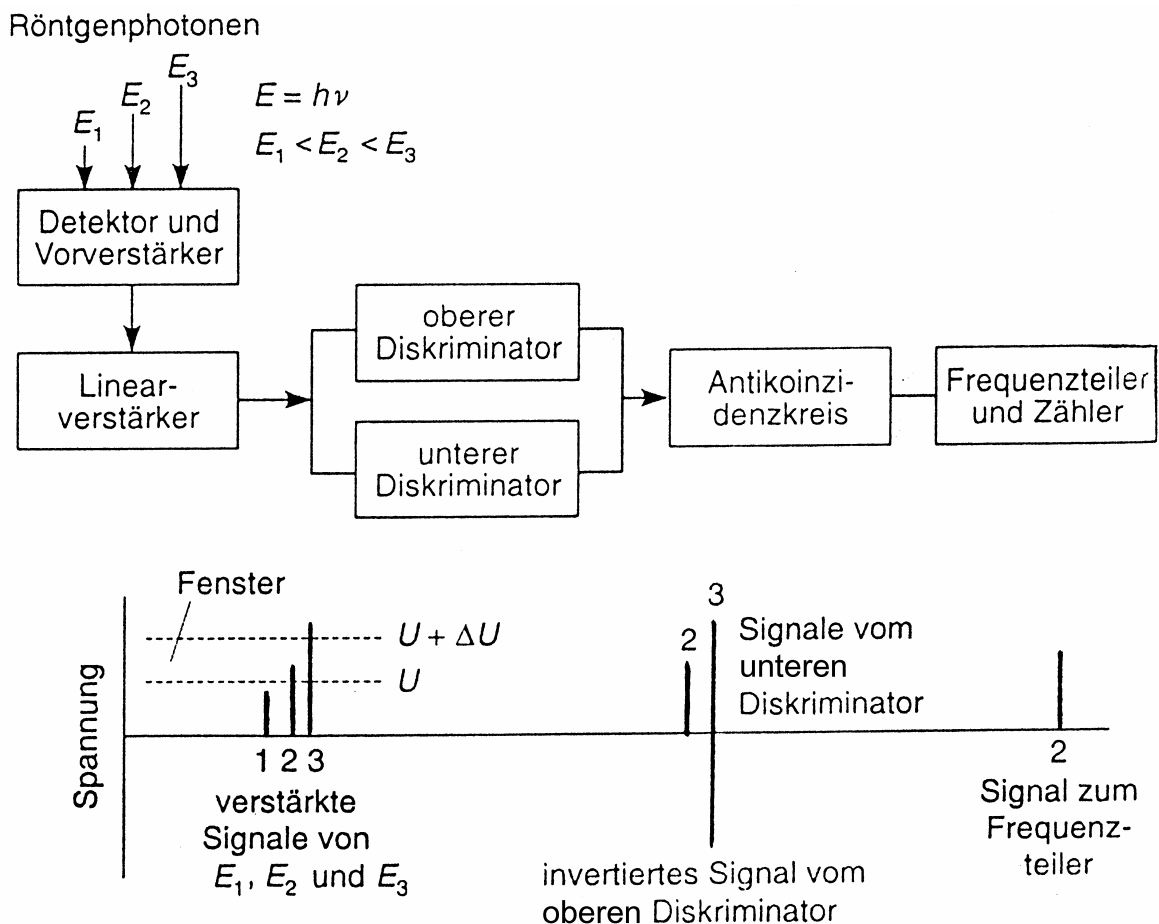


Schema eines Si(Li)-Detektors

Um die Absorptionswahrscheinlichkeit eines Quants in der Grenzschicht zu erhöhen, wird ein nicht-dotierter, eigenleitender i-Bereich der Dicke 5 bis 10 mm zwischen die p- und n-Bereiche gelegt. Da sich solch dicke intrinsische Schichten nicht mit der erforderlichen Reinheit herstellen lassen, lässt man in p- (z.B. Bor)-dotiertes Si bei hoher Temperatur Lithium eindiffundieren. Li wandert wegen seiner hohen Beweglichkeit zu den Akzeptor-Ionen, haftet sich an und kompensiert damit die Störstellenleitung.

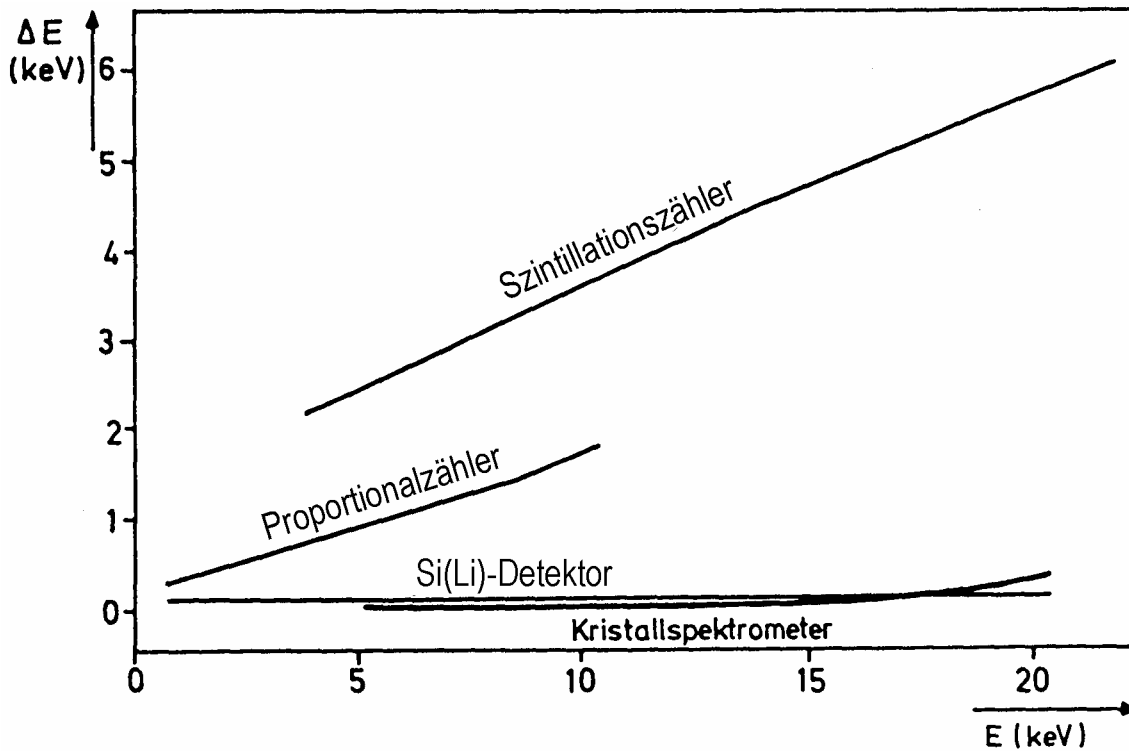


Schema eines energiedispersiven Röntgenspektrometers (EDRFA)



Zur Arbeitsweise des Pulshöhen-Analysators

Der untere Diskriminator lässt nur Pulse mit $U_P > U$ passieren, der obere Diskriminator nur solche mit $U_P > U + \Delta U$. Das Signal 3 erzeugt einen gleichzeitigen Impuls am Ausgang beider Diskriminatoren. Der Antikoinzidenzkreis addiert in diesem Fall ein gleich hohes, aber invertiertes Signal.. Damit wird lediglich Signal 2 weitergeleitet.



Vergleich der Energieauflösung von Szintillationszähler, Gasdurchfluss-Proportionalzähler, Si(Li)-Detektor und Kristallspektrometer

Im Bereich niedriger Energien bis etwa 10 keV ($^{33}\text{As K}\alpha$) ist die Auflösung der WDRFA ca. 3 eV, diejenige der EDRFA ca. 150 eV.

Ab $z = 42$ ($^{42}\text{Mo K}\alpha$ bei 17 keV) ist die Auflösung der EDRFA gleich oder besser als die der WDRFA.