

---

Unterschrift des Betreuers



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN  
Vienna University of Technology

## DIPLOMARBEIT

Fehlerabschätzung für die energiedispersive  
Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse des Kalibrierungselements Nickel  
an einer ATOMIKA 8030W Anlage

ausgeführt am

Atominstitut der österreichischen Universitäten  
Stadionallee 2  
A-1020 WIEN

unter der Anleitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christina Strelj

durch

Florian Posch  
Scheffelstraße 7/9/4  
A-1210 WIEN

Wien, am 20. Oktober 2015

---

Unterschrift des Verfassers



## Zusammenfassung

Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) hat sich zur Untersuchung von Kontaminationen auf Wafer-Oberflächen in der Halbleitertechnik etabliert. Mittlerweile bieten eine Reihe von Anbietern verschiedene Geräte in diesem Bereich an. Eines dieser Geräte, eine ATOMIKA 8030W, steht im Atominstitut der Technischen Universität Wien.

Um Aussagen über die Verlässlichkeit zu ihrer Quantifizierung machen zu können, ist die Kenntnis der Unsicherheit der Messergebnisse unerlässlich. Dadurch ist auch die Vergleichbarkeit von Ergebnissen verschiedener Labors untereinander einfacher. Zu diesem Zweck gibt es mittlerweile einige Anleitungen zur Angabe von Unsicherheiten, anhand derer für das Kalibrierungselement Ni eine Fehlerabschätzung gemacht und die wichtigsten Beiträge zur Unsicherheit aufgeschlüsselt wurde.

Um eine direkte Verbindung mit dem SI-System herstellen zu können, wurden neue Standardreferenzmaterialien erworben, einerseits als Probe und andererseits als Kalibrierstandard.

Die Probenvorbereitung wurde eingehend untersucht. Mit mechanischen Pipetten werden Probenlösungen durch Verdünnung mit dreifach destilliertem Wasser hergestellt und die Mengen durch Wägen mit einer Laborwaage verifiziert. Mit Kenntnis der Unsicherheit der Waage wurde die Präzision der Pipetten bei verschiedenen Ausgabevolumina berechnet. Die Genauigkeit der Waage wurde als kritischer Faktor bei der Probenherstellung identifiziert.

Bei der Messung von Mehrelementstandards wurde eine systematische Abweichung der Messergebnisse entdeckt. Auch bei der Messung von reinen Ni-Proben trat dies auf. Mit den Ergebnissen dieser Messungen wurde ein Korrekturfaktor und dessen Unsicherheit berechnet.

Durch wiederholte Messungen des Kalibrierungsstandards wurde bestimmt, wie die Messergebnisse der ATOMIKA 8030W unter Wiederholungsbedingungen schwanken. Daraus wurde eine Unsicherheit bestimmt, die über einen Faktor in die Quantifizierungsformel einfließt.

Im Rahmen der Teilnahme an einem Projekt der European Integrated Activity of Excellence and Networking for Nano- and Micro-Electronics Analysis (ANNA) wurden eigens hergestellte Proben von mehreren Labors, die TXRF betreiben, vermessen und die Ergebnisse untereinander verglichen. Dabei wurden die Ergebnisse mit anderen etablierten Methoden verifiziert. Die Ergebnisse zeigten deutliche

Schwankungen, was die Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Messmethode zu diesem Zeitpunkt unmöglich gemacht hat. Es zeigten sich jedoch deutlich der Einfluss der unterschiedlichen Messgeometrien, der Probenmorphologie und der Einfluss der Kalibrierung.

Die TXRF arbeitet mit der Annahme, dass die Kalibrierfunktion linear ist. Es wurde eine Eichgerade gemessen und ein Bereich festgelegt in dem Linearität gegeben ist. Auch hier wurde der Einfluss der Probenform deutlich, die für höhere Konzentrationen offenbar nicht reproduzierbar ist.

Abschließend wurde die angepasste Quantifizierungsformel bei der Auswertung zweier Multielementstandards getestet und die Größe des Einflusses der unterschiedlichen Fehlerbeiträge am Beispiel für Ni wurde bestimmt.

#### **Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:**

B. Beckhoff, A. Nutsch, R. Altmann, G. Borionetti, C. Pello, M. L. Polignano, D. Codegoni, S. Grasso, E. Cazzini, M. Bersani, P. Lazzeri, S. Gennaro, M. Kolbe, M. Müller, P. Kregsamer und F. Posch, „*Highly sensitive detection of inorganic contamination*“, UCPSS 2008 Proceedings book: Solid state Phenomena 145-146 (2009), S. 101-104

C. Streli, P. Kregsamer, F. Posch und M. Fugger, „*Accreditation for wafer surface analysis with TXRF*“, IAEA Report on Technical meeting on Quality assurance for Nuclear spectrometry techniques, G4-TM-36923, Vienna, 12.-16.10.2009

B. Beckhoff, A. Nutsch, R. Altmann, G. Borionetti, C. Pello, M. L. Polignano, D. Codegoni, S. Grasso, E. Cazzini, M. Bersani, S. Gennaro, M. Kolbe, M. Müller, P. Kregsamer und F. Posch, „*Assessing Various Analytical Techniques With Different Lateral Resolution By Investigating Spin-coated Inorganic Contamination On Si Surfaces*“, ECS Trans 25(3), S. 311-323, (2009) proceedings of the ALtech conference, October, Vienna

## Abstract

Total reflection X-ray Fluorescence Analysis (TXRF) has established itself in the investigation of contaminations on wafer surfaces. By now a number of providers offer different systems in this area. One of these, an ATOMIKA 8030W is situated at the ATI (Institute of Atomic and Subatomic Physics).

To gauge the reliability of its quantification the knowledge of the uncertainty of measuring results is vital. Additionally the comparison of results between different laboratories becomes easier. For this reason a number of manuals and guides on the expression of uncertainties have been written. With these an estimation of the uncertainty for the calibration element Ni should be made and the major contributing factors identified and analysed.

In order to provide a direct connection to the SI-unit system, new standard reference materials were purchased for the preparation of well-known samples and for calibration.

Sample preparation was thoroughly investigated. For the mixing of sample solutions mechanical pipettes were used in the dilution process. The amounts of liquid were verified using a laboratory scale. Since the uncertainty of the scale was well-known the output volumes and their uncertainties were calculated. The accuracy of the laboratory scale was identified a major factor in the preparation of samples.

During the measurement of multiple element solutions a systematic deviation of the results was discovered. Measurement of pure Ni-samples also showed this behaviour. With the results of these measurements a correction factor and its uncertainty to account for the bias was calculated.

Repeated measurements of the calibration standard provided information on the repeatability of results of the ATOMIKA 8030W. To account for the uncertainty associated with the repeatability a factor was calculated to modify the quantification formula.

The ATI took part in a joint project of the European Integrated Activity of Excellence and Networking for Nano- and Micro-Electronics Analysis (ANNA). Well-known samples were measured by several laboratories employing TXRF methods and the results compared. The results were verified with other verified methods and showed significant deviations between the laboratories, which made it impossible at this time to determine the reproducibility of TXRF. The influence of

different measurement geometries, sample morphology and calibration standards was shown.

TXRF works on the assumption that the calibration function is linear. For verification purposes the calibration function for Ni was measured and the linearity for a range of mass determined. In the higher mass range the influence of the shape of the sample was noticeable, which is not reproducible for solutions with higher concentrations.

Finally the modified quantification formula was used to determine the uncertainty of the measurement results of two multielement standards and the influence of different uncertainty contributions was determined for Ni in these samples.

**The results of this work were published in:**

B. Beckhoff, A. Nutsch, R. Altmann, G. Borionetti, C. Pello, M. L. Polignano, D. Codegoni, S. Grasso, E. Cazzini, M. Bersani, P. Lazzeri, S. Gennaro, M. Kolbe, M. Müller, P. Kregsamer and F. Posch, “*Highly sensitive detection of inorganic contamination*”, UCPSS 2008 Proceedings book: Solid state Phenomena 145-146 (2009), p. 101-104

C. Streli, P. Kregsamer, F. Posch and M. Fugger, “*Accreditation for wafer surface analysis with TXRF*”, IAEA Report on Technical meeting on Quality assurance for Nuclear spectrometry techniques, G4-TM-36923, Vienna, 12.-16.10.2009

B. Beckhoff, A. Nutsch, R. Altmann, G. Borionetti, C. Pello, M. L. Polignano, D. Codegoni, S. Grasso, E. Cazzini, M. Bersani, S. Gennaro, M. Kolbe, M. Müller, P. Kregsamer and F. Posch, “*Assessing Various Analytical Techniques With Different Lateral Resolution By Investigating Spin-coated Inorganic Contamination On Si Surfaces*”, ECS Trans 25(3), p. 311-323, (2009) proceedings of the ALtech conference, October, Vienna

# Danksagung

Ohne die großartige Betreuung durch Univ. Prof. DI Dr. Strelj, DI Dr. Peter Kregsamer und Univ. Prof. DI Dr. Peter Wobrauschek wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Sie hatten stets ein offenes Ohr und eine helfende Hand bei all den Fragen und Problemen, die im Zuge einer solchen Arbeit auftreten.

Ebenfalls bedanke ich mich bei der gesamten Crew des Röntgenlabors für das angenehme Arbeitsklima, deren Ratschläge zu Studium und Arbeitsthemen mir sehr geholfen haben.

Meiner Familie danke ich für ihre Geduld, Unterstützung und dafür, dass sie das Studium ermöglicht und mir stets beigestanden haben.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Physikalische Grundlagen</b>	<b>21</b>
1.1. Eigenschaften von Röntgenstrahlung . . . . .	21
1.2. Erzeugung von Röntgenstrahlung . . . . .	22
1.2.1. Das kontinuierliche Spektrum . . . . .	22
1.2.2. Das Linienspektrum . . . . .	23
1.3. Wechselwirkung von Röntgenstrahlung und Materie . . . . .	26
1.3.1. Photoelektrische Absorption . . . . .	27
1.3.2. Röntgenstreuung . . . . .	29
1.3.3. Paarbildung . . . . .	30
1.3.4. Gesamte Abschwächung . . . . .	30
1.4. Nachweis von Röntgenstrahlung . . . . .	30
1.5. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse . . . . .	37
1.6. Energiedispersive Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse . . . . .	39
1.6.1. Prinzip . . . . .	39
1.6.2. Instrumentierung . . . . .	43
1.6.3. Energiedispersive Spektren . . . . .	44
1.6.4. Quantifizierung . . . . .	46
1.6.5. Probenvorbereitung . . . . .	48
1.6.6. Anwendungsbereiche . . . . .	49
1.7. Fehlerrechnung . . . . .	50
1.7.1. Systematische Fehler . . . . .	50
Fehlerfortpflanzung von systematischen Fehlern . . . . .	51
1.7.2. Zufällige Fehler . . . . .	51
Kennzeichnung von Verteilungen . . . . .	51
Fehlerfortpflanzung von Zufallsmessfehlern . . . . .	53
Berechnung der Fehlerfortpflanzung aus Additionen und Sub- traktionen . . . . .	53
Berechnung der Fehlerfortpflanzung aus Produkten und Quo- tienten . . . . .	54
Berechnung der Fehlerfortpflanzung des Mittelwerts . . . . .	54
1.7.3. Modellverteilungen . . . . .	55
Normalverteilung . . . . .	55

	Poisson-Verteilung . . . . .	55
1.7.4.	Statistische Tests . . . . .	56
	t-Test . . . . .	56
	F-Test . . . . .	57
1.7.5.	Ausgleichsrechnung . . . . .	58
	Ausgleichung von vermittelnden Beobachtungen . . . . .	58
	Residualanalyse . . . . .	60
1.7.6.	Angabe von Unsicherheiten . . . . .	60
	Typ A-Messunsicherheit . . . . .	62
	Typ B-Messunsicherheit . . . . .	62
	Kombinierte und erweiterte Messunsicherheit . . . . .	63
<b>2.</b>	<b>ATOMIKA 8030W</b>	<b>65</b>
2.1.	Aufbau . . . . .	65
2.2.	Arbeitsweise der Anlage . . . . .	68
<b>3.</b>	<b>Fehlerabschätzung für Nickel</b>	<b>75</b>
3.1.	Beschreibung der Messprozedur . . . . .	75
3.1.1.	Probenvorbereitung und Blank-Wafer-Herstellung . . . . .	75
	Eichung der Pipetten . . . . .	80
3.2.	Bestimmung der Unsicherheitsbeiträge . . . . .	84
3.2.1.	Bestimmung des Repeatability-Faktors . . . . .	87
3.2.2.	Bestimmung des Reproducibility-Faktors . . . . .	90
	ANNA JRA1 Proben . . . . .	90
	Pico-Droplet- und VPT-Proben . . . . .	101
3.2.3.	Bestimmung des Bias-Faktors . . . . .	106
	Messung der Multielementstandards . . . . .	107
	Messung einer Ni-Lösung . . . . .	111
	Erneute Messung der Multielement-Standards . . . . .	114
	Erneute Messung einer Ni-Lösung . . . . .	114
3.2.4.	Linearität der Kalibrierung . . . . .	123
3.2.5.	Überprüfung der Ergebnisse . . . . .	132
<b>4.</b>	<b>Conclusio und Ausblick</b>	<b>145</b>
<b>A.</b>	<b>Zertifikate</b>	<b>149</b>
A.1.	Merck CertiPUR Multielement Solution X . . . . .	150
A.2.	NIST SRM 1640 . . . . .	151
A.3.	NIST SRM 1643e . . . . .	155
A.4.	Kalibrierungs-Wafer E00 . . . . .	158
A.5.	Kalibrierungs-Wafer E02 . . . . .	166

A.6. Kalibrierungs-Wafer E04 . . . . .	172
<b>B. Literatur</b>	<b>177</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1.	Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre [8]. . . . .	22
1.2.	Energieniveaus in einem schweren Atom mit erlaubten Übergängen [18]. . . . .	24
1.3.	Doppelt-Logarithmisches Diagramm des Fluoreszenzmassenabsorptionskoeffizienten für Mo in Abhängigkeit der Energie [18]. . . . .	28
1.4.	Aufbau des Kristalls eines energiedispersiven Detektors [18]. . . . .	32
1.5.	Querschnitt durch einen Halbleiterdetektor [18]. . . . .	33
1.6.	Schematischer Aufbau eines energiedispersiven Spektrometers [18]. . . . .	34
1.7.	Efficiency eines Si(Li)-Detektors [18]. . . . .	36
1.8.	Typischer Aufbau eines EDXRF-Spektrometers in 45°-Geometrie [18]. . . . .	37
1.9.	Geometrie einer Röntgen-Fluoreszenz-Messung zur Berechnung der Intensität [15]. . . . .	38
1.10.	Die Primärintensität in Abhängigkeit zur Distanz/Eindringtiefe einer dicken Si Fläche. . . . .	41
1.11.	Intensität in Abhängigkeit des Einfallswinkels [18]. . . . .	42
1.12.	Einfacher Aufbau eines EDTXRF-Spektrometers [18]. . . . .	43
2.1.	Schematischer Aufbau des ATOMIKA TXRF 8030W energiedispersiven Totalreflexions-Spektrometers [22]. . . . .	66
2.2.	Detailaufnahme der Einkerbung eines Wafers mit 200 mm Durchmesser und Notch. . . . .	67
2.3.	Die Intensitätsverteilung des Si-Signals mit gefitteter Kurve [9]. . . . .	71
3.1.	Schema der Arbeitsweise bei einer Messung. . . . .	76
3.2.	Pipettieren von 2,5 µl in ein 10 ml Probenfläschchen. . . . .	77
3.3.	Zielvorrichtung zur Positionsbestimmung des Flüssigkeitströpfchens der Probenlösung, mit einem eingelegten Wafer mit 200 mm Durchmesser und Notch. . . . .	78
3.4.	Einflüsse auf die einzelnen Größen der Quantifizierungsformel (siehe Gleichung 2.3), dargestellt als Fishbone-Diagramm . . . . .	85
3.5.	An die Arbeitsweise der ATOMIKA 8030W Anlage angepasstes Fishbone-Diagramm. . . . .	86
3.6.	Anglescan des Wafers E04 bei Punkt $P_1$ und $P_2$ . . . . .	90

3.7.	Ergebnisse der Messungen der JRA1-Proben in den Slots 10 bis 14 entlang der x-Achse (Daten siehe Tabelle 3.7, Tabelle 3.8 und Tabelle 3.9) . . . . .	96
a.	Gemessene Ti-Konzentration. . . . .	96
b.	Gemessene Fe-Konzentration. . . . .	96
c.	Gemessene Ni-Konzentration. . . . .	96
d.	Gemessene Cu-Konzentration. . . . .	96
e.	Gemessene Zn-Konzentration. . . . .	96
3.8.	Ergebnisse der Messungen der JRA1-Proben in den Slots 15 bis 19 entlang der x-Achse (Daten siehe Tabelle 3.10, Tabelle 3.11 und Tabelle 3.12). . . . .	100
a.	Gemessene Fe-Konzentration. . . . .	100
b.	Gemessene Ni-Konzentration. . . . .	100
c.	Gemessene Cu-Konzentration. . . . .	100
d.	Gemessene Zn-Konzentration. . . . .	100
3.9.	Winkelprofil der Pico-Droplet-Proben. . . . .	102
3.10.	Schematische Darstellung der Probenvorbereitung bei VPD- und VPT-TXRF [11]. . . . .	104
3.11.	Resultate des Oberflächen-Mappings der VPT-Proben. . . . .	105
a.	Wafer 2009-06-22-N (Daten siehe Tabelle 3.14). . . . .	105
b.	Wafer 2009-06-22-O (Daten siehe Tabelle 3.14). . . . .	105
3.12.	Winkelprofil der VPT Wafer. . . . .	106
3.13.	Resultate der Messung von Merck CertiPUR (Elemente V bis Sr). Daten siehe Tabelle 3.15. . . . .	109
3.14.	Resultate der Messung von NIST SRM 1640 (Elemente V bis Sr). Daten siehe Tabelle 3.16. . . . .	109
3.15.	Resultate der Messung von NIST SRM 1643e (Elemente V bis Sr). Daten siehe Tabelle 3.17. . . . .	111
3.16.	Resultate der Messung von Merck Ni. Daten siehe Tabelle 3.18. . . . .	113
3.17.	Resultate der Messung der Merck CertiPUR Standard Solution X Probe. . . . .	120
a.	Gemessene Massenverteilung der Merck CertiPUR Probe (Elemente V bis Sr). Daten siehe Tabelle 3.23. . . . .	120
b.	Anglescan von Ni in der Merck CertiPUR Standard Solution X Probe. . . . .	120
3.18.	Resultate der Messung der NIST SRM 1643e Probe. . . . .	122
a.	Gemessene Massenverteilung der NIST SRM 1643e Probe (V bis Sr). Daten siehe Tabelle 3.24. . . . .	122
b.	Anglescan von Ni in der NIST SRM 1643e Probe. . . . .	122
3.19.	Ergebnisse der Messung der Merck Standard Solution Ni Probe. . . . .	124

a.	Gemessene Probenmenge der Merck Ni Probe (siehe Tabelle 3.25).	124
b.	Anglescan der Merck Standard Solution Ni Probe.	124
3.20.	Eichgerade für Ni und dazugehörige Residuen im gesamten Wertebereich und mit Ausreißer.	128
a.	Eichgerade aus den Daten der Tabelle 3.27.	128
b.	Residualverteilung, berechnet aus den Daten in Tabelle 3.27 und der linearen Regression aus Abbildung 3.20a.	128
3.21.	Quadratische Eichkurve für Ni und dazugehörige Residuen im gesamten Wertebereich und mit Ausreißer.	129
a.	Quadratische Eichfunktion aus den Daten in Tabelle 3.27.	129
b.	Residualverteilung, berechnet aus den Daten in Tabelle 3.27 und der quadratischen Regression aus Abbildung 3.21a.	129
3.22.	Eichgerade für Ni und dazugehörige Residuen im eingeschränkten Wertebereich ohne Ausreißer.	131
a.	Eichgerade aus den Daten in Tabelle 3.28.	131
b.	Residuen, berechnet aus den Daten in Tabelle 3.27 und der linearen Regression aus Abbildung 3.22a.	131
3.23.	Vergleich der korrigierten und nicht korrigierten Ergebnisse der Messung von 3 (1,0 ± 0,1) µl Merck CertiPUR Proben.	136
a.	Nicht korrigierte Resultate (Daten siehe Tabelle 3.32).	136
b.	Korrigierte Resultate (Daten siehe Tabelle 3.33).	136
3.24.	Einzelne Beiträge zur kombinierten Unsicherheit für Ni in den 3 Merck CertiPUR Standard Solution X Proben.	137
3.25.	Vergleich der korrigierten und nicht korrigierten Ergebnisse der Messung von 3 (1,0 ± 0,1) µl NIST SRM 1643e Proben.	143
a.	Nicht korrigierte Resultate (Daten siehe Tabelle 3.36).	143
b.	Korrigierte Resultate (Daten siehe Tabelle 3.37).	143
3.26.	Einzelne Beiträge zur kombinierten Unsicherheit für Ni in den 3 NIST SRM 1643e Proben.	144





# Tabellenverzeichnis

1.1. K- und L-Linien in Siegbahn und IUPAC Notation [18]. . . . .	25
2.1. Daten des OXFORD Si(Li)-Detektors [20]. . . . .	65
2.2. Daten des Röntgensystems (Seifert Hochspannungsgenerators in Verbindung mit einer Röntgenröhre) [20]. . . . .	67
2.3. Mögliche Filtereinstellungen der ATOMIKA 8030W [22]. . . . .	68
2.4. Erklärung der wichtigsten Werte der Wafertypes Datenbank in MS Access [9]. . . . .	69
2.5. Erklärung der wichtigsten Einträge der Datei <code>optimizer.ini</code> . Mit <code>inihand.exe</code> können diese ausgelesen und editiert werden [9]. . . .	70
3.1. Daten und Ergebnisse der Messreihe für die Eppendorf-Research- Pipette 0,1 µl bis 2,5 µl. . . . .	81
3.2. Daten und Ergebnisse der Messreihe für die Roth Pipette 0,1 µl bis 2,5 µl. . . . .	82
3.3. Daten und Ergebnisse der Messreihe für die Finnpipette 5 µl bis 50 µl.	83
3.4. Messung des Kalibrierungs-Wafers E04 bei Punkt $P_1$ für 500 s. . . .	89
3.5. Messung des Kalibrierungs-Wafers E04 bei Punkt $P_2$ für 500 s. . . .	89
3.6. Erwartete Flächenkonzentrationen der ANNA JRA1 Proben. . . . .	91
3.7. Messung der ANNA JRA1 Spin-Coated-Wafer in den Slots 10 bis 14 auf den Koordinaten (0 mm, 0 mm). . . . .	93
3.8. Messung der ANNA JRA1 Spin-Coated-Wafer in den Slots 10 bis 14 auf den Koordinaten (45 mm, 0 mm). . . . .	94
3.9. Messung der ANNA JRA1 Spin-Coated-Wafer in den Slots 10 bis 14 auf den Koordinaten (90 mm, 0 mm). . . . .	95
3.10. Messung der ANNA JRA1 Spin-Coated-Wafer in den Slots 15 bis 19 auf den Koordinaten (0 mm, 0 mm). . . . .	97
3.11. Messung der ANNA JRA1 Spin-Coated-Wafer in den Slots 15 bis 19 auf den Koordinaten (45 mm, 0 mm). . . . .	98
3.12. Messung der ANNA JRA1 Spin-Coated Wafer in den Slots 1519 auf den Koordinaten (90 mm, 0 mm). . . . .	99
3.13. Auswertung der Messungen von 2009-05-03-A und 2009-05-03-B. . .	102

3.14. Messung der Wafer 2009-06-22-N und 2009-06-22-O entlang eines Rasters von 11 Punkten. . . . .	104
3.15. Messung von $(5,0 \pm 0,1)$ $\mu\text{l}$ verdünnter Merck CertiPUR Multielement Solution X. . . . .	108
3.16. Messung von $(5,0 \pm 0,1)$ $\mu\text{l}$ verdünnter NIST SRM 1640 Lösung. . .	110
3.17. Messung von $(5,0 \pm 0,1)$ $\mu\text{l}$ verdünnter NIST SRM 1643e. . . . .	112
3.18. Messung von jeweils $(5,0 \pm 0,1)$ $\mu\text{l}$ der verdünnten Ni-Lösungen. . .	113
3.19. Konzentrationen der unverdünnten und verdünnten Merck CertiPUR-Lösung. . . . .	115
3.20. Massen der unverdünnten und verdünnten Merck CertiPUR-Lösung.	116
3.21. Konzentrationen der unverdünnten und verdünnten NIST 1643e-Lösung. . . . .	117
3.22. Massen der unverdünnten und verdünnten NIST 1643e-Lösung. . .	118
3.23. Auswertung der Messung von 3 Punkten der verdünnten Lösung von Merck CertiPUR. . . . .	119
3.24. Auswertung der Messung von 3 Punkten $(5,0 \pm 0,1)$ $\mu\text{l}$ der verdünnten Lösung vom Multielementstandard NIST SRM 1643e und Vergleich mit der erwarteten Probenmasse. . . . .	121
3.25. Auswertung der Messung von 3 Punkten $(5,0 \pm 0,1)$ $\mu\text{l}$ der verdünnten Lösung von Merck Standard Solution Ni und Vergleich mit der erwarteten Probenmasse. . . . .	123
3.26. Lösungen für die Eichgerade für das Element Ni. . . . .	125
3.27. Daten der Messung für die Eichgerade. . . . .	127
3.28. Daten der Messung für die Eichgerade nach Beschränkung des Arbeitsbereiches und Ausschluss der Ausreißer. . . . .	130
3.29. Zusammenfassung wichtiger Werte zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit $u_c$ . . . . .	132
3.30. Konzentration der Lösung Merck CertiPUR Standard Solution X und Masse in einem Flüssigkeitstropfen mit $(1,0 \pm 0,1)$ $\mu\text{l}$ . . . . .	133
3.31. Die Zählraten der betrachteten Elemente in Merck CertiPUR Standard Solution X in den Peak-Bereichen. . . . .	134
3.32. Auswertung der Messung der 3 Merck CertiPUR Proben mit der Masse aus Tabelle 3.30. . . . .	135
3.33. Korrigierte Ergebnisse der Auswertung der Messung der 3 Merck CertiPUR Proben (Daten siehe Tabelle 3.32). . . . .	135
3.34. Konzentrationen der Elemente in NIST SRM 1643e und deren Masse in einem Tropfen mit $(1,0 \pm 0,1)$ $\mu\text{l}$ . . . . .	139
3.35. Die Zählraten der betrachteten Elemente in NIST 1643e in den Peak-Bereichen. . . . .	140

3.36. Auswertung der Messung der 3 NIST SRM 1643e Proben (Daten siehe Tabelle 3.34). . . . .	141
3.37. Korrigierte Ergebnisse der Auswertung der Messung der 3 NIST 1643e Proben (Daten siehe Tabelle 3.36). . . . .	142



# Kapitel 1.

## Physikalische Grundlagen

### 1.1. Eigenschaften von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung ist Teil des elektromagnetischen Spektrums und weist verschiedene Eigenschaften auf, die sich durch eine Beschreibung als Welle und als Teilchen erklären lassen. Im Wellenbild

- besitzt Röntgenstrahlung Kronen und Täler der Feldstärke.
- folgen Kronen bzw. Täler einander mit Frequenz  $\nu$  und Wellenlänge  $\lambda$ .
- schwingt die Feldstärke orthogonal zur Ausbreitungsrichtung.

Im Teilchenbild

- besitzt Röntgenstrahlung Quanten mit der Energie  $E$  und ohne Ruhemasse (Photonen).
- breiten sich die Photonen im Vakuum mit Geschwindigkeit  $c_0$  aus.
- breitet sich Röntgenstrahlung in geraden Linien aus.

Die Energie von Röntgenphotonen befindet sich im Bereich von 0,1 keV bis 100 keV. Energie, Frequenz und Wellenlänge folgen dabei Gleichung 1.1,

$$E = h\nu = \frac{hc_0}{\lambda} \quad (1.1)$$

wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ( $h = 6,626\,068\,96(33) \cdot 10^{-34} \text{ J s} = 4,135\,667\,33(10) \cdot 10^{-15} \text{ eV s}$ ) und  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ( $c_0 = 2,997\,924\,58 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ) ist [18].

$$E [\text{keV}] = \frac{1,2397}{\lambda [\text{nm}]} = \frac{12,397}{\lambda [\text{\AA}]} \quad (1.2)$$

## 1.2. Erzeugung von Röntgenstrahlung

Erzeugung von Röntgenstrahlung erfolgt im Labor im Allgemeinen mit Röntgenröhren. In einem evakuierten Glaszylinder werden Elektronen aus einer heißen W-Kathode auf eine Reinmetallanode geschossen (Cr, Cu, Mo, W, ...). Ein angelegtes Hochspannungsfeld sorgt für die Beschleunigung der Teilchen. Im Ziel werden die Elektronen abgebremst und Metallatome ionisiert. Die erzeugte Strahlung verlässt die Röhre durch ein Fenster aus Be (ca. 0,2 mm bis 1 mm dick). Der Wirkungsgrad liegt nur bei etwa 0,1 %, die hohe Restwärme macht eine gute Kühlung notwendig [18]. Der schematische Aufbau einer Röntgenröhre ist in Abbildung 1.1 zu sehen.

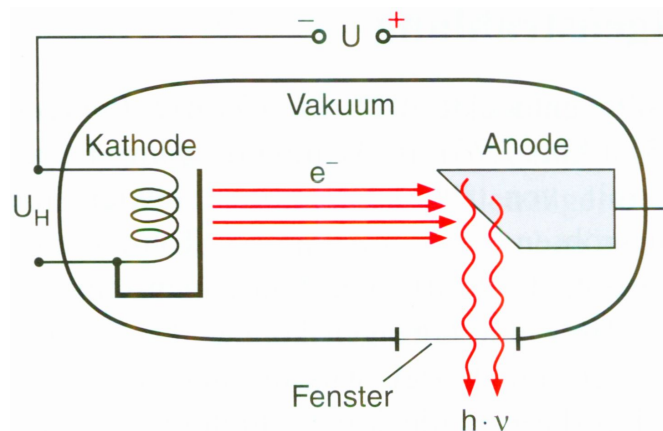


Abbildung 1.1.: Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre [8].

### 1.2.1. Das kontinuierliche Spektrum

Die Intensität dieses Anteils des Spektrums ist über ein breites Energie- oder Wellenlängenintervall kontinuierlich verteilt und wird aus diesem Grund auch „weißes“ Spektrum genannt. Wenn die beschleunigten Elektronen in der Röntgenröhre auf die Anode treffen, werden sie bei inelastischen Stößen mit den Atomkernen abgebremst und geben ihre Energie als elektromagnetische Strahlung ab. Dabei kann in einem einzigen Ereignis die gesamte Energie eines Elektrons abgegeben werden, oder in mehreren Ereignissen Bruchteile davon bis zur Maximalenergie  $E_0$ , welche gegeben ist durch:

$$E_0 = m_e U_0 \quad (1.3)$$

Die Intensitätsverteilung der Bremsstrahlung ergibt sich wie folgt:

$$N(E)dE = kiZ \left( \frac{E_0}{E} - 1 \right) dE \quad (1.4)$$

$N(E)$  beschreibt die Zahl der Photonen im Intervall  $[0, E_0]$ ,  $k$  ist eine Konstante,  $i$  der Röhrenstrom und  $U$  die Röhrenspannung. Formt man diese Gleichung mit

$$E_0 = \frac{hc_0}{\lambda_0} \quad (1.5)$$

um, erhält man Kramers Formel:

$$N(\lambda)dE = kiZ \left( \frac{\lambda}{\lambda_0 - 1} \right) \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (1.6)$$

Die Intensität ist direkt proportional zu  $i$ ,  $U$  und  $Z$ . Beim Bau von Röntgenröhren werden daher vor allem schwere Metalle als Anodenmaterial eingesetzt [18].

### 1.2.2. Das Linienspektrum

Ein Linienspektrum kann immer auftreten, wenn Röntgenstrahlung mit genügend großer Energie auf ein Ziel trifft. Diese muss die Bindungsenergie eines gebundenen Elektrons der inneren Schalen übersteigen. Absorbiert eines der Elektronen der Hülle ein Photon, kann es den Kern verlassen. Das Atom befindet sich in einem instabilen Zustand höherer Anregung, bis ein Elektron aus einer der äußeren Schalen die Fehlstelle auffüllt. Entweder wird die Differenz der Bindungsenergien der verschiedenen Schalen als Photon abgegeben (Röntgenfluoreszenz) oder an ein Elektron weitergegeben, welches die Hülle verlassen kann (Auger-Prozess). Die Energie des emittierten Röntgenquants folgt

$$E_P = \hbar\omega = E_I - E_A \quad (1.7)$$

$E_P$  ist hierbei die Energie des Photons,  $E_I$  die Energie der inneren Schale, in der sich die Fehlstelle befindet, und  $A$  die Energie der äußeren Schale aus der das auffüllende Elektron stammt. Da die energetischen Zustände in einem Atom gebundener Elektronen quantisiert und charakteristisch für alle Atome eines Elements sind, liefern bei solchen Prozessen emittierte Röntgenphotonen ein diskretes Spektrum scharfer Linien. Diese sind charakteristisch für das jeweilige Element, ähnlich einem Fingerabdruck [18]. Nicht alle Übergänge sind dabei erlaubt. Es gelten die Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung:

$$\Delta n = 0; \Delta l = \pm 1; \Delta j = 0, \pm 1 \quad (1.8)$$

$n$  bezeichnet die Hauptquantenzahl,  $l$  die Drehimpulsquantenzahl und  $j$  den Gesamtdrehimpuls [5]. Die erlaubten Übergänge sind in Abbildung 1.2 dargestellt.

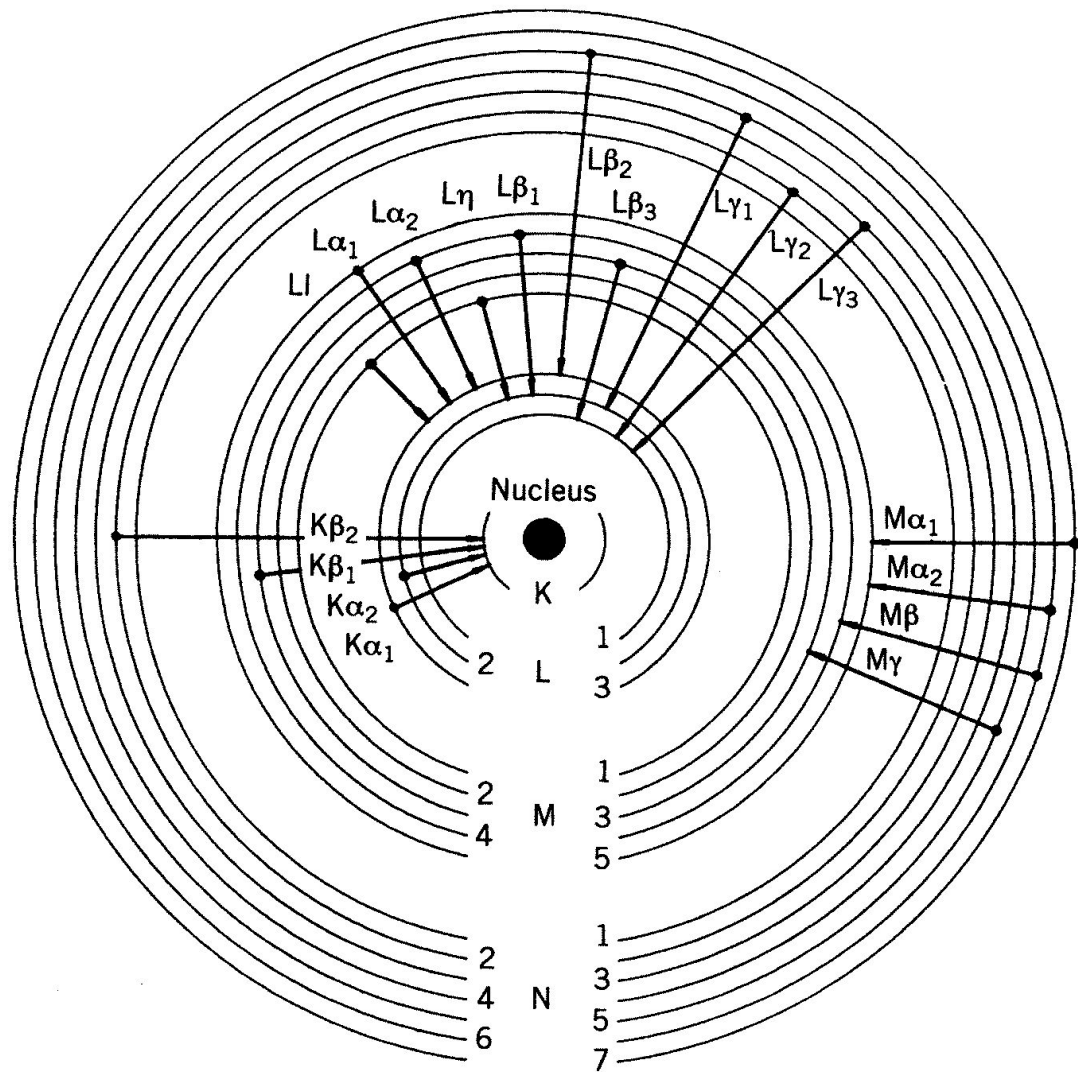


Abbildung 1.2.: Energieniveaus in einem schweren Atom mit erlaubten Übergängen [18].



Die einzelnen Linien werden in Serien zusammengefasst. Benannt werden sie mit einer Reihe von Buchstaben und Zahlen. Zuerst werden sie nach der Schale der auftretenden Fehlstelle benannt (K-Serie, L-Serie, ...). Als nächstes werden die einzelnen Linien nach Intensität gereiht und erhalten einen weiteren Buchstaben ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$  und  $l$ ). Sind in einer Serie mehrere Linien vorhanden, kann dies mit einem nummerierten Index angezeigt werden (z.B.  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2}$ ).

Mittlerweile wurde von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) eine neue Notation vorgeschlagen (siehe Tabelle 1.1). Diese bezieht sich bei der Benennung der Fluoreszenzlinien nur auf deren erzeugende Schalen und Unterschalen. Hierbei setzt sich der Name aus der Schale, in der sich die Fehlstelle befindet, und der Nummer der Schale und Unterschale, aus der das auffüllende Elektron stammt, zusammen, wie in Abbildung 1.2 gezeigt wird.

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	$K-L_3$	$L\alpha_1$	$L_3-M_5$	$L\gamma_1$	$L_2-N_4$
$K\alpha_2$	$K-L_2$	$L\alpha_2$	$L_3-M_4$	$L\gamma_2$	$L_1-N_2$
$K\beta_1$	$K-M_3$	$L\beta_1$	$L_2-M_4$	$L\gamma_3$	$L_1-N_3$
$K\beta_2^I$	$K-N_3$	$L\beta_2$	$L_3-N_5$	$L\gamma_4$	$L_1-O_3$
$K\beta_2^{II}$	$K-N_2$	$L\beta_3$	$L_1-M_3$	$L\gamma_4'$	$L_1-O_2$
$K\beta_3$	$K-M_2$	$L\beta_4$	$L_1-M_2$	$L\gamma_5$	$L_2-N_1$
$K\beta_4^I$	$K-N_5$	$L\beta_5$	$L_3-O_{4,5}$	$L\gamma_6$	$L_2-O_4$
$K\beta_4^{II}$	$K-N_4$	$L\beta_6$	$L_3-N_1$	$L\gamma_8$	$L_2-O_1$
$K\beta_{4x}$	$K-N_4$	$L\beta_7$	$L_3-O_1$	$L\gamma_8'$	$L_2-N_{6,7}$
$K\beta_5^I$	$K-M_5$	$L\beta_8$	$L_3-N_{6,7}$	$L\eta$	$L_2-M_1$
$K\beta_5^{II}$	$K-M_4$	$L\beta_9$	$L_1-M_5$	$Ll$	$L_3-M_1$
		$L\beta_{10}$	$L_1-M_4$	$Ls$	$L_3-M_3$
		$L\beta_{15}$	$L_3-N_4$	$Lt$	$L_3-M_2$
		$L\beta_{17}$	$L_2-M_3$	$Lu$	$L_3-N_{6,7}$
				$Lv$	$L_2-N_{6,7}$

Tabelle 1.1.: K- und L-Linien in Siegbahn und IUPAC Notation [18].

Nachdem die Erzeugung von Röntgenstrahlung von der Zusammensetzung der Elektronenhüllen abhängig ist, wird ersichtlich, dass H und He aufgrund des Fehlens von höheren Schalen keine charakteristischen Röntgenspektren besitzen. Alle andere Elemente mit  $Z \geq 3$  weisen charakteristische Linien auf.

Moseley fand 1923, dass die Energie

$$E = h\nu = \frac{hc_0}{\lambda} = k_j(Z - \sigma_j)^2 \quad (1.9)$$

folgt. Sie zeigt die Abhängigkeit von  $E$  bzw.  $\frac{1}{\lambda}$  von der Ordnungszahl  $Z$ .  $k_j$  und  $\sigma_j$  sind Konstanten, die materialabhängig und für jeden Peak unterschiedlich sind. Typische Werte für  $k_j$  liegen zwischen 10 eV bis 11 eV für  $K_\alpha$ -Linien, zwischen 1,7 eV bis 2 eV für  $L_\alpha$ -Linien und etwa um 1,7 eV für L-Linien.  $\sigma_j$  ist eine Abschirmkonstante. Betrachtet man von einem der äußeren Elektronen den Kern, schirmen eine Anzahl  $\sigma_j$  Elektronen einen Teil der Kernladung ab. Werte für  $\sigma_j$  für  $K_\alpha$ -Linien liegen zwischen 1 bis 2, für  $L_\alpha$ -Linien zwischen 6 bis 10, und für M-Linien bei ca. 20. Nachdem Moseleys Gesetz eher ungenau ist, werden normalerweise die Energien bzw. Wellenlängen sowie die relativen Intensitäten der einzelnen Linien normalerweise aus Tabellen und Datenbanken bezogen statt sie zu berechnen. Die relativen Intensitäten hängen von der Wahrscheinlichkeit des Elektronenübergangs ab, der eine bestimmte Linie erzeugt. Die Wahrscheinlichkeit wird Übergangsrate  $g_j$  genannt und wird nach den Regeln der Quantenmechanik berechnet. z.B.  $K_\alpha : K_\beta = 100 : 15$ ,  $L_l : L_\alpha : L_\eta : L_\beta : L_{\gamma_1} : L_{\gamma_3} = 3 : 100 : 1 : 70 : 10 : 3$ ,  $M_\alpha : M_\beta : M_\gamma = 100 : 50 : 40$ . Die Intensitäten der K-, L-, M-Serien sind Funktionen der Fluoreszenzausbeute  $\omega$ . Sie gibt die relative Häufigkeit der Erzeugung eines Fluoreszenzphotons an. Es gilt annähernd:

$$\omega = \frac{Z^4}{A + Z^4} \quad (1.10)$$

Die Konstante  $A$  ist ungefähr  $9 \cdot 10^5$  für die K-Serie,  $7 \cdot 10^7$  für die L-Serie und  $1 \cdot 10^9$  für die M-Serie.

### 1.3. Wechselwirkung von Röntgenstrahlung und Materie

Beim Durchdringen von Materie verliert ein Röntgenstrahl an Intensität.  $N_0$  Photonen treffen an der Barriere mit der Dicke  $d$  und Dichte  $\rho$  auf,  $N$  Photonen durchdringen sie,  $\Delta N = N_0 - N$  gehen verloren. Dieser Umstand wird durch das Beer-Lambertsche Gesetz beschrieben:

$$N(d) = N_0 \exp \left[ - \left( \frac{\mu}{\rho} \right) \rho d \right] \quad (1.11)$$

Der Massenabschwächungskoeffizient  $\left( \frac{\mu}{\rho} \right)$  ist abhängig von der Zusammensetzung des Materials und der Energie der eintreffenden Photonen. Nachdem er auf die Dichte bezogen wurde ist er unabhängig vom Aggregatzustand des Materials, solange dessen Zusammensetzung gleich bleibt. Enthält eine Probe mehrere Elemente, können sie wie Massenabschwächungskoeffizienten addiert werden:

$$\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{total}} = \sum_i c_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (1.12)$$

$c_i$  beschreibt hier die Konzentrationen der einzelnen Elemente. Nachdem  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$  Funktionen von  $E$  sind, werden sie für bestimmte Energien bestimmt (Tabellen und Datenbanken). Die Anregung wird durch Interaktion mit Elektronen der inneren und äußeren Schalen, sowie den Atomkernen verursacht. Dabei treten 3 konkurrierende Effekte auf: Photoelektrischer Effekt, Streuung und Paarbildung.

### 1.3.1. Photoelektrische Absorption

Der Prozess der photoelektrischen Absorption wurde bereits in Unterabschnitt 1.2.2 besprochen. Der Photoelektrische Massenabsorptionskoeffizient  $\left(\frac{\tau}{\rho}\right)$  kann als Summe aller Beiträge aus den verschiedenen Schalen K, L, M, ... bzw. Unterschalen  $L_i$ ,  $M_i$ , ... angesehen werden.

$$\left(\frac{\tau}{\rho}\right) = \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_K + \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_L + \dots \quad (1.13)$$

Jeder der Koeffizienten folgt dem Bragg-Pierce Gesetz

$$\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_j = k_j \frac{Z^3}{E^{\frac{8}{3}}} \quad (1.14)$$

$k_j$  gibt Konstanten der Subschalen  $j$  an. Betrachtet man das doppelt-logarithmische Diagramm von  $\left(\frac{\tau}{\rho}\right)$  über  $E$ , sieht man die einzelnen Beiträge zum Fluoreszenzabsorptionskoeffizienten als parallele monoton fallende Geraden mit der Steigung  $\left(\frac{-8}{3}\right)$ . An den Bindungsenergien der Elektronen einer Schale treten Sprünge in den Geraden auf. Oberhalb dieser Absorptionskanten haben Photonen ausreichend Energie, Elektronen aus der jeweiligen Schale zu stoßen. Auch die Absorptionskanten folgen Moseleys Gesetz (Gleichung 1.9), jedoch mit etwas unterschiedlichen Konstanten. Die zugehörigen Linien liegen immer bei etwas niedrigeren Energien. Der Fluoreszenzmassenabsorptionskoeffizient für Mo ist in Abbildung 1.3 zu sehen.

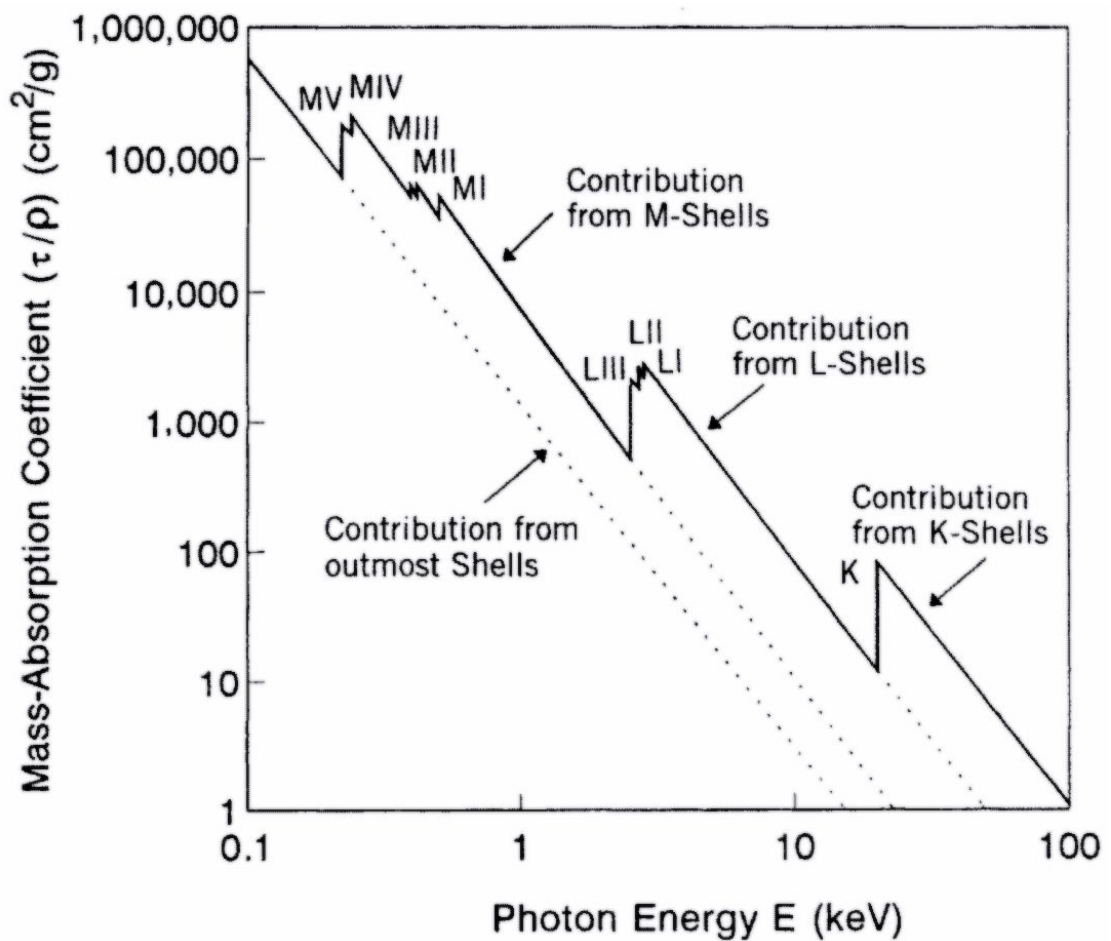


Abbildung 1.3.: Doppelt-Logarithmisches Diagramm des Fluoreszenzmassenabsorptionskoeffizienten für Mo in Abhängigkeit der Energie [18].

### 1.3.2. Röntgenstreuung

Als Röntgenstreuung bezeichnet man Prozesse, in denen Photonen zwar mit der Elektronenhülle eines Atoms interagieren, aber keine Ionisation auftritt.

Es gibt 2 Möglichkeiten:

1. Kollision eines Photons mit einem stark gebundenen inneren Elektron. Das Photon ändert seine Richtung ohne dabei an Energie zu verlieren („Elastische“ Streuung bzw. „Rayleigh“-Streuung).
2. Kollision eines Photons mit einem schwach gebundenen oder freien Elektron. Das Photon ändert seine Richtung und verliert dabei auch an Energie („Inelastische“ Streuung bzw. „Compton“-Streuung)

Generell kann ein Elektron in alle Richtungen abgelenkt werden. Rayleigh-Streuung kann kohärent sein (Primär- und Streustrahlung befinden sich in einer Phasenrelation). Sie tritt vor allem bei Streuung am Kristallgitter auf. Im Gegensatz dazu ist Compton-Streuung immer inkohärent. Der Energieverlust bei Compton-Streuung ist das Resultat von Energie- und Impulserhaltung. Ein Photon mit der Energie  $E$  behält die Energie  $E'$  nach dem Stoß und wird in Richtung  $\psi$  abgelenkt. Das Elektron erhält Energie  $dE = E - E'$ . Die Streurate

$$\frac{E'}{E} = \frac{1}{\left[1 + (1 - \cos \psi) \frac{E}{E_e}\right]} \quad (1.15)$$

ist von der Ursprungsenergie  $E$  aber nicht vom Streuer abhängig, wobei  $E_e = m_e c_0^2 = 511 \text{ keV}$  die Ruheenergie des Elektrons ist. Wandelt man die Formel nach der Wellenlänge um

$$d\lambda = \lambda_c (1 - \cos \psi) \quad (1.16)$$

wird ersichtlich, dass Compton-Streuung als Verschiebung um eine bestimmte Wellenlänge betrachtet werden kann, die nur vom Streuwinkel  $\psi$  abhängt. Die konstante Wellenlänge  $\lambda_c = \frac{h}{m_e c_0} = 0,002426 \text{ nm}$  wird als Compton-Wellenlänge bezeichnet. Die Intensität  $I$  der Streustrahlung ist abhängig von der Ursprungsenergie der einfallenden Strahlung und dem Streuwinkel  $\psi$ . Sie besitzt ein Minimum bei etwa  $90^\circ$  bis  $100^\circ$ . Aus diesem Grund wird bei Röntgenspektrometern die  $90^\circ$ -Geometrie benutzt, um einfallende Streustrahlung in den Detektor zu minimieren. Primärstrahlung wird an der Probe gestreut und tritt in jedem Spektrum auf. Die Intensität der Streustrahlung hängt vom Probenmaterial und der Photonenenergie  $E$  ab. Für niedrige Energien und hohe  $Z$  überwiegt die Rayleigh-Streuung, für höhere Energien und niedrige  $Z$  überwiegt die Compton-Streuung [18].

### 1.3.3. Paarbildung

Bei ausreichend großen Energien kann im Coulombfeld des Atomkerns ein Elektron-Positron-Paar erzeugt werden. Die Ruheenergie des Elektrons beträgt  $E_e = m_e c_0^2 = 511\text{keV}$ . Hat das einfallende Röntgenquant mindestens die doppelte Energie, kann Paarbildung auftreten. Überschüssige Energie wird als kinetische Energie  $E_{kin}$  auf Elektron und Positron übertragen.

$$h\nu \geq 2 \cdot E_e \longrightarrow 2 \cdot m_e c_0^2 + 2E_{kin} \quad (1.17)$$

Da Röntgenspektroskopie im Bereich von bis zu 100 keV arbeitet, ist die Paarbildung hier nicht von Relevanz [8, 18].

### 1.3.4. Gesamte Abschwächung

Der Massenabschwächungskoeffizient setzt sich aus den Einzelbeiträgen der vergangenen Kapiteln zu

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \left(\frac{\tau}{\rho}\right) + \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{\text{compton}} + \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{\text{rayleigh}} \quad (1.18)$$

zusammen. Bei Energien unter 200 keV liefert der photoelektrische Effekt den Hauptbeitrag. Bei steigender Energie nimmt die Compton-Streuung immer mehr zu, wogegen die Rayleigh-Streuung abnimmt. Abhängig vom Element dominiert die inelastische Streuung ab 100 keV bis 150 keV schließlich. Für schwere Elemente und niedrige Energien kann man den Massenabschwächungskoeffizienten mit dem Photoabsorptionskoeffizienten gleichsetzen.

## 1.4. Nachweis von Röntgenstrahlung

Zum Nachweis von Röntgenstrahlung macht man sich deren Eigenschaft zur Ionisation zu Nutze. Die im Detektor abgegebene Energie wird durch direkte oder indirekte Prozesse in elektrische Ladung mit einem Umwandlungsfaktor umgewandelt, der von der Art des Detektors abhängt.

**Direkte Prozesse** In Halbleiter- und gasgefüllten Detektoren werden über Ionisation Elektron-Ionen-Paare erzeugt, die direkt an einer Elektrode gesammelt werden. Die erzeugte Ladung ist dabei proportional zur Energie der Röntgenphotonen  $Q = \frac{E}{\epsilon}$ . Der Umwandlungsfaktor  $\epsilon$  hängt von den physikalischen

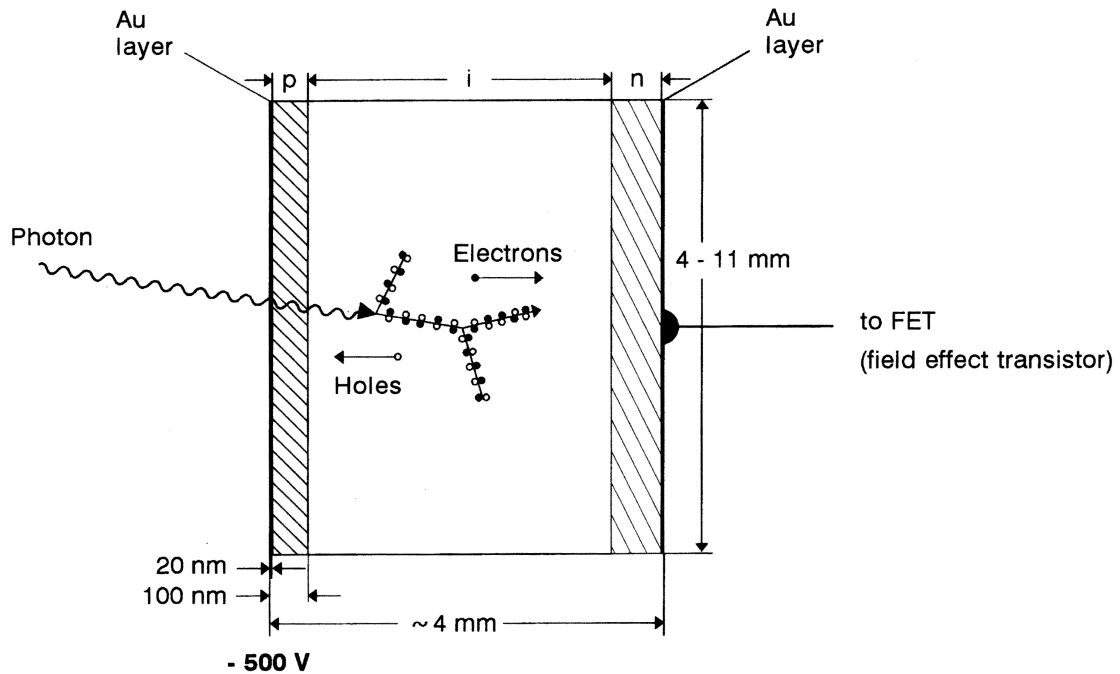
Mechanismen der Ladungserzeugung in den unterschiedlichen Detektoren ab. Typische Werte sind 26 eV für Ar-gefüllte und 3,6 eV für Elektron-Loch-Paare in Si.

**Indirekte Prozesse** Dies tritt beispielsweise in einem Szintillations-Detektor auf. In einem Szintillator-Kristall wird die Energie der Röntgenstrahlung in einen Schauer von optischen Photonen umgewandelt, die über einen Photodetektor gesammelt und in elektrische Ladung umgewandelt werden [4].

Heutzutage werden hauptsächlich Halbleiterdetektoren aus Si oder Ge benutzt. Die scharf definierten Energiezustände der Halbleiteratome werden im Festkörper zu Energiebändern verbreitert. Die äußeren Elektronen befinden sich im Valenzband. Die nächsthöheren Energiezustände befinden sich im Leitungsband, beide Bänder werden durch die sogenannte Bandlücke getrennt (1,12 eV für Si und 0,74 eV für Ge). Im Einkristall befinden sich in der Bandlücke verbotene Zustände. Erhält ein Elektron Energie, die zumindest der Breite der Bandlücke entspricht, wird es ins Leitungsband angehoben und lässt eine Fehlstelle (Lochzustand) zurück. Wird ein elektrisches Feld angelegt, bewegen sich die Elektronen und Löcher und können an Elektroden gesammelt werden. Bei Eintreffen von Röntgenquanten ist der Energieübertrag meistens so hoch, dass die angehobenen Elektronen in sekundären Prozessen weitere Elektron-Loch-Paare bilden können.

Während Ge in ausreichend reiner Form hergestellt werden kann (High-Purity-Ge = HPGe), enthält Si meist B als Verunreinigung. Si weist 4 und B 3 Valenzelektronen auf. Als Akzeptor erhöht B die Leitfähigkeit des Materials und führt dazu, dass Si meist als p-Typ-Halbleiter vorliegt. Im Prinzip ist ein Halbleiterdetektor wie eine p-n-Diode aufgebaut und in Sperrrichtung gepolt. Dabei werden die freien Ladungsträger alle an den Elektroden abgesaugt und eine Sperrschicht bildet sich aus. Dringt nun Röntgenstrahlung in die Sperrschicht ein, bilden sich Elektron-Loch-Paare die sich in einem elektrischen Feld zu den Elektroden bewegen und gemessen werden können. Um die Sperrschicht zu verbreitern, werden die Lochzustände von B durch Dotierung mit 5-wertigem Li ausgeglichen [4]. Dabei wird bei erhöhter Temperatur und angelegtem Feld Li in einen Si-Kristall diffundiert, es entsteht ein Li-gedrifteter Si-Kristall, ein Si(Li)-Kristall. Nun bleiben nur dünne p- und n-Schichten an den Enden des Kristalls übrig mit einer großen intrinsischen i-Schicht dazwischen. Die Ränder werden mit dünnen Au-Schichten bedampft, die den Kristall abschirmen und als Elektroden dienen. Der Detektor muss ständig mit LN<sub>2</sub> gekühlt werden, um eine umgekehrte Diffusion der Li-Atome zu vermeiden und den geringen Leckstrom zu vermindern [18]. Detektor-Kristalle werden eingekapselt und durch ein Fenster aus Be geschützt. Die Operation bei LN<sub>2</sub>-Temperatur von 77 K macht ihn anfällig für Kondensation, außerdem muss er vor Licht und gestreuten Elektronen geschützt werden [5].

Der schematische Aufbau und die Entstehung von Elektron-Loch-Paaren ist in Abbildung 1.4 zu sehen.



**Abbildung 1.4.:** Ein Halbleiterdetektor als in Sperrrichtung gepolte p-i-n-Diode. Ein Röntgenphoton trifft auf die intrinsische Schicht und erzeugt eine Serie von Elektron-Loch-Paaren, die im elektrischen Feld von  $-500\text{ V}$  abtransportiert werden: Elektronen in Richtung der n-Schicht, Löcher in Richtung der p-Schicht [18].

Ein typischer Aufbau eines Si(Li)-Detektors wird in Abbildung 1.5 gezeigt.

Der Si-Kristall und der FET (Vorverstärker) sind über einen Kupferstab mit einem  $\text{LN}_2$ -Bad verbunden. Au-Schichten auf Vorder- und Rückseite dienen als Elektroden. Das System wird über ein Be-Fenster abgeschirmt und wird zur thermischen Isolation sowie zur Reduktion von Kondensation am Kristall evakuiert. Be ist ideal, da Röntgenstrahlung minimal abgeschwächt wird [18]. Die Auswertung der elektrischen Ladungsimpulse im Detektor wird über eine elektronische Messeinheit ausgewertet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 1.6 zu sehen.

Die im Detektorkristall gesammelte Ladung wird in einem Vorverstärker in einen Spannungsimpuls im mV-Bereich umgewandelt. In den meisten Fällen wird dazu ein Feldeffekttransistor (FET) benutzt, der wie der Kristall auf  $\text{LN}_2$ -Temperatur gekühlt wird, um elektronisches Rauschen zu vermindern (siehe Abbildung 1.5). Im Verstärker werden die Spannungsimpulse weiter erhöht und in einer definierten



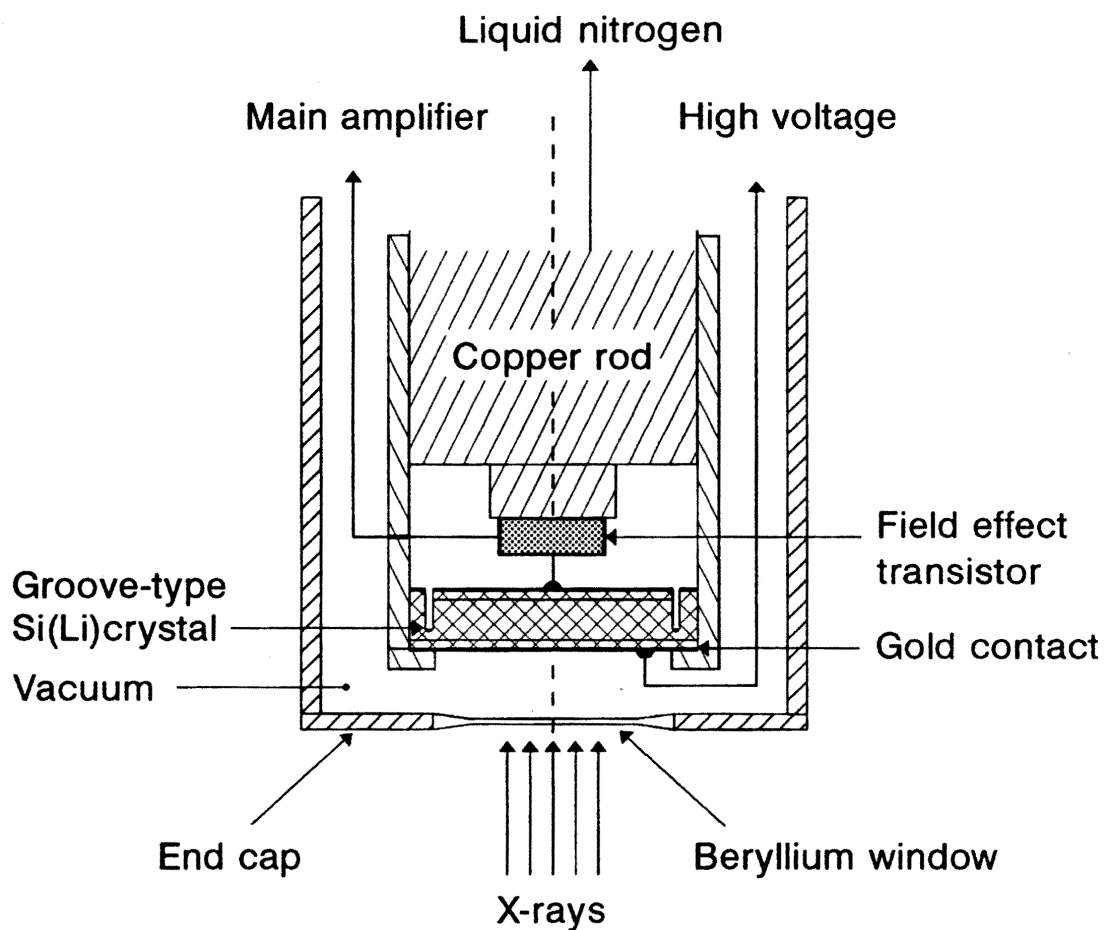
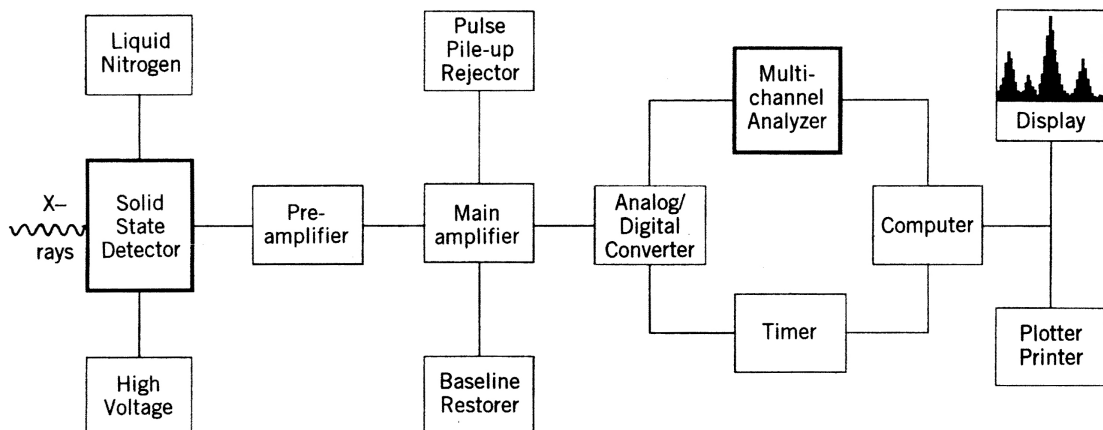


Abbildung 1.5.: Querschnitt durch einen Halbleiterdetektor. Si(Li)-Kristall und FET sind über einen Kupferstab mit einem LN<sub>2</sub>-Bad verbunden. [18].



**Abbildung 1.6.:** Schematischer Aufbau eines energiedispersiven Spektrometers mit einem Solid-State Detektor und einem Multi-Channel-Analyzer [18].

Shaping Time geformt. Längere Zeiten reduzieren elektronisches Rauschen, man riskiert aber, dass während des Formens ein zweiter Impuls mitgezählt wird. Dies wird mit einem Pulse-Pileup-Rejector verhindert, der fast zeitgleiche Impulse verwirft. Bei hohen Zählraten tritt dieser Effekt verstärkt auf, da neben fast zeitgleichen Impulsen auch nachfolgende zumindest teilweise überlappen. Der Verstärker wird in solchen Fällen mit einer höheren Spannung betrieben, was die ausgegebenen Amplituden reduziert. Dies wird über einen Baseline-Restorer ausgeglichen. Ein Analog-Digital-Converter (ADC) wandelt die Amplituden in ein digitales Signal um und ein Multi-Channel-Analyzer (MCA) sortiert die einzelnen Impulse nach ihrer Energie in Kanälen. Typischerweise besitzt ein MCA 100 Kanäle, denen ein definiertes Energieinkrement zugewiesen wird. Ein Timer verhindert, dass Impulse gezählt werden, solange das System noch mit der Verarbeitung eines vorherigen Impulses beschäftigt ist [18].

Die Energieauflösung eines Detektors beschreibt die Fähigkeit, mehrere Peaks in einem Spektrum unterscheiden zu können. Sie wird über die Halbwertsbreite (full-width-at-half-maximum = FWHM) der Zählratenverteilungsfunktion bei einer monoenergetischen Anregung definiert. Häufig wird dazu die gemittelte Mn-K $_{\alpha}$  bei 5,895 keV benutzt, die beim Zerfall von  $^{55}\text{Fe}$  natürlich auftreten. Die Mn-K-Linien sind von ausreichend niedriger Energie, sodass die Auflösung der Mn-K $_{\alpha_1}$ - und Mn-K $_{\alpha_2}$ -Linien (5,898 keV und 5,887 keV), sowie deren natürliche Linienbreite vernachlässigt werden kann. In dieser Näherung hängt die Auflösung des Systems von den Eigenschaften des Detektors und der Signalverarbeitung in der Elektronik ab [14].

$$\Delta E_{\text{tot}} = \sqrt{\Delta E_{\text{det}}^2 + \Delta E_{\text{elec}}^2} \quad (1.19)$$

Der Beitrag der Elektronik erklärt sich aus dessen Rauschen. Der Detektorbeitrag wird durch die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren bei Einfall von Röntgenstrahlung bestimmt. Für den Fall, dass keine weiteren Prozesse auftreten, würde die mittlere Energie zur Erzeugung eines Ladungsträgerpaares der Breite der Bandlücke entsprechen. In Wirklichkeit treten noch Konkurrenzprozesse wie die Erzeugung von Phononen auf, was die mittlere Energie massiv erhöht (3,85 eV für Si und 2,95 eV für Ge bei 77 K). Außerdem schwankt die Anzahl der erzeugten Ladungsträger um ein statistisches Mittel. Da diese Prozesse nicht unabhängig voneinander sind und recht häufig auftreten, weicht die Wahrscheinlichkeitsverteilung von einer Poisson-Verteilung ab.

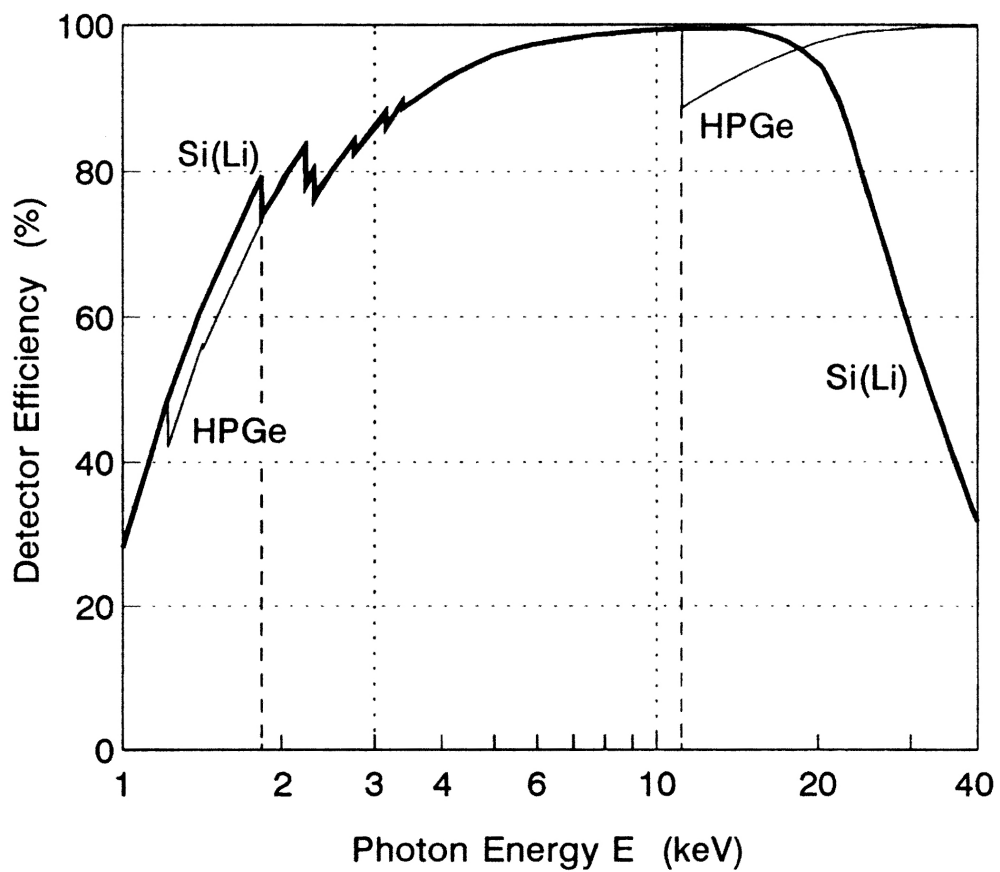
$$\Delta E_{Detector} = 2,35\sqrt{FeE} \quad (1.20)$$

$F$  beschreibt den Fano-Faktor (beschreibt die Abweichung von der Poisson-Statistik),  $e$  beschreibt die durchschnittliche Energie die zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares benötigt wird und  $E$  ist die Energie der detektierten Photonen [18].

Die Efficiency  $\epsilon$  eines Halbleiterdetektors beschreibt wie viel Prozent der einfallenden Photonen detektiert werden. Dies kann durch Gleichung 1.21 beschrieben werden.

$$\epsilon = \exp \left[ - \left( \frac{\mu}{\rho_{Be}} \right) \rho_{Be} d_{Be} - \left( \frac{\mu}{\rho_{Au}} \right) \rho_{Au} d_{Au} - \left( \frac{\mu}{\rho_{Si}} \right) \rho_{Si} d_{Si} \right] \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\mu}{\rho_{Si}} \right) \rho_{Si} x_{Si} \right] \right\} \quad (1.21)$$

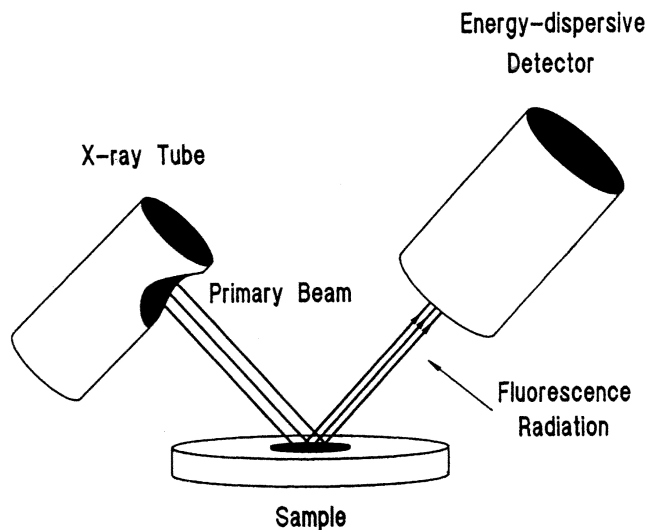
$\left( \frac{\mu}{\rho} \right)$  ist der Massenabschwächungskoeffizient,  $\rho$  die Dichte,  $d$  die Dicke der jeweiligen Schicht und  $x$  die Dicke des Detektor-Kristalls (in diesem Fall Si). Im Bereich niedriger Energien ist die Abschwächung durch das Be-Fenster und die Au-Beschichtung ausschlaggebend, in Bereichen höherer Energie können die Röntgenquanten den Si(Li)-Kristall durchdringen, ohne mit ihm zu wechselwirken [18]. Die Abbildung 1.7 zeigt die Efficiencies von typischen Si(Li)- und HPGe-Detektoren.



**Abbildung 1.7.:** Die dicken Linien kennzeichnen die Efficiency eines Si(Li)-Detektors mit einer 3 mm dicken intrinsischen Schicht. Die dünne Linie bezeichnet einen 5 mm dicken HPGe-Detektor. Beide besitzen einen 20 nm dicken Au-Kontakt und ein 7,5  $\mu\text{m}$  dicken Be-Fenster [18].

## 1.5. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF) basiert auf der Anregung einer Probe mit Röntgenstrahlung und Messung der Sekundärstrahlung mit einem Halbleiter-Detektor. Ein typisches Spektrometer ist in Abbildung 1.8 dargestellt. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass gleichzeitig eine große Bandbreite



**Abbildung 1.8.:** Typischer Aufbau eines EDXRF-Spektrometers in 45°-Geometrie [18].

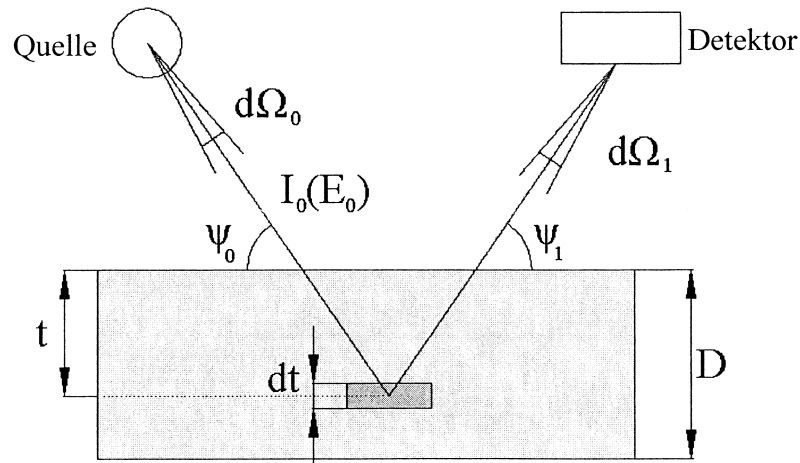
an Energien vermessen werden kann. Der Detektor weist jedoch eine begrenzte Kapazität auf, Ereignisse zu verarbeiten, im Allgemeinen von 1000 cps bis 50 000 cps. Damit ist ein EDXRF-Spektrometer in seiner Kapazität beschränkt. Daher muss man besonderes Augenmerk auf die Verbesserung der Messbedingungen legen, indem man den Hintergrund der Spektren reduziert oder für bestimmte Problemstellungen die Anregungsenergie anpasst.

Die wichtigsten Methoden zur Realisierung von selektiver Anregung lauten wie folgt:

- Auswahl der Röhrenanodenmaterials
- Variation der Röhrenspannung
- Nutzung von Filtern
- Nutzung von Sekundär-Targets
- Nutzung von Monochromatoren und Multilayern [14]

Gemessen wird die Intensität als Zählrate, der im Detektor einfallenden Sekundärstrahlung. Die Zählrate über die Energie aufgetragen liefert ein energiedispersives

Spektrum. In Abbildung 1.9 ist die Geometrie, nach der die Intensität berechnet werden kann, dargestellt.



**Abbildung 1.9.:** Geometrie einer Röntgen-Fluoreszenz-Messung zur Berechnung der Intensität [15].

Die Formel lautet für den allgemeinen Fall wie folgt [15]:

$$I = \int_{E_i, \text{Kante } j}^{E_{\text{Max}}} \int_{x=0}^{x=D} I_0(E_0) \frac{d\Omega_0 d\Omega_1}{4\pi} \left( \frac{r_{i,j} - 1}{r_{i,j}} \right) W_i \left( \frac{\tau}{\rho} \right)_{i,E_0} \frac{\rho}{\sin \psi_0} \omega_{i,j} P_{i,j,k} \in E_{i,j,k} \exp \left\{ - \left[ \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{s,E_0} \frac{1}{\sin \psi_0} + \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{s,E_{i,j,k}} \frac{1}{\sin \psi_1} \right] \rho x \right\} dx dE_0 \quad (1.22)$$

Integriert wird von der Energie der Kante der  $j$ -Schale des Elements  $i$  bis zur maximalen Energie der Röntgenröhre und über die gesamte Dicke der Probe  $D$ . Die Beiträge der Formel setzen sich zusammen aus:

$I_0(E_0)$  Intensität der Primärstrahlung mit der Energie  $E_0$ .

$d\Omega_0$  Raumwinkel der Röntgenröhre.

$\frac{d\Omega_1}{4\pi}$  Raumwinkel des Detektors. Sekundärstrahlung wird im gesamten Raumwinkelbereich von  $4\pi$  abgestrahlt.

$\frac{r_{i,j} - 1}{r_{i,j}}$  Jump-Ratio des Elements  $i$  und der Schale  $j$ .

$W_i$  Massenanteil des Elements  $i$  bezogen auf die gesamte Probe.

- $\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{i,E_0}$  Photoelektrischer Massenabsorptionskoeffizient des Elements  $i$  bei Energie  $E_0$ .
- $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{s,E_0}$  Massenabschwächungskoeffizient der gesamten Probe bei Energie  $E_0$ .
- $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{s,E_{i,j,k}}$  Massenabschwächungskoeffizient der gesamten Probe bei Energie  $E_{i,j,k}$  des Elements  $i$ , wenn die Fehlstelle in der  $j$ -Schale über die  $k$ -Schale aufgefüllt wird.
- $\frac{x}{\sin \psi_0}$  Weglänge von der Röntgenröhre in die Probe.
- $\frac{x}{\sin \psi_1}$  Weglänge aus der Probe in den Detektor.
- $\omega_{i,j}$  Fluoreszenzausbeute des Elements  $i$  der  $j$ -Schale.
- $p_{i,j,k}$  Wahrscheinlichkeit beim Element  $i$ , dass die Fehlstelle in der  $j$ -Schale aus der  $k$ -Schale aufgefüllt wird.
- $\epsilon_{E_{i,j,k}}$  Efficiency des Detektors bei Energie  $E_{i,j,k}$  des Elements  $i$ , wenn die Fehlstelle in der  $j$ -Schale über die  $k$ -Schale aufgefüllt wird [15].

## 1.6. Energiedispersive Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse

Energiedispersive Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (EDTXRF) basiert auf der Anregung einer Probe mit Röntgenstrahlung unter einem geringeren Einfallswinkel als der Grenzwinkel der Totalreflexion und Messung der Sekundärstrahlung mit einem Halbleiter-Detektor.

### 1.6.1. Prinzip

In einem homogenen Medium verhält sich ein Röntgenstrahl wie Licht, das heißt er folgt einem geraden Pfad. Trifft er auf die Grenzfläche eines Mediums, kann er abgelenkt werden.

- Der einfallende, reflektierte und gebrochene Strahl spannt eine Ebene auf, die normal zur Grenzfläche ist.
- Der Einfallswinkel ist gleich dem Reflexionswinkel:  $\alpha_1 = \alpha_1^*$
- Der Einfallswinkel und der Brechungswinkel folgen dem Snelliusschen Brechungsgesetz:

$$v_1 \cos \alpha_1 = v_2 \cos \alpha_2 \quad (1.23)$$

Die  $v_i$  sind die Phasengeschwindigkeiten,  $i = 1, 2$  die zwei Medien. Die Brechungsindices  $n_i$  hängen über die Beziehung  $n_i = \frac{c_0}{v_i}$  zusammen.  $c_0$  ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Wenn Röntgenstrahlung die quasi-elastisch-gebundenen Elektronen

der Atomhüllen anregt, beginnen sie mit einer Phasenverschiebung zu oszillieren. Die dabei entstehende Superposition beider Strahlungen besitzt eine leicht veränderte Phasengeschwindigkeit. Dies macht sich in einer leichten Reduktion des Brechungsindex durch eine Größe  $\delta$  bemerkbar. Tritt auch Absorption auf, erhält der Brechungsindex auch einen imaginären Anteil  $\beta$ . Der Brechungsindex lässt sich als komplexe Zahl schreiben, wobei hier  $i$  die komplexe Einheit ist:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (1.24)$$

$\delta$  besitzt für Röntgenstrahlung die Größenordnung  $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ , die Größenordnung  $\approx 1 \cdot 10^{-8}$ . Damit ist jedes Medium weniger dicht als Vakuum ( $n' = 1 - \delta < n_{\text{vak}} = 1$ ) und jeder Festkörper weniger dicht als Luft ( $n' = n'_l \approx 1$ ). Brechung erfolgt also immer vom Lot. Für den Grenzwinkel  $\alpha_{\text{krit}}$  liegt der gebrochene Strahl in der Grenzfläche der beiden Medien. Bei einem Winkel größer als der Grenzwinkel  $\alpha > \alpha_{\text{krit}}$  wird Brechung möglich. Bei geringeren Winkeln  $\alpha < \alpha_{\text{krit}}$  reflektiert das Medium wie ein idealer Spiegel den einfallenden Strahl wieder zurück ins 1. Medium. Der kritische Winkel lässt sich mit folgender Formel abschätzen [18]:

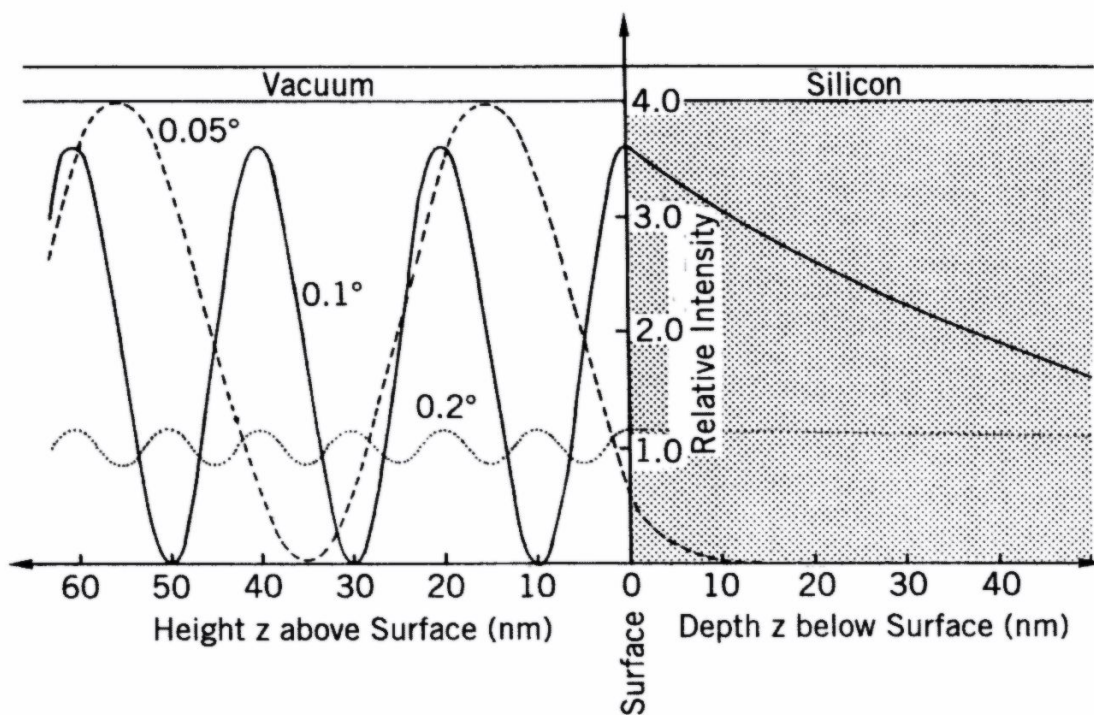
$$\alpha_{\text{krit}} [^\circ] \approx \sqrt{2 \cdot \delta} \approx \frac{1,65}{E [\text{keV}]} \sqrt{\frac{Z}{A} \rho [\text{g cm}^{-3}]} \quad (1.25)$$

$E$  beschreibt die Energie der einfallenden Strahlung,  $Z$  die Ordnungszahl des reflektierenden Elements,  $A$  die Massenzahl des reflektierenden Elements und  $\rho$  die Dichte des reflektierenden Elements [18].

Genutzt wird dieses Phänomen indem man ein dickes und optisch sehr flaches Medium als Probenträger nutzt, wie zum Beispiel Si-Wafer oder SiO<sub>2</sub>-Glas-Reflektoren. Beim Trägermaterial Si ist der kritische Winkel 1,75 mrad, also ca. 0,1°, bei einer Energie von 17,5 keV (was in etwa der Anregung mit Mo-K<sub>α</sub> entspricht). Die flache Versuchsanordnung erlaubt es, den Detektor sehr nahe der Probe zu platzieren ( $\approx 1$  mm) und einen großen Raumwinkel zu nutzen. Unterhalb des kritischen Winkels steigt die Reflektivität des Trägers auf nahezu 1 und man beobachtet einen Abfall des Intensitätssignals des Probenträgers um  $1 \cdot 10^{-4}$ . Insgesamt beobachtet man eine Reduktion des Hintergrunds im Spektrum um einen Faktor 6 im Vergleich zur herkömmlichen XRF [18, 24]. Die Probe wird durch einfallenden und reflektierten Strahl doppelt angeregt, was das Intensitätssignal ebenfalls verdoppelt. Im Bereich oberhalb der Probe interferieren beide Strahlen und bilden stehende Wellen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 1.10 dargestellt.

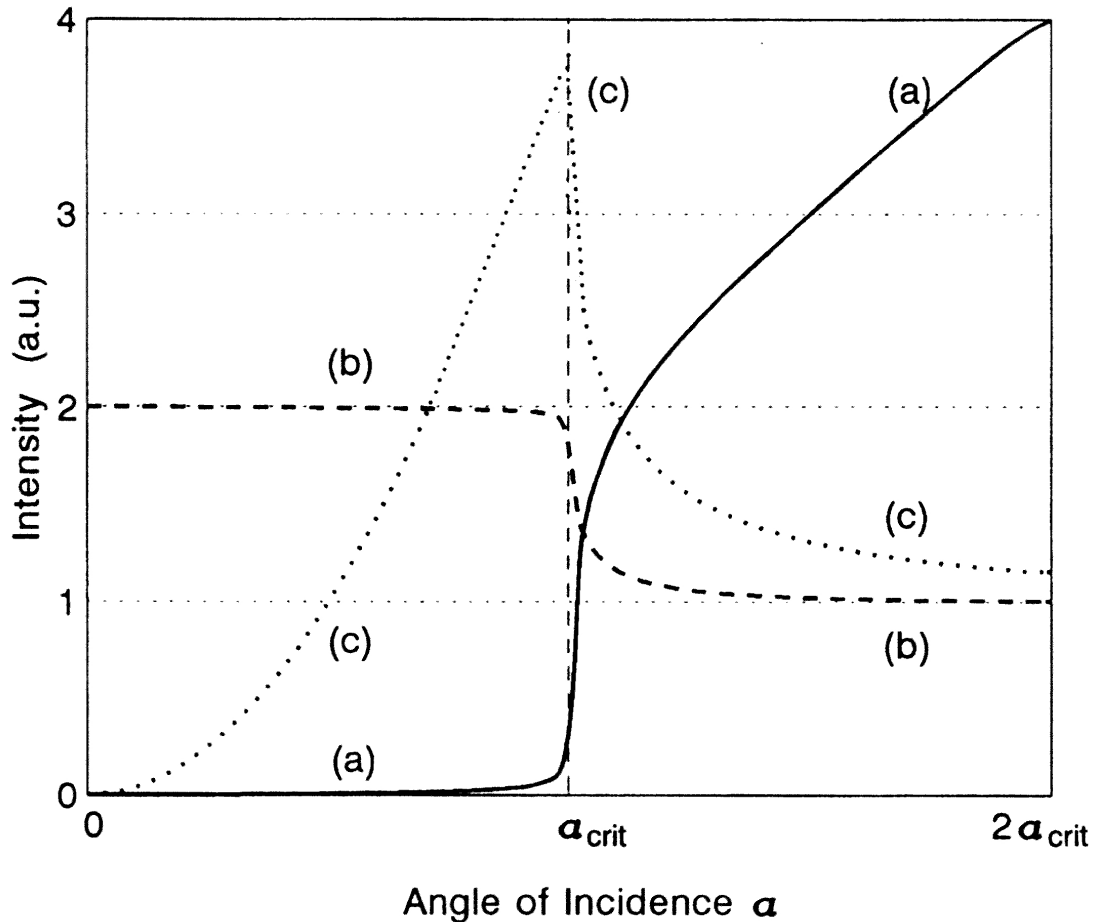
Die Intensität hängt vom Einfallswinkel der Röntgenstrahlung ab. Durch Messung der Zählrate in Abhängigkeit des Messwinkels, kann man Aussagen über die Art der Probe machen. Während bei einer unendlich dicken Probe unterhalb des kritischen Winkels die Intensität stark abfällt, verdoppelt sie sich für Residuen. TXRF ist





**Abbildung 1.10.:** Die Primärintensität in Abhängigkeit zur Distanz/Eindringtiefe einer dicken Si Fläche. Röntgenstrahlung mit der Energie der Mo- $K_{\alpha}$ -Linie trifft flach unter einem Winkel von  $0,05^{\circ}$ ,  $0,1^{\circ}$  und  $0,2^{\circ}$  auf. Unterhalb und beim kritischen Winkel von  $0,1^{\circ}$  ist das stehende Wellenfeld deutlich zu sehen [18].

aus diesem Grund gut zur Analyse von Oberflächenkontaminationen geeignet. Bei dünnen Schichten steigt die Intensität am kritischen Winkel auf den ungefähr 4-fachen Wert an und fällt darunter ab, wie man in Abbildung 1.11 sehen kann.



**Abbildung 1.11.:** Intensität in beliebigen Einheiten über den Einfallswinkel in Vielfachen des kritischen Winkels  $\alpha_{krit}$  aufgetragen. (a) ist das Signal einer dicken Probe, (b) das Signal eines Residuums und (c) das Signal einer dünnen Schicht. Der Schnittpunkt von (b) und (c) unterhalb von  $\alpha_{krit}$  bedeutet gleiche Intensität für Residuen und Schichten [18].

Unterhalb des kritischen Winkels tritt für einen Winkel gleiche Intensität bei Schichten und Residuen auf. Dadurch kann man beide Arten Proben quantifizieren ohne ein komplettes Intensitätsprofil aufnehmen zu müssen. Dieser Winkel wird als „angle of operation“ bezeichnet und kann abgeschätzt werden mit [18]:

$$\alpha_{op} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha_{krit} \quad (1.26)$$

## 1.6.2. Instrumentierung

Ein einfaches EDTXRF-Spektrometer, siehe Abbildung 1.12, besteht aus einem Generator und einer Röntgenquelle, Blenden, Filtern, einem Bragg-Kristall oder einem Multilayer, einer Probenhalterung und einem energiedispersiven Detektor.

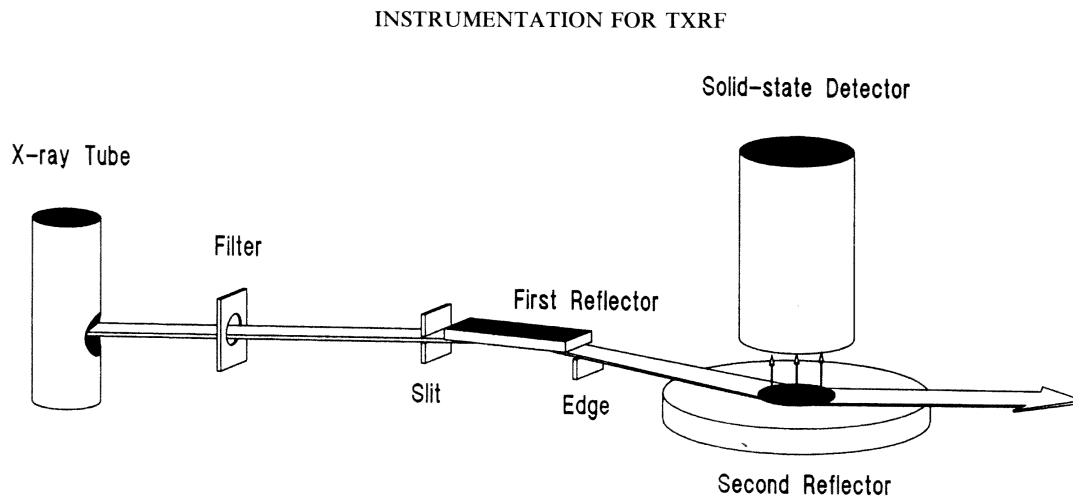


Abbildung 1.12.: Einfacher Aufbau eines EDTXRF-Spektrometers [18].

Heutzutage existieren Röntgenquellen für eine Vielzahl von Anwendungsbereichen. Röntgenröhren werden mit verschiedenen Leistungen und Anodenmaterialien hergestellt (z.B. Mo, Au, W, Cu, Cr und Sc). Bei der Wahl der Röhre ist zu beachten, dass nur K-Linien von Elementen angeregt werden können, deren Energie unter der Primärstrahlungsenergie liegt. Andererseits ist die Anregung um so effizienter, je näher die Anregungsenergie an der Energie der K-Kante des Elements ist. Elemente mit höheren Ordnungszahlen müssen über die L-Linien nachgewiesen werden. Die Wahl des Anodenmaterials richtet sich dabei nach den Elementen, an denen man interessiert ist. Für die Analyse von Elementen mit niedriger Ordnungszahl gibt es, neben geeigneten Anodenmaterialien, auch Röhren mit ultradünner oder ohne Fenster. Als effektive Röntgenquelle haben sich Synchrotrone erwiesen. Die dort entstehende Primärstrahlung zeichnet sich durch besonders hohe Brillanz aus, bietet eine große energetische Bandbreite und ist linear polarisiert (was den Hintergrund der Spektren weiter reduziert).

Bei Filtern werden Metallfolien benutzt, um unerwünschte Energiebereiche oder Peaks zu schwächen. Eine Serie von Blenden formt den Strahl, bis er wie ein Blatt Papier aussieht (mit einer Dicke im  $\mu\text{m}$ -Bereich und einer Länge von  $\approx 10\text{ mm}$ ). Bragg-Kristalle und Multilayer erlauben es, einen Energiebereich aus der Primärstrahlung zu selektieren. Dessen Breite hängt vom Abstand der Kristallebenen

beim Bragg-Kristall und von den Schichtdicken der unterschiedlichen Elemente beim Multilayer-Kristall ab. Monochromatisierte Primärstrahlung ist notwendig um zwischen partikulären Proben und dünnen Schichten zu unterscheiden.

Die Probenhalterung muss dafür sorgen, dass der Winkel fix eingestellt werden kann (der üblicherweise unter  $1^\circ$  liegt). Der optimale Arbeitswinkel liegt bei etwa 70 % des kritischen Winkels der Totalreflexion. Dazu kann der Probenträger entweder gegen 2 Kanten oder 3 Stahlkugeln gedrückt werden. Andere Spektrometer fixieren den Probenträger durch Ansaugen. Um zwischen Residuen und dünnen Schichten unterscheiden zu können, muss die Probenhalterung in Schritten von  $0,01^\circ$  mit einer Absolutgenauigkeit von mindestens  $0,005^\circ$  in einem Bereich von  $0^\circ$  bis  $2^\circ$  gekippt werden können.

Die Fluoreszenzstrahlung wird von einem Festkörperdetektor, üblicherweise einem Si(Li)-Detektor, aufgezeichnet. Er wird im rechten Winkel zur Probenhalterung installiert. Da der Versuchsaufbau sehr flach ist, kann der Detektor sehr nahe an die Probe geführt ( $\approx 1$  mm) und großer Raumwinkel ausgenutzt werden. Im allgemeinen arbeiten Spektrometer in Umgebungsluft. Um den Ar-Peak im Spektrum zu unterdrücken, kann die Luft im Bereich des Detektors mit He verdrängt werden (Heliumspülung). Will man Elemente mit niedrigen Ordnungszahlen unterdrücken, muss die Messkammer evakuiert werden [18].

### 1.6.3. Energiedispersive Spektren

Bei Bestrahlung einer Probe mit Röntgenstrahlung entsteht charakteristische Röntgenstrahlung. Jeder Peak entspricht dabei einem Fluoreszenzübergang und die Linienfamilien können dem verursachenden Element eindeutig zugeordnet werden, siehe Unterabschnitt 1.2.2. Bei Proben die viele Elemente enthalten, können sich die Peaks stark überlappen. Abgesehen von den für die Probe charakteristischen Peaks treten einige Peaks in allen mit einem bestimmten Spektrometer gemessenen Spektren auf.

Bei einer Energie von 0 keV kann ein sogenannter Strobe-Peak auftreten, der vom Rauschen der Detektor-Elektronik herrührt.

Bei Bestrahlung von Proben wird die Primärstrahlung in der Luft, in der Probe und am Probenträger elastisch und inelastisch gestreut, siehe Unterabschnitt 1.3.2. Diese 2 Peaks machen sich als „Doppelhöcker“ in allen Spektren bemerkbar. Der Rayleigh-Peak weist die gleiche Energie wie die Primärstrahlung auf, der Compton-Peak liegt energetisch niedriger und sollte etwa 80 % der Intensität des Rayleigh-Peaks haben.

Die Umgebungsluft erscheint über die Ar-K-Serie im Spektrum. Evakuieren oder Verdrängen der Luft in Probennähe durch He (He-Spülung) kann diesen Peak reduzieren. Manche Probenträger liefern ebenfalls charakteristische Peaks im Spektrum (zum Beispiel Si-K-Serie bei Si-Wafern oder SiO<sub>2</sub>-Reflektoren). Bei der Wahl des Probenträgers sind diese Peaks unbedingt zu berücksichtigen [18].

Escape-Peaks treten auf, wenn die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung größer als die Energie der Si-K-Kante ist. Dann wird im Detektor charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt. Die meisten so erzeugten Photonen werden im Detektor wieder absorbiert, in Oberflächennähe können sie den Detektor verlassen. Im Spektrum erscheint dann ein Peak mit einer etwas reduzierten Energie ( $E_{\text{esc}} = E_{\text{peak}} - E_{K_\alpha}$  bzw.  $E_{\text{esc}} = E_{\text{peak}} - E_{K_\beta}$ ). Dieser Effekt tritt hauptsächlich bei Linien nahe der Si-K-Kante auf und wird oberhalb von 10 keV vernachlässigbar [14].

Unter Incomplete-Charge-Collection versteht man, wenn im Detektor Sekundärelektronen erzeugt werden. In oberflächennahen Schichten können sie den Detektor-Kristall verlassen. Dieser Effekt führt zu einer leichten Erhöhung der Intensität auf der niederenergetischen Seite der Peaks im Spektrum und wird als Low-Energy-Tailing bezeichnet [18].

Bei hohen Zählraten können 2 Photonen so knapp hintereinander in der Verarbeitungselektronik eintreffen, dass der Pile-Up-Rejector sie nicht mehr als 2 Ereignisse identifizieren kann. Sie treten dann als Summen-Peaks mit der addierten Energie der Ereignisse im Spektrum auf. Der energetische Abstand und die Linienvverhältnisse stimmen nicht mit denen von Linienserien charakteristischer Röntgenstrahlung überein, weshalb sie leicht zu identifizieren sind [14].

Wenn die Peaks alle identifiziert sind, kann man Unterscheidungen zwischen Peaks und Background treffen. Dazu stehen mehrere Methoden zur Verfügung.

Bei der 1. Methode wird ein Energieintervall von etwa dem 2 bis 3-fachen des FWHM des betrachteten Peaks definiert. Danach wird der Hintergrund als trapezförmige Fläche vom Peak abgezogen. Dies eignet sich nur für intensive Peaks mit geringem Hintergrund.

Bei der 2. Methode wird das Spektrum Fourier-transformiert. Dies resultiert in 3 unterschiedlichen Anteilen. Einem niederfrequenten Anteil, der dem Hintergrund entspricht, einem mittelfrequenten Anteil, der den Peaks entspricht und einem hochfrequenten Anteil, der dem Rauschen des Hintergrunds entspricht. Mit mathematischen Filtern werden alle Anteile außer dem mittelfrequenten entfernt und schließlich rücktransformiert. Die Netto-Zählrate kann nun leicht bestimmt werden. Peak-Überlapp bereitet immer noch Probleme.

Bei der 3. und gängigsten Methode wird eine Bibliothek aus Spektren reiner Elemente angelegt. Eine qualitative Überprüfung des Spektrums legt fest welche Elemente vorhanden sind. Danach werden die Peaks aus der Datenbank eines Spektrum gefittet. Diese Methode erlaubt auch die Korrektur von Escape-Peaks.

#### 1.6.4. Quantifizierung

Im allgemeinen werden in der energiedispersiven Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse geringe Probenmengen gemessen. Aus diesem Grund kann man die Gleichung 1.22 durch Näherungen vereinfachen. Man nimmt an, dass die Anregung nur durch eine bestimmte Energie  $E_0$  erfolgt, wodurch das Integral über die Energie entfällt. Nimmt man auch an, dass die Probe homogen ist, kann man das Integral über  $x$  ausführen.

$$I = I_0(E_0) \frac{d\Omega_0 d\Omega_1}{4\pi} \left( \frac{r_{i,j} - 1}{r_{i,j}} \right) W_i \left( \frac{\tau}{\rho} \right)_{i,E_0} \frac{\rho}{\sin \psi_0} \omega_{i,j} \rho_{i,j,k} \epsilon_{E_{i,j,k}} \frac{1 - \exp \left\{ - \left[ \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{s,E_0} \frac{1}{\sin \psi_0} + \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{s,E_{i,j,k}} \frac{1}{\sin \psi_1} \right] \rho D \right\}}{\left\{ - \left[ \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{s,E_0} \frac{\rho}{\sin \psi_0} + \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{s,E_{i,j,k}} \frac{\rho}{\sin \psi_1} \right] \right\}} \quad (1.27)$$

Nun wird angenommen, dass die Probe sehr dünn ist. Wenn  $D \rightarrow 0$ , dann geht der letzte Term wie  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1 - \exp(-x)}{x} = 1$  gegen 1. Zusammenfassend erhält man:

$$I(E_{i,j,k}) = G I_0(E_0) \left( \frac{r_{i,j} - 1}{r_{i,j}} \right) \left( \frac{\tau}{\rho} \right)_{i,E_0} \omega_{i,j} \rho_{i,j,k} \epsilon_{E_{i,j,k}} m c_i = S_i \cdot c_i \quad (1.28)$$

Die Größe  $\frac{d\Omega_0 d\Omega_1}{4\pi}$  wurde durch den Faktor  $G$  abgekürzt. Die Gewichtsanteile  $W_i$  hängen mit der Konzentration über die Probenmasse  $m$  zusammen  $W_i = m \cdot c_i$ . Um diese Formel nutzen zu können, ist eine sehr gute Kenntnis der Primärintensität und der Geometrie des Systems vonnöten. Die Größe  $S_i$  wird als Sensitivity des Elements  $i$  bezeichnet. Trägt man die Zählrate über den Konzentrationen auf, entspricht  $S_i$  der Steigung der erhaltenen Kalibrierungsgeraden.

$$S_{i,E_0} = G I_0(E_0) \left( \frac{r_{i,j} - 1}{r_{i,j}} \right) \left( \frac{\tau}{\rho} \right)_{i,E_0} \omega_{i,j} \rho_{i,j,k} \epsilon_{E_{i,j,k}} \quad (1.29)$$

Um ein Spektrum auszuwerten definiert man ein Element als Standard und vergleicht die Zählraten und Sensitivities der gesuchten Elemente bei einer Messung

mit denen des Standards. Die Sensitivity des Standards wird dazu 1 gesetzt und die Sensitivities der anderen Elemente relativ dazu angegeben:

$$S_{rel} = \frac{S_i}{S_s} \quad (1.30)$$

Damit erhält man die halbempirische Formel:

$$c_i = \frac{S_s I_i}{S_i I_s} c_s = \frac{1}{S_{rel}} \frac{I_i}{I_s} c_s \quad (1.31)$$

Der Zusammenhang zwischen Nettozählraten, Sensitivities und Konzentrationen ist linear [15].

Die Quantifizierung gestaltet sich damit in der TXRF sehr einfach. Der Probe wird ein Element als interner Standard beigegeben und mit Gleichung 1.31 berechnet. Alternativ dazu können vor der Messung gut bekannte Referenzproben gemessen werden.

Die Nachweisgrenze stellt eine wichtige Größe der TXRF dar. Sie gibt an welche Menge eines Elements noch nachweisbar ist (Lower Limit of Detectability = LLD). Sie kann aus Überlegungen der Standardabweichung des Hintergrunds und des Peaks errechnet werden. Die gesamte Standardabweichung eines Peaks setzt sich aus den Standardabweichungen des Nettosignals des Peaks und des Hintergrunds zusammen. Wenn der Peak sehr klein wird, nähert sich die Standardabweichung des Nettosignals des Peaks der des Hintergrunds an  $\sigma_P \approx \sigma_B$ . Möchte man zu 95 % sichergehen, dass wirklich ein Peak auftritt, wählt man ein Konfidenzintervall von  $2\sigma_T$ . Die Standardabweichungen folgen einer Poisson-Verteilung, mit  $\sigma_i = \sqrt{N_i}$ , wobei  $N_i$  die Zählraten eines Peaks im Spektrum angibt und  $i$  entweder das Nettosignal des Peaks (N) oder der Hintergrund (B) sein können.

$$2\sigma_T = 2\sqrt{\sigma_N^2 + \sigma_B^2} \approx 2\sqrt{2}\sigma_B \approx 3\sqrt{N_B} \quad (1.32)$$

Daraus ergeben sich die LLD mit den Beziehungen  $N_i = I_i t$  und  $S = \frac{I_N}{m}$ , wobei  $I_i$  die Intensitäten in [cps] angibt,  $S$  die Sensitivity und  $m$  die Masse des Elements [5, 23].

$$LLD = \frac{3\sqrt{N_B}}{N_N} m = \frac{3\sqrt{I_B t}}{I_N t} m = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{I_B}{t}} \quad (1.33)$$

An dieser Formel werden auch einige der Vorteile der TXRF in Bezug auf Nachweisgrenzen deutlich. Der Hintergrund ist durch die geringen Eindringtiefen unterhalb des kritischen Winkels sehr gering, während die Nettozählrate um einen Faktor 2 größer ist. Zur Quantifizierung sind nur geringe Probenmengen nötig. Bei Anregung mit Röntgenröhren liegen die Nachweisgrenzen im pg-Bereich, bei Anregung mit Synchrotronstrahlung liegen sie im fg-Bereich [24].

### 1.6.5. Probenvorbereitung

Für die Probenvorbereitung werden meist speziell dafür vorgesehene Reflektoren verwendet. Sie bestehen aus Materialien, die hochrein sind (um Kontamination der Proben zu verhindern) und glatte, möglichst inerte, sowie hydrophobe Oberflächen ermöglichen. Sehr häufig kommen dabei Teflon, Quarzglas (Suprasil oder Synsil) oder Plexiglas zum Einsatz. Plexiglas hat den Vorteil preiswert zu sein, weswegen die Probenträger nach einer Anwendung weggeworfen werden können und der Reinigungsprozess entfällt. Reflektoren haben normalerweise einen Durchmesser von 3 cm und eine Dicke von 3 mm bis 4 mm.

Quarzglas bildet keine hydrophoben Oberflächen aus, daher muss die Oberfläche, zum Beispiel mit Silikonöl, behandelt werden. Dazu werden einige  $\mu\text{l}$  des Öls auf die Reflektoroberfläche pipettiert, auf einer etwa  $\text{cm}^2$  große Fläche verteilt und auf einer Heizplatte bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  für etwa 1 h gefestigt.

Die Probenträger müssen vor der Anwendung oder vor einer Oberflächenbehandlung gereinigt werden. Aufwändigere Methoden beinhaltet die Dampfbehandlung von Reflektoren über mehrere Schritte in reinem  $\text{HNO}_3$  und destilliertem Wasser über mehrere Stunden. Eine andere Variante kocht Probenträger in mehreren Bädern aus Reinigungsmittel,  $\text{HNO}_3$  und destilliertem Wasser.

Am Atominstitut wurden Probenträger zuerst mit dreifach destilliertem Wasser abgespült um sie von Staub zu befreien. Danach wurden sie zuerst mit Reinigungsmittel (Extran MA02 neutral) und fusselfreien Laborreinigungstüchern (Kimberley-Clark Kimwipes) geputzt und danach mit tridestilliertem Wasser gründlich abgespült. Dieser Vorgang wurde mindestens zwei mal wiederholt. Zum Abschluss werden die Probenträger mit Aceton gespült und unter einer Laminar Flow-Hood getrocknet. Probenträger werden ausschließlich am Rand berührt. Bei der Handhabung wurden puderfreie Latex-Handschuhe getragen. Man muss auch vorsichtig sein sich nicht über den Reflektor zu beugen oder aus Versehen auf ihn zu atmen.

Wichtig ist vor einer Benutzung die Gründlichkeit der Reinigung zu prüfen. Zu diesem Zweck werden die reinen Probenträger gemessen und das Spektrum auf Kontamination geprüft. Idealerweise sind die Messbedingungen bei Blanks gleich denen der echten Messung. Fallen die Reflektoren durch die Inspektion, werden sie erneut gereinigt. Sind sie sauber genug, werden sie falls nötig silikonisiert und zur Probenvorbereitung benutzt.

Am einfachsten ist eine Probe aus einer Flüssigkeit herzustellen. Dabei wird aus der Probe ein Aliquot von einigen ml genommen. Anschließend werden einige  $\mu\text{l}$  eines Elementes als interner Standard hinzugefügt und alles zusammen auf einem Vortex-Gerät homogenisiert. Einige  $\mu\text{l}$  werden auf den Probenträger pipettiert



und anschließend getrocknet. Dies kann durch einfaches Trocknen unter einer Laminar Flow-Hood passieren, aber auch durch Erhitzen auf einer Heizplatte oder Gefrietrocknen der Probe.

Festkörper müssen meistens noch behandelt werden. Eine Möglichkeit ist die Probe fein zu mahlen und danach in organischen Lösungsmitteln zu lösen oder in Säuren chemisch aufzuschließen. Organische Proben können auch vor ihrer Verarbeitung in Plasma geascht werden. Die weiteren Schritte funktionieren wie bei Flüssigkeiten.

Fasern und Körner können, soweit sie klein genug sind, direkt auf einem Probenträger aufgebracht werden. Ähnliches gilt für Aerosole. Weichere Festkörper als der Probenträger, können auf diesen gerieben werden. Sonst können mit einem Laser Teile der Probe auf den Reflektor übertragen werden [18].

### **1.6.6. Anwendungsbereiche**

TXRF ist eine sehr ökonomische Methode um Multielementanalyse zu betreiben. Anschaffungs- und vor allem Laufkosten sind, verglichen mit anderen Methoden, recht gering. Es können eine Vielzahl an Proben gemessen werden. TXRF ist destruktiv wenn man die Probenvorbereitung mit einbezieht, hergestellte Proben können aber eingelagert und zu einem späteren Zeitpunkt wiederholt werden (wichtig z.B. in der Forensik).

Einige Beispiele für Anwendungsgebiete:

Umwelt: Analyse von Wasser, Aerosolen, Erdreich und Mineralien, Pflanzen, Nahrungsmitteln und Speiseölen

Medizin: Analyse von Körperflüssigkeiten und Gewebe

Industrie: Analyse von Metallen und Legierungen, Chemikalien und Wafer

Kunsthistorik und Forensik: Analyse von Farben, Legierungen, Keramiken und Textilfasern

Die Methode bietet im Vergleich zur herkömmlichen XRF doppelte Anregung der Proben, geringe Eindringtiefen in den Probenträger und daraus resultierenden geringen Hintergrund in den Spektren, sowie einen durch die Messgeometrie bedingten Raumwinkel des Detektors. Daraus resultieren geringe Nachweisgrenzen im pg-Bereich für Anregung mit Röntgenröhren und im fg-Bereich mit Anregung durch Synchrotronstrahlung.

## 1.7. Fehlerrechnung

In Messungen werden physikalische Größen unter definierten Bedingungen quantitativ im Verhältnis zu Einheiten der entsprechenden physikalischen Dimension bestimmt. Auch bei genauer Einhaltung der Messbedingungen treten bei den erhaltenen Messwerten Abweichungen auf. Die klassische Fehlerrechnung beschäftigt sich mit diesen Abweichungen und versucht Aussagen zur Qualität der erhaltenen Ergebnisse zu machen. Dabei werden die Abweichungen in systematische und zufällige Abweichungen eingeteilt [13].

### 1.7.1. Systematische Fehler

Als systematische Messabweichungen bezeichnet man Fehleranteile, die bei Wiederholungen der Messung unter gleichen Bedingungen einen konstanten Wert und Vorzeichen aufweisen. Daraus folgt auch, dass man bei Wiederholungen unter identischen Bedingungen solche Fehler nicht identifizieren kann. Systematische Abweichungen können mehrere Ursachen haben, wie Umwelteinflüsse, Unzulänglichkeiten der Messgeräte oder Unzulänglichkeiten des Experimentators.

Umwelteinflüsse können entweder die Probe oder das Messgerät negativ beeinflussen. Manchmal tritt auch der umgekehrte Fall ein und die Messung an sich hat eine Auswirkung auf das zu untersuchende System. Der Experimentator sollte sein Möglichstes tun die Einflüsse abzuschirmen, zu reduzieren oder rechnerisch durch Korrekturen zu berücksichtigen.

Bei Messgeräten können, neben Konstruktionsfehlern, andere Effekte wie Nichtlinearität der Kalibrierung, Alterung und Hysterese-Effekte auftreten. Manche der auftretenden Fehler können auch zu zufälligen Effekten führen.

Der Experimentator kann ebenfalls einen großen Einfluss haben. Planungsfehler, Rechenfehler, Ablesefehler und Erwartungshaltung ans Experiment wirken sich auf die Messabweichungen aus. Sind manche dieser Einflüsse nicht einseitig gerichtet, liefern sie einen Beitrag als zufällige Effekte.

Zur Entdeckung systematischer Effekte kann es helfen, die Messbedingungen zu verändern oder nach einer Messung die Ergebnisse mit gut bekannten Größen zu vergleichen. Auch ein Vergleich mit anderen Messmethoden kann solche Fehler aufdecken.

Wurden systematische Fehler entdeckt, muss man ihre Größe bestimmen und rechnerisch korrigieren. Wirken sie sich zu stark aus, muss das theoretische Modell oder die Messmethode angepasst werden [13].

## Fehlerfortpflanzung von systematischen Fehlern

Die gesuchte physikalische Größe  $F$  wird aus  $N$  einzelnen Größen  $f_k$  zusammengesetzt, wobei  $k = 1, \dots, N$ . Jede der Einzelgrößen wird vermessen und ist mit einem systematischen Fehler  $h_k$  behaftet. Setzen wir die  $f_k$  in die Funktion ein, erhalten wir ein verfälschtes Ergebnis  $F_0 = F(f_1, f_2, \dots, f_k, \dots, f_N)$ . Korrigieren wir die  $f_k$  und setzen diese wieder in die Funktion ein, erhalten wir das korrekte Ergebnis  $F = F(f_1 + h_1, f_2 + h_2, \dots, f_k + h_k, \dots, f_N + h_N)$ . Gehen wir davon aus, dass die Korrekturen klein gegenüber den Messgrößen sind, können wir  $F$  in eine Taylor-Reihe entwickeln. Das Fehlerfortpflanzungsgesetz für systematische Fehler lässt sich dann wie in Gleichung 1.34 darstellen [13].

$$\Delta F = F - F_0 = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial F}{\partial f_k} \right) \cdot h_k \quad (1.34)$$

### 1.7.2. Zufällige Fehler

Bei wiederholter Messung treten, trotz streng eingehaltener Messbedingungen, Schwankungen auf. Diese sind, im Gegensatz zu den systematischen Fehlern, nicht konstant und können positiv und negativ sein. Deren Ursache kann im statistischen Charakter der Messgröße oder einer Vielzahl von nicht erfassbaren Umwelteinflüssen liegen. Da die Messbeträge stochastische Größen darstellen, werden sie mit Hilfe der Statistik beschrieben.

Eine bestimmte Zahl  $n$  an Messwerten weist eine bestimmte Häufigkeitsverteilung auf. Wiederholt man diese Messungen erhält man eine weitere Verteilung, die nur näherungsweise mit der 1. übereinstimmt, das heißt sie schwanken stochastisch und zwar um so mehr, je kleiner  $n$  ist. Wird  $n$  sehr groß, streben die Verteilungen gegen eine Grundgesamtheit. In der Praxis ist jedoch nur die Messung einer Stichprobe  $n$ , also einer Teilmenge der Grundgesamtheit möglich. Bei ausreichender Vermessung werden für Theorien eigene Modellverteilungen entwickelt, die dann den Grundgesamtheiten entsprechen [13].

### Kennzeichnung von Verteilungen

Um nach Messung einer Stichprobe entsprechende Größen der Grundgesamtheit abschätzen zu können, müssen Kriterien zu deren Beurteilung festgelegt werden:

- Die Schätzung soll im Grenzfall einer unendlich großen Stichprobe den Wert der Grundgesamtheit ergeben.

- Die beste Schätzung ist diejenige mit der kleinsten Streuung.

Die Lagegrößen sollen diese Postulate erfüllen. Dies ist für den arithmetischen Mittelwert der Fall.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = m \stackrel{\text{n.W.}}{\underset{n \rightarrow \infty}{\rightrightarrows}} \mu \quad (1.35)$$

Dabei bedeutet n.W. nach Wahrscheinlichkeit, das heißt eine Konvergenz ohne Stetigkeit.

Die Streuung der Einzelmessungen um den Mittelwert werden durch die Standardabweichung beschrieben. Sie wird aus der positiven Quadratwurzel der Varianz gebildet.

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 \quad (1.36a)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2} \quad (1.36b)$$

Die Varianz und Standardabweichung der Stichprobe berechnen sich ähnlich. Der Faktor  $\frac{1}{n-1}$  bzw.  $\frac{1}{\sqrt{n-1}}$  erklärt sich aus dem Verlust eines Freiheitsgrades bei der Berechnung vom Mittelwert  $m$ .

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - m)^2 \quad (1.37a)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - m)^2} \quad (1.37b)$$

Bei steigendem  $n$  gilt:  $\lim_{n \rightarrow \infty} m \stackrel{\text{n.W.}}{=} \mu$  und  $\lim_{n \rightarrow \infty} s \stackrel{\text{n.W.}}{=} \sigma$ .

Da Wiederholungen einer Stichprobe mit  $n$  Messungen immer etwas voneinander abweichen, schwanken auch die Mittelwerte  $m$  mit einer gewissen Streuung um den Mittelwert der Grundgesamtheit  $\mu$ . Diese Streuung ist gegeben durch die Standardabweichung  $s_m$  des Mittelwertes.

$$s_m^2 = \frac{s^2}{n} \quad (1.38a)$$

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (1.38b)$$

Bei steigendem  $n$  gilt:  $\lim_{n \rightarrow \infty} s_m \stackrel{\text{n.W.}}{=} 0$  [13].

## Fehlerfortpflanzung von Zufallsmessfehlern

Nehmen wir an, dass das Endergebnis sich aus mehreren verschiedenartigen Größen  $f_k$  mit  $k = 1, \dots, N$  berechnen lässt. Jede dieser  $f_k$  wurde aus einer Stichprobe  $n$  bestimmt, das heißt  $f_{kj}$  sei die  $j$ -te Wiederholung der Messung  $f_k$  mit  $j = 1, \dots, n$ . Die Funktion, aus der sich das Endergebnis berechnen lässt, sei  $F = F(f_1, f_2, \dots, f_N)$ . Die Abweichungen der einzelnen Messungen werden definiert als  $\epsilon_{kj} = (f_{kj} - \bar{f}_{kj})$ . Die Funktion  $F$  kann in eine Taylor-Reihe entwickelt werden. Wenn gilt, dass die Messungen  $f_k$  voneinander unabhängig sind und wenn die zufälligen Abweichungen von den Mittelwerten klein sind, kann die Fehlerfortpflanzung in folgender Formel zusammengefasst werden.

$$s_F^2 = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial F}{\partial f_k} \right)^2 \cdot s_{f_k}^2 \quad (1.39)$$

Durch beidseitige Division mit  $n$  wird Gleichung 1.40 zum Fortpflanzungsgesetz der Varianzen der Mittelwerte. In dieser Form wird nicht vorausgesetzt, dass die einzelnen Größen  $f_k$  gleich viele Male gemessen wurden.

$$s_{F_m}^2 = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial F}{\partial f_k} \right)_{\bar{f}_k}^2 \cdot s_{\bar{f}_k}^2 \quad (1.40)$$

Das Schlussresultat ist in der Form  $\bar{F} \pm s_{\bar{F}}$  anzugeben [13].

Die Fehlerfortpflanzungsrechnung vereinfacht sich im Fall von additiven und multiplikativen Funktionen  $F$

### Berechnung der Fehlerfortpflanzung aus Additionen und Subtraktionen

Gegeben sei eine Funktion  $F = A + B - C - D$ . Die Fehlerfortpflanzung folgt aus Gleichung 1.40. Dividiert man beide Seiten der Gleichung mit  $F = A + B - C - D$  vereinfacht sich die Formel und man kommt zum Ergebnis, dass sich in einem solchen Fall das Quadrat des fortgepflanzten Fehlers die Summe der quadrierten, einzelnen Unsicherheiten ist.

$$\begin{aligned} s_F &= \sqrt{\left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)^2 \cdot s_A^2 + \left( \frac{\partial F}{\partial B} \right)^2 \cdot s_B^2 + \left( \frac{\partial F}{\partial C} \right)^2 \cdot s_C^2 + \left( \frac{\partial F}{\partial D} \right)^2 \cdot s_D^2} \\ &= \sqrt{(1)^2 \cdot s_A^2 + (1)^2 \cdot s_B^2 + (-1)^2 \cdot s_C^2 + (-1)^2 \cdot s_D^2} \end{aligned} \quad (1.41a)$$

$$s_F = \sqrt{s_A^2 + s_B^2 + s_C^2 + s_D^2} \quad (1.41b)$$

## Berechnung der Fehlerfortpflanzung aus Produkten und Quotienten

Gegeben sei eine Funktion  $F = \frac{A \cdot B}{C \cdot D}$ . Die Fehlerfortpflanzung folgt aus Gleichung 1.40. Dividiert man beide Seiten der Gleichung mit  $F = \frac{A \cdot B}{C \cdot D}$  vereinfacht sich die Formel und man kommt zum Ergebnis, dass sich in einem solchen Fall das Quadrat des fortgepflanzten relativen Fehlers die Summe der quadrierten, einzelnen relativen Unsicherheiten ist.

$$s_F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)^2 \cdot s_A^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)^2 \cdot s_B^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial C}\right)^2 \cdot s_C^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial D}\right)^2 \cdot s_D^2} \quad (1.42a)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{B}{CD}\right)^2 \cdot s_A^2 + \left(\frac{A}{CD}\right)^2 \cdot s_B^2 + \left(-\frac{AB}{C^2 D}\right)^2 \cdot s_C^2 + \left(-\frac{AB}{CD^2}\right)^2 \cdot s_D^2}$$

$$\frac{s_F}{F} = \sqrt{\left(\frac{\frac{B}{CD}}{\frac{AB}{CD}}\right)^2 \cdot s_A^2 + \left(\frac{\frac{A}{CD}}{\frac{AB}{CD}}\right)^2 \cdot s_B^2 + \left(\frac{-\frac{AB}{C^2 D}}{\frac{AB}{CD}}\right)^2 \cdot s_C^2 + \left(\frac{-\frac{AB}{CD^2}}{\frac{AB}{CD}}\right)^2 \cdot s_D^2} \quad (1.42b)$$

$$\frac{s_F}{F} = \sqrt{\left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{s_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{s_D}{D}\right)^2} \quad (1.42c)$$

## Berechnung der Fehlerfortpflanzung des Mittelwerts

Die Fehlerfortpflanzung wird in dieser Arbeit häufig benötigt. Ausgehend von einer Stichprobe mit  $n$  Werten  $x_i \pm s_{x_i}$  und einem Mittelwert  $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$  (siehe Gleichung 1.35) und die Standardabweichung des Mittelwerts  $s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$  (siehe Gleichung 1.38b) wird die Fehlerfortpflanzung der Standardabweichungen  $s_{x_i}$  wird mit Gleichung 1.40 berechnet, wobei  $F = \bar{x}$ .

Die Standardabweichung lautet

$$s_F = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial x_i}\right)^2 \cdot s_{x_i}^2}, \quad \text{wobei } \frac{\partial \bar{x}}{\partial x_i} = \frac{1}{n}$$

$$= \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n s_{x_i}^2} \quad (1.43)$$

und die Gesamtabweichung

$$s_{ges} = \sqrt{s_{\bar{x}}^2 + s_F^2} \quad (1.44)$$

Sind die Standardabweichungen der Einzelwerte konstant, also  $s_{s_i} = s$ , vereinfacht sich Gleichung 1.43 zu

$$s_F = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (1.45)$$

### 1.7.3. Modellverteilungen

Bei stochastischen Prozessen in der Physik kann man Modelle aufstellen und ihnen Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktionen zuordnen. Wie bereits zuvor erwähnt nennt man diese Modellverteilungen. Einige davon werden hier vorgestellt.

#### Normalverteilung

Die Normalverteilung, auch Gauss-Verteilung genannt, beschreibt oft in guter Näherung die Zufallsfehler direkt gemessener Größen. Fehler streuen mit 50 % Wahrscheinlichkeit um den Mittelwert  $\mu$ . Zur Bestimmung der Gauss-Verteilung müssen 2 Parameter,  $\mu$  und  $\sigma$ , bestimmt werden.

$$G(x, \sigma, \mu) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1.46)$$

Weiters erlaubt sie eine geschlossene Behandlung von Ausgleichung, Korrelation und der allgemeinen Fehlerfortpflanzung.

Die integrale Form der Normalverteilung liefert die Fehlerfunktion  $erf(z)$  und gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der man  $t$  im Intervall von  $\pm z$  findet.

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt \quad (1.47)$$

Auf diese Weise definiert man sich sogenannte Vertrauensbereiche, die innerhalb eines definierten Intervalls liegen. Häufig nimmt man dazu ein Vielfaches von  $\sigma$ . Als Beispiel, das Vertrauensintervall von  $\pm\sigma$  würde eine Wahrscheinlichkeit von 68,3 % bedeuten, den Messwert darin zu finden.

#### Poisson-Verteilung

Die Poisson-Verteilung beschreibt Prozesse im Grenzfall seltener Ereignisse, wie zum Beispiel den radioaktiven Zerfall und die Thermoemission von Elektronen

aus Metallen. Dabei wird die durchschnittliche Zahl der Ereignisse durch eine sehr große Zahl von Ereignismöglichkeiten verursacht.

$$P(k, \mu) = \frac{\mu^k}{k!} \exp(-\mu) \quad (1.48)$$

Betrachtet man den radioaktiven Zerfall als Beispiel, gibt  $k$  die Zahl der Ereignisse als sogenannte Stoßzahl an. Der Mittelwert über eine sehr große Zahl von Ereignissen  $\mu$  ist dann proportional zur Anzahl der Möglichkeiten  $n$  und der Zerfallswahrscheinlichkeit  $p$ , die von der Zerfallskonstanten  $\lambda$  und der Zeit  $t$  über  $\exp(-\lambda t)$  abhängt.

Die Poisson-Verteilung ist nur von einem Parameter abhängig. Außerdem ist der relative mittlere Fehler der Verteilung stets mit dem Mittelwert gekoppelt.

$$\frac{\sigma}{\mu} = \frac{1}{\sqrt{\mu}} \quad (1.49)$$

Für eine steigende Anzahl gemessener Zerfälle steigt also die Genauigkeit der Messung. Im Falle einer Stichprobe wird statt  $\mu$ , dessen bester Schätzwert, die gemessenen Zerfälle  $k_s$  eingesetzt.

$$\frac{s}{k_s} = \frac{1}{\sqrt{k_s}} \quad (1.50)$$

Wenn  $k \gg 1$  und  $\mu \gg 1$  das geht die Poisson-Verteilung in eine Gauss-Verteilung über [13].

#### 1.7.4. Statistische Tests

Da Messreihen und Experimente immer Stichproben darstellen und sich die Ergebnisse zwischen mehreren Messreihen immer unterscheiden, benötigt man Tests um den Zusammenhang zwischen mehreren Stichproben zu untersuchen. Solche Tests können Antworten liefern, ob Messreihen der gleichen Grundgesamtheit angehören, ob systematische Abweichungen auftreten oder ob sie Stichproben einer bestimmten Modellverteilung sind [13].

##### t-Test

Betrachtet man eine Größe  $y$ , mit einem Erwartungswert  $m_y$  und einer empirischen Standardabweichung  $s_y$  die auf  $\nu$  Freiheitsgraden beruht, lässt sich eine Testgröße



$t = \frac{y - m_y}{s_y}$  definieren.  $t$  liegt im Intervall  $(0, 1)$  und folgt einer Verteilungsdichtefunktion, die von W.S. Gosset 1908 berechnet und später unter dem Pseudonym „Student“ veröffentlicht wurde. Sie hängt von  $t$  und  $\nu$  ab, ist stetig und symmetrisch.

$$\phi(t, \nu) = \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right)}{\sqrt{\pi\nu} \cdot \Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right) \left(1 + \frac{t^2}{\nu}\right)^{\frac{\nu+1}{2}}} \quad (1.51)$$

Die Studentsche t-Verteilungsdichtefunktion geht für  $\nu \rightarrow \infty$  in eine Gauss-Verteilungsfunktion über. Analog zu der Gaussischen Fehlerfunktion lässt sich auch hier eine integrale Verteilungsfunktion definieren.

$$T(t, \nu) = \int_{-\infty}^{-t} \varphi(t, \nu) dy + \int_{+t}^{+\infty} \varphi(t, \nu) dy = 2 \cdot \int_t^{\infty} \varphi(t, \nu) dy \quad (1.52)$$

Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der man bei Abwesenheit von systematischen Fehlern t-Werte außerhalb des Vertrauensbereichs  $\pm t$  findet. Die t-Verteilung wird also wie die Gauss-Verteilung benutzt, nur müsste man bei der Verwendung der Normalverteilung die Größen  $\mu$  und  $\sigma$  der Grundgesamtheit kennen.

Im t-Signifikanztest wird das oben Beschriebene auf 2 Messreihen mit den Mittelwerten  $\bar{x}_1$  und  $\bar{x}_2$ , den empirischen Standardabweichungen  $s_1$  und  $s_2$  und den Stichprobengrößen  $n_1$  und  $n_2$  angewendet. Damit wird  $s_y = \sqrt{s_{1m}^2 + s_{2m}^2} = \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}$   $t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_y}$  berechnet. Nachdem man  $\nu = n_1 + n_2 - 2$  berechnet hat, kann man  $T(t, \nu)$  für bestimmte Vertrauensbereiche (z.B. 5% oder 1%) berechnen. Die T-Werte finden sich häufig in Tabellen aufgelistet. Für Stichproben liefert  $t = \frac{y - m_y}{s_y}$  auch nach Umformung  $y = m_y \pm t \cdot s_y$  einen geeigneten Unsicherheitsbereich für die Messung und ermöglicht damit eine Planung der benötigten Zahl an Messungen um einen bestimmten Bereich zu erreichen [13].

## F-Test

Analog zum t-Test für Mittelwerte lassen sich auch die empirischen Varianzen zweier Messreihen darauf überprüfen, ob es sich um Stichproben derselben normalverteilten Grundgesamtheit handelt. Testgröße ist hier der Quotient aus den Varianzen  $F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$ , wobei hier immer die Größere im Zähler steht ( $s_1 > s_2$ ). Für die Größe  $F$  wurde 1924 von R.A. Fischer die Verteilungsfunktion berechnet. Sie ist stetig und asymmetrisch und enthält die Freiheitsgrade  $\nu_1 = n_1 - 1$  und  $\nu_2 = n_2 - 1$  als Parameter. Die Werte für  $F$  in Abhängigkeit von den Parametern  $\nu_1$  und  $\nu_2$  sind für verschiedene Vertrauensbereiche in Tabellen zusammengefasst [13].

## 1.7.5. Ausgleichsrechnung

Normalerweise ist es lohnend Messungen häufig zu wiederholen, da die Standardabweichung  $\propto \frac{1}{\sqrt{n}}$  abnimmt. Werden mehr Beobachtungen zur Bestimmung einer experimentellen Größe notwendig genommen, treten jedoch durch die Menge an Daten Widersprüche auf. Die Ausgleichsrechnung versucht den mutmaßlich besten Wert der gesuchten unbekanntem Größe zu finden. Es können 2 Fälle auftreten [13]:

1. Zu einer einzigen fehlerbehafteten Größe wurden mehrere Messungen durchgeführt, die nicht derselben Grundgesamtheit angehören z.B. Messungen mit verschiedenen Methoden. Dies wird als Ausgleichung von direkten Beobachtungen bezeichnet.
2. Die Größe wird nicht direkt gemessen, sondern durch einen funktionalen Zusammenhang berechnet. Dies wird als Ausgleichung von vermittelnden Beobachtungen bezeichnet (häufiger jedoch als Regressionsanalyse).

### Ausgleichung von vermittelnden Beobachtungen

Es werden Konstanten oder Parameter  $A, B, C, \dots$  einer bekannten Funktion  $f$  bestimmt, die mehrere fehlerbehaftete Größen  $x, y, z, \dots$  miteinander verknüpft. Bestimmt wird eine Größe  $L = f(A, B, C, \dots, x, y, z, \dots)$ . Die Zahl der unbekanntem sei  $u$ , die Zahl der Messungen sei  $n$ .

In diesem Unterabschnitt wird die Gauss'sche Schreibweise von Summationen eingeführt. Dabei wird eine Summe  $\sum_{i=1}^n x_i$  als  $[x]$  geschrieben. Einige Beispiele:

$$\sum_{i=1}^n x_i = [x] \quad (1.53a)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 = [x \ x] \quad (1.53b)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i y_i = [x \ y] \quad (1.53c)$$

Wenn die Zahl der Variablen gleich der Zahl der Messungen ist, kann man das Gleichungssystem  $n$ -mal anschreiben und lösen. Nach Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes erhält man die Standardabweichung der Größe  $L$ . Wird jetzt  $n > u$  ist das Gleichungssystem überbestimmt und die Unbekannten, sowie deren

Standardabweichungen, werden über das Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt.

Oft genügt bereits zur Abschätzung ein grafischer Ausgleich (wenn die Messpunkte nicht allzu dicht liegen, aber mit wenig Streuung bestimmt werden konnten und falls die Funktion durch eine einfach zu zeichnende Kurve beschrieben werden kann). Damit können funktionale Zusammenhänge, Ausreißer und Fehlerverteilung beurteilt und festgestellt werden, ob ein rechnerischer Ausgleich Sinn macht.

Wenn die Daten zum Beispiel einer linearen Funktion folgen, kann durch die Daten eine Gerade gelegt werden.

$$y = A + B \cdot x \quad (1.54)$$

Die Gerade stellt bereits den mutmaßlich besten Wert  $y$  dar. Die gemessenen Wertepaare  $x_i, y_i$  wurden  $n$ -mal gemessen und weichen mit einem Fehler  $\epsilon_i$  von der Geraden ab. Damit erhält man  $n$  Fehlergleichungen.

$$A + B \cdot x_i - y_i = \epsilon_i \quad (1.55)$$

Das Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verlangt nun, dass

$$\sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = [\epsilon \epsilon] \quad (1.56)$$

ein Minimum wird. Dazu wird partiell nach den gesuchten Größen abgeleitet und null gesetzt, was 2 Gleichungssysteme liefert. Nach der Auflösung erhält man die Konstanten  $A$  und  $B$ .

$$B = \frac{n [x y] - [x] [y]}{n [x x] - [x]^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (1.57a)$$

$$A = \frac{[y] [x x] - [x] [x y]}{n [x x] - [x]^2} = \bar{y} - B \cdot \bar{x} \quad (1.57b)$$

Den mittleren Fehler der Ausgleichswerte erhält man aus dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz angewendet auf die Fehlergleichungen (Gleichung 1.55):

$$s_\epsilon^2 = B^2 \cdot s_x^2 + s_y^2 \quad (1.58)$$

Gilt die Annahme, dass  $s_y^2 \gg B^2 \cdot s_x^2$  folgt aus der Definition der Varianz einer Stichprobe Gleichung 1.37a:

$$s_\epsilon^2 = \frac{[\epsilon \epsilon]}{n - u} = \frac{[\epsilon \epsilon]}{n - 2} \approx s_y^2 \quad (1.59)$$

Die Standardabweichungen von  $y$  und  $x$  lauten:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{n - 2}}, \quad \hat{y} = A + B \cdot x_i \quad (1.60a)$$

$$s_x = \frac{s_y}{B} \quad (1.60b)$$

Führt man auch eine Fehlerfortpflanzung für die Konstanten  $A$  und  $B$  mit deren Lösungen Gleichung 1.57a und Gleichung 1.57b durch, erhält man deren Standardabweichungen [12, 13].

$$s_B = \frac{n}{n [x x] - [x]^2} s_y^2 \quad (1.61a)$$

$$s_A = \frac{[x x]}{n [x x] - [x]^2} s_y^2 \quad (1.61b)$$

## Residualanalyse

Residuen geben den Abstand der Messwerte  $y_i$  von der Regressionskurve an.

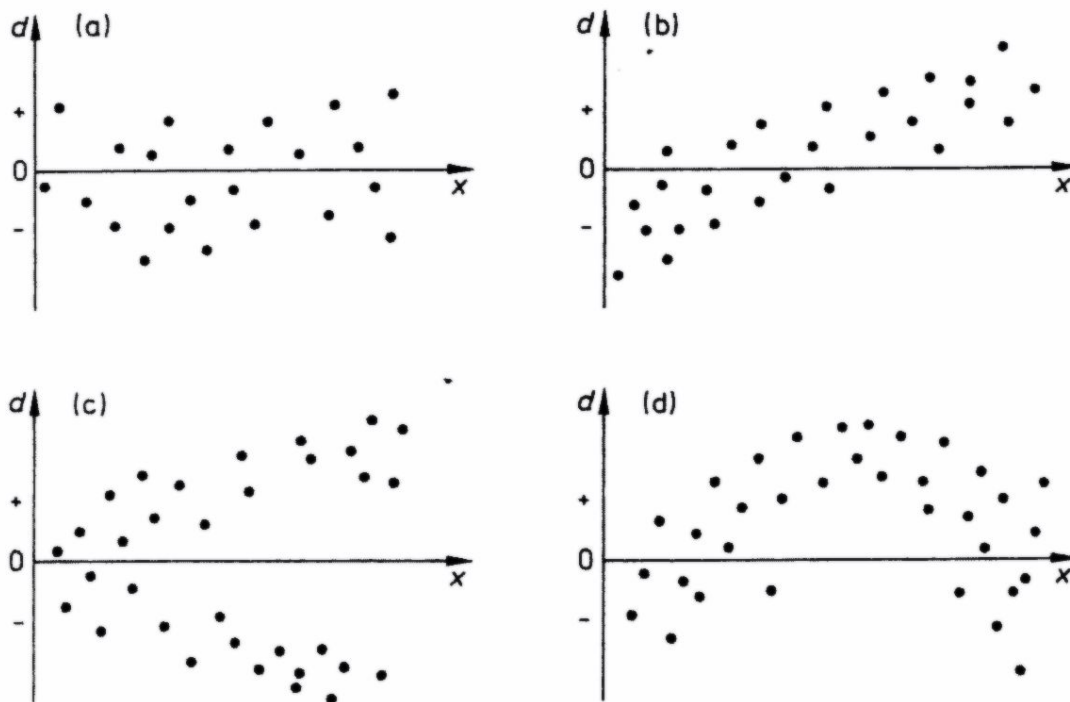
$$d_i = y_i - \hat{y}_i, \quad \text{wobei } \hat{y} = A + B \cdot y_i \quad (1.62)$$

Residuen sind normalverteilt, falls der gewählte Modellansatz richtig ist. Weisen sie einen Trend auf, muss man den gewählten Regressionsansatz prüfen. In Abbildung 1.13 sind einige Trends grafisch dargestellter Residuen zu sehen [12].

### 1.7.6. Angabe von Unsicherheiten

Im Jahr 1977 erteilte das CIPM (Internationales Komitee für Maß und Gewicht) dem BIPM (Internationales Büro für Maß und Gewicht) den Auftrag, eine Empfehlung für die Angabe von Unsicherheiten im Messwesen zu erarbeiten. Bis dahin gab es kaum Übereinkünfte, was den Vergleich von Messergebnissen erschwerte. Aufgrund der Empfehlung der Arbeitsgruppe wurde dann von der ISO (Internationale Organisation für Normung) ein Leitfaden veröffentlicht, der Regeln zur Angabe von Messunsicherheiten im Bereich Normung, Kalibrierung und Akkreditierung bereitstellt. Dieser Leitfaden wurde auch in mehrere Sprachen übersetzt, zum Beispiel ins Deutsche durch die DIN (Deutsches Institut für Normung) [17].

Damit ging auch eine Änderung der Terminologie einher. In der „klassischen“ Fehlerrechnung ging man davon aus, dass die zu bestimmende physikalische Größe



**Abbildung 1.13.:** Grafische Darstellung von Residuen in Abhängigkeit von  $x$ . Die 4 Fälle beschreiben (a) einen idealen Verlauf d.h. einen richtigen Modellansatz, (b) einen linearen Trend d.h. einen falschen Ansatz oder Rechenfehler, (c) ansteigende Varianzen d.h. Varianzeninhomogenität, (d) einen nicht-linearen Verlauf d.h. eine falsch gewählte Regressionsfunktion [12].

bei definierten Bedingungen einen „wahren Wert“ besitzt. Die Differenz zwischen dem „wahren Wert“ und dem Schlussresultat, wird als „wahrer Fehler“ bezeichnet. Da man bei der Berechnung des Resultats nie alle Effekte kennt, sind die wahren Größen nie bekannt.

In der neuen Terminologie wird daher vermieden von Fehlern zu sprechen und man stützt sich ausschließlich auf messbare Größen. Das Schlussresultat ist daher der wahrscheinlichste Wert, der der zu messenden physikalischen Größe zuzuordnen ist. Die Messunsicherheit ist ein Maß für die Streuung der Werte, die mit dem Schlussresultat zusammenhängt.

Abweichungen werden hier in 2 Klassen eingeteilt, abhängig davon wie sie bestimmt worden sind. Die Typ A-Messunsicherheit wird durch statistische Analyse von Reihen von Beobachtungen ermittelt, die Typ B-Messunsicherheit wird mit anderen Mitteln bestimmt oder geschätzt. Die beiden Anteile werden so bestimmt, dass sie auf gleicher Vertrauenswahrscheinlichkeit beruhen und kombiniert werden können [13, 17].

### **Typ A-Messunsicherheit**

Die Messunsicherheiten werden im Grunde die in Unterabschnitt 1.7.2 beschrieben berechnet. Auch durch Ausgleichung bestimmte Werte, siehe Unterabschnitt 1.7.5, zählen zum Typ A. Die Typ A-Standardabweichung ist in diesem Fall  $u^2 = s_m^2$  bzw.  $u^2 = s_B^2$ . Die Zahl der Freiheitsgrade  $\nu$  ist hier anzugeben, damit die Ergebnisse durch statistische Tests überprüft werden können.

### **Typ B-Messunsicherheit**

Für den Schätzwert einer Eingangsgröße, die nicht aus mehrmaligen Beobachtungen ermittelt wurde, wird die Standardabweichung durch eine Schätzung angegeben, die sich auf alle Informationen stützt, die zur Streuung der Eingangsgröße vorhanden sind. Dazu gehören

- Daten aus früheren Messungen.
- Erfahrungen und allgemeine Kenntnisse über die Eigenschaften von Messgeräten oder Materialien.
- Angaben des Herstellers.
- Daten aus Zertifikaten zur Kalibrierung.
- Unsicherheiten, die Referenzwerten aus Handbüchern zuzuschreiben sind.

Auch Korrekturen und deren Unsicherheitsbeiträge zählen zum Typ B.

## Kombinierte und erweiterte Messunsicherheit

Wenn die ermittelten Typ A- und Typ B-Messunsicherheiten auf der gleichen Vertrauenswahrscheinlichkeit beruhen, kann eine kombinierte Messunsicherheit  $u_c$  über eine Fehlerfortpflanzungsrechnung, wie in Abschnitt 1.7.2 beschrieben, berechnet werden.

Die erweiterte Messunsicherheit  $U$  wird mit dem Erweiterungsfaktor  $k$  aus der kombinierten Messunsicherheit  $u_c$  berechnet:  $U = k \cdot u_c$ . Der Erweiterungsfaktor  $k$  liegt im Allgemeinen von 2 bis 3. Grund dafür ist die Vertrauenswahrscheinlichkeit des Doppelten bzw. des Dreifachen der Standardabweichung einer Normalverteilung, die für diese  $k$ -Werte von 95 % bis 99 % liegt.

Soll der Erweiterungsfaktor genauer gewählt werden, kann dies über den  $t$ -Wert geschehen wie in Abschnitt 1.7.4 beschrieben.

Messergebnisse sind in der Form  $(x \pm U)$  Einheit mit ihrer erweiterten Unsicherheit zu präsentieren. Zusätzlich zu  $U$  ist anzugeben, mit welchem  $k$  erweitert wurde [7, 13, 17]. Wird statt der erweiterten Unsicherheit nur die einfache Standardabweichung angegeben, hat es sich eingebürgert den Fehler in Einheiten der letzten Stelle in Klammern direkt hinter den Mittelwert zu schreiben. Diese Variante tritt häufig bei universellen Konstanten in der Physik auf [13].

Am Beispiel des Planckschen Wirkungsquantums lässt sich die Unsicherheit wie folgt angeben:  $h = (6,626\,068\,96 \pm 0,000\,000\,33) \cdot 10^{-34} \text{ J s} \stackrel{\text{oder}}{=} 6,626\,068\,96(33) \cdot 10^{-34} \text{ J s}$





# Kapitel 2.

## ATOMIKA 8030W

### 2.1. Aufbau

Diese Arbeit wurde an einer ATOMIKA TXRF 8030W durchgeführt, deren schematischer Aufbau in Abbildung 2.1 dargestellt ist.

Das System benötigt eine Vakuum-Pumpe mit einer Pumpgeschwindigkeit von  $0,85 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  und einem Enddruck von 4 mbar. Einige Vorrichtungen werden pneumatisch gesteuert (z.B. Blenden), daher wird Druckluft mit einem Druck zwischen 3 bar bis 6 bar benötigt. Die ATOMIKA TXRF 8030W besitzt einen Oxford Si(Li)-Detektor, dessen Daten in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind.

---

<b>Detektor:</b>	Si(Li)-Kristall, p-i-n-Diode, $80 \text{ mm}^2$ aktive Fläche, Auflösung bei 5,895 keV (Mn-K): 148 eV FWHM
<b>Fenster:</b>	12 $\mu\text{m}$ Be
<b>Dewar:</b>	8 l $\text{LN}_2$
<b>Vorspannung:</b>	-500 V
<b>Stromversorgung der Elektronik:</b>	230 V AC 50 Hz bis 60 Hz (Interne Stromverteilung)

---

**Tabelle 2.1.:** Daten des OXFORD Si(Li)-Detektors [20].

Eine Blende reduziert die gesehene Fläche auf einen Kreis mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Fläche von  $50 \text{ mm}^2$ . Der Verbrauch an  $\text{LN}_2$  beträgt in etwa 71 bis 101 pro Woche.

Es gibt 2 Stationen für Kassetten mit bis zu 25 Wafer mit einem Durchmesser von 100 mm (4 in), 150 mm (6 in) oder 200 mm (8 in). Die Proben werden über einen GENCOBOT IV Roboterarm und einen integrierten Pre-Aligner geladen. Der

# TXRF 8030W

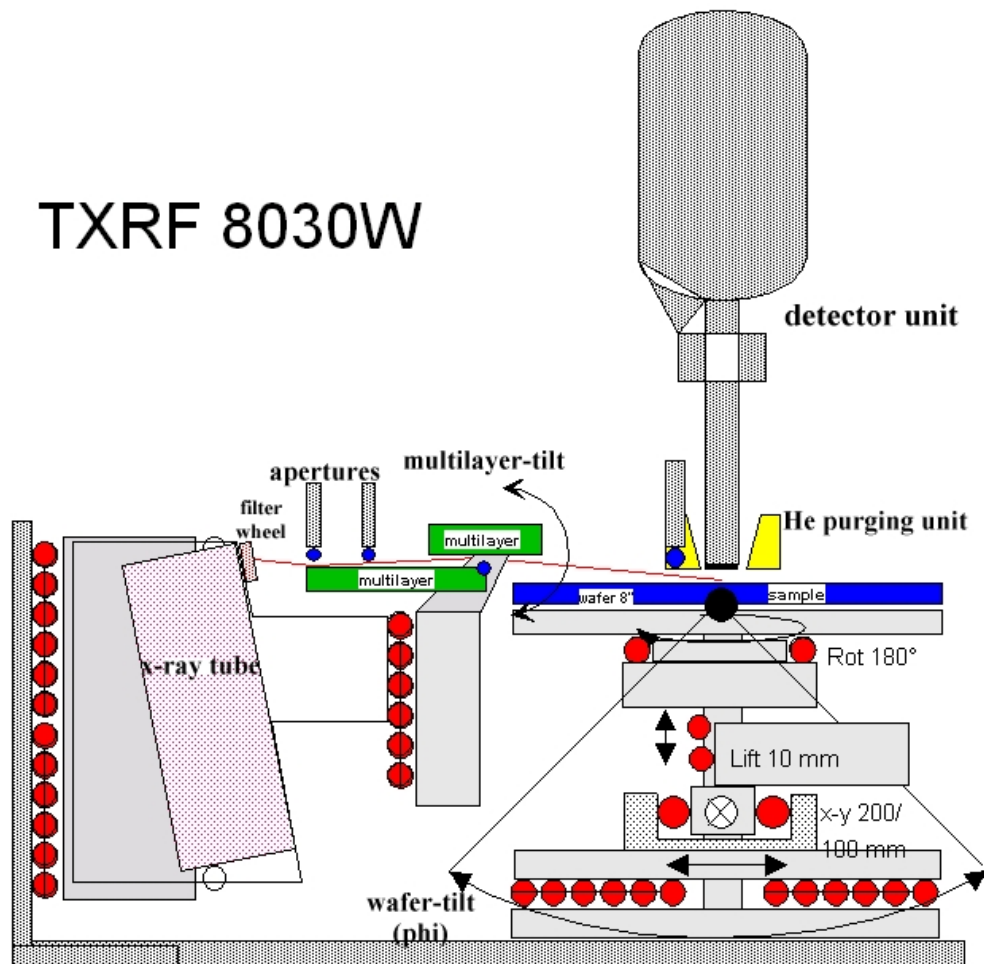
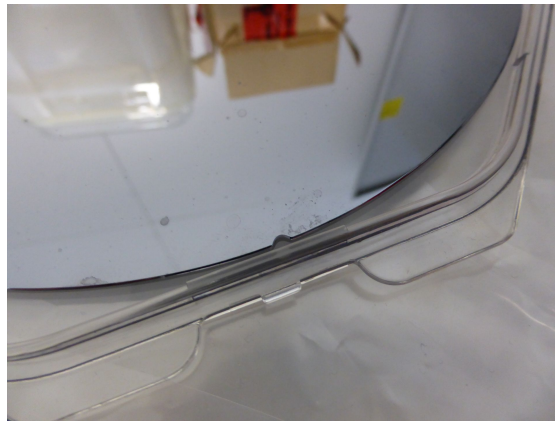


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau des ATOMIKA TXRF 8030W energiedispersiven Totalreflexions-Spektrometers [22].

Roboter arbeitet in Zylinderkoordinaten mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,01^\circ$  für  $\Theta$  und  $\pm 0,025$  mm für R und Z. Er ist mit der Vakuum-Pumpe verbunden, die es ihm erlaubt, den Wafer beim Ladeprozess „festzuhalten“. Zuerst bewegt er sich unter den Wafer in die entsprechende Kassette, hebt und saugt ihn an und platziert ihn dann auf dem Pre-Aligner. Dort wird der Wafer rotiert und mit einer Lichtschranke wird anhand einer Aussparung (Flat oder Notch) überprüft, ob der Wafer zentral aufliegt. Eine Detailaufnahme des Notch eines Wafer mit 8 in Durchmesser ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Ist dies nicht der Fall, wird er vom Roboterarm wieder aufgenommen und etwas verschoben. Bei erfolgreicher Ausrichtung wird der Wafer mit der Aussparung voran aufgenommen und auf dem Wafertisch positioniert.



**Abbildung 2.2.:** Detailaufnahme der Einkerbung eines Wafers mit 200 mm Durchmesser und Notch.

Die Röntgenröhre wird über einen Hochspannungsgenerator versorgt, dessen Daten in Tabelle 2.2 zusammengefasst sind.

---

<b>Ausgabeleistung:</b>	3,5 kW
<b>Kühlwasserverbrauch:</b>	Min. $3,5 \text{ l min}^{-1}$ bei Druck 4,5 bar bis 7 bar, druckfreier Auslauf, Temperatur $0^\circ\text{C}$ bis $25^\circ\text{C}$
<b>Ausgabewerte:</b>	60 kV, 80 mA, 3,5 kW
<b>Röhrenspannung:</b>	Von 2 kV bis 60 kV in Schritten von 1 kV, abs. Genauigkeit $\pm 2\%$ , Stabilität von $\pm 0,01\%$
<b>Röhrenstrom:</b>	Von 2 mA bis 80 mA in Schritten von 1 mA, abs. Genauigkeit 1%, Stabilität von $\pm 0,01\%$

---

**Tabelle 2.2.:** Daten des Röntgensystems (Seifert Hochspannungsgenerators in Verbindung mit einer Röntgenröhre) [20].

Als Röntgenquelle wurde eine Philips Long-Fine-Focus Röhre mit Mo-Anode mit

einer Leistung von 3 kW und 60 kV Betriebsspannung benutzt, vom Typ PN225/20. Motoren ermöglichen eine Justierung der Höhe und der Kippung.

Auf der Röhrenhalterung ist ein Filterradd mit 6 Einstellmöglichkeiten angebracht, siehe Tabelle 2.3.

Position Nummer	Filter Bezeichnung	Filterdicke [ $\mu\text{m}$ ]
1	<i>Zr20</i>	20
2	<i>Zr40</i>	40
3	<i>Zr200</i>	200
4	<i>Al14000</i>	14000
5	<i>Al30000</i>	30000
6	<i>Leer</i>	-

**Tabelle 2.3.:** Mögliche Filtereinstellungen der ATOMIKA 8030W [22].

Das Gerät enthält 2 Blenden, die mit *EMo* und *E32* bezeichnet werden. *EMo* ist für Anregung mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung und *E32* für W- $L_{\beta}$ - oder Bremsstrahlungs-Anregung.

Der Doppel-Multilayer ermöglicht ein „Herausschneiden“ der jeweiligen Anregungsenergie (Mo- $K_{\alpha}$ - und W- $L_{\beta}$ -Linie) und kann mit eigenen Motoren in Höhe und Kippung verstellt werden. Am Gehäuse befindet sich auch ein Mikroschalter, der eine Beschädigung vermeiden soll, wenn der Wafertisch beim Verstellen dagegen stößt.

Der voll verstellbare Wafertisch besitzt eine Verbindung zur Vakuumpumpe. Er testet ob eine Probe auf ihm liegt, indem er Luft ansaugt und das entstehende Vakuum misst.

Am unteren Ende des Detektors befinden sich eine Blende und die Düse der Heliumspülung und ein Mikroschalter, der die Motoren der Höhenverstellung des Probenstischs sofort abschaltet, wenn er gegen ihn stößt [20, 22].

## 2.2. Arbeitsweise der Anlage

Die ATOMIKA TXRF 8030W wurde zur Überwachung der Kontamination von Wafern unter Reinraumbedingungen entwickelt. Messungen erfolgen nach Eingabe in die Software automatisch. Um einen korrekten Messablauf zu gewährleisten, müssen einige Vorbereitungen getroffen werden.

Immer nach Ein- und Ausbau des Detektors muss eine Kalibrierung durchgeführt werden. Dazu wird eine Röntgenquelle mit Peaks von 6 keV bis 9 keV benötigt. Diese wurde mit Hilfe einer  $^{55}\text{Fe}$ -Quelle durchgeführt (siehe auch Abschnitt 1.4). Eine andere Möglichkeit wäre ein Element mit K-Linien in diesem Energie-Intervall (Beispielsweise Mn) zu laden und zu bestrahlen. Die Software führt die Kalibrierung bei unterschiedlichen process times eigenständig durch.

Für die Einstellung von Höhe und Winkel bei Messungen nutzt das System eine Reihe von Parametern, die für jeden Wafertyp regelmäßig angepasst werden. Dazu werden einerseits die Typen der Wafer in einer MS Access Datenbank und die Messbedingungen wie Blenden, Filter, Multilayerhöhe und -kipfung und Röhrenhöhe und -kipfung in der Datei `optimizer.ini` gespeichert. Eine Erklärung der wichtigsten Werte wird in Tabelle 2.4 und Tabelle 2.5 angegeben.

Wert	Beschreibung
$p\ krit$ [mrad]:	Der kritische Winkel der Anlage. Wird jedes Mal neu berechnet wenn eine Si-Curve gemessen wird.
$Zref$ [cts]:	Die Zählrate des Si-Peaks bei $p\ krit$ . Während einer Messung wird der Winkel so lange verstellt, bis die $Zref$ Zählrate erreicht ist.
$phi\ krit$ [mrad]:	Der theoretische kritische Winkel hängt vom Wafer-Material und der Anregungsenergie ab. (siehe Abschnitt 1.6).
$Height\ adjustment-angle$ [mrad]:	Der Winkel zwischen Primärstrahl und der Waferoberfläche bei der Einstellung der Messhöhe.
$tablelift\ starts\ at$ [ $\mu\text{m}$ ]:	Startwert auf der Achse des Wafer-Tischs bei dem mit der Höheneinstellung begonnen wird.
$max\ counts$ [cts]:	Maximalwert der Zählrate des Si-Peaks, die während der Höheneinstellung gemessen wird. Wenn 20 % der $max\ counts$ erreicht sind, wird auf eine kleinere Schrittweite umgestellt. Nach Erreichen des Maximums wird, nach einem Abfall des Si-Signals auf 75 %, die Höheneinstellung beendet.

**Tabelle 2.4.:** Erklärung der wichtigsten Werte der Wafertypes Datenbank in MS Access [9].

Für die Justierung der Höhe beginnt die Messung bei  $tablelift\ starts\ at$  und beim Winkel  $Height\ adjustment-angle$ . Danach wird in 40  $\mu\text{m}$ -Schritten eine Messung von 10 s Live-Time durchgeführt und das Signal des Si-Peaks aufgezeichnet. Wenn

Wert	Beschreibung
<i>Generator</i> [kV]	Spannung während einer Messung (50 kV für Mo-K-Anregung)
<i>Generator</i> [mA]	Strom während einer Messung (55 mA für Mo-K-Anregung)
<i>Filter</i>	Filtereinstellung bei Einstellung der Si-Curve, der Höhe und des Winkels ( <i>Zr200</i> für Mo-K-Anregung)
<i>Aperture</i>	Benutzte Blende ( <i>EMo</i> für Mo-K-Anregung)
<i>Tubeheight</i> [ $\mu\text{m}$ ]	Höhe der Röntgenröhre
<i>Multilayerheight</i> [ $\mu\text{m}$ ]	Höhe des Multilayers
<i>Multilayertilt</i> [mrad]	Kippung des Multilayers
<i>Live Time</i> [s]	10 s Messung pro Schritt
<i>TableBigStep</i> [ $\mu\text{m}$ ]	40 $\mu\text{m}$ Schrittbreite für die grobe Höheneinstellung
<i>TableSmallStep</i> [ $\mu\text{m}$ ]	10 $\mu\text{m}$ Schrittbreite für die feine Höheneinstellung
<i>ThresholdBig-SmallStep</i> [0 bis 1]	0,2, Wenn 20% des <i>max counts</i> Wertes erreicht sind, wird von groben Schritten auf feine Schritte umgeschaltet.
<i>Threshold to end adjustment</i> [0 bis 1]	0,75, Wenn nach Erreichen der <i>max counts</i> die Zählrate des Si-Peaks auf 75% des <i>max counts</i> Wertes abgefallen ist, wird die Höheneinstellung beendet.

**Tabelle 2.5.:** Erklärung der wichtigsten Einträge der Datei `optimizer.ini`. Mit `inihand.exe` können diese ausgelesen und editiert werden [9].

die Zählrate 20% des *max counts* Wertes erreicht hat, wird die Schrittweite der Messung auf 10  $\mu\text{m}$  reduziert. Nach Erreichen des *max counts* Wertes wird die Messung beendet, wenn die Zählrate auf 75% des *max counts* Wertes oder weniger zurückgegangen ist. Nach Ende der Höheneinstellung wird eine Kurve durch die Werte gefittet (siehe Abbildung 2.3) und das Maximum der Intensität ausgelesen. Die Höhe der Probe wird vor jeder Messung automatisch eingestellt.

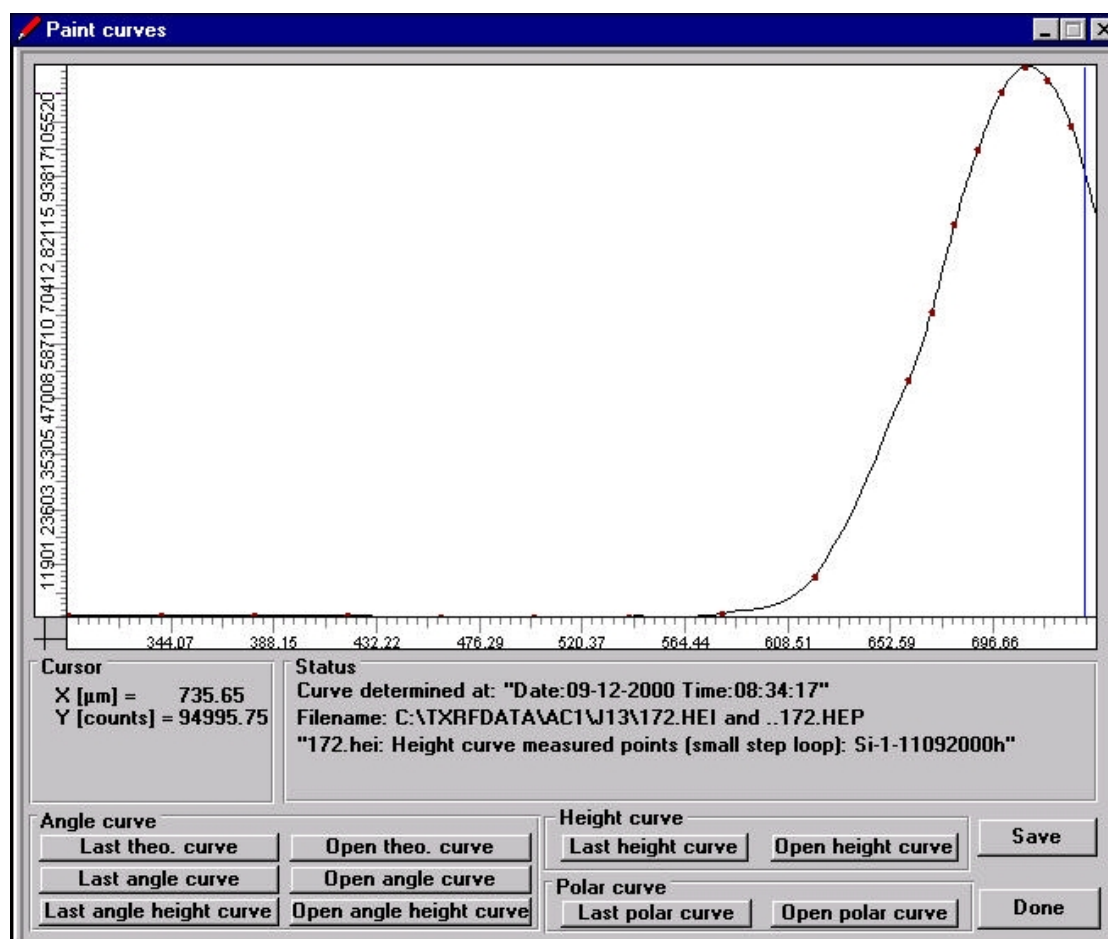


Abbildung 2.3.: Die Intensitätsverteilung des Si-Signals mit gefitteter Kurve [9].

Der ideale Messwinkel wird mit  $p\text{ krit}$  und  $Z_{ref}$  bestimmt. Bei jeder Messung wird nach der Einstellung der Höhe der Winkel so lange verstellt, bis die Zählrate mit  $Z_{ref}$  übereinstimmt. Aus diesem Grund müssen  $p\text{ krit}$  und  $Z_{ref}$  regelmäßig bestimmt werden (Laut [20] mindestens einmal wöchentlich). Dazu wird eine Si-Curve gemessen. Es wird ein Winkelprofil eines Blank-Wafers erstellt und durch Fitten einer Kurve der kritische Winkel  $p\text{ krit}$  bestimmt.  $p\text{ krit}$  und  $Z_{ref}$  (die

Zählrate bei  $p$  krit) werden in der Datenbank vermerkt. Diese Methode ermöglicht es Abweichungen durch die Probe (leicht verschobener oder gebogener Wafer, Oberflächenrauigkeit, . . .) oder die Mechanik (Abweichungen der Kippachse des Wafertisches) bei jeder Messung auszugleichen. Nach Messung einer Si-Curve wird der Winkel mit den erhaltenen Werten bei jeder Messung automatisch durchgeführt. Ist  $p$  krit erreicht, werden weitere Winkeländerungen, wenn für die Messung erforderlich, durchgeführt.

Das Computerprogramm, mit der die Anlage gesteuert wird, arbeitet mit zwei Koordinatensystemen. Die  $y$ -Achse des kartesischen Koordinatensystems verläuft durch die Aussparung des Wafers (Notch oder Flat), wobei diese am negativen Ende der Achse sitzt. Beim Polarkoordinatensystem liegen die  $0^\circ$  bei der Aussparung. Der Zusammenhang der beiden ist über  $x = r \sin \varphi$  und  $y = -r \cos \varphi$  gegeben.

Das Kalibrierungselement der ATOMIKA TXRF 8030W ist Ni. Je nach Einstellung wird nach einer definierten Anzahl an Messungen oder einer Zeitdauer automatisch eine Kalibrierung durchgeführt. Außerdem muss für jede Anregungsart die Station, die Position, der Wafertyp, das Kalibrierungselement, die Messdauer und die Belegung des Kalibrierungs-Wafers in ng angegeben werden. Dabei wird immer bei den Koordinaten (0 mm, 0 mm) gemessen. Nach Starten der Software wird immer kalibriert. Bei einer Kalibrierungsmessung wird die Zählrate des Ni-Peaks in cps bestimmt und als *Reference count rate* gespeichert.

Nach der Kalibrierung erfolgt die Auswertung der Spektren durch Vergleich der Intensitäten der Elemente mit der *Reference count rate* wie in Gleichung 1.31 aus Unterabschnitt 1.6.4. Die Ergebnisse aus der Quantifizierung der Spektren erfolgt in Flächenkonzentrationen [ $10^{10}$  at  $\text{cm}^{-2}$ ].

Die Umrechnung zwischen der Masse  $m_i$  [pg] und Flächenkonzentration  $c_i$  [at  $\text{cm}^{-2}$ ] erfolgt mit Gleichung 2.1 und Gleichung 2.2. Die  $S_{\text{rel}}$  sind als Kalibrierungsfaktoren in der Datei `calfac.ini` gespeichert [6].

$$m_i \text{ [pg]} = c_i \left[ 10^{10} \text{ at cm}^{-2} \right] \frac{F \cdot A_i}{N_A} \cdot 10^{22} \quad (2.1)$$

und:

$$c_i \left[ 10^{10} \text{ at cm}^{-2} \right] = m_i \text{ [pg]} \frac{N_A}{F \cdot A_i} \cdot 10^{-22} \quad (2.2)$$

$m_i$  Masse des Elements  $i$  in den jeweiligen Einheiten

$F$  Detektorfläche  $F = (0,4 \text{ cm})^2 \cdot \pi = 0,502 \text{ 57 cm}^2$

$A_i$  Molare Masse des Elements  $i$ , entspricht der relativen Atommasse

$N_A$  Avogadrosche Konstante  $N_A = 6,022 \text{ 141 29(27)} \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$



In Gleichung 1.31 lässt sich die Flächenkonzentration der Probe mit den obigen Formeln in die Masse der Probe umwandeln.

$$m_i = \frac{1}{S_{\text{rel}}} \frac{I_i}{I_{\text{Ni}}} m_{\text{Ni}} \quad (2.3)$$



# Kapitel 3.

## Fehlerabschätzung für Nickel

### 3.1. Beschreibung der Messprozedur

Ein Schema der Messprozedur ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die Herstellung der Blank-Wafer und Proben werden in Unterabschnitt 3.1.1 besprochen, die Messung wurde in Abschnitt 2.2 diskutiert und die Berechnung und Auswertung der Messergebnisse folgen in Abschnitt 3.2.

#### 3.1.1. Probenvorbereitung und Blank-Wafer-Herstellung

In Zuge dieser Arbeit wurden wässrige Lösungen auf Si-Wafern vermessen. Dabei kamen 2 Größen zum Einsatz, Wafer mit einem Flat und 100 mm (4 in) Durchmesser, sowie Wafer mit einem Notch und 200 mm (8 in) Durchmesser. Dabei muss bei der Vorbereitung auf höchste Sauberkeit geachtet werden.

Handhabung der Probenträger erfolgte ausschließlich mit puderfreien Latex-Handschuhen, außerdem wurde darauf geachtet, dass man sich nicht über die Wafer beugt oder auf sie atmet.

Bei der Reinigung wurden die Wafer zuerst mit dreifach destilliertem Wasser gespült, um sie von Staub zu befreien. Danach wurden sie mit einem speziellen Reinigungsmittel (Merck Extran MA02 neutral) und Laborreinigungstüchern (Kimberley-Clark Kimwipes) 2-mal gereinigt und mit dreifach destilliertem Wasser gespült. Anschließend wurden sie unter einer Flow-Hood auf einer Heizplatte getrocknet.

Danach wurden die sauberen Wafer möglichst unter den gleichen Bedingungen gemessen wie die präparierten Proben. Erst wenn deren Spektren nach Betrachtung unauffällig waren, wurden sie als Probenträger benutzt.

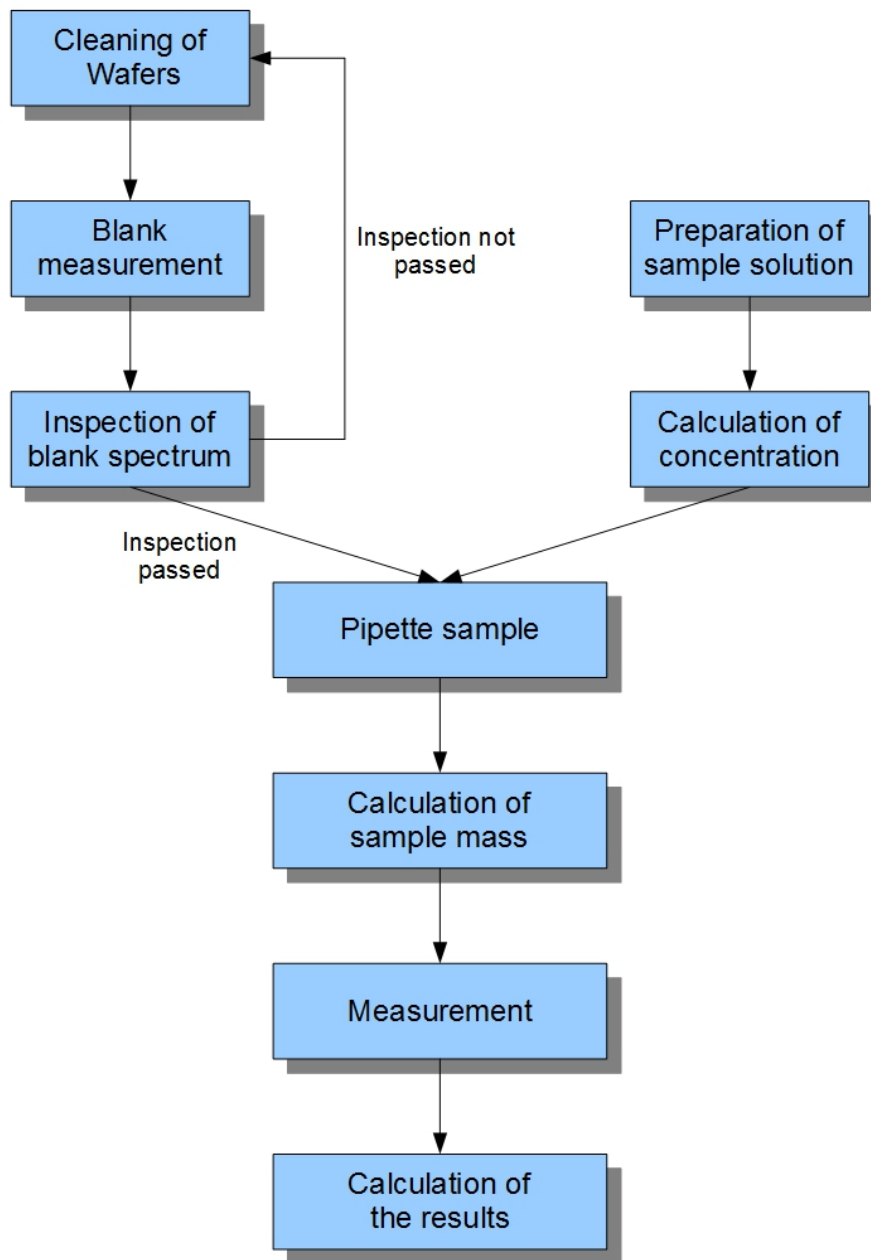


Abbildung 3.1.: Schema der Arbeitsweise bei einer Messung.

Zur Herstellung einer Probenlösung wurde zuerst geplant, wie stark die Mutterlösung verdünnt werden soll. Danach wurde das Verhältnis aus dem Volumen der Mutterlösung und dem Gesamtvolumen gewählt. Die Differenz aus dem Gesamtvolumen und dem Volumen der Mutterlösung ergibt dann die Menge aus tridestilliertem Wasser, mit der aufgefüllt werden soll (siehe Gleichung 3.1). Dabei wurde die Dichte des Wassers und der Lösungen auf  $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$  aufgerundet. Im Anschluss wurden die Mengen in ein Gefäß pipettiert (siehe Abbildung 3.2) und mit einer Laborwaage (Sartorius R 300 S [21]) gewogen.



**Abbildung 3.2.:** Pipettieren von 2,5  $\mu\text{l}$  in ein 10 ml Probenfläschchen.

Die wirkliche Konzentration wurde dann mit der Formel

$$c_{\text{neu}} = c_{\text{alt}} \frac{V_{\text{alt}}}{V_{\text{ges.}}}, \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{ges.}} - V_{\text{alt}} \quad (3.1)$$

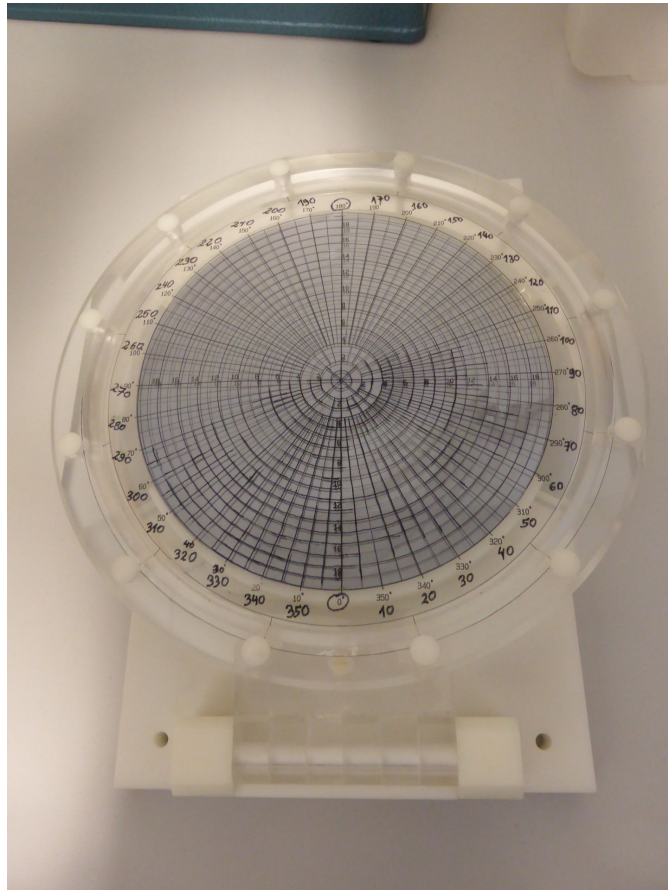
berechnet.

Zur Herstellung von Proben wurden 1  $\mu\text{l}$  bis 5  $\mu\text{l}$  einer wässrigen Lösung, welche das Element  $i$  mit der Konzentration  $c_i$  enthält, auf einen Wafer getropft und die Stelle mit Hilfe einer Zielvorrichtung (siehe Abbildung 3.3) notiert.

Dabei gilt:

$$m_i = c_i \cdot V_{\text{Probe}} \quad (3.2)$$

$c_i$  erhält man dabei aus Gleichung 3.1.



**Abbildung 3.3.:** Zielvorrichtung zur Positionsbestimmung des Flüssigkeitströpfchens der Probenlösung, mit einem eingelegten Wafer mit 200 mm Durchmesser und Notch.

Die Unsicherheit der Konzentration der verdünnten Lösung erhält man mit Fehlerfortpflanzungsrechnung aus Gleichung 3.1.

$$\begin{aligned}
 s_{c_{\text{neu}}}^2 &= \left( \frac{V_{\text{alt}}}{V_{\text{ges}}} \right)^2 \cdot s_{c_{\text{alt}}}^2 \\
 &+ \left( c_{\text{alt}} \frac{1}{V_{\text{ges}}} \right)^2 \cdot s_{V_{\text{alt}}}^2 \\
 &+ \left( c_{\text{alt}} \frac{-V_{\text{alt}}}{V_{\text{ges}}^2} \right)^2 \cdot s_{V_{\text{ges}}}^2
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

wobei die Unsicherheit von  $V_{\text{ges}}$

$$s_{V_{\text{ges}}} = \sqrt{s_{V_{\text{H}_2\text{O}}}^2 + s_{V_{\text{alt}}}^2} \tag{3.4}$$

lautet.

Durch Division von Gleichung 3.3 mit  $c_{\text{neu}}$  aus Gleichung 3.1, erhält man die relativen Unsicherheiten. Dadurch vereinfacht sich das Endergebnis und man erhält Gleichung 3.5 und Gleichung 3.6.

$$\frac{s_{c_{\text{neu}}}}{c_{\text{neu}}} = \sqrt{\left( \frac{s_{c_{\text{alt}}}}{c_{\text{alt}}} \right)^2 + \left( \frac{s_{V_{\text{alt}}}}{V_{\text{alt}}} \right)^2 + \left( \frac{s_{V_{\text{ges}}}}{V_{\text{ges}}} \right)^2} \tag{3.5}$$

$$s_{c_{\text{neu}}} = c_{\text{neu}} \cdot \sqrt{\left( \frac{s_{c_{\text{alt}}}}{c_{\text{alt}}} \right)^2 + \left( \frac{s_{V_{\text{alt}}}}{V_{\text{alt}}} \right)^2 + \left( \frac{s_{V_{\text{ges}}}}{V_{\text{ges}}} \right)^2} \tag{3.6}$$

Die Unsicherheit der Probenmasse erhält man aus einer Fehlerfortpflanzungsrechnung der Gleichung 3.2.

$$s_{m_i} = \sqrt{V_{\text{Probe}}^2 \cdot s_{c_i}^2 + c_i^2 \cdot s_{V_{\text{Probe}}}^2} \tag{3.7}$$

Wie oben vereinfacht die Berechnung der relativen Unsicherheiten das Endergebnis und man erhält Gleichung 3.8.

$$s_{m_i} = m_i \cdot \sqrt{\left( \frac{s_{c_i}}{c_i} \right)^2 + \left( \frac{s_{V_{\text{Probe}}}}{V_{\text{Probe}}} \right)^2} \tag{3.8}$$

Maßgeblich beteiligt sind die Unsicherheiten der Pipetten und der Laborwaage, die in Abschnitt 3.1.1 ausführlicher diskutiert werden.

## Eichung der Pipetten

Im Labor wurden zur Herstellung von Messlösungen mechanische Pipetten benutzt. Zum Einsatz kamen eine Eppendorf-Research-Pipette mit 0,1 µl bis 2,5 µl, eine Roth-Pipette mit 0,1 µl bis 2,5 µl und eine FinnpiPETTE mit 5 µl bis 50 µl Ausgabevolumen.

Die Pipetten hatten 2 Arten der Flüssigkeitsabgabe:

**Methode 1** Der Knopf am Pipettenende wird zum ersten Haltepunkt gedrückt und mit der Spitze in die Lösung getaucht. Bei Loslassen des Knopfes wird die gewünschte Menge aufgesaugt. Die Pipettenspitze wird anschließend entfernt.

**Methode 2** Der Knopf am Pipettenende wird zum zweiten Haltepunkt gedrückt und mit der Spitze in die Lösung getaucht. Bei Loslassen des Knopfes wird mehr als die gewünschte Menge aufgesaugt. Zur Ausgabe der eingestellten Flüssigkeitsmenge, wird nun der Knopf bis zum ersten Haltepunkt gedrückt. Die Pipettenspitze wird anschließend mit dem Rest der Flüssigkeit entfernt.

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich Methode 1 benutzt, außer es wird explizit angegeben.

Die ausgegebenen Flüssigkeitsmengen wurden auf einer R 300 S elektronischen Analysewaage von Sartorius [21] gewogen, die 4 Kommastellen anzeigen kann. Zur Eichung und zur Abschätzung des Fehlers beim Pipettieren wurde jeweils 10-mal eine definierte Menge aus dreifach destilliertem Wasser aus dem Betriebsbereich der jeweiligen Pipette in ein Probenfläschchen getropft und gewogen. Die Messunsicherheit der R 300 S ist im Handbuch angegeben und beträgt  $s_{\text{Waage}} = \pm 0,2 \text{ mg}$ . Da die Waage nur eine Kommastelle nach dem mg-Bereich anzeigen kann, ist die Angabe der Ergebnisse nur auf 1 signifikante Stelle möglich.

Die Dichte des Wassers wurde in diesem Versuch gerundet (Gleichung 3.9).

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T = 20^\circ\text{C}) = 0,998\,203 \text{ g cm}^{-3} \approx 1 \text{ mg } \mu\text{l}^{-1} \quad (3.9)$$

Mit dieser Annahme kann man Volumina direkt an der Waage ablesen, da die Einheiten mg und µl äquivalent sind.

Der Mittelwert  $\bar{m}$  und die Standardabweichung  $s_m$  des Mittelwertes der Messserie werden mit Gleichung 1.35 und Gleichung 1.38b berechnet.

Um den Einfluss des Messfehlers der Waage zu bestimmen, wurde ausgehend von der Formel des Mittelwerts (Gleichung 1.35) eine Fehlerfortpflanzung wie in



Gleichung 1.40 durchgeführt. Es sind  $n = 10$  Messwerte der Form  $m_i \pm s_{\text{Waage}}$  vorhanden. Aus Gleichung 1.45 in Abschnitt 1.7.2 erhält man Gleichung 3.10.

$$s_F = \frac{s_{\text{Waage}}}{\sqrt{10}} \quad (3.10)$$

Die Gesamtabweichung folgt dann aus Gleichung 1.44 und liefert Gleichung 3.11

$$u(\text{Pipette}) = s_{\text{Pipette}} = \sqrt{s_m^2 + s_F^2} \quad (3.11)$$

Die Daten und Ergebnisse der Messreihen für die jeweiligen Pipetten sind in Tabelle 3.1, Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3 zu finden.

	<b>21.02.2008</b>	<b>22.02.2008</b>
	<b>Methode 1</b>	<b>Methode 2</b>
<b>Messung Nummer</b>	<b><math>m</math> [mg]</b>	<b><math>m</math> [mg]</b>
1	1,1	1,0
2	0,8	0,9
3	0,9	1,1
4	1,0	0,9
5	1,0	0,9
6	1,0	1,0
7	0,9	1,0
8	0,8	0,9
9	1,1	0,9
10	0,9	1,0
<b><math>\bar{m}</math> [mg]</b>	1,0	1,0
<b><math>u</math> (Pipette) [mg]</b>	0,1	0,1
<b><math>u_{\text{rel}}</math> (Pipette) [%]</b>	10,0	10,0

**Tabelle 3.1.:** Daten und Ergebnisse der Messreihe für die Eppendorf-Research-Pipette 0,1  $\mu\text{l}$  bis 2,5  $\mu\text{l}$ .

	25.02.2008	25.02.2008
	Methode 1	Methode 2
Messung Nummer	$m$ [mg]	$m$ [mg]
1	1,1	1,1
2	1,0	0,8
3	0,9	0,9
4	0,9	1,0
5	0,9	0,8
6	1,1	0,9
7	1,0	0,9
8	0,9	0,8
9	0,9	0,9
10	0,9	1,0
$\bar{m}$ [mg]	1,0	0,9
$u$ (Pipette) [mg]	0,1	0,1
$u_{\text{rel}}$ (Pipette) [%]	10,0	11,1

**Tabelle 3.2.:** Daten und Ergebnisse der Messreihe für die Roth Pipette 0,1  $\mu\text{l}$  bis 2,5  $\mu\text{l}$ .

	25.03.2009	06.05.2009	02.09.2009
	Methode 1	Methode 1	Methode 1
Messung Nummer	$m$ [mg]	$m$ [mg]	$m$ [mg]
1	5,0	5,0	10,0
2	4,7	5,3	10,0
3	4,8	5,2	9,9
4	4,7	5,1	9,9
5	4,7	4,9	9,9
6	5,2	5,0	9,9
7	4,7	4,9	10,0
8	4,7	5,1	10,0
9	5,1	4,8	9,9
10	4,6	5,0	10,2
$\bar{m}$ [mg]	4,8	5,0	10,0
$u$ (Pipette) [mg]	0,1	0,1	0,1
$u_{\text{rel}}$ (Pipette) [%]	0,0	0,0	0,0

**Tabelle 3.3.:** Daten und Ergebnisse der Messreihe für die Finnpipette 5  $\mu\text{l}$  bis 50  $\mu\text{l}$ .

## 3.2. Bestimmung der Unsicherheitsbeiträge

Die Quantifizierung der Messmethode basiert auf Gleichung 2.3. In Abbildung 3.4 wurde die Einflüsse auf deren Parameter in einem Fishbone-Diagramm dargestellt. Nachdem die Anlage ausschließlich automatisch arbeitet, hat man auf maschinelle Parameter nur vor der Messung Einfluss und kann keine direkten Aussagen zur Auswirkung auf die Unsicherheit des Messergebnisses machen.

Bei der Helligkeit der Röntgenröhre („tube brilliance“) nimmt man an, dass sie sich zum Zeitpunkt der Messung nicht nennenswert ändert und daher bei beiden Zweigen gleich stark einwirkt, weswegen man deren Einfluss streichen kann.

Es geht bei der Bestimmung der Unsicherheitsbeiträge darum, Aussagen zur Präzision („Precision“) der Messmethode machen zu können. Diese setzt sich aus der Wiederholbarkeit („Repeatability“), der Reproduzierbarkeit („Reproducibility“) und der intermediären Präzision („Intermediate Precision“) zusammen.

**Wiederholbarkeit** gibt an, wie stark die Messergebnisse bei Wiederholung der Messung einer Probe im gleichen Labor mit der gleichen Methode schwanken.

**Reproduzierbarkeit** gibt an, wie stark die Messergebnisse bei Messung einer Probe durch verschiedene Labors mit der gleichen Methode schwanken.

**Intermediäre Präzision** gibt an, wie stark die Messergebnisse schwanken, wenn einzelne Faktoren verändert werden (zum Beispiel wenn unterschiedliche Anwender die Messung durchführen).

Zur Bestimmung von Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit wurden mehrere Standardlösungen gemessen. Die Messungen wurden ausgewertet und mit deren Ergebnissen Faktoren und deren Unsicherheiten berechnet, mit denen die Quantifizierungsformel modifiziert wurde.

Bei diesen Messungen trat eine systematische Abweichung („Bias“) vom erwarteten Wert auf (sowohl bei reinen Ni-Proben, als auch bei Multielementstandards). Mit den Messergebnissen für Ni wurde diese Abweichung mit einem Korrekturfaktor ausgeglichen und ebenfalls in die Quantifizierungsformel aufgenommen.

Nach Anpassung von Gleichung 2.3 erhält man:

$$m_i = \frac{1}{S_{\text{rel}}} \frac{I_i}{I_{\text{Ni}}} m_{\text{Ni}} \cdot f_{\text{repr.}} \cdot f_{\text{rep.}} \cdot f_{\text{bias}} \quad (3.12)$$

Ausgehend von dieser Formel, lässt sich das Fishbone-Diagramm ebenfalls anpassen. Das modifizierte Diagramm ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

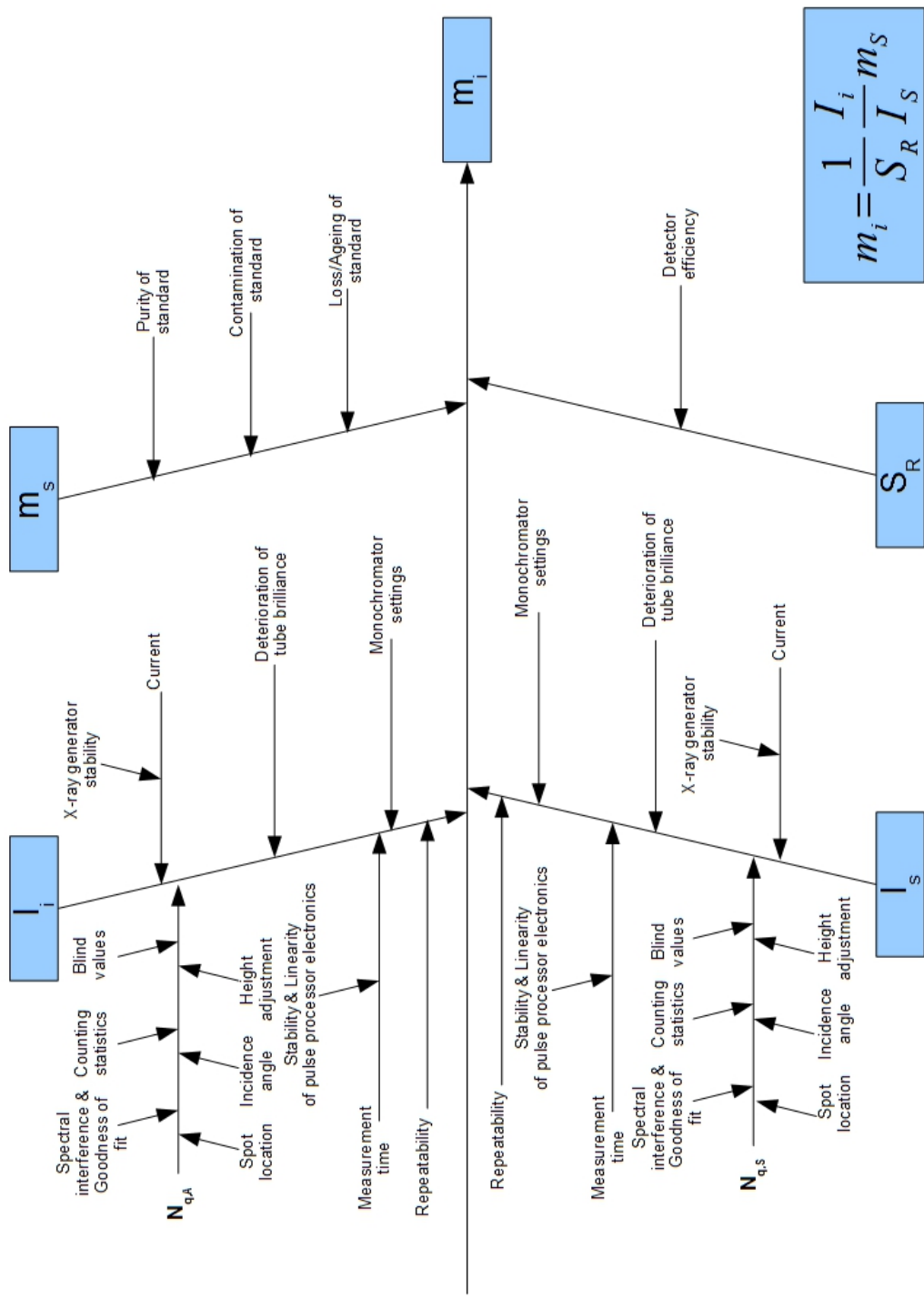
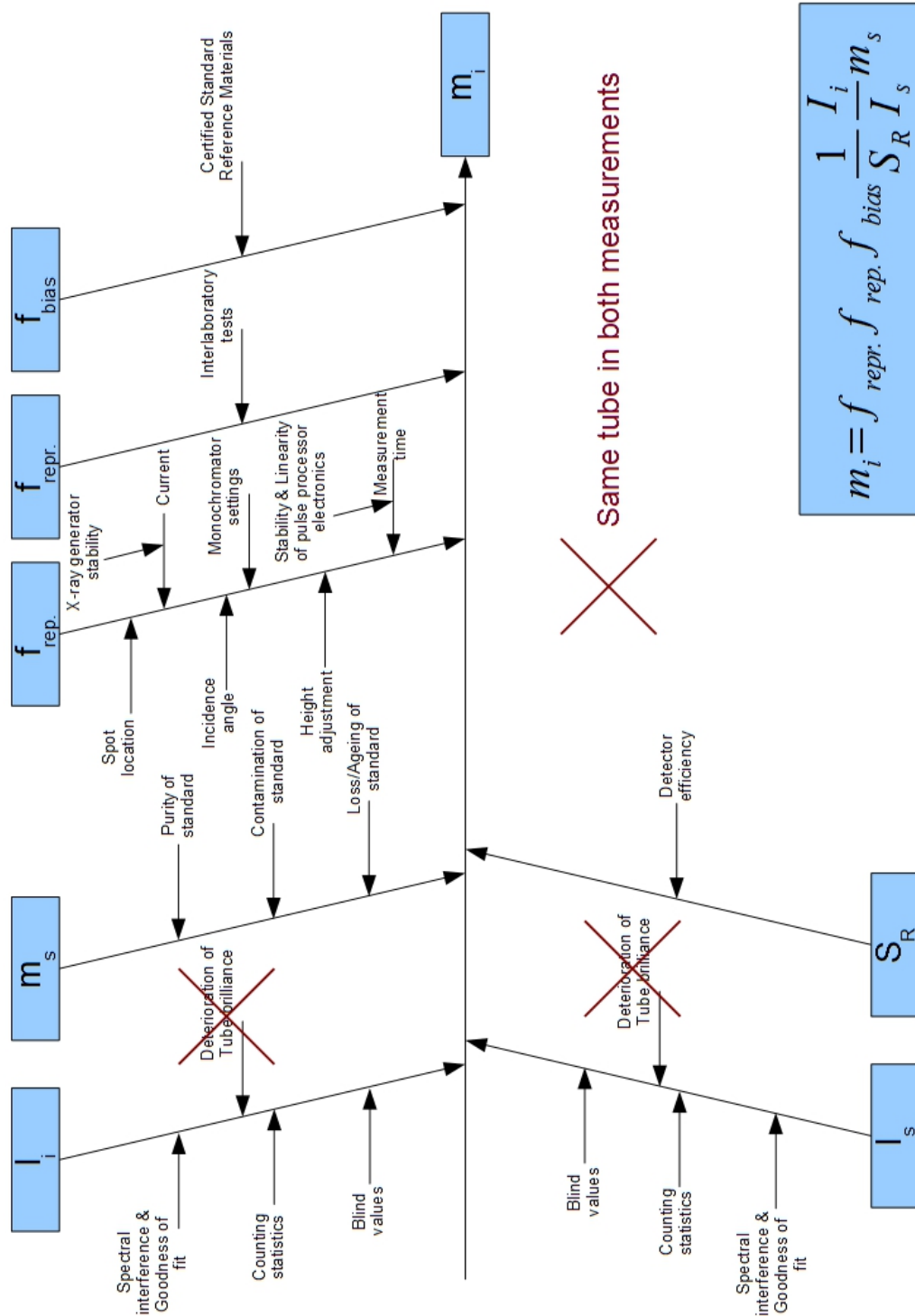


Abbildung 3.4.: Einflüsse auf die einzelnen Größen der Quantifizierungsformel (siehe Gleichung 2.3) der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse, dargestellt als Fishbone-Diagramm.



**Abbildung 3.5.:** Einflüsse auf die einzelnen Größen der Quantifizierungsformel (siehe Gleichung 2.3) der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse, dargestellt als Fishbone-Diagramm. Die Formel wurde an die Arbeitsweise der ATOMIKA 8030W Anlage angepasst (siehe Gleichung 3.12).

Die Unsicherheit der gemessenen Massenbelegung des Wafers erhält man aus einer Fehlerfortpflanzungsrechnung von Gleichung 3.12. Mit den Rechenregeln aus Abschnitt 1.7.2 erhält man Gleichung 3.13 [7, 26].

$$u(m_i) = s_{m_i} = m_i \cdot \sqrt{\left(\frac{s_{I_i}}{I_i}\right)^2 + \left(\frac{s_{I_{Ni}}}{I_{Ni}}\right)^2 + \left(\frac{s_{m_{Ni}}}{m_{Ni}}\right)^2 + \left(\frac{s_{f_{repr.}}}{f_{repr.}}\right)^2 + \left(\frac{s_{f_{rep.}}}{f_{rep.}}\right)^2 + \left(\frac{s_{f_{bias}}}{f_{bias}}\right)^2} \quad (3.13)$$

### 3.2.1. Bestimmung des Repeatability-Faktors

Die Anlage wurde mit einem Kalibrierungs-Wafer des Herstellers geliefert. Dieser ATOMIKA-Wafer war mit einer Masse von 1 ng Ni belegt, über die Genauigkeit dieser Angabe war nichts bekannt. Mit der Zeit war er deutlich mit den Elementen Ca, Ni und Fe kontaminiert. Die Peaks waren mit der Zeit so hoch, dass der Wafer zur Kalibrierung schließlich ungeeignet war.

Aus diesem Grund wurden bei der PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt in Braunschweig und Berlin) neue Proben bestellt. Die PTB ist das nationale Metrologieinstitut und die technische Oberbehörde der Bundesrepublik Deutschland für das Messwesen. Als Kalibrier- und Prüflabor, fällt es in ihren Aufgabenbereich die gesetzlichen Einheiten mit den SI-Einheiten in Einklang zu bringen. Damit stellen diese Proben Traceability sicher, also den direkten Bezug zum SI-System zu haben, und erlauben es genauere Angaben zur Unsicherheit machen zu können, mit der die Kalibrierung ins Messergebnis einfließt.

Die Proben wurden hergestellt, indem ein Tropfen mit nominell 1 ng Ni im Zentrum aufgebracht wurde und anschließend am Elektronenspeicherring BESSY II verifiziert. Durch genaue Kenntnis der fundamentalen Parameter der Messgeometrie und der gemessenen Proben, erlaubt die Methode der PTB Quantifizierung ohne Standards. Die Messungen wurden bei einer Anregungsenergie von 1060 eV und einem Einfallswinkel von 1,3° durchgeführt. Der Strahl hatte eine laterale Höhe von 70 µm. Zuerst wurde mit 30 s Messdauer pro Schritt und 70 µm Schrittweite ein lateraler Scan der Probe gemacht und unter einer Drehung von 90° wiederholt um das Tropfenprofil zu ermitteln. Die Grenze wurde an den Stellen gezogen, bei der die Zählrate für Ni unter die Nachweisgrenzen fiel. Die Messung wurde dann an der Stelle mit der höchsten Zählrate für 2000 s durchgeführt und die Intensität berechnet. Dies erlaubt dann die Berechnung der Masse an sich. Durch Faltung des Ergebnisses für die Stelle mit der höchsten Intensität mit dem Tropfenprofil, erhält man das Messergebnis. Die relative Unsicherheit dieses Analyseergebnisses liegt bei 20 % [2, 3].

Die neuen Kalibrierungs-Wafer wurden mit den Bezeichnungen E00, E02 und E04 benannt. Massenbelegungen siehe Anhang A. Es wurde entschieden, den Wafer E04 als neuen Kalibrierstandard zu nutzen und E00 und E02 in Reserve zu halten, weil die Probe bei E04 am Ehesten in der Mitte sitzt. Um ihn besser kennen zu lernen, wurde er zuerst genau vermessen und anschließend zur Bestimmung der Repeatability benutzt.

Dazu wurde E04 10-mal für 500 s gemessen und daraus der Mittelwert und seine Standardabweichung bestimmt. Die Probe sitzt nicht genau im Zentrum des Wafers, sondern an der Stelle  $P_1 = (0 \text{ mm}, 3 \text{ mm})$ . Da die Kalibrierung nur auf Stelle  $P_2 = (0 \text{ mm}, 0 \text{ mm})$  stattfindet, wurden die Messungen für beide Punkte durchgeführt und verglichen, um festzustellen, ob die Ortsabweichung die Messergebnisse beeinflusst (Definition des Koordinatensystems siehe (Abschnitt 2.2)). Die Auswertungen der Anlage liefern Massenkonzentrationen mit 3 Kommastellen. Bei der Bestimmung der Unsicherheit wurde zunächst auf Runden verzichtet, um besser abschätzen zu können wie viele signifikante Stellen sinnvoll anzugeben sind.

Mittelwert, Standardabweichung des Mittelwerts und Fehlerfortpflanzung der Standardabweichungen der Messwerte erhält man aus Gleichung 1.35, Gleichung 1.38b und Gleichung 1.43.

Der Einfluss der Repeatability wurde als Faktor in Gleichung 2.3 inkludiert. Es wird angenommen, dass dieser Faktor ausschließlich einen Beitrag zur Gesamtunsicherheit leistet und sonst das Ergebnis unverändert lässt. Er fließt über die relative Standardabweichung  $\frac{u(f_{\text{rep.}})}{f_{\text{rep.}}}$  in die Gesamtabweichung (Gleichung 3.13) ein.

Aus den Daten in Tabelle 3.4 erhält man einen Mittelwert  $\bar{m}_{\text{Ni}} = 2586,976 \cdot 10^{10} \text{ at cm}^{-2}$  und eine Unsicherheit von  $u(m_{\text{Ni}}) = 12,902 \cdot 10^{10} \text{ at cm}^{-2}$ . Dies entspricht einer relativen Unsicherheit von 0,499 %.

Die Daten in Tabelle 3.5 liefern  $\bar{m}_{\text{Ni}} = 2648,944 \text{ cps}$ ,  $u(\bar{m}_{\text{Ni}}) = 20,240 \text{ cps}$  und eine relative Standardabweichung von 0,764 %.

Zum Vergleich der Werte an den verschiedenen Stellen wurde deren Verhältnis  $F = \frac{\bar{m}_{\text{Ni},P_1}}{\bar{m}_{\text{Ni},P_2}}$  berechnet. Berechnet man dessen Unsicherheit mit den Formeln aus Abschnitt 1.7.2, erhält man Gleichung 3.14.

$$s_F = F \cdot \sqrt{\left(\frac{s_{\bar{m}_{\text{Ni},P_1}}}{\bar{m}_{\text{Ni},P_1}}\right)^2 + \left(\frac{s_{\bar{m}_{\text{Ni},P_2}}}{\bar{m}_{\text{Ni},P_2}}\right)^2} \quad (3.14)$$

Damit beläuft sich das Verhältnis auf  $(97,661 \pm 0,912) \%$ . Die Kalibrierung bei Punkt  $P_1$  wirkt sich also nur sehr schwach aus.



Messung Nummer	$m_{\text{Ni}}$ [ $10^{10}\text{at cm}^{-2}$ ]	$\sigma_{m_{\text{Ni}}}$ [ $10^{10}\text{at cm}^{-2}$ ]
1	2593,147	36,613
2	2558,308	36,214
3	2597,808	36,743
4	2589,772	36,641
5	2573,335	36,266
6	2593,966	36,692
7	2583,938	36,769
8	2582,206	36,598
9	2572,225	36,617
10	2625,051	36,929
	$\bar{m}_{\text{Ni}}$ [ $10^{10}\text{at cm}^{-2}$ ]	2586,976
	$u(m_{\text{Ni}})$ [ $10^{10}\text{at cm}^{-2}$ ]	12,902
	$u_{\text{rel}}(m_{\text{Ni}})$ [%]	0,499

Tabelle 3.4.: Messung des Kalibrierungs-Wafers E04 bei Punkt  $P_1$  für 500 s.

Messung Nummer	$m_{\text{Ni}}$ [ $10^{10}\text{at cm}^{-2}$ ]	$\sigma_{m_{\text{Ni}}}$ [ $10^{10}\text{at cm}^{-2}$ ]
1	2657,700	37,664
2	2646,280	37,415
3	2545,800	36,381
4	2575,018	36,797
5	2650,853	37,518
6	2672,552	38,095
7	2718,030	38,662
8	2658,295	38,086
9	2692,497	38,367
10	2672,412	38,290
	$\bar{m}_{\text{Ni}}$ [ $10^{10}\text{at cm}^{-2}$ ]	2648,944
	$u(m_{\text{Ni}})$ [ $10^{10}\text{at cm}^{-2}$ ]	20,240
	$u_{\text{rel}}(m_{\text{Ni}})$ [%]	0,764

Tabelle 3.5.: Messung des Kalibrierungs-Wafers E04 bei Punkt  $P_2$  für 500 s.

Um die Probenform zu analysieren, wurde die Intensität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel gemessen. Dabei wurde Punkt  $P_1$  und  $P_2$  von 0,3 mrad bis 2,1 mrad für jeweils 500 s gemessen. Die erhaltenen Daten wurden in Abbildung 3.6 dargestellt.

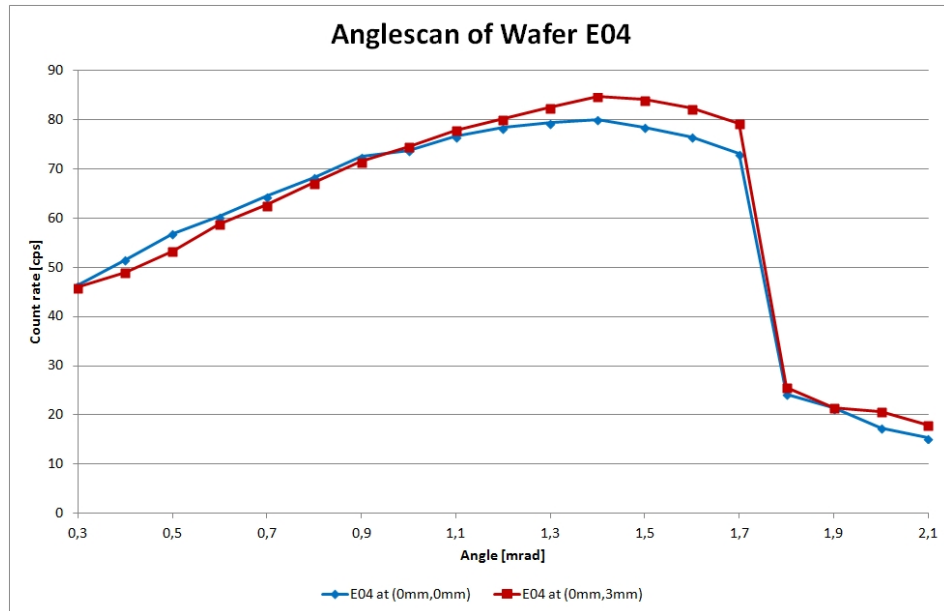


Abbildung 3.6.: Anglescan des Wafers E04 bei Punkt  $P_1$  und  $P_2$ .

Die Anglescans in Abbildung 3.6 an den beiden Punkten sind fast identisch. Beide Kurven zeigen eine deutliche Abweichung von der Stufenform eines Residuums, wie sie in Abbildung 1.11 zu sehen ist.

Zur Berechnung des Repeatability-Faktors wurde die Messung in Punkt  $P_2 = (0 \text{ mm}, 3 \text{ mm})$  verwendet, da die Standardabweichung, wenn auch unwesentlich, höher liegt. Der Faktor beträgt  $f_{\text{rep.}} = 1,000 \pm 0,008$ .

### 3.2.2. Bestimmung des Reproducibility-Faktors

#### ANNA JRA1 Proben

Um eine Abschätzung der Genauigkeit der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse als Methode machen zu können, wurde von ANNA (European Integrated Activity of Excellence and Networking for Nano- and Micro-Electronics Analysis) Proben zur Verfügung gestellt, die von mehreren teilnehmenden Labors mit unterschiedlichen Methoden gemessen wurden. TXRF wurde mit Röntgenröhren

und referenzfrei mit Synchrotronstrahlung betrieben. Kommerzielle Geräte mehrerer Hersteller kamen dabei zum Einsatz, wie ATOMIKA 8030W (mit Mo- $K_\alpha$  Anregung), ATOMIKA 8300W (mit Mo- $K_\alpha$  und W- $K_\beta$  Anregung) und Rigaku TXRF300 (mit W- $K_\beta$  Anregung). Außerdem wurde Vapor-Phase-Decomposition - Inductively-Coupled Plasma Mass Spectroscopy (VPD-ICPMS), Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy (TOF-SIMS) und Vapor-Phase-Decomposition - Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectroscopy (VPD-GF-AAS) eingesetzt. Mit VPD-GF-AAS und VPD-ICPMS Experimenten wurde bestätigt, dass die gemittelten Flächenkonzentrationen im Mittel den angestrebten Werten entsprachen [1].

Bei Vapor-Phase-Decomposition (VPD) wird mit HF-Dampf die native Oxidschicht eines Wafers aufgelöst. Es bilden sich Tröpfchen auf der Wafer-Oberfläche, in denen sich Kontaminationen sammeln. Danach wird ein Tropfen Wasser in die Mitte des Wafers pipettiert und damit die Flüssigkeit auf dem Wafer gesammelt. Bei TXRF wird die gesammelte Probe in der Mitte des Wafers platziert und anschließend getrocknet [11]. Die Vorgehensweise bei der Probenpräparation durch VPD ist in Abbildung 3.10, gemeinsam mit VPT (siehe Abschnitt 3.2.2) schematisch dargestellt.

Die Proben wurden als Joint Research Activity 1 (JRA1) gekennzeichnet und sind Wafer mit 8 in Durchmesser, die mit einem Rotationsbeschichtungsverfahren (Spin-Coating) hergestellt wurden.

Rotationsbeschichtung wird in der Halbleitertechnik benutzt, um Photolack in dünnen Schichten auf Wafer zu bringen. Dabei wird eine gewünschte Flüssigkeitsmenge auf den Wafer gebracht und durch Rotation verteilt. Überschüssiger Lack wird dabei automatisch entfernt. Anschließend wird durch Erwärmen des Wafers der Rest an Lösungsmittel aus dem Lack verdampft. Rotationsgeschwindigkeit und -dauer, Viskosität der Flüssigkeit und Flüchtigkeit des Lösungsmittels sind Faktoren, die die Dicke der entstandenen Schicht bestimmen [16]. Auch Probenherstellung ist mit dieser Methode möglich.

Die 10 Proben werden nach der Position in der Transportbox unterschieden (die Slots 10 bis 19 waren belegt). Die Flächenkonzentrationen sind in Tabelle 3.6 zu finden.

Slot	Belegung
10 bis 14	$1 \cdot 10^{12}$ at $\text{cm}^{-2}$ Ti, Fe, Ni, Cu, Zn und $1 \cdot 10^{13}$ at $\text{cm}^{-2}$ Na, Al
15 bis 19	$1 \cdot 10^{11}$ at $\text{cm}^{-2}$ Ti, Fe, Ni, Cu, Zn und $1 \cdot 10^{12}$ at $\text{cm}^{-2}$ Na, Al

**Tabelle 3.6.:** Erwartete Flächenkonzentrationen der ANNA JRA1 Proben.

Kalibrierung erfolgte mit dem ATOMIKA Wafer (4 in mit einem Flat, belegt mit 1 ng Ni). Die Messung erfolgte mit 50 kV, 55 mA und einem Messwinkel von 1,2 mrad mit einer Messzeit von 1000 s pro Punkt. Gemessen wurden 3 Punkte pro Wafer mit den Koordinaten (0 mm, 0 mm), (45 mm, 0 mm) und (90 mm, 0 mm).

Die Daten sind in Tabelle 3.7, Tabelle 3.8 und Tabelle 3.9 zu finden.

Ergebnisse mit  $<$  bedeuten, dass die Zählrate im Auswertungsbereich des Peaks weniger als das Doppelte seiner Unsicherheit ist. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse wurden die Daten in Abbildung 3.7a, Abbildung 3.7b, Abbildung 3.7c, Abbildung 3.7d und Abbildung 3.7e dargestellt.

Die Daten für die Wafer in den Slots 15 bis 19 sind in Tabelle 3.10, Tabelle 3.11 und Tabelle 3.12 zu finden.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse wurden die Daten in Abbildung 3.8a, Abbildung 3.8b, Abbildung 3.8c und Abbildung 3.8d dargestellt.

Die Elemente Na und Al konnten nicht nachgewiesen werden. Die Wafer in den Slots 10 bis 14 lassen eine deutliche laterale Abhängigkeit der Flächenkonzentration erkennen. Die meisten Werte liegen außerdem deutlich höher als erwartet. Bei den Wafern in den Slots 15 bis 19 kommt man an manchen Punkten an die Nachweisgrenzen, wobei Ti überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte.

Verglichen mit den anderen Labors und Methoden konnte für TXRF eine erhöhte Streuung der Ergebnisse durch verschiedene Faktoren nachgewiesen werden. Einerseits sind unterschiedliche Anregungen ein Faktor. Im Falle der Anregung einer Röntgenröhre mit Mo-Anode erhält man eine höhere Streuung der Ergebnisse mit niedrigeren Konzentrationen und Ordnungszahlen nachzuweisender Elemente im Gegensatz zu einer Röntgenröhre mit W-Anode oder Synchrotronstrahlung (die benutzte Synchrotronstrahlung in Verbindung mit einem Monochromator befand sich im Energiebereich unterhalb von 2 keV). Ein weiterer Faktor ist die unterschiedliche laterale Auflösung der Methoden. Als wichtigster Beitrag zur Abweichung werden jedoch unterschiedliche Kalibrierungsstandards vermutet. Um die Streuung der Ergebnisse der verschiedenen Labors zu reduzieren, wurde vorgeschlagen weitere Proben mit verschiedenen Methoden herzustellen um neue, geeignetere Kalibrierungsstandards zu finden [1].

Die Messungen der Spin-Coated Wafer mit TXRF wurden mit VPD GF-AAS verglichen. Dabei traten deutliche Unterschiede zwischen Messungen auf, bei denen die Proben mit VPD behandelt wurden und bei denen dies nicht der Fall war. Als einer der Gründe für diese Abweichungen wurde wieder die Messung lokaler Konzentrationsunterschiede mit TXRF identifiziert. Im Gegensatz dazu wird bei VPD-Behandlung die Verunreinigung der gesamten Oberfläche über diese integriert.

<b>Element</b>	<b><math>c</math></b>	<b><math>\sigma</math></b>
	<b>[<math>10^{10}</math>at cm<math>^{-2}</math>]</b>	<b>[<math>10^{10}</math>at cm<math>^{-2}</math>]</b>
<b>Slot</b>	<b>10</b>	
Ti	162,1	34,3
Fe	178,9	11,4
Ni	193,4	9,2
Cu	148,8	7,5
Zn	174,6	7,8
<b>Slot</b>	<b>11</b>	
Ti	199,3	34,8
Fe	180,8	11,7
Ni	203,9	9,4
Cu	151,2	7,7
Zn	172,3	7,9
<b>Slot</b>	<b>12</b>	
Ti	93,6	29,6
Fe	135,4	9,7
Ni	137,5	7,5
Cu	106,1	6,1
Zn	120,9	6,2
<b>Slot</b>	<b>13</b>	
Ti	182,0	32,1
Fe	185,5	10,6
Ni	196,8	8,7
Cu	148,6	7,0
Zn	186,7	7,4
<b>Slot</b>	<b>14</b>	
Ti	159,5	35,3
Fe	184,3	11,7
Ni	199,8	9,4
Cu	146,4	7,5
Zn	176,5	7,9

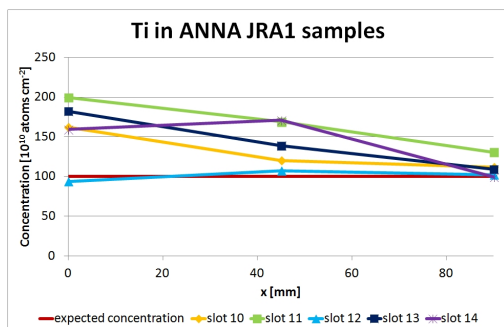
**Tabelle 3.7.:** Messung der ANNA JRA1 Spin-Coated-Wafer in den Slots 10 bis 14 auf den Koordinaten (0 mm, 0 mm).

<b>Element</b>	<b>c</b>	<b><math>\sigma</math></b>
	[ $10^{10}$ at cm $^{-2}$ ]	[ $10^{10}$ at cm $^{-2}$ ]
<b>Slot</b>	<b>10</b>	
Ti	120,4	33,4
Fe	122,5	10,3
Ni	136,5	8,0
Cu	107,8	6,6
Zn	131,6	6,7
<b>Slot</b>	<b>11</b>	
Ti	168,9	34,2
Fe	176,1	11,2
Ni	194,0	9,2
Cu	153,2	7,5
Zn	169,9	7,7
<b>Slot</b>	<b>12</b>	
Ti	107,1	28,6
Fe	118,0	9,3
Ni	126,2	7,1
Cu	88,6	5,7
Zn	114,7	6,0
<b>Slot</b>	<b>13</b>	
Ti	138,8	31,2
Fe	165,3	10,3
Ni	160,2	8,0
Cu	118,2	6,4
Zn	158,0	6,9
<b>Slot</b>	<b>14</b>	
Ti	170,8	34,7
Fe	166,3	11,0
Ni	150,6	8,5
Cu	121,8	6,9
Zn	150,7	7,3

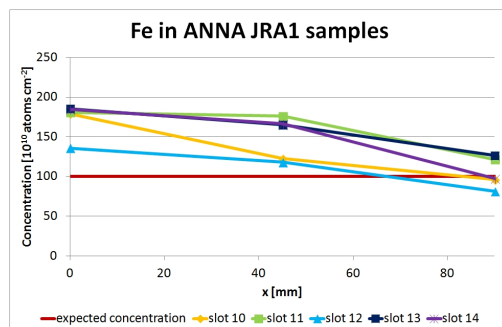
**Tabelle 3.8.:** Messung der ANNA JRA1 Spin-Coated-Wafer in den Slots 10 bis 14 auf den Koordinaten (45 mm, 0 mm).

<b>Element</b>	<b><math>c</math></b>	<b><math>\sigma</math></b>
	<b><math>[10^{10} \text{at cm}^{-2}]</math></b>	<b><math>[10^{10} \text{at cm}^{-2}]</math></b>
<b>Slot</b>	<b>10</b>	
Ti	112,0	32,5
Fe	96,0	9,9
Ni	102,8	7,3
Cu	91,8	6,1
Zn	102,6	6,1
<b>Slot</b>	<b>11</b>	
Ti	130,6	33,6
Fe	121,5	10,3
Ni	130,9	8,0
Cu	107,6	6,6
Zn	117,8	6,6
<b>Slot</b>	<b>12</b>	
Ti	101,9	29,8
Fe	81,3	9,0
Ni	86,8	6,6
Cu	71,2	5,5
Zn	86,8	5,5
<b>Slot</b>	<b>13</b>	
Ti	109,1	30,6
Fe	126,7	9,4
Ni	109,3	7,0
Cu	88,6	5,8
Zn	112,5	6,0
<b>Slot</b>	<b>14</b>	
Ti	99,5	33,9
Fe	97,3	10,1
Ni	112,5	7,7
Cu	96,6	6,4
Zn	108,6	6,5

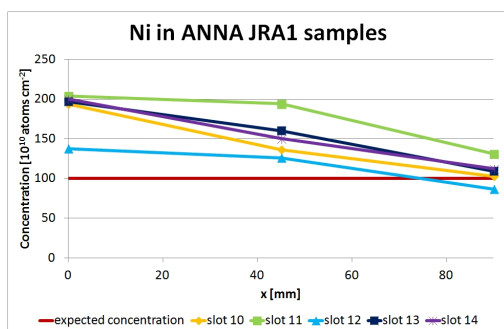
**Tabelle 3.9.:** Messung der ANNA JRA1 Spin-Coated-Wafer in den Slots 10 bis 14 auf den Koordinaten (90 mm, 0 mm).



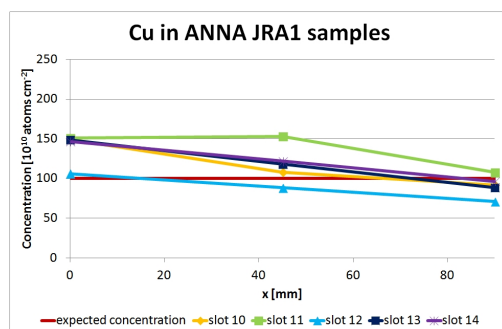
(a) Gemessene Ti-Konzentration.



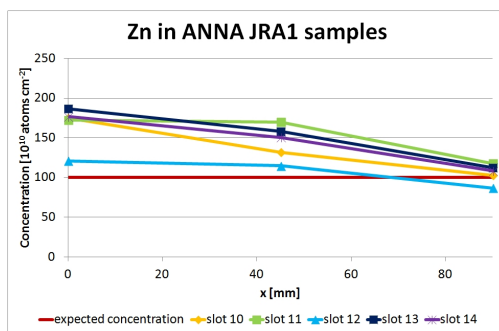
(b) Gemessene Fe-Konzentration.



(c) Gemessene Ni-Konzentration.



(d) Gemessene Cu-Konzentration.



(e) Gemessene Zn-Konzentration.

**Abbildung 3.7.:** Ergebnisse der Messungen der JRA1-Proben in den Slots 10 bis 14 entlang der x-Achse (Daten siehe Tabelle 3.7, Tabelle 3.8 und Tabelle 3.9)



<b>Element</b>	<b><math>c</math></b> [ $10^{10}$ at cm $^{-2}$ ]	<b><math>\sigma</math></b> [ $10^{10}$ at cm $^{-2}$ ]
<b>Slot</b>	<b>15</b>	
Ti	<47,7	-
Fe	35,1	8,9
Ni	17,1	6,0
Cu	13,3	4,9
Zn	20,5	4,7
<b>Slot</b>	<b>16</b>	
Ti	<89,1	-
Fe	33,1	9,0
Ni	20,7	6,1
Cu	20,3	5,0
Zn	23,6	4,8
<b>Slot</b>	<b>17</b>	
Ti	<55,9	-
Fe	35,4	9,6
Ni	34,5	6,5
Cu	25,3	5,3
Zn	34,0	5,2
<b>Slot</b>	<b>18</b>	
Ti	<49,6	-
Fe	35,2	9,5
Ni	19,4	6,6
Cu	19,2	5,4
Zn	39,7	5,3
<b>Slot</b>	<b>19</b>	
Ti	<49,9	-
Fe	30,8	9,5
Ni	18,4	6,5
Cu	16,8	5,4
Zn	31,8	5,2

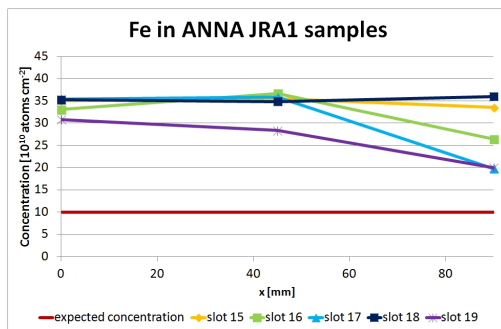
**Tabelle 3.10.:** Messung der ANNA JRA1 Spin-Coated-Wafer in den Slots 15 bis 19 auf den Koordinaten (0 mm, 0 mm).

<b>Element</b>	<b>c</b>	<b><math>\sigma</math></b>
	[10 <sup>10</sup> at cm <sup>-2</sup> ]	[10 <sup>10</sup> at cm <sup>-2</sup> ]
<b>Slot</b>	<b>15</b>	
Ti	<65,2	-
Fe	35,5	8,9
Ni	31,5	6,0
Cu	17,4	4,9
Zn	22,5	4,7
<b>Slot</b>	<b>16</b>	
Ti	<79,5	-
Fe	36,7	9,1
Ni	14,0	6,1
Cu	19,4	5,0
Zn	24,4	4,8
<b>Slot</b>	<b>17</b>	
Ti	-	-
Fe	35,8	9,4
Ni	20,2	6,5
Cu	18,5	5,2
Zn	22,7	5,0
<b>Slot</b>	<b>18</b>	
Ti	<55,2	-
Fe	34,8	9,5
Ni	20,3	6,4
Cu	11,9	5,2
Zn	21,4	5,1
<b>Slot</b>	<b>19</b>	
Ti	-	-
Fe	28,4	9,6
Ni	21,6	6,5
Cu	19,0	5,4
Zn	19,4	5,0

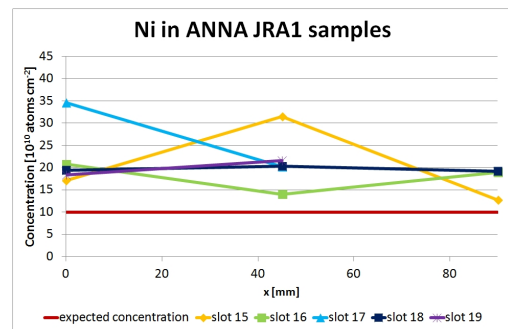
**Tabelle 3.11.:** Messung der ANNA JRA1 Spin-Coated-Wafer in den Slots 15 bis 19 auf den Koordinaten (45 mm, 0 mm).

<b>Element</b>	<b><math>c</math></b> [ $10^{10}$ at cm $^{-2}$ ]	<b><math>\sigma</math></b> [ $10^{10}$ at cm $^{-2}$ ]
<b>Slot</b>	<b>15</b>	
Ti	<67,3	-
Fe	33,5	8,7
Ni	12,8	5,8
Cu	14,1	4,7
Zn	17,4	4,5
<b>Slot</b>	<b>16</b>	
Ti	<35,2	-
Fe	26,4	8,7
Ni	18,9	5,6
Cu	16,8	4,7
Zn	10,6	4,4
<b>Slot</b>	<b>17</b>	
Ti	-	-
Fe	19,7	9,1
Ni	<15,0	-
Cu	16,1	5,1
Zn	18,6	4,9
<b>Slot</b>	<b>18</b>	
Ti	<70,4	-
Fe	35,9	9,2
Ni	19,2	6,2
Cu	13,2	5,1
Zn	11,9	4,9
<b>Slot</b>	<b>19</b>	
Ti	-	-
Fe	20,0	9,2
Ni	<15,4	-
Cu	<14,1	-
Zn	11,6	4,8

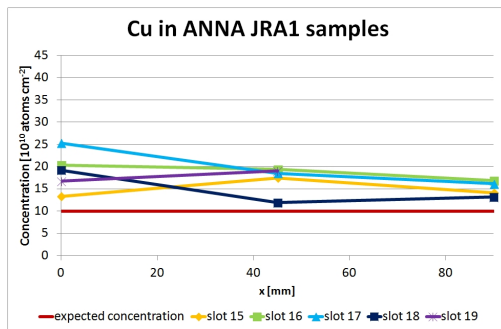
**Tabelle 3.12.:** Messung der ANNA JRA1 Spin-Coated Wafer in den Slots 1519 auf den Koordinaten (90 mm, 0 mm).



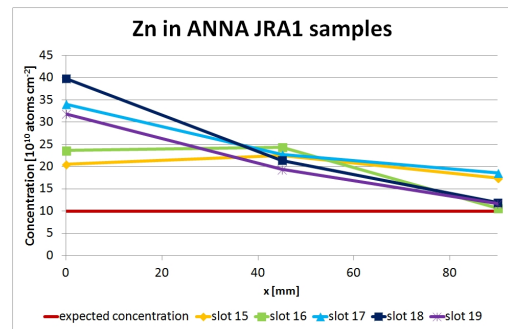
(a) Gemessene Fe-Konzentration.



(b) Gemessene Ni-Konzentration.



(c) Gemessene Cu-Konzentration.



(d) Gemessene Zn-Konzentration.

**Abbildung 3.8.:** Ergebnisse der Messungen der JRA1-Proben in den Slots 15 bis 19 entlang der x-Achse (Daten siehe Tabelle 3.10, Tabelle 3.11 und Tabelle 3.12).

Führt man mit TXRF mehrere Messungen durch und mittelt die Ergebnisse, bemerkt man aber höhere Werte als bei VPD. Man könnte daher auch argumentieren, dass die Sammlung der Verunreinigung bei VPD nicht zuverlässig ist. Diese Abweichung tritt bei edlen Metallen häufiger auf als beispielsweise bei Ni. Bei der Untersuchung von Tröpfchen einer Ni-Lösung auf Wafern mit Massen im Bereich von 10 pg bis 1000 pg durch TXRF mit W-Anregung und VPD-GF-AAS wurde die Linearität der Geraden von erwarteter Masse über gemessener Masse überprüft. Dabei stimmten die Ergebnisse von TXRF und VPD-GF-AAS im Bereich von 10 pg bis 100 pg gut überein und zeigten erwartete Linearität. Bei höheren Massen lagen die TXRF-Ergebnisse unter dem erwarteten Wert. Untersuchungen von mehreren Tröpfchen mit 1000 pg zeigten deutliche Schwankungen bei der Herstellung. Bei Betrachtung im Mikroskop zeigte sich, dass die Morphologie der Proben nicht reproduzierbar ist. Beim Trocknen mancher Tröpfchen bildeten sich Kristalle, die durch Selbstabsorption und Störung der stehenden Wellen die Messergebnisse beeinflussen. Da die Kalibrierung entweder mit Tröpfchen auf Wafern oder mit Spin-Coated-Wafern erfolgt, machen sich diese Effekte auch dort bemerkbar. Unterschiedliche Kontaminationen liefern, abhängig von Morphologie der Probe und Messwinkel, unterschiedliche Messsignale. Für die verschiedenen Labors liegen die Ergebnisse teilweise um einen Faktor 6 auseinander [19].

### **Pico-Droplet- und VPT-Proben**

Zur Umsetzung der Ergebnisse aus Abschnitt 3.2.2 wurden mit Pico-Droplets belegte und mit VPT behandelte Wafer als nächste Testkandidaten vorgeschlagen. Die Beschreibung der Methoden, mit der die Proben hergestellt wurden, folgen in den Paragraphen in denen die Messergebnisse vorgestellt werden.

**Pico-Droplet-Proben** Von Ulla Fitschen und ihrem Team wurde ein Tintenstrahl Drucker umgebaut, dass kleine Tröpfchen mit Probenflüssigkeit auf einen Träger aufgedruckt werden können. Dazu wurde der Blattvorschub eines Hewlett-Packard DeskJet 500C entfernt. Bei den Patronen vom Typ HP 26 wurde die Oberseite mit den Ventilen und den Druckbehältern entfernt, mit einer Verschlusskappe und mit einer Spritze versehen was die manuelle Anpassung des Drucks in der Patrone erlaubt. Die Probenmuster wurden mit Corel PHOTO-PAINT 12 generiert [10].

Mit dieser Methode wurden von ihnen 2 Wafer mit 8 in Durchmesser und einem Notch mit Pico-Droplets in einem Raster von  $30 \times 30$  Tröpfchen einer Ni-Lösung auf einer Fläche von  $2,8 \text{ mm} \times 2,8 \text{ mm}$  belegt. Erwartet wurde eine Probenmasse von 1,026 ng Ni, was einer Flächenkonzentration von  $2096,44 \cdot 10^{10} \text{ at cm}^{-2}$  entspricht.

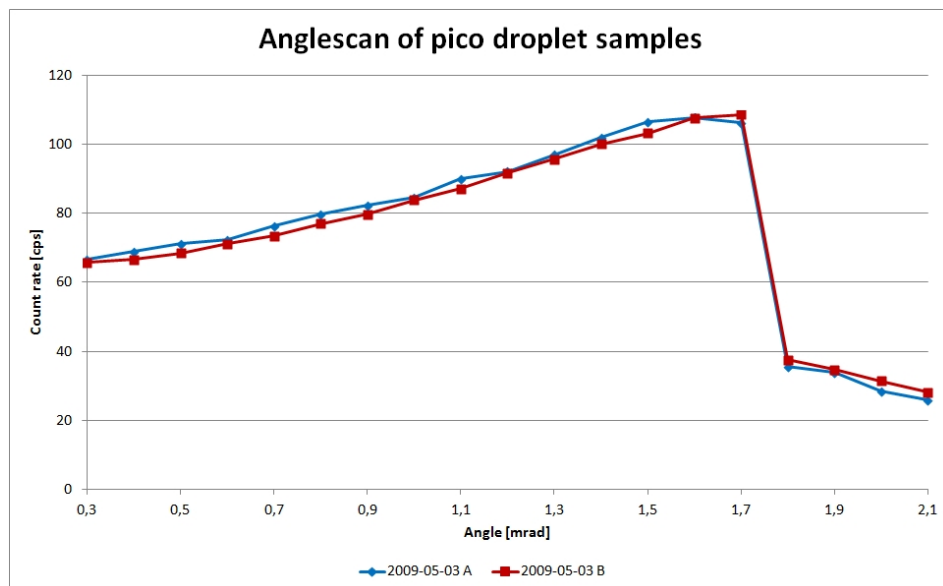
In den nachfolgenden Messungen wurden diese Proben als 2009-05-03-A und 2009-05-03-B bezeichnet.

Vor den Messungen wurde mit dem neuen Standardreferenz-Wafer E04 kalibriert. Die Bestimmung der Masse von Ni erfolgte bei 50 kV, 55 mA und unter einem Winkel von 1,2 mrad an der Stelle (0 mm, 0 mm) mit einer Messdauer von 500 s. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.13 zu finden. Es zeigt sich eine deutlich höhere Probenmenge als erwartet und zwar 152,4% des erwarteten Wertes bei Wafer A und 153,2% des erwarteten Wertes bei Wafer B.

An der gleichen Stelle wurde von beiden Proben auch ein Winkelprofil aufgezeichnet, wobei jede Einzelmessung bei 50 kV, 55 mA in einem Bereich von 0,3 mrad bis 2,1 mrad je 500 s gedauert hat. Die Daten wurden in Abbildung 3.9 grafisch dargestellt.

Probe	$c_{\text{Ni}}$ [ $10^{10}\text{at cm}^{-2}$ ]	$\sigma_{c_{\text{Ni}}}$ [ $10^{10}\text{at cm}^{-2}$ ]
2009-05-03-A	3195,145	43,073
2009-05-03-B	3212,764	43,272

**Tabelle 3.13.:** Auswertung der Messungen von 2009-05-03-A und 2009-05-03-B. Die erwartete Flächenkonzentration liegt bei 1,026 ng für Ni, was einer Flächenkonzentration von  $2096,44 \cdot 10^{10}\text{at cm}^{-2}$  entspricht.



**Abbildung 3.9.:** Winkelprofil der Pico-Droplet-Proben.

Wenn man Abbildung 1.11 mit Abbildung 3.9 vergleicht, zeigen sich deutliche Abweichungen vom Winkelprofil eines Residuums.

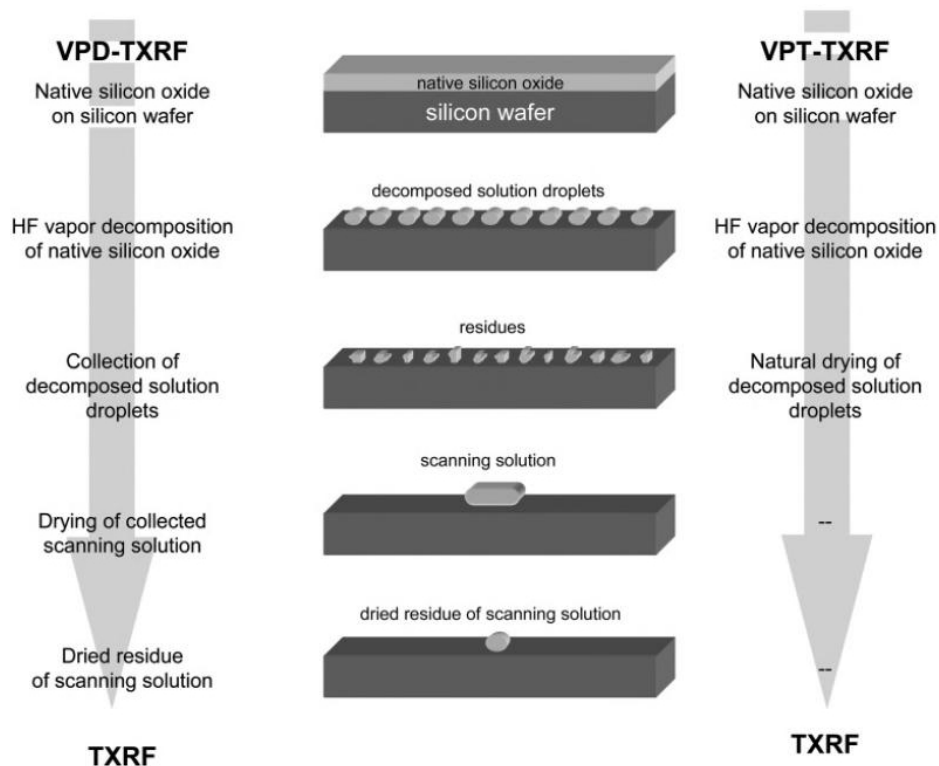
**VPT-Proben** Diese 2 Proben waren ebenfalls 8 in Wafer mit Notch, bei denen Ni-Lösung mit IAP (Immersion in Alkaline Hydrogen Peroxide Solution) aufgetragen wurde. Die Mischung aus Ammoniak, Wasserstoff-Peroxid und Wasser ist ein häufiges Reinigungsmittel um Partikel von Wafer-Oberflächen zu entfernen. Wenn Metallionen in der Lösung vorhanden sind adsorbieren sie auf der Oberfläche und sammeln sich in der Siliciumoxid-Schicht. Diese bildet sich, wenn Wasserstoff-Peroxid mit der Wafer-Oberfläche reagiert. Das Ammoniak löst gleichzeitig die Oxid-Schicht wieder und hält die Schichtdicke konstant, was für eine Akkumulation der Verunreinigungen im Oxid sorgt. Bei IAP wird die chemische Adsorption absichtlich genutzt um Metall auf Wafer-Oberflächen aufzubringen. Dabei wird das gewünschte Element dem Lösungsmittelbad beigemischt [25]. Anschließend wird mit dem VPT-Verfahren die Schicht in kleine Partikel zersetzt.

Beim Vapor-Phase-Treatment (VPT) werden Elemente mit Ordnungszahlen größer als Si in einer Oxid-Schicht an der Oberfläche gesammelt. Dabei werden die Wafer in O-Atmosphäre zuerst aufgeheizt um eine Oxidschicht zu erzeugen, in der sich die Kontaminationen sammeln. Dann wird mit HF-Dampf die Oberfläche aufgelöst und die entstandenen Lösungströpfchen werden anschließend getrocknet. Kontaminationen können damit von Schichten in Residuen umgewandelt werden, was die Intensität und somit die Nachweisgrenzen verbessert [11]. Ein Schema der Probenvorbereitung bei VPD- und VPT-TXRF ist in Abbildung 3.10 zu sehen.

Bei der Herstellung der Proben von der Siltronic Japan Corp. für ANNA, wurde zuerst eine Ni-Konzentration mit IAP in einer Oxid-Schicht auf dem Wafer aufgebracht und anschließend mit VPT die Schicht zu einem Residuum zersetzt.

Es wurde eine Flächenkonzentration von  $150 \cdot 10^{10} \text{at cm}^{-2}$  erwartet. Diese Proben erhielten die Bezeichnung 2009-06-22-N und 2009-06-22-O. Da die Probe über eine größere Fläche verteilt war, wurden mehrere Punkte abgetastet. Dabei wurde jeder Punkt bei 50 kV, 55 mA, einem Winkel von 1,2 mrad und jeweils für 500 s gemessen. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst und in Abbildung 3.11a und Abbildung 3.11b grafisch dargestellt.

Die Werte für Wafer 2009-06-22-N liegen zwischen 95,5 % bis 155,6 % des erwarteten Wertes von  $1,5 \cdot 10^{12} \text{at cm}^{-2}$ . Bei Berechnung des Mittelwertes, der empirischen Standardabweichung und der Fehlerfortpflanzung der Standardabweichungen der Einzelwerte erhält man eine Konzentration von  $(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{12} \text{at cm}^{-2}$ .

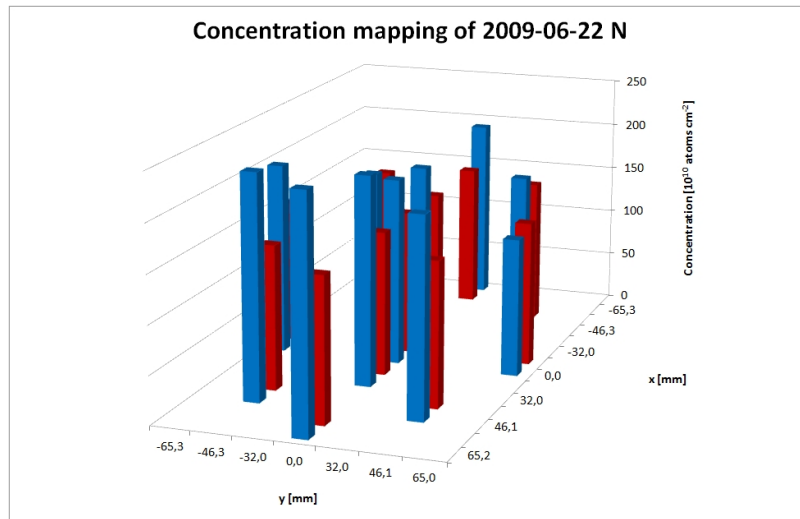


**Abbildung 3.10.:** Schematische Darstellung der Probenvorbereitung bei VPD- und VPT-TXRF [11].

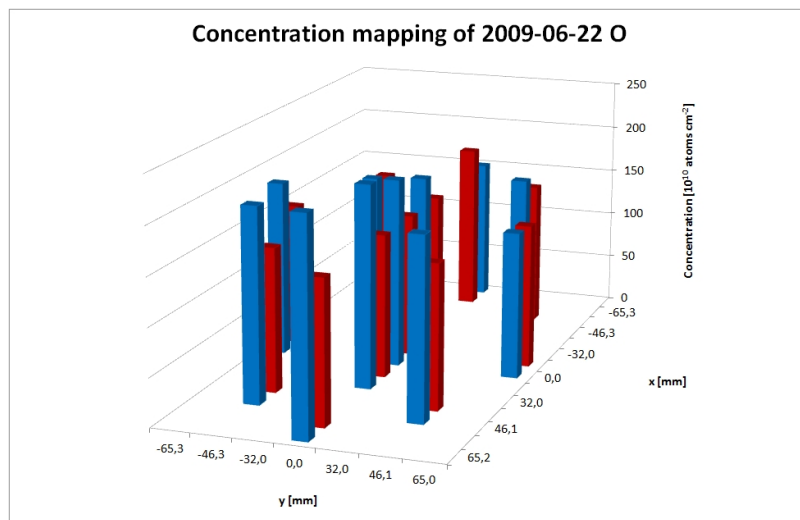
x [mm]	y [mm]	$c_N$ [ $10^{10}$ at $cm^{-2}$ ]	$\sigma_{c_N}$ [ $10^{10}$ at $cm^{-2}$ ]	$c_O$ [ $10^{10}$ at $cm^{-2}$ ]	$\sigma_{c_O}$ [ $10^{10}$ at $cm^{-2}$ ]
0	0	194,9	10,8	197,7	10,1
32	0	218,3	11,1	211,9	10,2
-32	0	189,1	10,8	180,8	9,8
0	-65,3	200,1	10,7	184,1	10,0
46,1	-46,3	233,3	11,2	202,6	10,4
65,2	0	241,9	11,4	222,7	10,4
46,1	46,1	205,9	10,8	188,9	10,0
0	65	143,2	9,9	152,6	9,5
-46,3	46,1	166,3	10,4	166,3	9,5
-65,3	0	191,6	10,7	175,8	9,9
-46,3	-46,3	157,9	10,2	155,7	9,4

**Tabelle 3.14.:** Messung der Wafer 2009-06-22-N und 2009-06-22-O entlang eines Rasters von 11 Punkten, mit einer erwarteten Flächenkonzentration für Ni von  $1,5 \cdot 10^{12}$  at  $cm^{-2}$ .





(a) Wafer 2009-06-22-N (Daten siehe Tabelle 3.14).



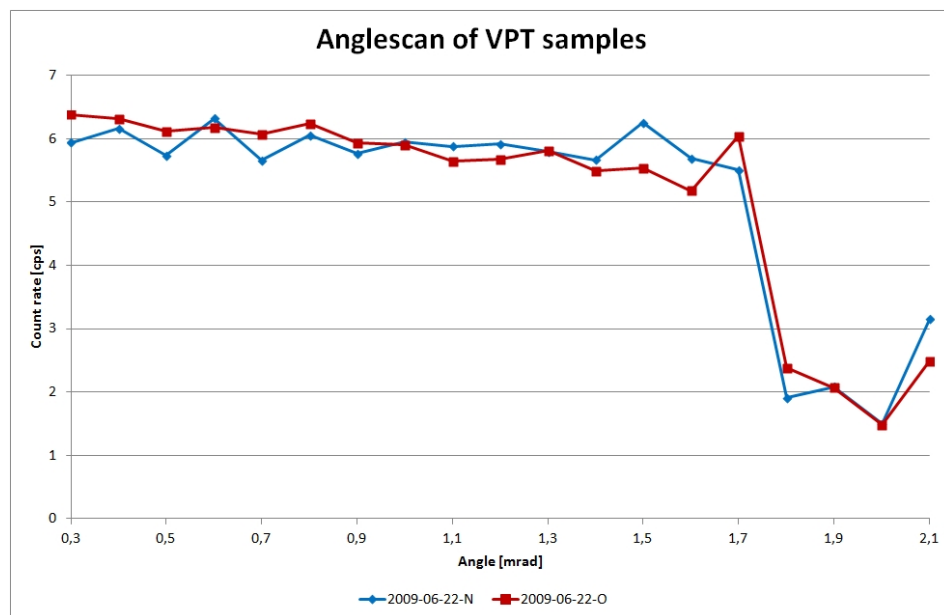
(b) Wafer 2009-06-22-O (Daten siehe Tabelle 3.14).

**Abbildung 3.11.:** Resultate des Oberflächen-Mappings der VPT-Proben. Rote Säulen beschreiben die erwartete und blaue Säulen beschreiben die gemessene Oberflächenkonzentration.

Ein sehr ähnliches Ergebnis erhält man für Wafer 2009-06-22-O, wobei die Messwerte im Bereich 101,7% bis 141,3% des erwarteten Wertes liegen. Bei gleicher Vorgehensweise erhält man eine Flächenkonzentration von  $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{12} \text{ at cm}^{-2}$ .

Die Rastermessungen in Abbildung 3.11a und Abbildung 3.11b, machen eine Erhöhung der Konzentration entlang der x-Achse deutlich.

Bei Punkt (0 mm, 0 mm) wurde ein Winkelprofil im Bereich von 0,3 mrad bis 2,1 mrad mit jeweils 500 s Messdauer erstellt. Die Daten wurden in Abbildung 3.12 grafisch dargestellt.



**Abbildung 3.12.:** Winkelprofil der VPT Wafer.

Vergleicht man Abbildung 3.12 mit Abbildung 1.11 erkennt man eine schöne Residuums-Struktur. Die zackige Form der Linien liegt an den relativ geringen Zählraten der Einzelmessung.

Die hohe Streuung der Messergebnisse macht die Bestimmung des Reproducibility-Faktors zu diesem Zeitpunkt unmöglich und weitere Untersuchungen notwendig.

### 3.2.3. Bestimmung des Bias-Faktors

Wie bereits erwähnt, wurden zur Bestimmung der Messunsicherheit der ATOMIKA 8030W wurden neue Standards beschafft. Darunter sind neue Kalibrierstandards (siehe Unterabschnitt 3.2.1) und neue Standardreferenzmaterialien zur Herstellung

von Proben. Dazu gehören die Mehrelementstandards NIST SRM 1640, NIST SRM 1643e und Merck CertiPUR Multielement Solution X, sowie der Einzelementstandard Merck Standard Solution Ni.

## Messung der Multielementstandards

Zuerst wurden die Multielementlösungen gemessen. Da diese Flüssigkeiten sehr viele Elemente beinhalten und daher eine hohe Gesamtkonzentration aufweisen, wurden sie verdünnt um die Linearität bei den Messungen nach Möglichkeit zu erhalten. Manche Elemente sind jedoch nur in sehr geringen Mengen vorhanden, daher wurde nur ein Faktor  $\approx 10$  gewählt um sie noch nachweisen zu können.

Mit Gleichung 3.1 wurden zuerst die nötigen Mengen an dreifach destilliertem Wasser und Mutterlösung geplant, was gleichzeitig auch die Bestimmung der Unsicherheit der erhaltenen Konzentration erlaubt. Dazu erhält man nach kurzer Umformung

$$V_{\text{alt}} = V_{\text{ges}} \frac{c_{\text{neu}}}{c_{\text{alt}}} \quad (3.15)$$

Die Anzahl der Schritte, die beim Pipettieren notwendig sind, fließt direkt bei der Berechnung der Unsicherheit ein. Die Mutterlösung muss nur einmal und tridestilliertes Wasser muss dreimal in den Probenbehälter pipettiert werden um die Sollmenge zu erreichen. Mit den Formeln für die Fehlerfortpflanzung aus Abschnitt 1.7.2 erhält man  $s_{V_{\text{alt}}} = s_{\text{Waage}}$ ,  $s_{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{3} \cdot s_{\text{Waage}}$  und  $s_{V_{\text{ges}}} = 2 \cdot s_{\text{Waage}}$ , was zu einer Unsicherheit der neuen Konzentration von  $s_{c_{\text{neu}}} = c_{\text{neu}} \cdot \sqrt{\left(\frac{s_{c_{\text{alt}}}}{c_{\text{alt}}}\right)^2 + \left(\frac{s_{V_{\text{alt}}}}{V_{\text{alt}}}\right)^2 + \left(\frac{s_{V_{\text{ges}}}}{V_{\text{ges}}}\right)^2}$  führt.

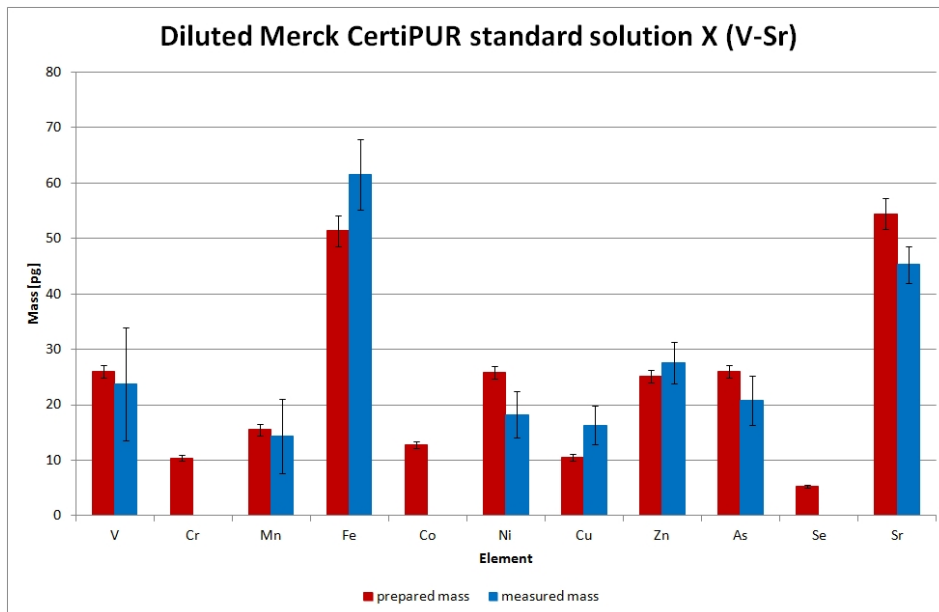
Von Merck CertiPUR Multielement Solution X wurden 3093,1 mg mit 27 009,8 mg aufgegossen. Von NIST SRM 1640 wurden 3021,4 mg mit 26 873,7 mg aufgegossen. Von NIST SRM 1643e wurden 3061,2 mg mit 27 102,3 mg aufgegossen. Die erhaltene Messunsicherheit beinhaltet die Standardabweichung der Lösung, der Waage und der Pipette. Nach Vorbereitung der Lösungen wurden jeweils ein Punkt auf einen sauberen Wafer getropft und bei 55 kV, 50 mA, einem Winkel von  $1,2^\circ$  für 500 s pro Punkt gemessen. Kalibrierung erfolgte mit Standard E04. Die Messunsicherheit beinhaltet nur die Standardabweichung aus den Reports der Anlage.

Die Daten der Messung der verdünnten Merck CertiPUR Lösung ist in Tabelle 3.15 zu finden und in Abbildung 3.13 grafisch dargestellt

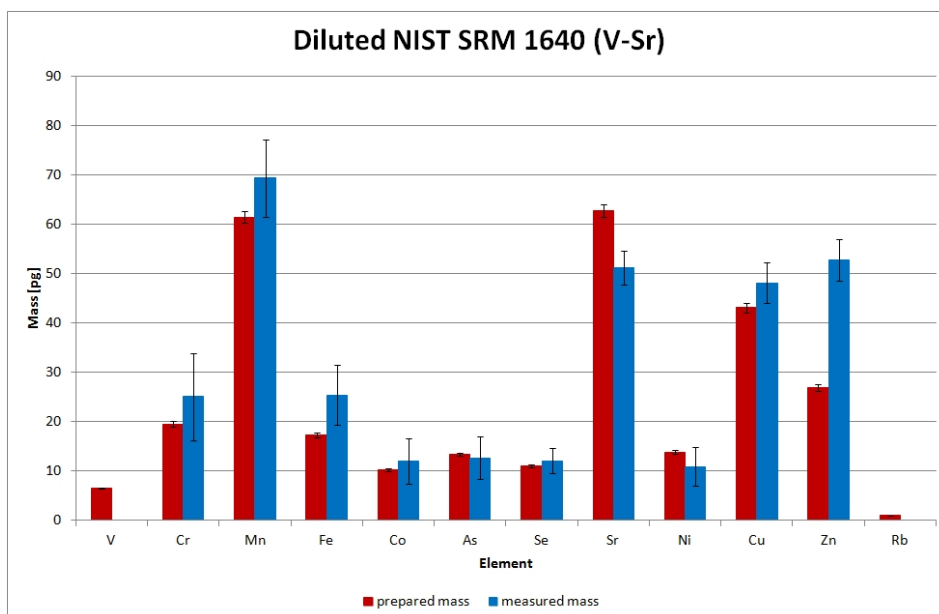
Die Daten der Messung der verdünnten NIST SRM 1640 Lösung ist in Tabelle 3.16 zu finden und in Abbildung 3.14 grafisch dargestellt

Element	$m_{\text{prep.}}$ [pg]	$s_{m_{\text{prep.}}}$ [pg]	$m_{\text{meas.}}$ [pg]	$s_{m_{\text{meas.}}}$ [pg]
Mg	7678,6	161,9	-	-
K	1388,7	106,4	1513,54	92,31
Ca	18177,1	445,1	17802,87	228,77
V	26,0	1,2	23,83	10,20
Cr	10,4	0,6	<14,59	
Mn	15,5	1,1	14,37	6,71
Fe	51,4	2,8	61,58	6,35
Co	12,8	0,6	<11,29	
Ni	25,8	1,2	18,25	4,17
Cu	10,5	0,6	16,35	3,51
Zn	25,2	1,1	27,58	3,76
As	26,0	1,2	20,87	4,42
Se	5,3	0,3	<7,11	
Sr	54,5	2,8	45,33	3,32
Mo	53,4	2,8	-	-
Cd	10,2	0,6	<397,40	
Ba	26,0	1,2	<61,43	
Tl	5,3	0,3	<4,73	
Pb	13,1	0,6	<14,91	
Bi	5,4	0,3	9,38	3,95

**Tabelle 3.15.:** Messung von  $(5,0 \pm 0,1)$   $\mu\text{l}$  verdünnter Merck CertiPUR Multielement Solution X. Die Elemente Be, B und Na sind zwar in der Lösung enthalten, wurden aber in der Tabelle nicht inkludiert, da sie nicht mit der ATOMIKA 8030W nachgewiesen werden können.



**Abbildung 3.13.:** Resultate der Messung von Merck CertiPUR (Elemente V bis Sr). Daten siehe Tabelle 3.15.

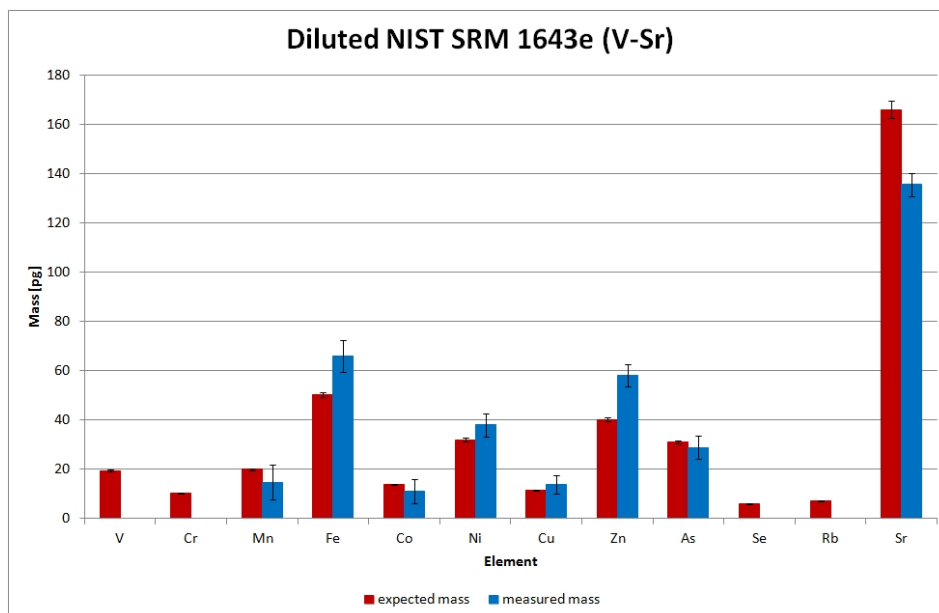


**Abbildung 3.14.:** Resultate der Messung von NIST SRM 1640 (Elemente V bis Sr). Daten siehe Tabelle 3.16.

<b>Certified</b>				
<b>Element</b>	$m_{\text{prep.}}$ [pg]	$s_{m_{\text{prep.}}}$ [pg]	$m_{\text{meas.}}$ [pg]	$s_{m_{\text{meas.}}}$ [pg]
V	6,6	0,2	<13,58	-
Cr	19,5	0,6	25,10	8,81
Mn	61,5	1,3	69,40	7,85
Fe	17,4	0,5	25,46	6,01
Co	10,3	0,2	12,03	4,62
As	13,5	0,3	12,70	4,34
Se	11,1	0,3	12,14	2,59
Sr	62,9	1,3	51,24	3,41
Mo	23,7	0,5	-	-
Ag	3,9	0,1	<386,86	-
Cd	11,5	0,3	-	-
Sb	7,0	0,2	-	-
Ba	74,9	1,6	125,09	50,65
Pb	14,1	0,3	<15,10	-
<b>Reference</b>				
<b>Element</b>	$m_{\text{prep.}}$ [pg]	$s_{m_{\text{prep.}}}$ [pg]	$m_{\text{meas.}}$ [pg]	$s_{m_{\text{meas.}}}$ [pg]
Mg	2944,9	60,7	-	-
K	503,1	12,2	400,91	70,77
Ca	3565,4	74,9	3936,99	78,24
Ni	13,9	0,3	10,94	3,96
Cu	43,1	0,9	48,16	4,16
Zn	26,9	0,6	52,77	4,22
Rb	1,0	0,0	<4,25	-
<b>Information</b>				
<b>Element</b>	$m_{\text{prep.}}$ [pg]	$s_{m_{\text{prep.}}}$ [pg]	$m_{\text{meas.}}$ [pg]	$s_{m_{\text{meas.}}}$ [pg]
Tl	<2,5	-	-	-

**Tabelle 3.16.:** Messung von  $(5,0 \pm 0,1)$   $\mu\text{l}$  verdünnter NIST SRM 1640 Lösung. Die Elemente Li, Na und Si sind zwar in der Lösung enthalten, wurden aber in der Tabelle nicht inkludiert, da sie nicht mit der ATOMIKA 8030W nachgewiesen werden können.

Die Daten der Messung der verdünnten NIST SRM 1643e Lösung ist in Tabelle 3.17 zu finden und in Abbildung 3.15 grafisch dargestellt



**Abbildung 3.15.:** Resultate der Messung von NIST SRM 1643e (Elemente V bis Sr). Daten siehe Tabelle 3.17.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass die Ergebnisse erheblich unter den erwarteten Probenmassen liegen. Aus den Messungen des Kalibrierungs-Wafers E04 ist nicht zu erwarten, dass dort etwas grundlegend schief läuft. Da die, trotz Verdünnung, immer noch sehr großen Probenmassen zur einer Selbstabsorption führen könnten, wurde im nächsten als Nächstes reines Ni gemessen.

### Messung einer Ni-Lösung

Beim Merck Standardreferenzmaterial Ni mit  $(1000 \pm 2) \mu\text{g l}^{-1}$  konnte viel stärker verdünnt werden, um Selbstabsorption gänzlich ausschließen zu können. Dabei wurden 3 verdünnte Lösungen mit einem Verdünnungsfaktor von  $\approx 5000$  angefertigt, was über eine Zwischenlösung erreicht wurde. Zuerst wurden vom Standard  $303,5 \mu\text{g}$  mit  $29\,842,6 \mu\text{g}$  aufgegossen. Anschließend wurden von der Zwischenlösung mit der Konzentration von  $(10\,067,6 \pm 21,2) \text{ng l}^{-1}$  drei neue Lösungen angesetzt, Lösung 1 mit  $29\,490,1 \mu\text{g}$  Wasser,  $598,5 \mu\text{g}$  Ni-Lösung und einer Konzentration von  $(1001,5 \pm 20,1) \text{ng l}^{-1}$ , Lösung 2 mit  $28\,766,2 \mu\text{g}$  Wasser,  $599,5 \mu\text{g}$  Ni-Lösung und einer Konzentration von  $(1027,5 \pm 20,6) \text{ng l}^{-1}$  und Lösung 3 mit  $29\,497,5 \mu\text{g}$  Wasser,  $599,7 \mu\text{g}$  Ni-Lösung und einer Konzentration von  $(1003,0 \pm 20,2) \text{ng l}^{-1}$ .

Element	$m_{\text{prep.}}$ [pg]	$s_{m_{\text{prep.}}}$ [pg]	$m_{\text{meas.}}$ [pg]	$s_{m_{\text{meas.}}}$ [pg]
Mg	4129,0	86,3	-	-
Al	72,9	2,0	-	-
K	1045,0	22,1	857,20	68,58
Ca	16594,3	388,4	16223,05	211,66
V	19,5	0,4	<29,77	-
Cr	10,5	0,2	<21,54	-
Mn	20,0	0,4	14,86	7,08
Fe	50,4	1,1	66,01	6,51
Co	13,9	0,3	11,06	4,87
Ni	32,1	0,7	38,02	4,54
Cu	11,7	0,2	14,08	3,71
Zn	40,3	0,9	58,17	4,48
As	31,1	0,6	28,90	4,65
Se	6,1	0,1	<6,99	-
Rb	7,3	0,2	<7,08	-
Sr	166,0	3,4	135,71	4,71
Mo	62,4	1,3	-	-
Ag	0,5	0,0	<348,71	-
Cd	3,4	0,1	<393,94	-
Sb	30,0	0,6	-	-
Te	0,6	0,0	367,67	146,57
Ba	279,6	5,8	218,95	53,84
Tl	3,8	0,1	-	-
Pb	10,1	0,2	<10,14	-
Bi	7,2	0,1	<6,11	-

**Tabelle 3.17.:** Messung von  $(5,0 \pm 0,1)$   $\mu\text{l}$  verdünnter NIST SRM 1643e. Die Elemente Li, Be, B und Na sind zwar in der Lösung enthalten, wurden aber in der Tabelle nicht inkludiert, da sie nicht mit der ATOMIKA 8030W nachgewiesen werden können.

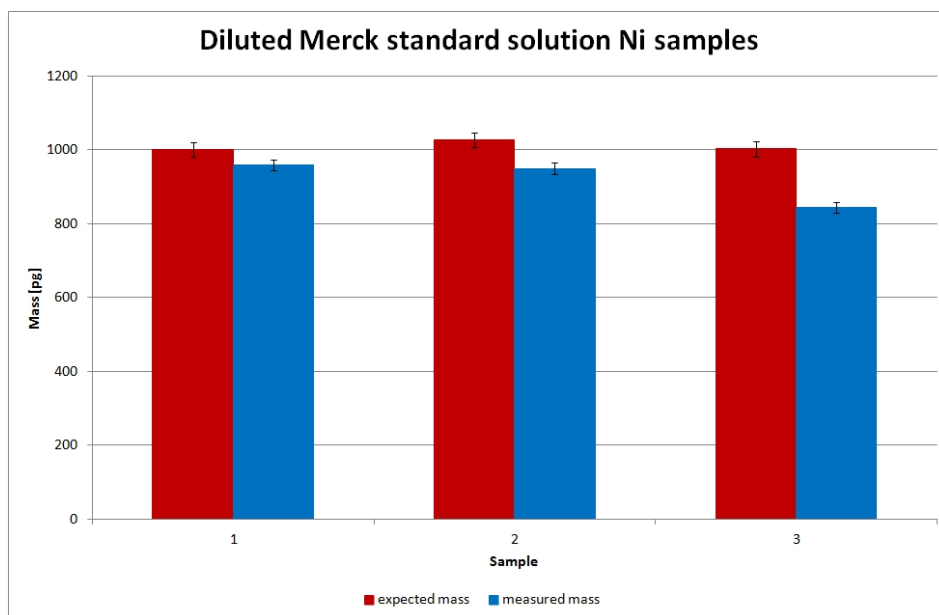


Nach Vorbereitung der Lösungen wurde jeweils ein Punkt auf einen sauberen Wafer getropft und bei 55 kV, 50 mA, einem Winkel von  $1,2^\circ$  für 500 s pro Punkt gemessen. Kalibrierung erfolgte mit Standard E04. Die Standardabweichung der Messwerte beinhaltet nur die Standardabweichung aus der Auswertung der Anlage.

Die Resultate der Messung sind in Tabelle 3.18 zu finden und in Abbildung 3.16 grafisch dargestellt.

$m_{\text{prep.}}$ [pg]	$s_{m_{\text{prep.}}}$ [pg]	$m_{\text{meas.}}$ [pg]	$\sigma_{m_{\text{meas.}}}$ [pg]
1001,5	20,1	959,20	15,32
1027,5	20,6	950,26	15,23
1003	20,2	843,80	14,05

**Tabelle 3.18.:** Messung von jeweils  $(5,0 \pm 0,1)$   $\mu\text{l}$  der verdünnten Ni-Lösungen.



**Abbildung 3.16.:** Resultate der Messung von Merck Ni. Daten siehe Tabelle 3.18.

Berechnet man aus Tabelle 3.18 die Mittelwerte, die empirischen Standardabweichungen der Mittelwerte und die Fehlerfortpflanzung der Unsicherheiten der einzelnen Werte, erhält man  $m_{\text{prep.}} = (1010,7 \pm 14,4) \text{ ng l}^{-1}$  und  $m_{\text{mes.}} = (917,756 \pm 38,048) \text{ ng l}^{-1}$ .

Trotz starker Verdünnung lagen auch hier die Ergebnisse bei allen 3 Messungen zu niedrig.

## Erneute Messung der Multielement-Standards

Messungen dieser Standards wurden später bei längerer Messzeit wiederholt, um einen Fehler bei der Herstellung der Proben auszuschließen und die Statistik zu verbessern. Auf die Messung von NIST 1640 wurde verzichtet, da das Element Ni auf dem das Hauptaugenmerk der Arbeit liegt, in dieser Lösung nicht zertifiziert ist.

Dabei wurden 304,1 µg von Merck ICP Multi Element Standard Solution X CertiPUR und 2721,5 µg von dreifach destilliertem Wasser und 306,8 µg von NIST Standard Reference Material 1643e und 2596,8 µg von dreifach destilliertem Wasser in Probenbehälter pipettiert und gewogen. Die Standardabweichungen errechnen sich analog zu obigem Beispiel. Die Konzentrationen für die verdünnten Mehrelementlösungen sind in Tabelle 3.19 und Tabelle 3.21 angegeben. Die Massen der Probenmenge von  $(5,0 \pm 0,1)$  µl wurde in Tabelle 3.20 und Tabelle 3.22 zusammengefasst. In den Tabellen wurden einige Elemente mit niedriger Ordnungszahl, die bekannterweise für die ATOMIKA 8030W schwer nachzuweisen sind, weggelassen.

Mit diesen Lösungen wurden jeweils drei Punkte mit  $(5,0 \pm 0,1)$  µl auf einen Wafer getropft und mit 55 kV und 50 mA unter einem Winkel von 1,2 mrad für 1000 s gemessen. Für Ni wurde auch ein Anglescan in von 0,3 mrad bis 2,1 mrad und einer Messdauer von 1000 s pro Schritt aufgezeichnet.

Für Merck CertiPUR sind Resultate der Messung Tabelle 3.23 zu finden. Die Massenverteilung der Elemente und der Anglescan wurden in Abbildung 3.17 grafisch dargestellt.

Für NIST 1643e sind Resultate der Messung Tabelle 3.24 zu finden. Die Massenverteilung der Elemente und der Anglescan wurden in Abbildung 3.18 grafisch dargestellt.

Die systematische Abweichung wurde in diesen Messungen bestätigt. Das Winkelprofil für Ni beider Lösungen (Abbildung 3.18b und Abbildung 3.17b) weist, verglichen mit Abbildung 1.11, wieder starke Abweichungen auf. Die geringe Zählrate erschwert eine Identifikation der Probenform.

## Erneute Messung einer Ni-Lösung

Auch für Merck Standard Solution Ni wurden neue, verdünnte Lösung hergestellt. Es wurden 30,4 µg von Merck Standard Solution Ni und 29 999,7 µg von dreifach destilliertem Wasser in einen Probenbehälter pipettiert. Die erhaltene Konzentration beträgt  $(1,0 \pm 0,0)$  µg l<sup>-1</sup>.

Element	$c_{\text{alt}}$ [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	$\sigma_{c_{\text{alt}}}$ [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	$c_{\text{neu}}$ [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	$\sigma_{c_{\text{neu}}}$ [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]
Mg	14721,0	100,0	1479,6	10,1
K	2768,0	200,0	278,2	20,1
Ca	34854,0	500,0	3503,1	50,3
V	50,0	2,0	5,0	0,2
Cr	20,0	1,0	2,0	0,1
Mn	30,0	2,0	3,0	0,2
Fe	99,0	5,0	10,0	0,5
Co	25,0	1,0	2,5	0,1
Ni	50,0	2,0	5,0	0,2
Cu	21,0	1,0	2,1	0,1
Zn	48,0	2,0	4,8	0,2
As	48,0	2,0	4,8	0,2
Se	10,5	0,5	1,1	0,1
Sr	91,0	5,0	9,1	0,5
Mo	102,0	5,0	10,3	0,5
Cd	20,0	1,0	2,0	0,1
Ba	50,0	2,0	5,0	0,2
Tl	9,9	0,5	1,0	0,1
Pb	26,0	1,0	2,6	0,1
Bi	9,6	0,5	1,0	0,1

**Tabelle 3.19.:** Konzentrationen der unverdünnten und verdünnten Merck CertiPUR-Lösung. Die Elemente Be, B und Na sind zwar in der Lösung enthalten, wurden aber in der Tabelle nicht inkludiert, da sie nicht mit der ATOMIKA 8030W nachgewiesen werden können.

Element	$m_{\text{alt}}$ [pg]	$\sigma_{m_{\text{alt}}}$ [pg]	$m_{\text{neu}}$ [pg]	$\sigma_{m_{\text{neu}}}$ [pg]
Mg	73605,0	1554,7	7398,0	156,3
K	13840,0	1037,6	1391,0	104,3
Ca	174270,0	4289,3	17515,7	431,3
V	250,0	11,2	25,1	1,1
Cr	100,0	5,4	10,1	0,5
Mn	150,0	10,4	15,1	1,0
Fe	495,0	26,9	49,8	2,7
Co	125,0	5,6	12,6	0,6
Ni	250,0	11,2	25,1	1,1
Cu	105,0	5,4	10,6	0,5
Zn	240,0	11,1	24,1	1,1
As	240,0	11,1	24,1	1,1
Se	52,5	2,7	5,3	0,3
Sr	455,0	26,6	45,7	2,7
Mo	510,0	27,0	51,3	2,7
Cd	100,0	5,4	10,1	0,5
Ba	250,0	11,2	25,1	1,1
Tl	49,5	2,7	5,0	0,3
Pb	130,0	5,6	13,1	0,6
Bi	48,0	2,7	4,8	0,3

**Tabelle 3.20.:** Massen der unverdünnten und verdünnten Merck CertiPUR-Lösung. Für die der Unsicherheit  $\sigma_m$  wurde die Unsicherheit des Pipettenvolumens ( $5,0 \pm 0,1$ )  $\mu\text{l}$  inkludiert.

Element	$c_{\text{alt}}$ [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	$\sigma_{c_{\text{alt}}}$ [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	$c_{\text{neu}}$ [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	$\sigma_{c_{\text{neu}}}$ [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]
Mg	8037,0	49,0	849,2	5,2
Al	141,8	2,7	15,0	0,3
K	2034,0	13,8	214,9	1,5
Ca	32300,0	392,9	3412,9	41,5
V	37,9	0,3	4,0	0,0
Cr	20,4	0,1	2,2	0,0
Mn	39,0	0,2	4,1	0,0
Fe	98,1	0,7	10,4	0,1
Co	27,1	0,2	2,9	0,0
Ni	62,4	0,3	6,6	0,0
Cu	22,8	0,1	2,4	0,0
Zn	78,5	0,8	8,3	0,1
As	60,5	0,4	6,4	0,0
Se	12,0	0,1	1,3	0,0
Rb	14,1	0,1	1,5	0,0
Sr	323,1	1,8	34,1	0,2
Mo	121,4	0,7	12,8	0,1
Ag	1,1	0,0	0,1	0,0
Cd	6,6	0,0	0,7	0,0
Sb	58,3	0,3	6,2	0,0
Te	1,1	0,0	0,1	0,0
Ba	544,2	2,9	57,5	0,3
Re	113,0	-	11,9	-
Tl	7,4	0,0	0,8	0,0
Pb	19,6	0,1	2,1	0,0
Bi	14,1	0,1	1,5	0,0

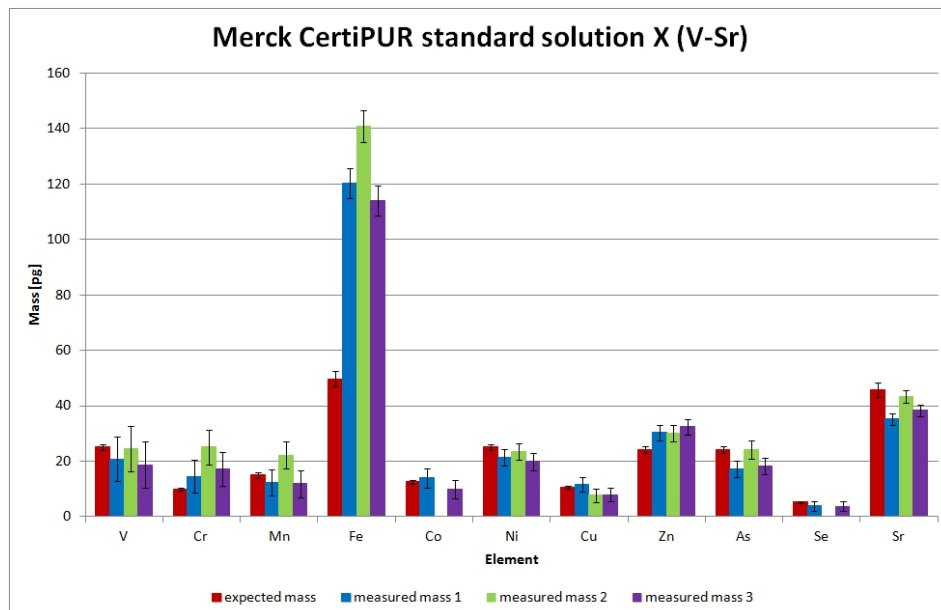
**Tabelle 3.21.:** Konzentrationen der unverdünnten und verdünnten NIST 1643e-Lösung. Die Elemente Li, Be, B und Na sind zwar in der Lösung enthalten, wurden aber in der Tabelle nicht inkludiert, da sie nicht mit der ATOMIKA 8030W nachgewiesen werden können.

Element	$m_{\text{alt}}$ [pg]	$\sigma_{m_{\text{alt}}}$ [pg]	$m_{\text{neu}}$ [pg]	$\sigma_{m_{\text{neu}}}$ [pg]
Mg	40185,0	470,6	4246,0	49,7
Al	709,0	14,1	74,9	1,5
K	10170,0	118,9	1074,6	12,6
Ca	161500,0	2278,0	17064,4	240,7
V	189,3	2,3	20,0	0,2
Cr	102,0	1,2	10,8	0,1
Mn	194,9	2,2	20,6	0,2
Fe	490,5	6,0	51,8	0,6
Co	135,3	1,6	14,3	0,2
Ni	312,1	3,6	33,0	0,4
Cu	113,8	1,3	12,0	0,1
Zn	392,5	5,2	41,5	0,5
As	302,3	3,5	31,9	0,4
Se	59,9	0,7	6,3	0,1
Rb	70,7	0,8	7,5	0,1
Sr	1615,5	18,5	170,7	2,0
Mo	607,0	6,9	64,1	0,7
Ag	5,3	0,1	0,6	0,0
Cd	32,8	0,4	3,5	0,0
Sb	291,5	3,3	30,8	0,3
Te	5,5	0,2	0,6	0,0
Ba	2721,0	30,8	287,5	3,3
Re	565,0	-	59,7	-
Tl	37,2	0,4	3,9	0,0
Pb	98,2	1,1	10,4	0,1
Bi	70,5	0,8	7,4	0,1

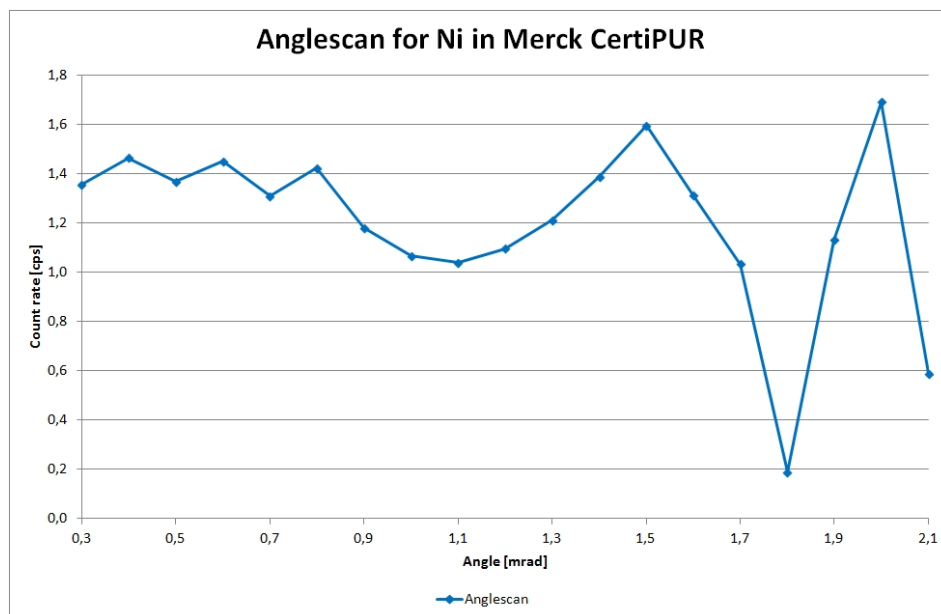
**Tabelle 3.22.:** Massen der unverdünnten und verdünnten NIST 1643e-Lösung. Für die der Unsicherheit  $\sigma_m$  wurde die Unsicherheit des Pipettenvolumens ( $5,0 \pm 0,1$ )  $\mu\text{l}$  inkludiert.

Element	$m_1$ [pg]	$s_{m_1}$ [pg]	$m_2$ [pg]	$s_{m_2}$ [pg]	$m_3$ [pg]	$s_{m_3}$ [pg]
Mg	-	-	-	-	-	-
K	1394,25	52,86	1658,55	56,48	1441,21	56,18
Ca	15282,49	189,91	17547,44	215,35	15989,92	198,16
V	20,84	8,12	24,62	8,28	18,67	8,31
Cr	14,47	5,94	25,08	6,27	17,20	6,10
Mn	12,34	4,84	22,25	5,01	11,85	4,95
Fe	120,38	5,36	140,88	5,67	114,08	5,33
Co	14,00	3,40	<9,47	-	9,89	3,43
Ni	21,41	2,95	23,46	3,10	19,90	3,02
Cu	11,66	2,49	7,69	2,56	7,97	2,51
Zn	30,34	2,71	30,04	2,86	32,46	2,79
As	17,17	3,05	24,21	3,17	18,21	3,05
Se	3,91	1,69	<4,07	-	3,79	1,73
Sr	35,21	2,11	43,41	2,25	38,37	2,18
Cd	-	-	<239,75	-	-	-
Ba	-	-	<62,24	-	<38,20	-
Tl	-	-	6,26	3,10	7,77	3,04
Pb	10,44	4,25	<13,04	-	9,92	4,26
Bi	6,48	2,76	<7,09	-	<8,14	-

**Tabelle 3.23.:** Auswertung der Messung von 3 Punkten ( $5,0 \pm 0,1$ )  $\mu\text{l}$  der verdünnten Lösung vom Multielementstandard Merck CertiPUR und Vergleich mit der erwarteten Probenmasse.



(a) Gemessene Massenverteilung der Merck CertiPUR Probe (Elemente V bis Sr). Daten siehe Tabelle 3.23.



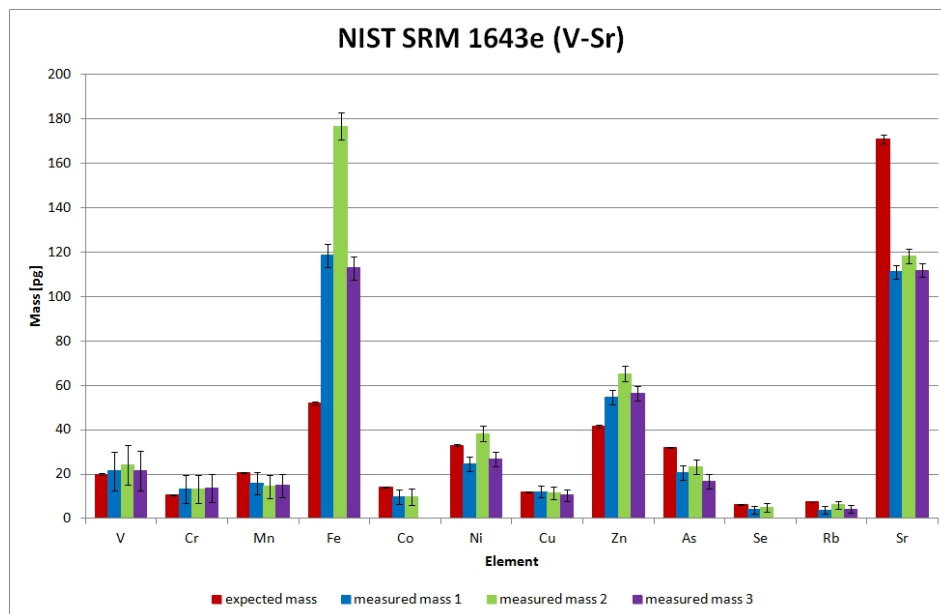
(b) Anglescan von Ni in der Merck CertiPUR Standard Solution X Probe.

**Abbildung 3.17.:** Resultate der Messung der Merck CertiPUR Standard Solution X Probe.

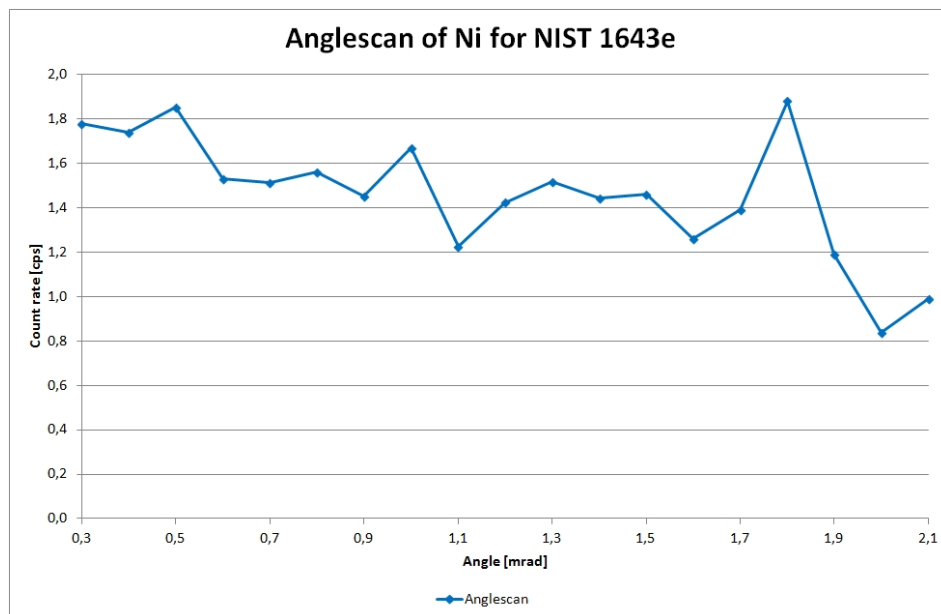


Element	$m_1$ [pg]	$s_{m_1}$ [pg]	$m_2$ [pg]	$s_{m_2}$ [pg]	$m_3$ [pg]	$s_{m_3}$ [pg]
Mg	-	-	-	-	-	-
Al	-	-	-	-	-	-
K	993,84	48,84	1173,60	51,10	899,90	49,38
Ca	14219,67	178,05	14790,83	184,34	13601,01	171,41
V	21,44	8,75	24,07	9,02	21,53	8,92
Cr	13,22	6,16	13,35	6,20	13,52	6,32
Mn	16,09	5,01	14,45	5,14	14,91	5,13
Fe	118,40	5,36	176,55	6,12	112,77	5,39
Co	9,77	3,45	9,78	3,53	<7,77	-
Ni	24,53	3,11	38,25	3,32	26,79	3,15
Cu	12,15	2,56	11,38	2,82	10,48	2,62
Zn	54,49	3,20	65,24	3,44	56,19	3,25
As	20,67	3,10	23,08	3,27	16,67	3,15
Se	3,95	1,76	4,97	1,81	<4,65	-
Rb	3,91	1,63	6,11	1,66	4,25	1,66
Sr	111,10	3,11	118,17	3,18	111,77	3,13
Mo	-	-	-	-	-	-
Ag	<375,15	-	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	<432,02	-
Sb	-	-	-	-	-	-
Te	<369,68	-	412,72	151,64	436,95	149,26
Ba	215,35	29,97	221,07	30,72	181,48	30,46
Tl	<5,93	-	<6,43	-	-	-
Pb	9,48	4,29	9,86	4,46	10,28	4,39
Bi	5,98	2,83	6,16	2,90	<6,87	-

**Tabelle 3.24.:** Auswertung der Messung von 3 Punkten ( $5,0 \pm 0,1$ )  $\mu\text{l}$  der verdünnten Lösung vom Multielementstandard NIST SRM 1643e und Vergleich mit der erwarteten Probenmasse.



(a) Gemessene Massenverteilung der NIST SRM 1643e Probe (V bis Sr). Daten siehe Tabelle 3.24.



(b) Anglescan von Ni in der NIST SRM 1643e Probe.

Abbildung 3.18.: Resultate der Messung der NIST SRM 1643e Probe.

Danach wurden die drei Proben bei 50 kV, 55 mA, einem Winkel von 1,2 mrad für 1000 s gemessen. Von Punkt 1 wurde auch ein Anglescan durch geführt von 0,3 mrad bis 2,1 mrad mit einer Messdauer von 1000 s pro Schritt.

Die Resultate der Messung sind in Tabelle 3.25 zu finden und in Abbildung 3.19 grafisch dargestellt.

Messung	$m_i$ [pg]	$s_{m_i}$ [pg]
Soll	5061,5	107,1
Punkt 1	3921,55	46,97
Punkt 2	4147,07	49,45
Punkt 3	3974,95	47,58

**Tabelle 3.25.:** Auswertung der Messung von 3 Punkten ( $5,0 \pm 0,1$ )  $\mu\text{l}$  der verdünnten Lösung von Merck Standard Solution Ni und Vergleich mit der erwarteten Probenmasse.

Auch bei Messungen von reinem Ni tritt eine systematische Abweichung auf. Der Winkelscan deckt sich, bis auf eine Erhöhung auf der linken Seite des Plateaus, mit der Theorie. Auch diese Probe weist keine rein partikuläre Form auf (vergleiche Abbildung 1.11 und Abbildung 3.19b).

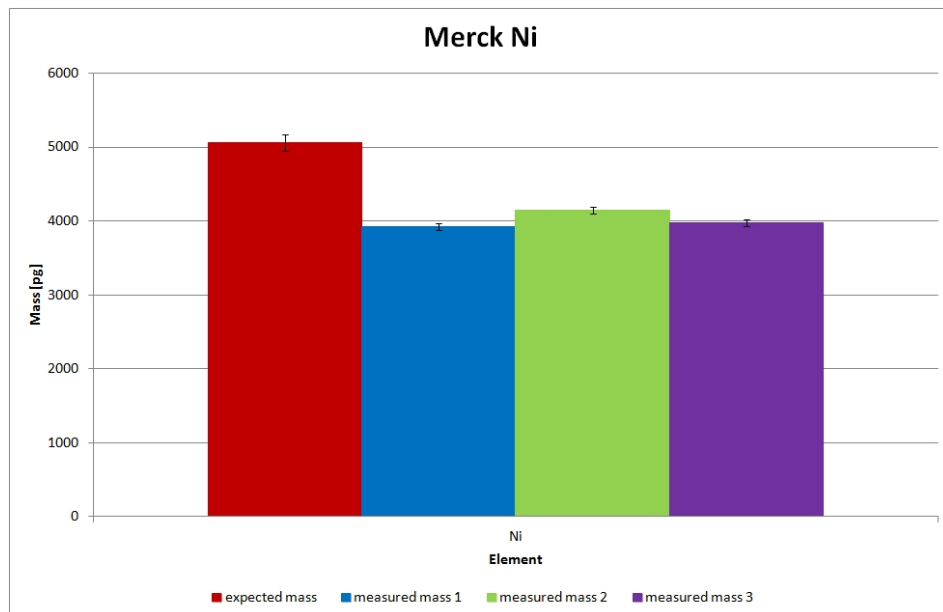
**Berechnung des Bias-Faktors** Durch die beobachteten systematischen Abweichungen bei den Messungen der Multielement- und Ni-Lösungen wurde mit den Ergebnissen aus Tabelle 3.25 ein Korrekturfaktor bestimmt, der in die Quantifizierungsformel Gleichung 2.3 als Bias-Faktor  $f_{\text{bias}}$  einfließt. Dabei wurde die Differenz aus den Mittelwerten und deren Unsicherheiten von erwarteter und gemessener Probenmasse gebildet und eine Fehlerfortpflanzung durchgeführt. Mit  $F = \frac{m_{\text{ist}}}{m_{\text{soll}}}$

folgt dann  $s_F = F \cdot \sqrt{\left(\frac{s_{m_{\text{soll}}}}{m_{\text{soll}}}\right)^2 + \left(\frac{s_{m_{\text{ist}}}}{m_{\text{ist}}}\right)^2}$ .

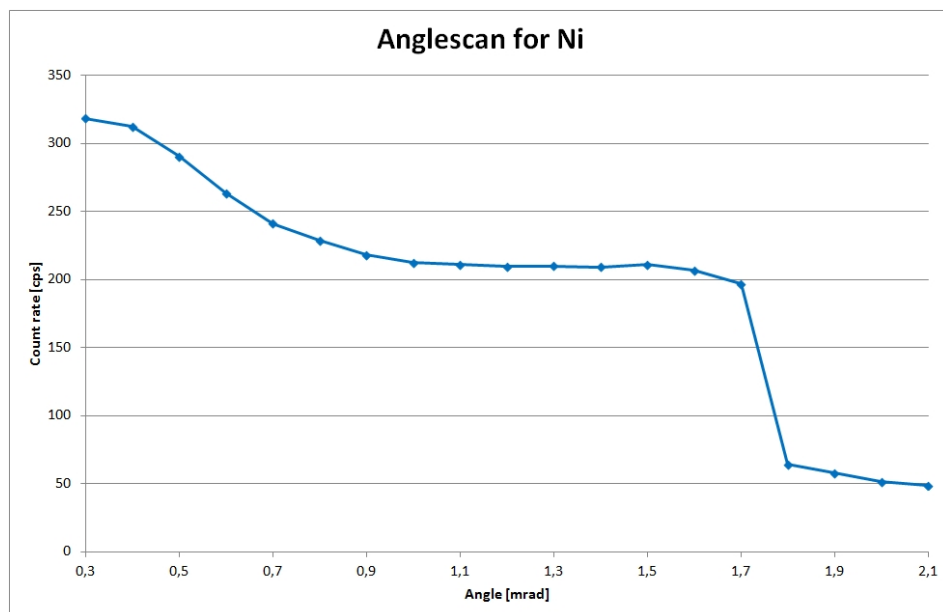
Der Bias-Faktor beträgt  $1,3 \pm 0,0$ .

### 3.2.4. Linearität der Kalibrierung

Zur Überprüfung der Linearität wurde eine Reihe von verdünnten Lösungen mit verschiedenen Konzentrationsbereichen aus Merck Standard Ni mit  $(1000 \pm 2) \mu\text{g l}^{-1}$  hergestellt. Die hergestellten Lösungen sind in Tabelle 3.26 zusammengefasst.



(a) Säulendiagramm für die Probenmenge von Merck Standard Solution Ni (siehe Tabelle 3.25).



(b) Anglescan der Merck Standard Solution Ni Probe.

Abbildung 3.19.: Ergebnisse der Messung der Merck Standard Solution Ni Probe.

$c_{\text{alt}}$ [ng l <sup>-1</sup> ]	$V_{\text{alt}}$ [mg]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [mg]	$V_{\text{ges.}}$ [mg]	$c_{\text{neu}}$ [ng l <sup>-1</sup> ]
100,1	298,5	29501,0	29799,5	1,0
100,1	1200,0	28862,7	30062,7	4,0
100,1	2408,2	27723,7	30131,9	8,0
100,1	3612,7	26473,6	30086,3	12,0
100,1	4821,7	25316,4	30138,1	16,0
1006,8	602,0	29441,3	30043,3	20,2
1006,8	1203,0	28876,9	30079,9	40,3
10059,7	299,1	29774,2	30073,3	100,1
10059,7	601,9	29620,1	30222,0	200,3
10059,7	1209,0	28927,3	30136,3	403,6
10059,7	3018,0	27137,9	30155,9	1006,8
1000000,0	153,0	29961,4	30114,4	5080,6
1000000,0	302,8	29797,6	30100,4	10059,7
1000000,0	612,5	29567,0	30179,5	20295,2

**Tabelle 3.26.:** Lösungen für die Eichgerade für das Element Ni. Die hergestellten Lösungen dienen teilweise als Basis für weitere Verdünnungen.

Anschließend wurden jeweils 3 Punkte mit  $(5,0 \pm 0,1)$  µl auf einen sauberen Wafer pipettiert und bei 50 kV, 55 mA, einem Winkel von 1,2 mrad und einer Dauer von 1000 s gemessen. Anschließend werden die Masse auf der x-Achse und die Zählrate auf der y-Achse in einem Diagramm dargestellt, wobei idealerweise ein linearer Zusammenhang bestehen soll. Man erwartet jedoch in sehr hohen Massenbereichen durch Anregungs- und Absorptionseffekte in der Probe eine Abweichung dieses Verhaltens. Eine Ausgleichsrechnung wie in Abschnitt 1.7.5 beschrieben, liefert die Parameter der Eichgerade und deren Unsicherheiten. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 3.27 zusammengefasst. Es gibt 2 Werte bei denen die Zählrate nicht mit denen aus ihrer Serie zusammenpasst und daher eventuell Ausreißer sein könnten. Die Wertepaare (201,500 pg, 0,060 cps) und (1001,500 pg, 0,140 cps) bedürfen genauerer Überprüfung.

$m$ [pg]	Zählrate [cps]
5,000	0,350
5,000	0,320
5,000	0,420
20,000	0,930

**Tabelle 3.27.:** (Fortsetzung auf nächster Seite)

<i>m</i> [pg]	Zählrate [cps]
20,000	0,850
20,000	1,020
40,000	2,150
40,000	2,310
60,000	3,260
60,000	3,250
60,000	3,170
80,000	4,700
80,000	4,210
80,000	3,720
101,000	6,520
101,000	7,280
101,000	6,770
201,500	15,220
201,500	15,020
201,500	0,060
500,500	34,570
500,500	30,110
500,500	35,390
1001,500	61,410
1001,500	0,140
1001,500	62,350
2018,000	129,900
2018,000	130,500
2018,000	119,580
5034,000	346,160
5034,000	313,260
5034,000	306,020
25403,000	1427,43
25403,000	1519,76
25403,000	1534,69
50298,500	2962,03
50298,500	2864,36
50298,500	2727,09
50298,500	2798,41
101476,000	5216,81
101476,000	3800,87

**Tabelle 3.27.:** (Fortsetzung auf nächster Seite)

$m$ [pg]	Zählrate [cps]
101476,000	4086,97

**Tabelle 3.27.:** Daten der Messung für die Eichgerade.

Aus diesen Werten berechnet man die lineare Regression, siehe Abbildung 3.20a, und die Residuen, siehe Abbildung 3.20b. Bei den Residuen lässt sich eine deutliche Kurve in den Werten erkennen, die auf eine quadratische Regression sowie eine Verbreiterung der Streuung, die auf eine Varianzeninhomogenität hinweist (siehe Abbildung 1.13).

Berechnet man die quadratische Regression, verbessert sich das Ergebnis deutlich, wie in Abbildung 3.21a und Abbildung 3.21b ersichtlich wird. Dennoch ist immer noch Varianzeninhomogenität zu erkennen.

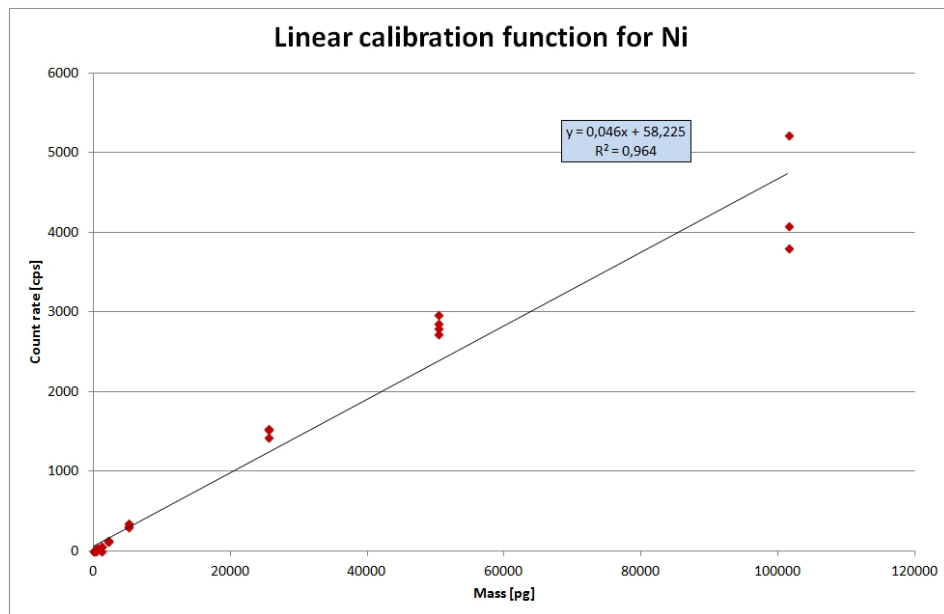
Da die TXRF-Anlage nur für lineare Eichfunktionen ausgelegt ist, beschränken wir den Arbeitsbereich nach oben hin auf einschließlich 5034,000 pg. Außerdem werden beide Wertepaare mit einem F-Test überprüft, ob sie Ausreißer sind. Die benötigten F-Werte wurden einer Tabelle entnommen [12].

Nach Beschränkung der Messreihe bleiben  $n = 33$  Werte. Man erhält eine Regressionsgerade mit den Parametern  $A = -2,427$  cps,  $B = 0,064$  cps pg<sup>-1</sup> und einer Reststandardabweichung  $s_y = 12,800$  cps.

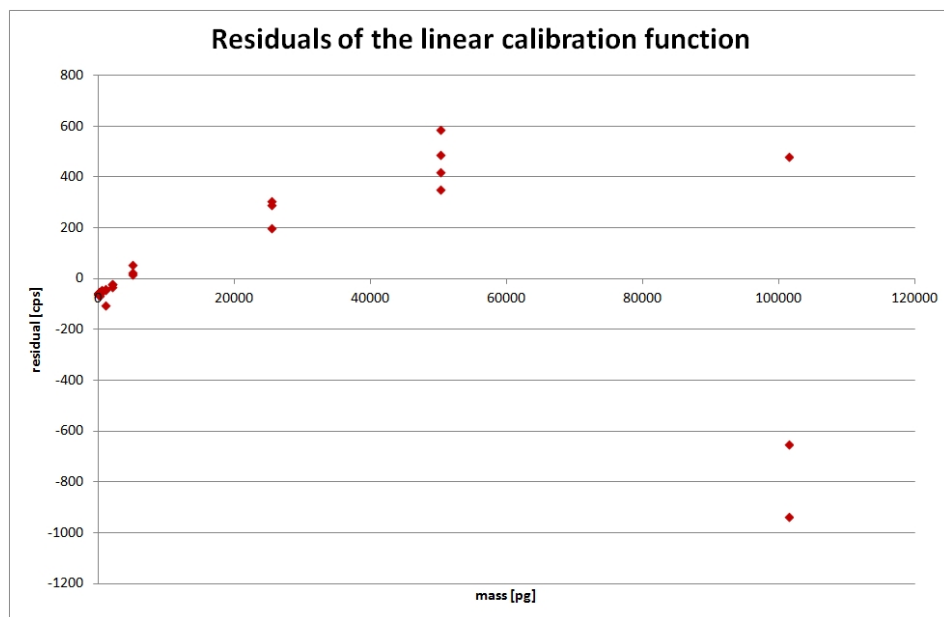
Zunächst wird das Wertepaar (1001,500 pg, 0,140 cps) weggelassen und eine neue Regression berechnet. Die neuen Parameter lauten  $n = 32$ ,  $A = -0,644$  cps und  $B = 0,064$  cps pg<sup>-1</sup>, mit einer Reststandardabweichung  $s_y = 6,337$  cps. Danach werden die Reststandardabweichungen mit einem F-Test verglichen. Dazu wird ein Prüfwert  $PW = 96,461$  berechnet und mit  $F(f_1 = 1, f_2 = n_2 - 2, P = 95\%) = 4,17$  verglichen. In diesem Fall gilt  $PW > F$  und das Wertepaar als Ausreißer bestätigt.

Im nächsten Schritt wird das Wertepaar (201,500 pg, 0,060 cps) getestet. Die neuen Parameter lauten  $n = 31$ ,  $A = -0,158$  cps,  $B = 0,064$  cps pg<sup>-1</sup> und einer Reststandardabweichung  $s_y = 6,020$  cps. Danach wird der Prüfwert  $PW = 4,245$  berechnet und mit  $F(f_1 = 1, f_2 = n_2 - 2, P = 95\%) = 4,18$  verglichen. Nachdem hier ebenfalls  $PW > F$  gilt, ist auch dieses Wertepaar als Ausreißer bestätigt.

Insgesamt verbleiben  $n = 31$  Werte in der Tabelle und die Parameter der linearen Regression lauten  $A = -0,158$  cps,  $B = 0,064$  cps pg<sup>-1</sup> und  $s_y = 6,020$  cps. Die Unsicherheit der Kalibrierung beträgt  $s_x = 94,362$  pg, was einer relativen Unsicherheit



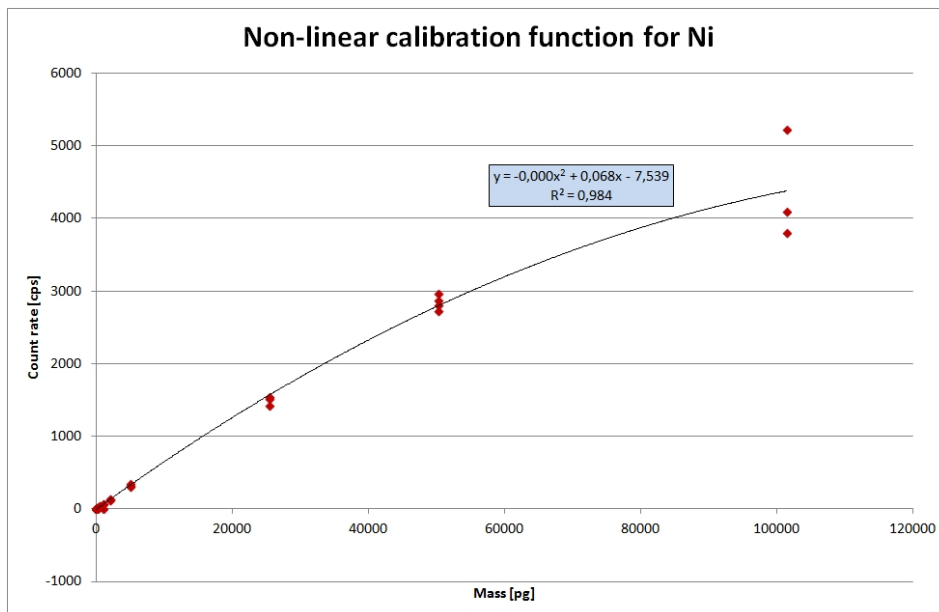
(a) Eichgerade aus den Daten der Tabelle 3.27.



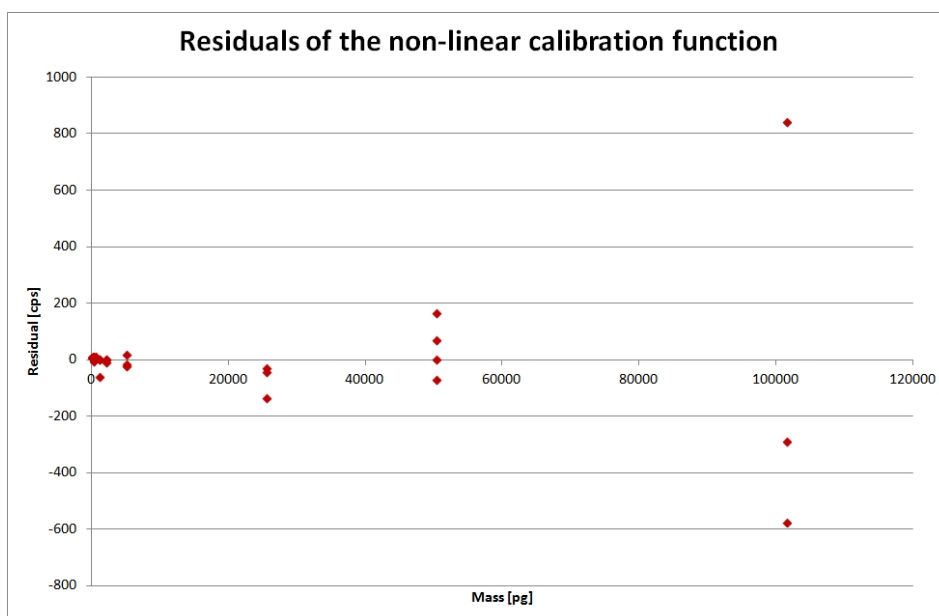
(b) Residualverteilung, berechnet aus den Daten in Tabelle 3.27 und der linearen Regression aus Abbildung 3.20a.

**Abbildung 3.20.:** Eichgerade für Ni und dazugehörige Residuen im gesamten Wertebereich und mit Ausreißer.





(a) Quadratische Eichfunktion aus den Daten in Tabelle 3.27.



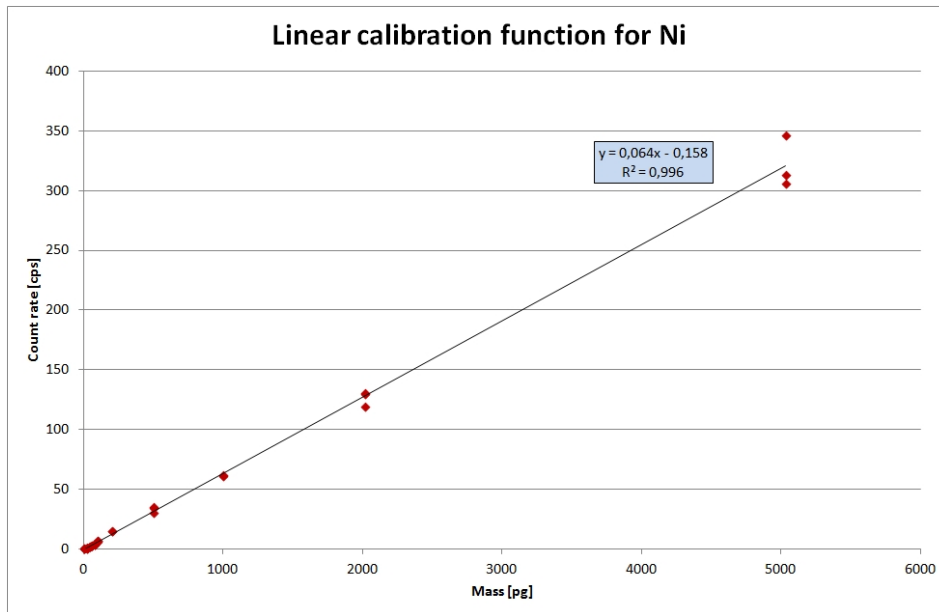
(b) Residualverteilung, berechnet aus den Daten in Tabelle 3.27 und der quadratischen Regression aus Abbildung 3.21a.

**Abbildung 3.21.:** Quadratische Eichkurve für Ni und dazugehörige Residuen im gesamten Wertebereich und mit Ausreißer.

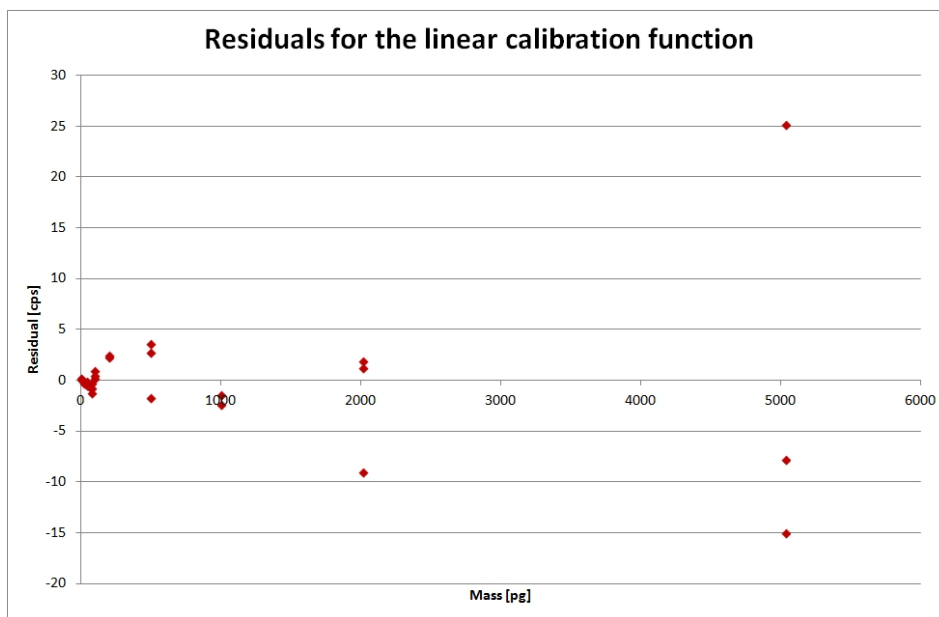
von  $V_x = 11,259\%$  entspricht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.28, Abbildung 3.22a und Abbildung 3.22b zusammengefasst.

$m$ [pg]	Zählrate [cps]
5,000	0,350
5,000	0,320
5,000	0,420
20,000	0,930
20,000	0,850
20,000	1,020
40,000	2,150
40,000	1,990
40,000	2,310
60,000	3,260
60,000	3,250
60,000	3,170
80,000	4,700
80,000	4,210
80,000	3,720
101,000	6,520
101,000	7,280
101,000	6,770
201,500	15,220
201,500	15,020
500,500	34,570
500,500	30,110
500,500	35,390
1001,500	61,410
1001,500	62,350
2018,000	129,900
2018,000	130,500
2018,000	119,580
5034,000	346,160
5034,000	313,260
5034,000	306,020

**Tabelle 3.28.:** Daten der Messung für die Eichgerade nach Beschränkung des Arbeitsbereiches und Ausschluss der Ausreißer.



(a) Eichgerade aus den Daten in Tabelle 3.28.



(b) Residuen, berechnet aus den Daten in Tabelle 3.27 und der linearen Regression aus Abbildung 3.22a.

**Abbildung 3.22.:** Eichgerade für Ni und dazugehörige Residuen im eingeschränkten Wertebereich ohne Ausreißer.

Die Linearität ist im definierten Arbeitsbereich sehr gut gegeben. Die Varianzen sind jedoch immer noch nicht homogen, wie man aus den Residuen sehen kann. Dies erklärt sich aus zunehmendem Einfluss der Probenform, wie sich in Unterabschnitt 3.2.2 gezeigt hat.

### 3.2.5. Überprüfung der Ergebnisse

Zur Überprüfung von Gleichung 3.12 und Gleichung 3.13 wurden mit der Roth-Pipette 0,1 µl bis 2,5 µl ( $1,0 \pm 0,1$ ) µl Merck CertiPUR Standard Solution X und NIST SRM 1643e auf einen Wafer getropft und mit 50 kV, 55 mA, einem Messwinkel von 1,2 mrad und 1000 s gemessen. Die Konzentration der Lösung und Masse der Probe ist in Tabelle 3.30 gegeben. In Tabelle 3.29 sind die wichtigsten Werte zur Bestimmung der Unsicherheiten gegeben.

$f$ (bias)	1,3	0,0
$f$ (rep.)	1,000	0,008
$f$ (repr.)	1	0
$m_{\text{Ni}}$ [ng]	1,29	0,26
$I_{\text{Ni}}$ [cps]	51,55	0,60

**Tabelle 3.29.:** Zusammenfassung wichtiger Werte zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit  $u_c$ . Die  $f$ -Faktoren wurden in Unterabschnitt 3.2.3, Unterabschnitt 3.2.1 und Unterabschnitt 3.2.2 besprochen und gegebenenfalls bestimmt.  $m_{\text{Ni}}$  stammt aus Abschnitt A.6 und  $I_{\text{Ni}}$  aus der Auswertung.

Es ist zu bemerken, dass einige der Elemente nicht nachgewiesen werden können. Be, B und Na liegen energetisch zu niedrig. Da mit der  $K_\alpha$ -Linie von Mo angeregt und diese energetisch unterhalb der K-Kante des Elements liegt, ist das Nachweisen dieses Elementes über die K-Linien nicht möglich. Um die Menge an Elementen zusätzlich noch etwas einzuschränken wurden auch Cd, Ba, Tl und Bi nicht ausgewertet.

Zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit sind auch die Zählraten der jeweiligen Elemente in den Spektren wichtig. Diese sind in Tabelle 3.31 zu finden.

Die gemessenen Massen sind in Tabelle 3.32 zu finden.

Zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit der nicht erweiterten Quantifizierungsformel (Gleichung 2.3) von dieser eine Fehlerfortpflanzung berechnet.

$$s_{m_i} = m_i \cdot \sqrt{\left(\frac{s_{I_i}}{I_i}\right)^2 + \left(\frac{s_{I_{\text{Ni}}}}{I_{\text{Ni}}}\right)^2 + \left(\frac{s_{m_{\text{Ni}}}}{m_{\text{Ni}}}\right)^2} \quad (3.16)$$

Element	$c$ [ng l <sup>-1</sup> ]	$\sigma_c$ [ng l <sup>-1</sup> ]	$m$ [pg]	$u_c(m)$ [pg]
Be	19,0	1,0	19,0	2,1
B	92,0	5,0	92,0	10,5
Na	7715,0	400,0	7715,0	869,0
Mg	14721,0	100,0	14721,0	1475,5
K	2768,0	200,0	2768,0	341,5
Ca	34854,0	500,0	34854,0	3521,1
V	50,0	2,0	50,0	5,4
Cr	20,0	1,0	20,0	2,2
Mn	30,0	2,0	30,0	3,6
Fe	99,0	5,0	99,0	11,1
Co	25,0	1,0	25,0	2,7
Ni	50,0	2,0	50,0	5,4
Cu	21,0	1,0	21,0	2,3
Zn	48,0	2,0	48,0	5,2
As	48,0	2,0	48,0	5,2
Se	10,5	0,5	10,5	1,2
Sr	91,0	5,0	91,0	10,4
Mo	102,0	5,0	102,0	11,4
Cd	20,0	1,0	20,0	2,2
Ba	50,0	2,0	50,0	5,4
Tl	9,9	0,5	9,9	1,1
Pb	26,0	1,0	26,0	2,8
Bi	9,6	0,5	9,6	1,1

**Tabelle 3.30.:** Konzentration der Lösung Merck CertiPUR Standard Solution X und Masse in einem Flüssigkeitstropfen mit  $(1,0 \pm 0,1)$   $\mu\text{l}$ .

Element	$I_1$ [cps]	$\sigma_1$ [cps]	$I_2$ [cps]	$\sigma_2$ [cps]	$I_3$ [cps]	$\sigma_3$ [cps]
K	12,46	0,65	12,09	0,64	12,61	0,65
Ca	209,14	1,1	204,67	1,09	214,88	1,11
V	0,6	0,17	0,77	0,16	0,73	0,16
Cr	0,35	0,16	0,41	0,16	0,33	0,16
Mn	0,65	0,17	0,74	0,17	0,58	0,17
Fe	2,89	0,19	2,74	0,2	2,86	0,2
Co	0,77	0,18	0,66	0,18	0,93	0,18
Ni	2,02	0,2	1,9	0,2	2,01	0,2
Cu	0,62	0,2	0,99	0,19	1,01	0,19
Zn	2,72	0,22	2,73	0,22	3,19	0,23
As	3,07	0,39	3,27	0,39	3,83	0,39
Se	0,69	0,23	0,74	0,23	0,72	0,24
Sr	13,39	0,51	13,23	0,51	13,67	0,51
Pb	12,339	3,058	1,99	0,61	1,67	0,6

**Tabelle 3.31.:** Die Zählraten der betrachteten Elemente in Merck CertiPUR Standard Solution X in den Peak-Bereichen.

Sie wurde mit Gleichung 2.3, Gleichung 3.16, den Faktoren aus Tabelle 3.29 und Tabelle 3.31 für die nicht korrigierten Messwerte berechnet.

Mit der erweiterten Quantifizierungsformel und deren Fehlerfortpflanzung (Gleichung 3.12 und Gleichung 3.13), den Faktoren aus Tabelle 3.29 und Tabelle 3.31 wurde die kombinierte Unsicherheit in Tabelle 3.33 berechnet. Die korrigierten Messwerte sind in Tabelle 3.33 zu finden.

Um die Ergebnisse leichter vergleichen zu können, wurden die Ergebnisse in Abbildung 3.23a und Abbildung 3.23b in Säulendiagrammen dargestellt

Mit Korrektur liegen die Ergebnisse viel näher bei den erwarteten Werten. Die Unsicherheiten liegen höher als 20%. Um herauszufinden wo die größten Beiträge zur kombinierten Unsicherheit liegen, wurden die einzelnen Anteile der Unsicherheit für Ni in Gleichung 3.13 berechnet. Da beim Kalibrierungselement für die relative Sensitivität  $S_{\text{rel}} = 1$  gilt, fehlt dieser Faktor in den folgenden Formeln. Ausgehend von Gleichung 3.12 lauten die Formeln für die Beiträge:

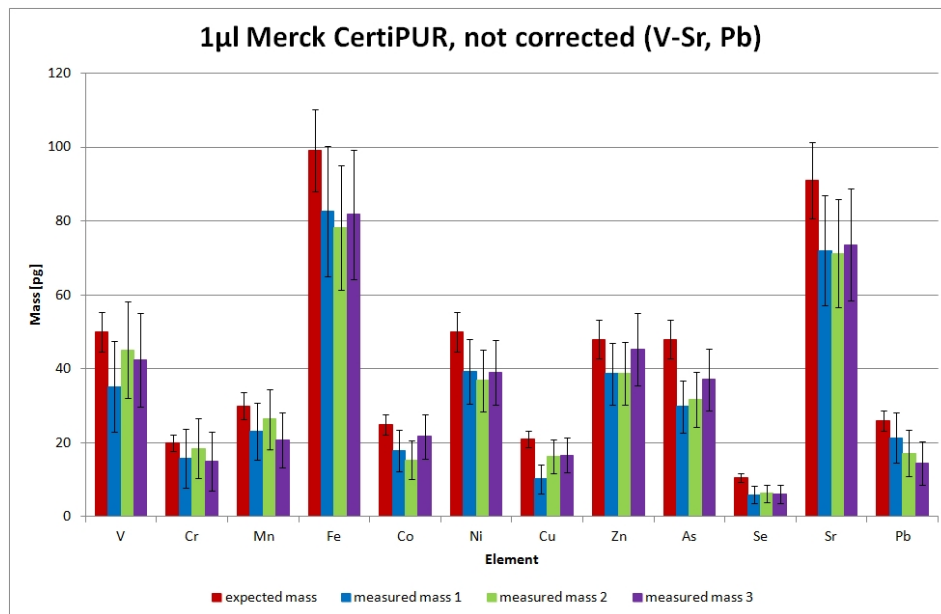
$$\frac{\partial m_i}{\partial I_i} \cdot s_{I_i} = \left( \frac{1}{I_s} \right) \cdot m_s \cdot f_{\text{bias}} \cdot f_{\text{rep.}} \cdot f_{\text{repr.}} \cdot s_{I_i} \quad (3.17a)$$

Element	$m_1$ [pg]	$u_c(m_1)$ [pg]	$m_2$ [pg]	$u_c(m_2)$ [pg]	$m_3$ [pg]	$u_c(m_3)$ [pg]
K	2490,7	519,3	2416,0	504,3	2519,4	525,0
Ca	29261,1	5909,4	28635,8	5783,2	30065,4	6071,8
V	35,2	12,2	45,1	13,1	42,5	12,7
Cr	15,8	7,9	18,5	8,1	15,0	7,9
Mn	23,2	7,7	26,5	8,1	20,8	7,4
Fe	82,7	17,6	78,2	16,8	81,7	17,5
Co	17,9	5,5	15,3	5,2	21,7	6,1
Ni	39,3	8,8	36,8	8,4	39,0	8,8
Cu	10,3	3,9	16,3	4,5	16,7	4,6
Zn	38,7	8,4	38,8	8,4	45,3	9,7
As	29,8	7,1	31,7	7,4	37,1	8,4
Se	6,0	2,3	6,4	2,4	6,2	2,4
Sr	72,1	14,8	71,2	14,6	73,6	15,1
Pb	21,3	6,8	17,2	6,3	14,5	6,0

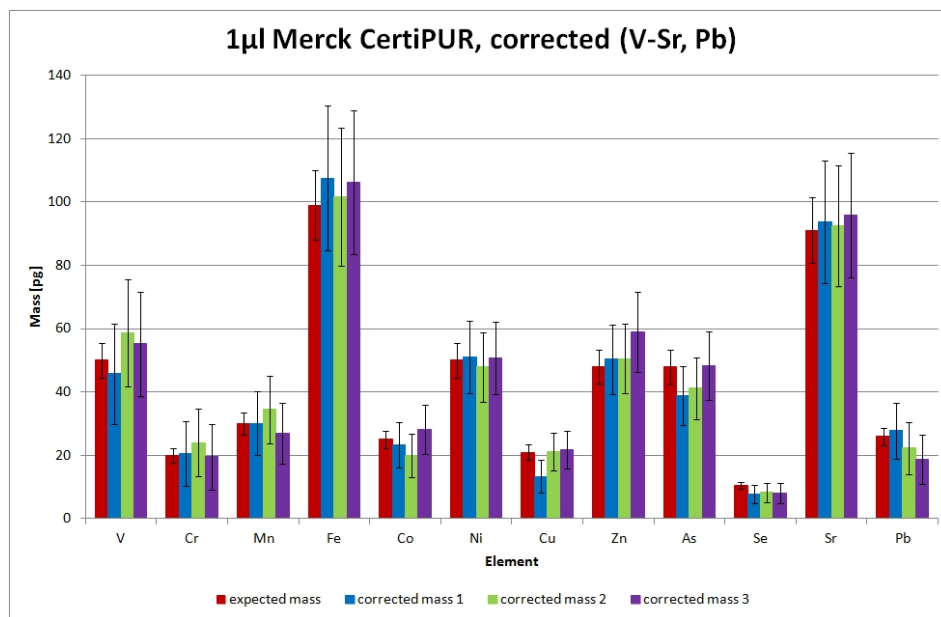
**Tabelle 3.32.:** Auswertung der Messung der 3 Merck CertiPUR Proben mit der Masse aus Tabelle 3.30.

Element	$m_{1,k}$ [pg]	$u_c(m_{1,k})$ [pg]	$m_{1,k}$ [pg]	$u_c(m_{1,k})$ [pg]	$m_{1,k}$ [pg]	$u_c(m_{1,k})$ [pg]
K	3237,9	675,7	3140,8	656,0	3275,3	682,9
Ca	38039,4	7688,3	37226,5	7524,0	39085,1	7899,5
V	45,7	15,9	58,6	17,0	55,2	16,5
Cr	20,5	10,3	24,1	10,6	19,5	10,3
Mn	30,2	10,0	34,4	10,5	27,0	9,6
Fe	107,5	22,8	101,7	21,8	106,3	22,7
Co	23,2	7,2	19,9	6,8	28,2	7,9
Ni	51,0	11,5	47,9	10,9	50,7	11,4
Cu	13,4	5,1	21,2	5,9	21,7	6,0
Zn	50,3	10,9	50,4	11,0	58,9	12,6
As	38,8	9,3	41,2	9,7	48,3	10,9
Se	7,8	3,0	8,3	3,1	8,1	3,1
Sr	93,7	19,3	92,6	19,0	95,7	19,7
Pb	27,7	8,9	22,3	8,2	18,8	7,7

**Tabelle 3.33.:** Korrigierte Ergebnisse der Auswertung der Messung der 3 Merck CertiPUR Proben (Daten siehe Tabelle 3.32).



(a) Nicht korrigierte Resultate (Daten siehe Tabelle 3.32).



(b) Korrigierte Resultate (Daten siehe Tabelle 3.33).

**Abbildung 3.23.:** Vergleich der korrigierten und nicht korrigierten Ergebnisse der Messung von 3 ( $1,0 \pm 0,1$ ) µl Merck CertiPUR Proben.



$$\frac{\partial m_i}{\partial I_s} \cdot s_{I_s} = \left( \frac{-I_i}{I_s^2} \right) \cdot m_s \cdot f_{\text{bias}} \cdot f_{\text{rep.}} \cdot f_{\text{repr.}} \cdot s_{I_s} \quad (3.17b)$$

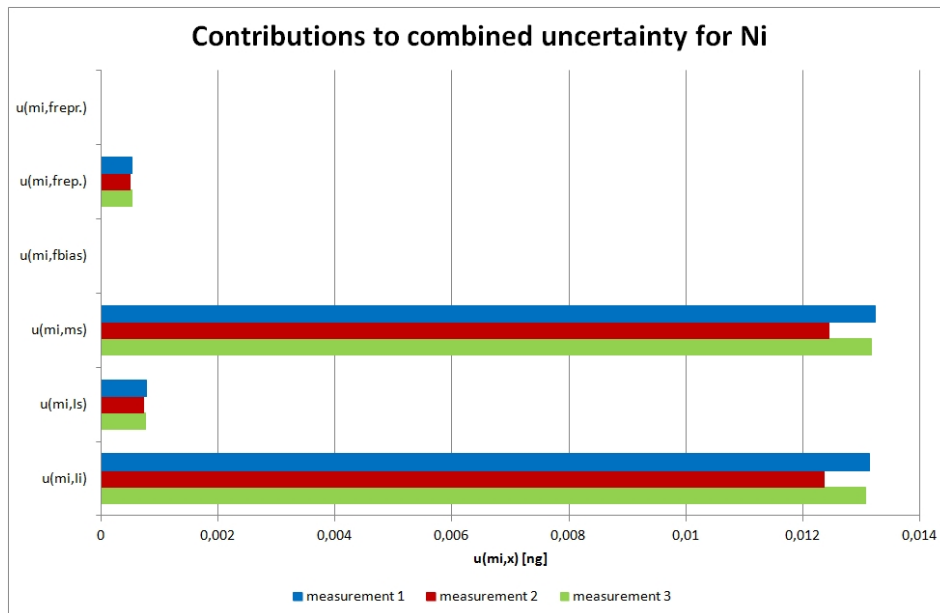
$$\frac{\partial m_i}{\partial m_s} \cdot s_{m_s} = \left( \frac{I_i}{I_s} \right) \cdot f_{\text{bias}} \cdot f_{\text{rep.}} \cdot f_{\text{repr.}} \cdot s_{m_s} \quad (3.17c)$$

$$\frac{\partial m_i}{\partial f_{\text{bias}}} \cdot s_{f_{\text{bias}}} = \left( \frac{I_i}{I_s} \right) \cdot m_s \cdot f_{\text{rep.}} \cdot f_{\text{repr.}} \cdot s_{f_{\text{bias}}} \quad (3.17d)$$

$$\frac{\partial m_i}{\partial f_{\text{rep.}}} \cdot s_{f_{\text{rep.}}} = \left( \frac{I_i}{I_s} \right) \cdot m_s \cdot f_{\text{bias}} \cdot f_{\text{repr.}} \cdot s_{f_{\text{rep.}}} \quad (3.17e)$$

$$\frac{\partial m_i}{\partial f_{\text{repr.}}} \cdot s_{f_{\text{repr.}}} = \left( \frac{I_i}{I_s} \right) \cdot m_s \cdot f_{\text{bias}} \cdot f_{\text{rep.}} \cdot s_{f_{\text{repr.}}} \quad (3.17f)$$

Die Absolutbeträge dieser Formeln werden in einem Säulendiagramm in Abbildung 3.24 dargestellt.



**Abbildung 3.24.:** Einzelne Beiträge zur kombinierten Unsicherheit für Ni in den 3 Merck CertiPUR Standard Solution X Proben.

Die größten Beiträge sind einerseits die Unsicherheit des Kalibrierstandards  $s_{m_s}$  und andererseits die Unsicherheit des Fits der Spektren bei der Auswertung der

Messung. Je näher wir den Nachweisgrenzen kommen, desto dominierender wird der Beitrag von  $s_{I_i}$ . Bei höheren Konzentrationen dominiert  $s_{m_s}$ .

Analog wurde die Messung von NIST SRM 1643e durchgeführt.

Die Konzentration der Lösung und Masse der Probe sind in Tabelle 3.34 gegeben.

Die Elemente Li bis Al liegen energetisch zu niedrig um mit der ATOMIKA 8030W nachgewiesen zu werden. Mo wurde aus den oben besprochenen Gründen vernachlässigt. Ag bis Tl wurden zwecks Einschränkung an auszuwertenden Elementen weggelassen. Mit Ausnahme von Ba sind deren Konzentrationen auch sehr gering.

Die Zählraten der Element im Spektrum sind in Tabelle 3.35 aufgelistet.

Wie oben berechnet man die kombinierte Unsicherheit für die Messwerte mit der Quantifizierungsformel und deren Fehlerfortpflanzung (Gleichung 2.3 und Gleichung 3.16), den Faktoren aus Tabelle 3.29 und den Zählraten aus Tabelle 3.35. Die gemessenen Probenmassen sind in Tabelle 3.36 zu finden.

Mit der erweiterten Quantifizierungsformel und deren Fehlerfortpflanzung (Gleichung 3.12 und Gleichung 3.13), den Faktoren aus Tabelle 3.29 und den Zählraten aus Tabelle 3.35 berechnet man die korrigierten Messwerte und deren Unsicherheiten (siehe Tabelle 3.37).

Die Werte wurden wieder in Säulendiagrammen in Abbildung 3.25a und Abbildung 3.25b dargestellt.

Die Werte passen mit Korrektur wieder wesentlich besser. Sr jedoch liegt immer noch signifikant unter dem erwarteten Wert. Die Analyse der Unsicherheitsbeiträge erfolgt analog zur Auswertung von Merck CertiPUR Standard Solution X.

Analog zur Auswertung von Merck CertiPUR kann man die absoluten Fehlerbeiträge als Balkendiagramm darstellen (Abbildung 3.26).

Wie bei der vorigen Auswertung tragen die Intensität der Peaks und die Masse des Kalibrierungs-Wafers signifikant bei. Die Beiträge der bestimmten Faktoren liefern nur einen sehr geringen Beitrag.

Element	$c$ [ng l <sup>-1</sup> ]	$\sigma_c$ [ng l <sup>-1</sup> ]	$m$ [pg]	$u_c(m)$ [pg]
Li	17,4	0,5	17,4	1,8
Be	14,0	0,1	14,0	1,4
B	157,9	1,6	157,9	15,9
Na	20740,0	130,0	20740,0	2078,1
Mg	8037,0	49,0	8037,0	805,2
Al	141,8	2,7	141,8	14,4
K	2034,0	13,8	2034,0	203,9
Ca	32300,0	392,9	32300,0	3253,8
V	37,9	0,3	37,9	3,8
Cr	20,4	0,1	20,4	2,0
Mn	39,0	0,2	39,0	3,9
Fe	98,1	0,7	98,1	9,8
Co	27,1	0,2	27,1	2,7
Ni	62,4	0,3	62,4	6,3
Cu	22,8	0,1	22,8	2,3
Zn	78,5	0,8	78,5	7,9
As	60,5	0,4	60,5	6,1
Se	12,0	0,1	12,0	1,2
Rb	14,1	0,1	14,1	1,4
Sr	323,1	1,8	323,1	32,4
Mo	121,4	0,7	121,4	12,2
Ag	1,1	0,0	1,1	0,1
Cd	6,6	0,0	6,6	0,7
Sb	58,3	0,3	58,3	5,8
Te	1,1	0,0	1,1	0,1
Ba	544,2	2,9	544,2	54,5
Tl	7,4	0,0	7,4	0,7
Pb	19,6	0,1	19,6	2,0
Bi	14,1	0,1	14,1	1,4

**Tabelle 3.34.:** Konzentrationen der Elemente in NIST SRM 1643e und deren Masse in einem Tropfen mit  $(1,0 \pm 0,1)$   $\mu\text{l}$ .

Element	$I_1$ [cps]	$\sigma_1$ [cps]	$I_2$ [cps]	$\sigma_2$ [cps]	$I_3$ [cps]	$\sigma_3$ [cps]
K	8,01	0,59	8,41	0,60	8,54	0,63
Ca	180,91	1,03	177,30	1,02	199,28	1,08
V	0,55	0,18	0,55	0,18	0,44	0,18
Cr	0,32	0,17	0,37	0,16	0,40	0,17
Mn	0,74	0,18	0,63	0,17	0,74	0,18
Fe	2,49	0,20	2,65	0,19	2,87	0,20
Co	1,07	0,19	1,00	0,18	0,74	0,19
Ni	2,55	0,21	2,31	0,20	2,83	0,21
Cu	0,89	0,20	0,91	0,19	0,91	0,20
Zn	6,32	0,26	5,99	0,26	6,95	0,27
As	3,96	0,40	3,79	0,40	4,86	0,41
Se	0,95	0,24	0,96	0,24	1,15	0,24
Rb	1,78	0,33	1,65	0,32	2,00	0,34
Sr	38,08	0,70	36,72	0,69	42,37	0,73
Pb	1,64	0,61	2,17	0,60	1,43	0,63
Bi	0,86	0,41	0,99	0,41	1,63	0,43

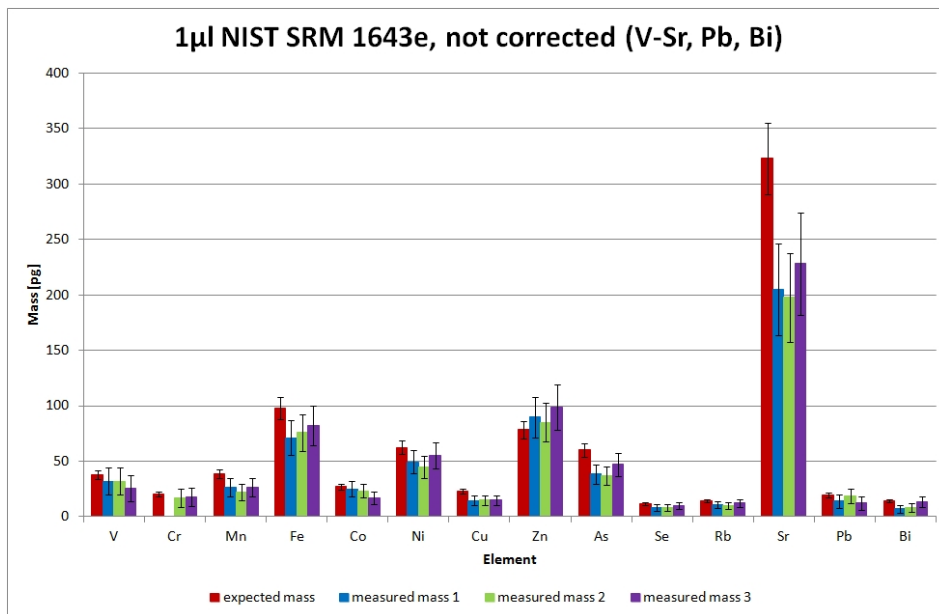
**Tabelle 3.35.:** Die Zählraten der betrachteten Elemente in NIST 1643e in den Peak-Bereichen.

Element	$m_1$ [pg]	$u_c(m_1)$ [pg]	$m_2$ [pg]	$u_c(m_2)$ [pg]	$m_3$ [pg]	$u_c(m_3)$ [pg]
K	1600,6	344,0	1680,0	359,7	1707,1	366,9
Ca	25311,7	5112,1	24806,6	5010,1	27882,1	5631,0
V	32,1	12,3	32,1	12,3	25,8	11,8
Cr	<	22,0	16,8	8,0	18,0	8,4
Mn	26,5	8,4	22,5	7,6	26,5	8,4
Fe	71,2	15,5	75,8	16,2	82,1	17,5
Co	25,0	6,7	23,3	6,3	17,2	5,6
Ni	49,6	10,8	44,8	9,8	54,9	11,8
Cu	14,7	4,4	14,9	4,3	14,9	4,4
Zn	89,8	18,5	85,1	17,6	98,8	20,3
As	38,4	8,7	36,8	8,4	47,2	10,3
Se	8,2	2,7	8,3	2,7	9,9	2,9
Rb	10,8	3,0	10,1	2,8	12,2	3,2
Sr	205,1	41,6	197,7	40,1	228,1	46,2
Pb	14,2	6,0	18,8	6,4	12,4	6,0
Bi	7,1	3,7	8,2	3,8	13,5	4,5

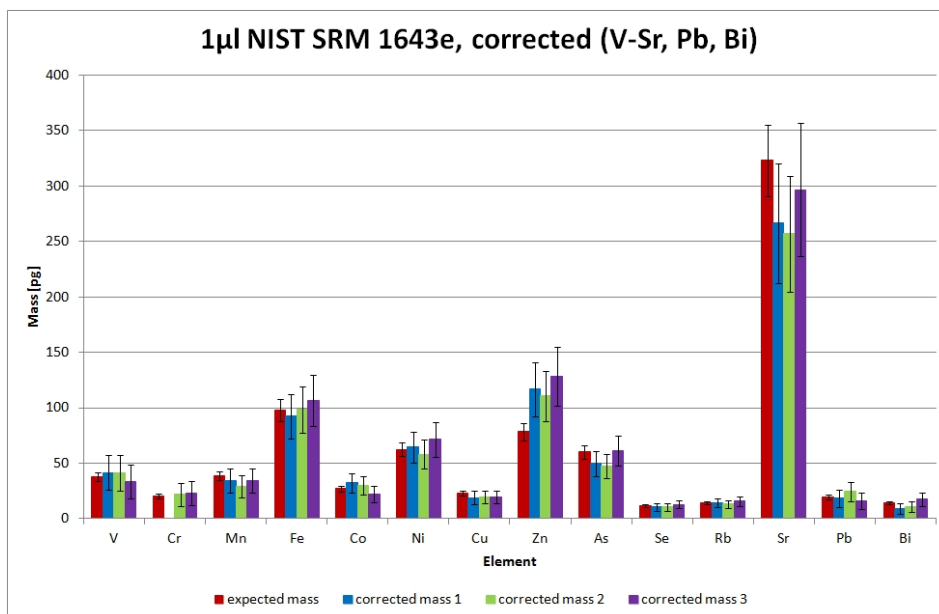
**Tabelle 3.36.:** Auswertung der Messung der 3 NIST SRM 1643e Proben (Daten siehe Tabelle 3.34).

Element	$m_{1,k}$ [pg]	$u_c(m_{1,k.})$ [pg]	$m_{1,k}$ [pg]	$u_c(m_{1,k.})$ [pg]	$m_{1,k}$ [pg]	$u_c(m_{1,k.})$ [pg]
K	2080,7	447,5	2184,0	468,0	2219,3	477,3
Ca	32905,2	6651,0	32248,6	6518,3	36246,8	7326,1
V	41,7	16,1	41,7	16,0	33,5	15,3
Cr	<	28,6	21,9	10,4	23,3	11,0
Mn	34,5	10,9	29,2	9,8	34,5	10,9
Fe	92,6	20,1	98,5	21,1	106,8	22,8
Co	32,6	8,8	30,3	8,2	22,4	7,3
Ni	64,4	14,1	58,2	12,8	71,4	15,4
Cu	19,1	5,8	19,4	5,6	19,4	5,8
Zn	116,8	24,1	110,7	22,9	128,4	26,4
As	50,0	11,3	47,8	10,9	61,3	13,4
Se	10,7	3,5	10,8	3,5	12,9	3,8
Rb	14,1	3,9	13,1	3,7	15,8	4,2
Sr	266,6	54,1	257,0	52,2	296,6	60,1
Pb	18,4	7,8	24,4	8,4	16,1	7,8
Bi	9,2	4,8	10,7	4,9	17,5	5,8

**Tabelle 3.37.:** Korrigierte Ergebnisse der Auswertung der Messung der 3 NIST 1643e Proben (Daten siehe Tabelle 3.36).



(a) Nicht korrigierte Resultate (Daten siehe Tabelle 3.36).



(b) Korrigierte Resultate (Daten siehe Tabelle 3.37).

**Abbildung 3.25.:** Vergleich der korrigierten und nicht korrigierten Ergebnisse der Messung von 3 ( $1,0 \pm 0,1$ ) µl NIST SRM 1643e Proben.

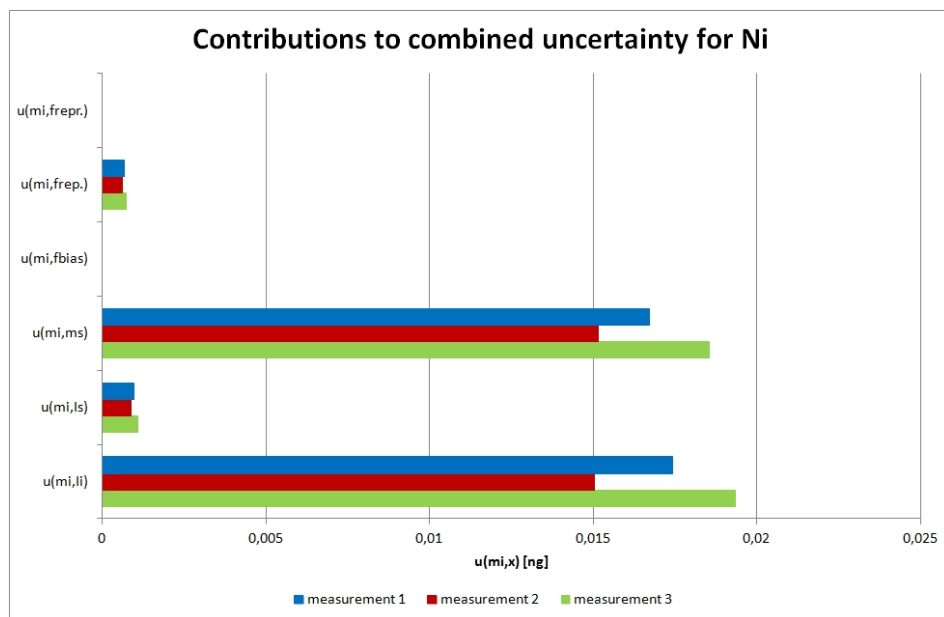


Abbildung 3.26.: Einzelne Beiträge zur kombinierten Unsicherheit für Ni in den 3 NIST SRM 1643e Proben.



## Kapitel 4.

# Conclusio und Ausblick

Ziel der Arbeit war es die Unsicherheit der Quantifizierung der ATOMIKA 8030W fürs Kalibrierungselement Ni zu bestimmen. Dazu wurde die Arbeitsweise bei einer Messung schematisch aufgezeichnet und unterschiedliche Beiträge zur Unsicherheit in einem Fishbone-Diagramm dargestellt. Da die Messungen vollautomatisch ablaufen, entziehen sich die meisten Beiträge direktem Einfluss. Zu diesem Zweck wurde die Quantifizierungsformel modifiziert und die Unsicherheitsbeiträge über Faktoren eingeführt, die in eigenen Versuchen bestimmt wurden.

Zuerst wurde die Probenvorbereitung untersucht. Bei der Herstellung von Proben werden wässrige Lösungen auf saubere Wafer pipettiert. Die Lösungen werden aus handelsüblichen Standards durch Verdünnung gewonnen. Dabei wird mit mechanischen Pipetten und einer Laborwaage, deren Skala bis minimal 0,1 mg geht, gearbeitet. Durch wiederholtes Pipettieren und Wägen einer definierten Flüssigkeitsmenge, wurde die Unsicherheit der Pipetten bestimmt und der Einfluss der Unsicherheit der Waage mit einer Fehlerfortpflanzungsrechnung mit einbezogen. Die Skala der Waage beschränkt die Angabe von Lösungskonzentration und Probenmasse auf eine signifikante Stelle.

Zur Arbeit mit Unsicherheiten wurden neue Kalibrierungs-Wafer und Standardreferenzmaterialien gekauft. Dies gewährleistet auch einen direkten Bezug auf das SI-System. Die Probe auf dem Kalibrierungs-Wafer sitzt dabei nicht genau in der Mitte, sondern um einige mm versetzt. Durch Messungen wurde bestimmt, dass diese Abweichung keinen großen Einfluss auf Messergebnisse hat. Ein Winkelprofil hat gezeigt, dass die Probenform von einem Residuum abweicht. Durch eine Messserie des Wafers konnte die Schwankung der Messergebnisse der ATOMIKA 8030W und deren Unsicherheit bestimmt werden. Diese Wiederholbarkeit fließt als Faktor in die veränderte Quantisierungsformel. Der Unsicherheit der Repeatability liegt unter 1 %.

Bei der Messung von Mehrelementstandards wurde ein systematischer Fehler der Messergebnisse über eine größere Bandbreite von Elementen entdeckt. Dies wurde durch Messung von reinen Ni-Proben bestätigt. Mit diesen Messungen wurde ein Korrekturfaktor und dessen Unsicherheit berechnet.

Das ATI hat an einer Vergleichsstudie zwischen mehreren Labors teilgenommen. Dazu wurden verschiedene Proben mit verschiedenen TXRF-Methoden gemessen und mit VPD GF-AAS und VPD ICPMS und untereinander verglichen. Dabei schwankten die Messergebnisse bis um einen Faktor 6. Bei weiteren Studien wurden Ursachen für diese Schwankungsbreite gefunden. Einerseits liefern unterschiedliche Messgeometrien und Anregungen unterschiedliche Ergebnisse und andererseits wurde mit unterschiedlichen Proben kalibriert. Außerdem wirkt sich bei Tröpfchenproben die Tropfenform stark aus und ist ab einer größeren Probenmenge nicht mehr gut reproduzierbar. Die Elemente kommen in verschiedenen Verbindungen vor, bei denen durch Kristallisationseffekte die Probenmorphologie beeinflusst wird. Zu diesem Zeitpunkt kann keine Unsicherheit für die Reproduzierbarkeit der Messungen bei gleichen Proben für unterschiedliche Labors und TXRF-Methoden angegeben werden, sondern bedarf weiterer Untersuchungen.

TXRF arbeitet mit der Annahme, dass Intensität und Probenmasse linear zusammenhängen. Um die Linearität der Eichgeraden des Elementes Ni zu verifizieren, wurden Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt und von jeder Lösung 3 Messungen gemacht. Ab einer großen Probenmasse geht die Linearität verloren, aufgrund von Absorptionseffekten und den schon besprochenen Einflüssen der Probenform. Dies wirkt sich auch auf die Varianzen aus, die bei größerer Masse an Inhomogenität zunimmt. Es wurde eine obere Grenze definiert für die die Linearität der Kalibrierung gut gegeben ist.

Zum Abschluss wurde die erweiterte Quantisierungsformel dazu benutzt eine Fehlerfortpflanzung zu rechnen und eine kombinierte Unsicherheit anzugeben. Durch Messung zweier Multielementstandards wurde die Korrektur verifiziert, die Ergebnisse haben sich gut verbessert. Am Element Ni wurde die Größe der einzelnen Unsicherheitsbeiträge gezeigt. Dabei ist bei höheren Konzentrationen die Unsicherheit des Kalibrierungs-Wafers dominant. Bei geringen Probenmassen nimmt die Unsicherheit, mit der der Ni-Peak bestimmt werden kann, zu und wird dominant. Die anderen Fehlerbeiträge sind im Gegensatz dazu sehr gering.

Um die Unsicherheit weiter zu verbessern, wäre ein neuer Kalibrierwafer mit geringerer Unsicherheit ein wichtiger Faktor. Eine genauere Waage würde die Angabe von mehreren signifikanten Stellen erlauben. Außerdem gilt es die Ergebnisse auf mehrere Elemente anzuwenden. Um den Arbeitsaufwand einzuschränken, sollte man sich

auf einzelne Elemente beschränken und mit Mehrelementstandards Rückschlüsse auf die Anwendbarkeit auf andere Elemente ziehen.

Um die Schwankungen zwischen den unterschiedlichen Laboratorien zu verringern, wären gleiche Kalibrierungsstandards eine wichtige und relativ einfach durchzuführende Maßnahme.



**Anhang A.**

**Zertifikate**

# A.1. Merck CertiPUR Multielement Solution X



## Certificate of Analysis CertiPUR® Reference Material

### ICP Multi Element Standard Solution X CertiPUR® for Surface Water Testing

1.09493.0100

Lot.-No. HC695523

*This product is intended for use as a reference material in atomic spectrometry. It has been produced from high purity salts, using gravimetric procedures. The concentration of the elements in this solution is analysed by ICP-AES real-time internal standardization using NIST standard reference materials for calibration.*

#### Composition and concentration

Ca (Calcium)	35381	± 500	µg/l
Mg (Magnesium)	14946	± 100	µg/l
Na (Sodium)	7271	± 400	µg/l
K (Potassium)	2703	± 200	µg/l
B (Boron)	102	± 5	µg/l
Fe (Iron)	100	± 5	µg/l
Mo (Molybdenum)	104	± 5	µg/l
Sr (Strontium)	106	± 5	µg/l
As (Arsenic)	50.6	± 2	µg/l
Ba (Barium)	50.6	± 2	µg/l
Ni (Nickel)	50.3	± 2	µg/l
V (Vanadium)	50.6	± 2	µg/l
Zn (Zinc)	49.0	± 2	µg/l
Mn (Manganese)	30.2	± 2	µg/l
Co (Cobalt)	25.0	± 1	µg/l
Pb (Lead)	25.5	± 1	µg/l
Be (Beryllium)	20.0	± 1	µg/l
Cd (Cadmium)	19.8	± 1	µg/l
Cr (Chromium)	20.3	± 1	µg/l
Cu (Copper)	20.5	± 1	µg/l
Bi (Bismuth)	10.5	± 0.5	µg/l
Se (Selenium)	10.4	± 0.5	µg/l
Tl (Thallium)	10.4	± 0.5	µg/l

#### NIST Standard Reference Material

SRM 3109a	Batch Code	000622
SRM 3131a	Batch Code	991107
SRM 3152a	Batch Code	990907
SRM 3141a	Batch Code	891312
SRM 3107	Batch Code	991907
SRM 3126a	Batch Code	000606
SRM 3134	Batch Code	891307
SRM 3153a	Batch Code	990906
SRM 3103a	Batch Code	010713
SRM 3104a	Batch Code	992907
SRM 3136	Batch Code	000612
SRM 3165	Batch Code	992706
SRM 3168a	Batch Code	001402
SRM 3132	Batch Code	890903
SRM 3113	Batch Code	000630
SRM 3128	Batch Code	991504
SRM 3105a	Batch Code	892707
SRM 3108	Batch Code	890312
SRM 3112a	Batch Code	990607
SRM 3114	Batch Code	011017
SRM 3106	Batch Code	991212
SRM 3149	Batch Code	992106
SRM 3158	Batch Code	993012

Matrix: Nitric acid 1 mol/l  
Package: 100 ml PE-bottles  
Density: 1.015 g/cm<sup>3</sup> (20°C)

*It is recommended to shake the solution thoroughly prior to use. Never pipet directly from the bottle. Prepare working solutions upon requirement by dilution with nitric acid.*

Date of release: 12. April 2006

Minimum shelf life: 30. April 2009

Wolfgang Gernand  
(responsible laboratory manager quality control)

## A.2. NIST SRM 1640



National Institute of Standards & Technology

### Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 1640

Trace Elements in Natural Water

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating methods used in the determination of trace elements in fresh water. SRM 1640 is composed of natural fresh water collected from Clear Creek, CO, which has been filtered and stabilized with nitric acid at a concentration of 0.5 mol/L. A unit of SRM 1640 consists of approximately 250 mL of solution in a polyethylene bottle, which is sealed in an aluminized plastic bag.

**Certified Values and Uncertainties:** The certified values expressed as mass fractions and their expanded uncertainties are listed in Table 1 for 17 elements in SRM 1640. The certified values are equally weighted means of the results of two or more independent analytical methods or a single primary method. Each expanded uncertainty is based on a 95 % confidence interval for the mean, and includes an allowance for differences between the analytical methods used and an allowance for solution stability [1].

**Reference Values and Uncertainties:** The reference values expressed as mass fractions and their expanded uncertainties are provided in Table 2 for an additional ten elements. The reference values are means from a single method or two or more equally weighted means of results of independent analytical methods for which there is insufficient information to meet NIST certification criteria. Each expanded uncertainty is based on a 95 % confidence interval for the mean and includes an allowance for differences between the analytical method used and an allowance for solution stability but may not include all sources of uncertainty [1].

**Information Value:** The upper limit information value for thallium, expressed as a mass fraction in Table 3, is an estimate based on the instrumental limit of detection and measurements from a single unit of SRM 1640.

The analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 4. All values are reported as mass fractions [2].

#### NOTICE AND WARNINGS TO USERS

**Expiration of Certification:** This certification of this SRM lot is valid until **01 June 2006**, within the measurement uncertainties specified, provided the SRM is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate (see Use). However, the certification will be nullified if the SRM is contaminated or modified.

**Use:** The SRM should be shaken before use because of potential water condensation. Samples should be analyzed at a room temperature of  $22\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ . To prevent possible contamination of the SRM, pipettes should not be inserted into the bottle. After use, the bottle should be recapped tightly and returned to the aluminized bag, which should be folded and sealed with sealing tape. This precaution will protect the SRM from possible environmental contamination and long-term evaporation.

The mass fractions given in Tables 1 and 2 are expressed as microgram per kilogram or milligram per kilogram. These values can be converted to mass concentrations with units of nanograms per cubic centimeter or micrograms per cubic centimeter, respectively, by multiplying by the density. The density of SRM 1640 at 22 °C was measured to be  $1.0015\text{ g/cm}^3 \pm 0.0005\text{ g/cm}^3$  (identical to grams per milliliter).

Coordination of the NIST technical measurements was under the direction of J.R. Moody of the NIST Analytical Chemistry Division.

Willie E. May, Chief  
Analytical Chemistry Division

Gaithersburg, MD 20899  
Certificate Issue Date: 17 March 2004  
See Certificate Revision History on Last Page

John Rumble, Jr., Chief  
Measurement Services Division

SRM 1640

Page 1 of 4

Statistical analysis of the experimental data was performed by W.F. Guthrie of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the certification and issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald of the NIST Measurement Services Division.

The overall coordination of measurements performed by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory, Arvada, CO, and by laboratories that participate in the Standard Reference Water Program was under the direction of K. Long.

Recognizing contamination at the microgram per kilogram level can be a serious problem, labware should be scrupulously cleaned and only high purity reagents employed. Sampling and manipulations, such as evaporations, should be done in a clean environment, such as a Class-100 clean hood.

Table 1. Certified Mass Fractions

Element	$\mu\text{g}/\text{kg}$	Element	$\mu\text{g}/\text{kg}$
Aluminum	52.0 $\pm$ 1.5	Iron	34.3 $\pm$ 1.6
Antimony	13.79 $\pm$ 0.42	Lead	27.89 $\pm$ 0.14
Arsenic	26.67 $\pm$ 0.41	Manganese	121.5 $\pm$ 1.1
Barium	148.0 $\pm$ 2.2	Molybdenum	46.75 $\pm$ 0.26
Beryllium	34.94 $\pm$ 0.41	Selenium	21.96 $\pm$ 0.51
Boron	301.1 $\pm$ 6.1	Silver	7.62 $\pm$ 0.25
Cadmium	22.79 $\pm$ 0.96	Strontium	124.2 $\pm$ 0.7
Chromium	38.6 $\pm$ 1.6	Vanadium	12.99 $\pm$ 0.37
Cobalt	20.28 $\pm$ 0.31		

Table 2. Reference Mass Fractions

Element	$\mu\text{g}/\text{kg}$	Element	$\text{mg}/\text{kg}$
Copper	85.2 $\pm$ 1.2	Calcium	7.045 $\pm$ 0.089
Lithium	50.7 $\pm$ 1.4	Magnesium	5.819 $\pm$ 0.056
Nickel	27.4 $\pm$ 0.8	Silicon	4.73 $\pm$ 0.12
Potassium	994 $\pm$ 27	Sodium	29.35 $\pm$ 0.31
Rubidium	2.00 $\pm$ 0.02		
Zinc	53.2 $\pm$ 1.1		

Table 3. Information Mass Fraction

Thallium	<0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$
----------	------------------------------

**Source and Preparation of Material:** A sample of about 3500 L of natural (fresh) water was obtained by the USGS at Clear Creek, CO. It was filtered through a 0.1  $\mu\text{m}$  ultra filter and acidified with nitric acid. Analysis of the water by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS), before and after the stabilization process, showed that arsenic, beryllium, cobalt, selenium, and zinc were decreased in concentration during the stabilization process. These elements were adjusted to their original concentration levels by the addition of salts of the decreased elements. The stabilized solution was then pumped through an ultra filter, past a UV light source (for sterilization purposes), and then to a bottling station. At the bottling station, the bottles were rinsed with the sample and then filled.



Table 4. Methods Used for the Analysis of SRM 1640

Elements	Methods
Aluminum	DCP, ETAAS, ICP-AES, ICPMS
Antimony	ETAAS, Hyd-AAS, ICP-AES, ICPMS
Arsenic	ETAAS, Hyd-AAS, ICP-AES, ICPMS
Barium	DCP, ETAAS, ICP-AES, ICPMS, <b>ID-ICPMS</b>
Beryllium	ETAAS, ICP-AES, ICPMS
Boron	COLOR, ICP-AES, ICPMS, ID-TIMS
Cadmium	ETAAS, FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Calcium	DCP, FAAS, ICP-AES, ICPMS
Chromium	ETAAS, FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS
Cobalt	ETAAS, ICP-AES, ICPMS
Copper	ETAAS, FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Iron	ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS, ID-TIMS
Lead	ETAAS, FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS, <b>ID-ICPMS</b>
Lithium	ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS
Magnesium	DCP, FAAS, ICP-AES, ICPMS
Manganese	DCP, ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS
Molybdenum	ETAAS, ICP-AES, ICPMS, <b>ID-ICPMS</b>
Nickel	ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Potassium	ETAAS, FAAS, FES, ICP-AES, ICPMS
Rubidium	ID-TIMS
Selenium	EAAS, Hyd-AAS, ICP-AES, ICPMS
Silicon	COLOR, ICP-AES, ICPMS
Silver	ETAAS, FAAS, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS
Sodium	DCP, FAAS, FES, ICP-AES, ICPMS
Strontium	DCP, ETAAS, ICP-AES, ICPMS, <b>ID-ICPMS</b>
Thallium	ICPMS
Vanadium	ETAAS, ICP-AES, ICPMS
Zinc	FAAS, IC, ICP-AES, ICPMS, ID-ICPMS

Methods given in bold indicate that a single NIST primary method was used for certification.

**Methods**

COLOR	Colorimetry
DCP	Direct current plasma atomic emission spectrometry
ETAAS	Heated graphite atomizer (electrothermal) atomic absorption spectrometry
FAAS	Flame atomic absorption spectrometry
FES	Flame emission spectrometry
Hyd-AAS	Hydride generation-atomic absorption spectrometry
IC	Ion chromatography
ICP-AES	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry
ICPMS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ID-ICPMS	Isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry
ID-TIMS	Isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry

**Contributing Laboratories and Analysts:**

- E.S. Beary, M.S. Epstein, K.E. Murphy, P.J. Paulsen, and G.C. Turk; NIST Analytical Chemistry Division, Gaithersburg, MD  
Water Resources Division and approximately 70 laboratories participating in the Standard Reference Water Program, under the direction of K. Long; U.S. Geological Survey, Arvada, CO  
P. Taylor, L. Van Nevel, I. Lapitajs, A. Kynartren, A. Held, U. Örnemark, and P. De Bièvre; Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium  
M. Morita; Regional Environmental Division of the National Institute for Environmental Studies, Japan Environmental Agency, Tsukuba, Japan

**REFERENCES**

- [1] *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISBN 92-67-10188-9, 1st ed. ISO, Geneva, Switzerland (1993); see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurements Results*, NIST Technical Note 1297, U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1994); available at <http://physics.nist.gov/Pubs/>.  
[2] Taylor, B.N.; *Guide for the Use of the International System of Units (SI)*; NIST Special Publication 811, U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1995).

**Certificate Revision History:** 17 March 2004 (This technical revision reports a change in the expiration date); 23 January 1998 (Revision reports the addition of an information value for thallium; 02 October 1997 (Original certificate date).

*Users of this SRM should ensure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: telephone (301) 975-6776; fax (301) 926-4751; e-mail [srminfo@nist.gov](mailto:srminfo@nist.gov); or via the Internet at <http://www.nist.gov/srm>.*

## A.3. NIST SRM 1643e



National Institute of Standards & Technology

# Certificate of Analysis

## Standard Reference Material® 1643e

### Trace Elements in Water

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating methods used in the determination of trace elements in fresh water. SRM 1643e consists of approximately 250 mL of acidified water in a polyethylene bottle, which is sealed in an aluminized plastic bag to maintain stability. SRM 1643e simulates the elemental composition of fresh water. Nitric acid is present at a concentration of approximately 0.8 mol/L to stabilize the trace elements.

The certified values for 29 elements in SRM 1643e are listed in Table 1. All values are reported both as mass fractions ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) and as mass concentrations ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) [1].

The certified values are the average of the gravimetrically prepared value and a value determined by either inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) or inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The expanded uncertainty for each certified value is calculated as

$$U = k u_c$$

where  $k$  is the coverage factor for a 95 % confidence interval and  $u_c$  is the combined standard uncertainty calculated according to the ISO/NIST Guides [2]. The value of  $u_c$  is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of uncertainty components associated with the gravimetric preparation, the ICP-MS or ICP-OES determination, method bias [3], and stability.

**Expiration of Certification:** This certification of SRM 1643e is valid, within the measurement uncertainties specified, until **31 March 2012**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate. This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or modified.

**Maintenance of SRM Certification:** NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certification, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet) will facilitate notification.

Coordination of the NIST technical measurements was under the direction of T.A. Butler and G.C. Turk of the NIST Analytical Chemistry Division. The ICP-MS analyses were performed by T.A. Butler, L.L. Yu, and G.C. Turk. The ICP-OES analyses were performed by T.A. Butler and G.C. Turk.

Statistical analysis of the experimental data was performed by S.D. Leigh and D.D. Leber of the NIST Statistical Engineering Division.

The support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald of the NIST Measurement Services Division.

Willie E. May, Chief  
Analytical Chemistry Division

Gaithersburg, MD 20899  
Certificate Issue Date: 16 March 2004

John Rumble, Jr., Chief  
Measurement Services Division

Table 1. Certified Values, Expanded Uncertainties, and Coverage Factors for Trace Elements in SRM 1643e

Element	Mass Fraction ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )			Mass Concentration ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )			$k$
Aluminum	138.33	$\pm$	8.4	141.8	$\pm$	8.6	3.2
Antimony	56.88	$\pm$	0.60	58.30	$\pm$	0.61	2.0
Arsenic	58.98	$\pm$	0.70	60.45	$\pm$	0.72	2.0
Barium	531.0	$\pm$	5.6	544.2	$\pm$	5.8	2.0
Beryllium	13.64	$\pm$	0.16	13.98	$\pm$	0.17	2.0
Bismuth	13.75	$\pm$	0.15	14.09	$\pm$	0.15	2.0
Boron	154.0	$\pm$	3.8	157.9	$\pm$	3.9	2.4
Cadmium	6.408	$\pm$	0.071	6.568	$\pm$	0.073	2.0
Calcium	31 500	$\pm$	1 100	32 300	$\pm$	1 100	2.8
Chromium	19.90	$\pm$	0.23	20.40	$\pm$	0.24	2.0
Cobalt	26.40	$\pm$	0.32	27.06	$\pm$	0.32	2.0
Copper	22.20	$\pm$	0.31	22.76	$\pm$	0.31	2.1
Iron	95.7	$\pm$	1.4	98.1	$\pm$	1.4	2.0
Lead	19.15	$\pm$	0.20	19.63	$\pm$	0.21	2.0
Lithium	17.0	$\pm$	1.7	17.4	$\pm$	1.7	3.2
Magnesium	7 841	$\pm$	96	8 037	$\pm$	98	2.0
Manganese	38.02	$\pm$	0.44	38.97	$\pm$	0.45	2.0
Molybdenum	118.5	$\pm$	1.3	121.4	$\pm$	1.3	2.0
Nickel	60.89	$\pm$	0.67	62.41	$\pm$	0.69	2.0
Potassium	1 984	$\pm$	29	2 034	$\pm$	29	2.1
Rubidium	13.80	$\pm$	0.17	14.14	$\pm$	0.18	2.0
Selenium	11.68	$\pm$	0.13	11.97	$\pm$	0.14	2.0
Silver	1.036	$\pm$	0.073	1.062	$\pm$	0.075	3.2
Sodium	20 230	$\pm$	250	20 740	$\pm$	260	2.0
Strontium	315.2	$\pm$	3.5	323.1	$\pm$	3.6	2.0
Tellurium	1.07	$\pm$	0.11	1.09	$\pm$	0.11	3.2
Thallium	7.263	$\pm$	0.094	7.445	$\pm$	0.096	2.0
Vanadium	36.93	$\pm$	0.57	37.86	$\pm$	0.59	2.1
Zinc	76.5	$\pm$	2.1	78.5	$\pm$	2.2	2.6

**Preparation of Material:** SRM 1643e was prepared at NIST using only high purity reagents. The containers were acid cleaned before use. In the preparation, a polyethylene cylindrical tank was filled with deionized water and sufficient nitric acid to make the solution approximately 0.8 mol/L. Known masses of the matrix elements (sodium, potassium, calcium, and magnesium) were added to the tank solution as solutions prepared from the same primary materials used to prepare the SRM 3100 Series of Single Element Solutions. Known masses of the other elements were then added to the tank solution using weighed aliquots of the SRM 3100 Series. The final total mass of the tank solution was determined, allowing calculation of the gravimetrically prepared mass fraction for each element. Mass concentrations were calculated using the measured density of 1.025 g/mL. After mixing thoroughly, the solution was transferred to clean 250-milliliter polyethylene bottles.

#### INSTRUCTIONS FOR USE

**Precautions:** The SRM should be shaken before use because of possible water condensation. To prevent possible contamination of the SRM, **DO NOT** insert pipettes into the bottle. Samples should be decanted at a room temperature of 17 °C to 27 °C. After use, the bottle should be recapped tightly and returned to the aluminized plastic bag, which should be folded and sealed with sealing tape. This safeguard will protect the SRM from possible environmental contamination and long-term evaporation.

The accuracy of trace element determinations, especially at the  $\mu\text{g}/\text{L}$  level, is limited by contamination. Apparatus should be scrupulously cleaned and only high purity reagents employed. Sampling and manipulations, such as evaporations, should be done in a clean environment, such as a Class-100 clean hood.

#### REFERENCES

- [1] Taylor, B.N.; *Guide for the Use of the International System of Units (SI)*; NIST Special Publication 811; U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1995); available at <http://physics.nist.gov/Pubs/>.
- [2] *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*; ISBN 92-67-10188-9, 1st ed.; ISO: Geneva, Switzerland (1993); see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297; U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1994); available at <http://physics.nist.gov/Pubs/>.
- [3] Levenson, M.S.; Banks, D.L.; Eberhart, K.R.; Gill, L.M.; Guthrie, W.F.; Liu, H.K.; Vangel, M.G.; Yen, J.H.; Zhang, N.F.; *An Approach to Combining Results From Multiple Methods Motivated by the ISO GUM*, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., Vol. 105, p. 521 (2000).

*Users of this SRM should ensure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: telephone (301) 975-6776; fax (301) 926-4751; e-mail [srminfo@nist.gov](mailto:srminfo@nist.gov); or via the Internet at <http://www.nist.gov/srm>.*

## A.4. Kalibrierungs-Wafer E00

**Physikalisch-Technische Bundesanstalt**  
Braunschweig und Berlin



**Bericht**  
Report

E04 repro  
+ E00

**Bericht zu den in KW 04 und 06 / 2009 am PGM erfolgten TRFA-Messungen an zwei mit nominell 1ng Ni versetzten eingetrockneten Tropfen auf einem 200mm Ø Si-Wafer**

Bezug: ANNA NA

**Zusammenfassung.** Zwei 200mm Ø Si-Wafer mit einem mit nominell 1ng Nickel versetzten Tropfen in der Wafermitte wurde zwischen dem 20.01.2009 und dem 05.02.2009 im Rahmen des europäischen ANNA Projektes in (T)RFA-Geometrie am PGM-Strahlrohr der PTB bei BESSY II bezüglich der Ni-Massendeposition untersucht. Auf den Wafern wurden in (T)RFA-Geometrie um die Tropfenposition sowohl Lateralscans als auch jeweils ein Spektrum bei 1060 eV Anregungsenergie am Plangittermonochromatorstrahlrohr aufgenommen.

**Festlegung der Ortskoordinaten** auf den Si-Wafern. Alle Messungen wurden in der UHV-tauglichen TRFA-Strahlkammer durchgeführt. Dabei wurde jeweils ein Wafer mittels Elektrochuck planparallel gehalten. Die Variation des Winkels der einfallenden Strahlung wird durch die Rotation des Chucks um eine in der Oberfläche des Wafers liegende vertikale Achse (RY) durchgeführt. Die Positionierung auf der Waferoberfläche wurde mittels Drehung des Wafers um seine Oberflächennormale ( $\varphi$ ) und Änderung der vertikalen Position (radial r) vorgenommen.

**Spezifische Messparameter.** Als Messparameter für die Messungen wurde der nachfolgend angegebene Anregungsmodus gewählt:

- 1) Anregungsenergie **1060 eV**, Einfallswinkel auf den SiC-Wafer = **1.3°**,  
relative Unsicherheit der TRFA-Analysenergebnisse = **20 %**

Der Wafer mit der Bezeichnung **ANNA\_080527\_UC1\_RP012\_E04** wurde zunächst lateral gescannt, wobei der Anfangs- und Endwert ca. 4 mm auseinander lagen und das Ni-Fluoreszenzsignal bei diesen Werten unterhalb der Nachweisgrenze war. Dabei wurde bedingt durch die durch den Austrittsspalt auf ca. 70µm eingestellte vertikale Strahlhöhe eine Schrittweite von 70µm genutzt. An jedem Punkt dieses vertikalen Lateralscans wurde ein 30s lifetime Spektrum aufgenommen. Danach wurde der Wafer um 90° gedreht und erneut ein solcher Scan durchgeführt.

Im Auftrag:  
By order:

393 01A h

  
Dr. Michael Kolbe

Berlin, 25. September 2009

Siegel  
Seal  
**Phys.-Techn. Bundesanstalt**  
Abbestraße 2-12  
10587 Berlin

Berichte ohne Unterschrift und Siegel haben keine Gültigkeit. Dieser Bericht darf nur unverändert weiterverbreitet werden.  
Auszüge bedürfen der Genehmigung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt.  
Reports without signature and seal are not valid. This report may not be reproduced other than in full.  
Extracts may be taken only with the permission of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 2 zum Bericht vom 25. September 2009

Page 2 of report of 25. September 2009

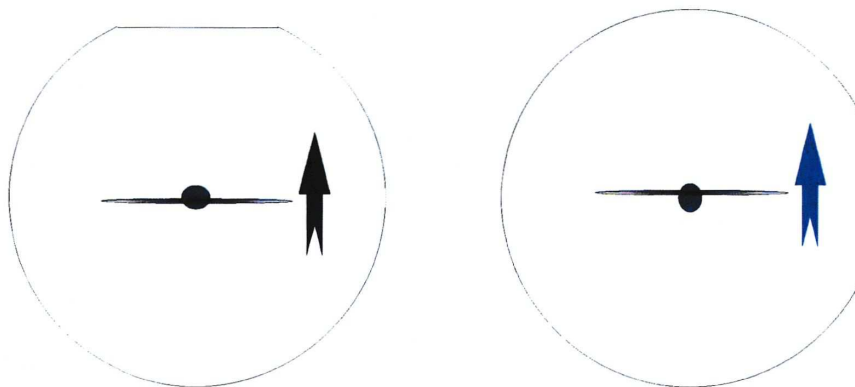


Abb. 1: Veranschaulichung der zueinander senkrechten Lateralscans

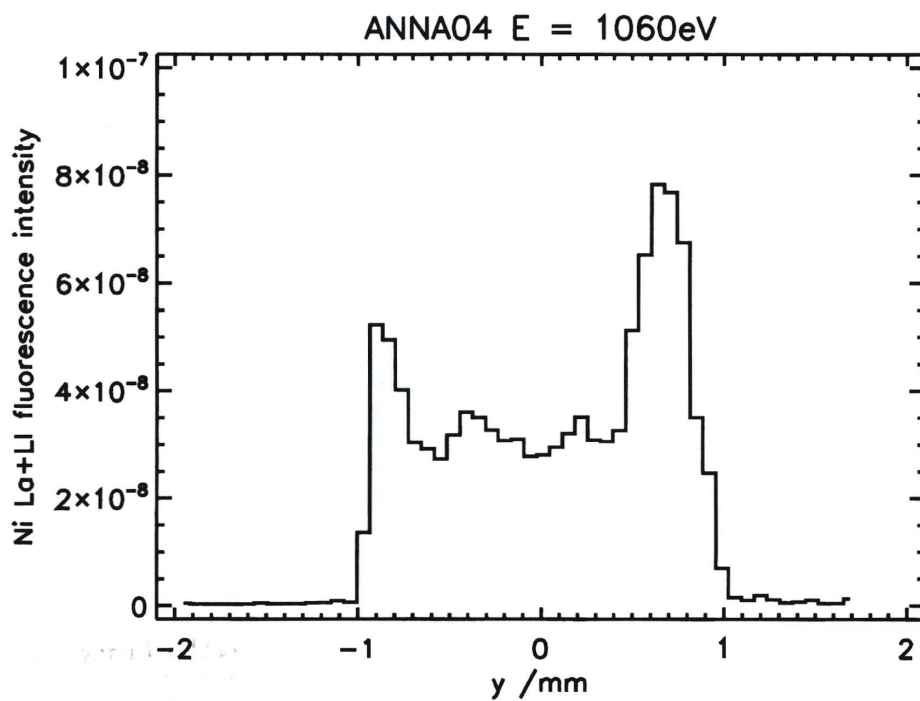


Abb.2: Darstellung der Ni-Massenverteilung im Tropfenprofil  $\varphi = 90^\circ$

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 3 zum Bericht vom 25. September 2009

Page 3 of report of 25. September 2009

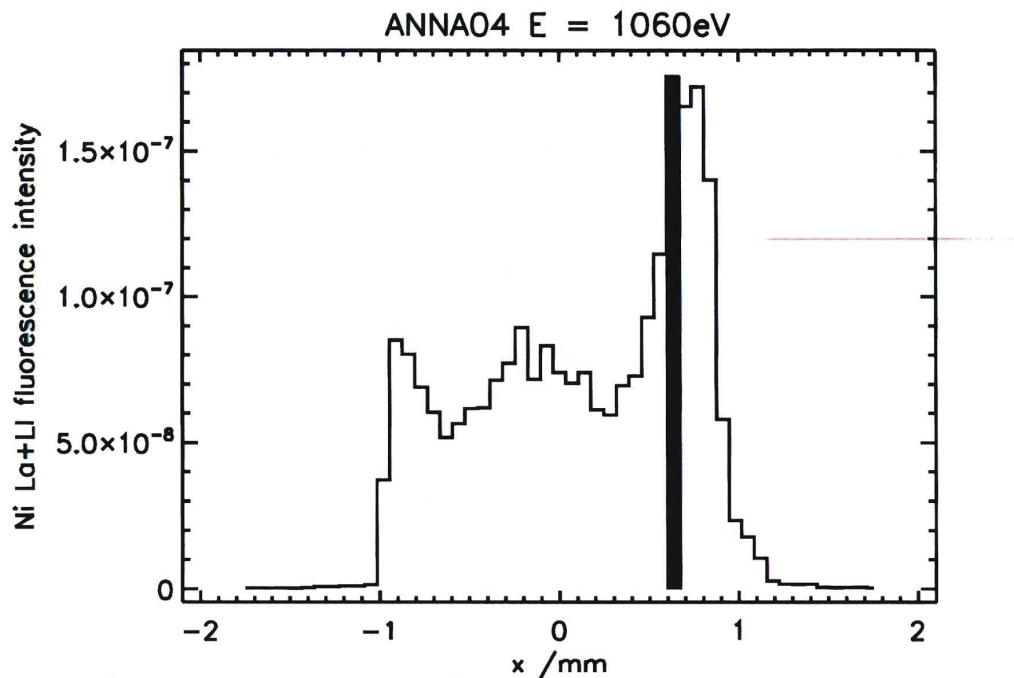


Abb. 3: Messposition für Quantifizierung der Ni-Massendeposition im Tropfenprofil  $\varphi = 0^\circ$

An der in Abbildung 3 markierten Position wurde dann 2000 s lang ein Spektrum (Abb.4) unter denselben Anregungsbedingungen mit einer höheren Zählstatistik aufgenommen und die Zählrate der Ni Fluoreszenzlinien bestimmt. Gemäß der im Juli 2008 PTB-intern auditierten QM-Arbeitsanweisung zur „Ermittlung der Oberflächenkontamination auf Silizium- und Siliziumcarbid-Waferscheiben durch Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse im Spektralbereich von 280 eV bis 1800 eV“ wurde die Massendeposition von Nickel referenzprobenfrei bestimmt, wobei das gemessene Tropfenprofil mit dem aus CCD-Bildern bekannten Strahlprofil gefaltet wurde, um die Anregungsintensität zu ermitteln. Die angeregte Masse an Ni wurde an der Messposition zu  $78 \text{ pg} \pm 16 \text{ pg}$  bestimmt, so dass sich bei Kombination mit dem Lateralscan eine Gesamtdeposition von  $1080 \text{ pg} \pm 220 \text{ pg}$  ergibt.



## Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 4 zum Bericht vom 25. September 2009

Page 4 of report of 25. September 2009

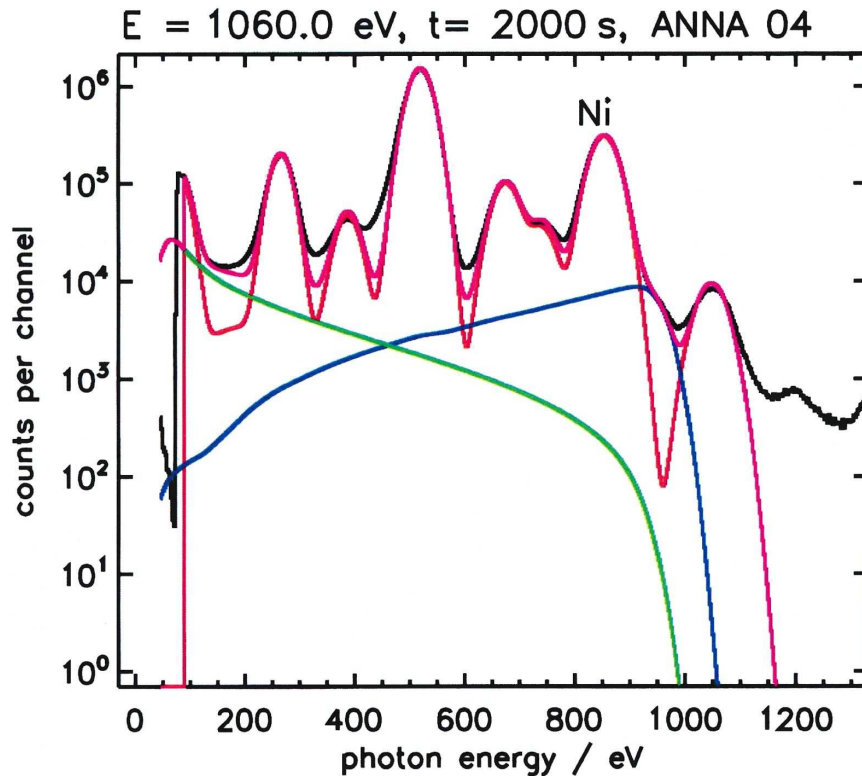


Abb. 4: 2000s Spektrum aufgenommen an der in Abbildung 3 markierten Position, grün: Bremsstrahlungsuntergrund, rot: mit Detektorantwortfunktion gefaltete Fluoreszenzlinien, magenta: gefittetes Spektrum zur Bestimmung der Fluoreszenzzählraten

Der Wafer mit der Bezeichnung ANNA\_080527\_UC1\_RP012\_E00 wurde ebenso zunächst lateral gescannt, wobei der Anfangs- und Endwert ca. 4 mm auseinander lagen und das Ni-Fluoreszenzsignal bei diesen Werten unterhalb der Nachweisgrenze war. Dabei wurde bedingt durch die durch den Austrittsspalt auf ca.  $70\mu\text{m}$  eingestellte vertikale Strahlhöhe eine Schrittweite von  $70\mu\text{m}$  genutzt. An jedem Punkt dieses vertikalen Lateralscans wurde ein 30s lifetime Spektrum aufgenommen (Abbildung 5). Danach wurde der Wafer um  $90^\circ$  gedreht und erneut ein solcher Scan durchgeführt (Abbildung 6).

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 5 zum Bericht vom 25. September 2009

Page 5 of report of 25. September 2009

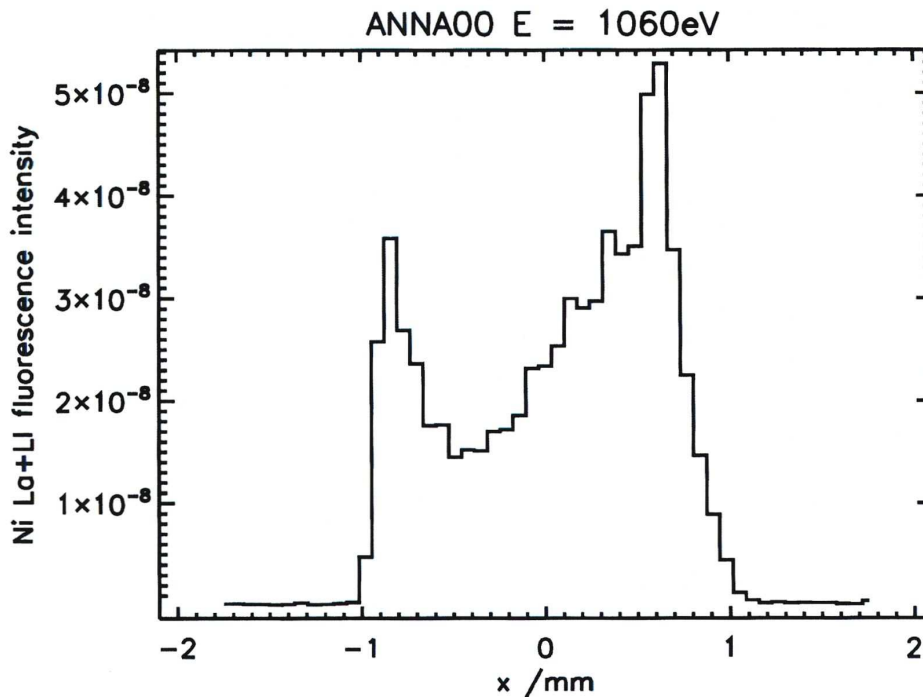


Abb.5: Darstellung der Ni-Massenverteilung im Tropfenprofil  $\varphi = 90^\circ$  Wafer E00

An der in Abbildung 6 markierten Position wurde dann **600 s lang** ein Spektrum (Abb.7) unter denselben Anregungsbedingungen mit einer höheren Zählstatistik aufgenommen und die Zählrate der Ni Fluoreszenzlinien bestimmt. Gemäß der im Juli 2008 PTB-intern auditierten QM-Arbeitsanweisung zur „Ermittlung der Oberflächenkontamination auf Silizium- und Siliziumcarbid-Waferscheiben durch Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse im Spektralbereich von 280 eV bis 1800 eV“ wurde die Massendeposition von Nickel referenzprobenfrei bestimmt, wobei das gemessene Tropfenprofil mit dem aus CCD-Bildern bekannten Strahlprofil gefaltet wurde, um die Anregungsintensität zu ermitteln. Die angeregte Masse an Ni wurde an der Messposition zu  $60 \text{ pg} \pm 12 \text{ pg}$  bestimmt, so dass sich bei Kombination mit dem Lateralscan eine **Gesamtdeposition von  $980 \text{ pg} \pm 200 \text{ pg}$**  ergibt.

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 6 zum Bericht vom 25. September 2009

Page 6 of report of 25. September 2009

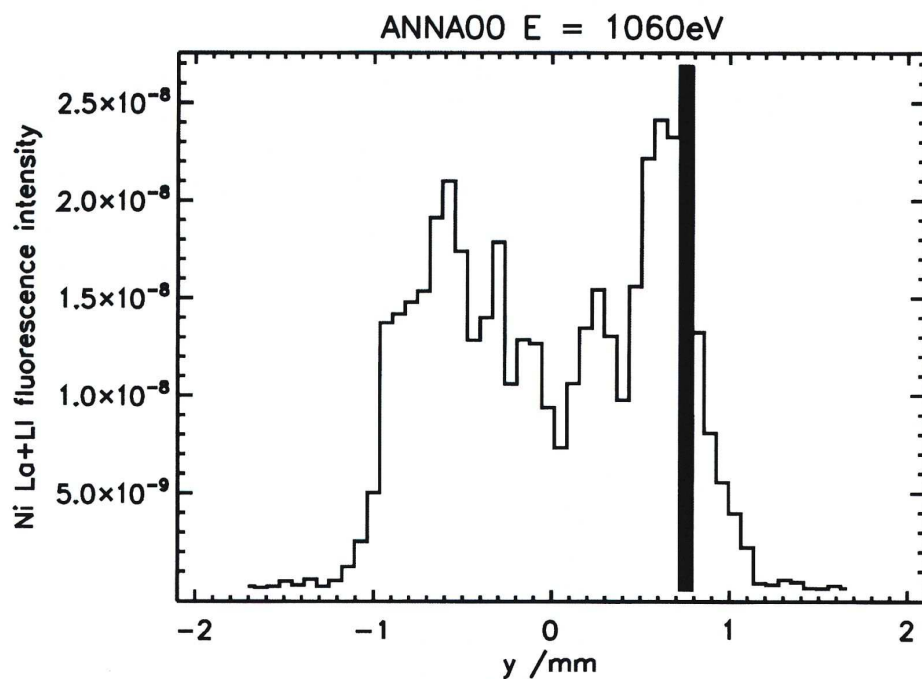


Abb. 6: Messposition für Quantifizierung der Ni-Massendeposition im Tropfenprofil  $\varphi = 0^\circ$  Wafer E00

## Referenzen

B. Beckhoff, R. Fliegau, M. Kolbe, M. Müller, J. Weser, G. Ulm, „Reference-Free Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Semiconductor Surfaces with Synchrotron Radiation”, *Anal. Chem.*, (2007) **79**, 7873-7882

B. Beckhoff, „Reference-free X-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation”, *J. Anal. At. Spectrom.* (2008) **23**, 845 - 853

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 7 zum Bericht vom 25. September 2009

Page 7 of report of 25. September 2009

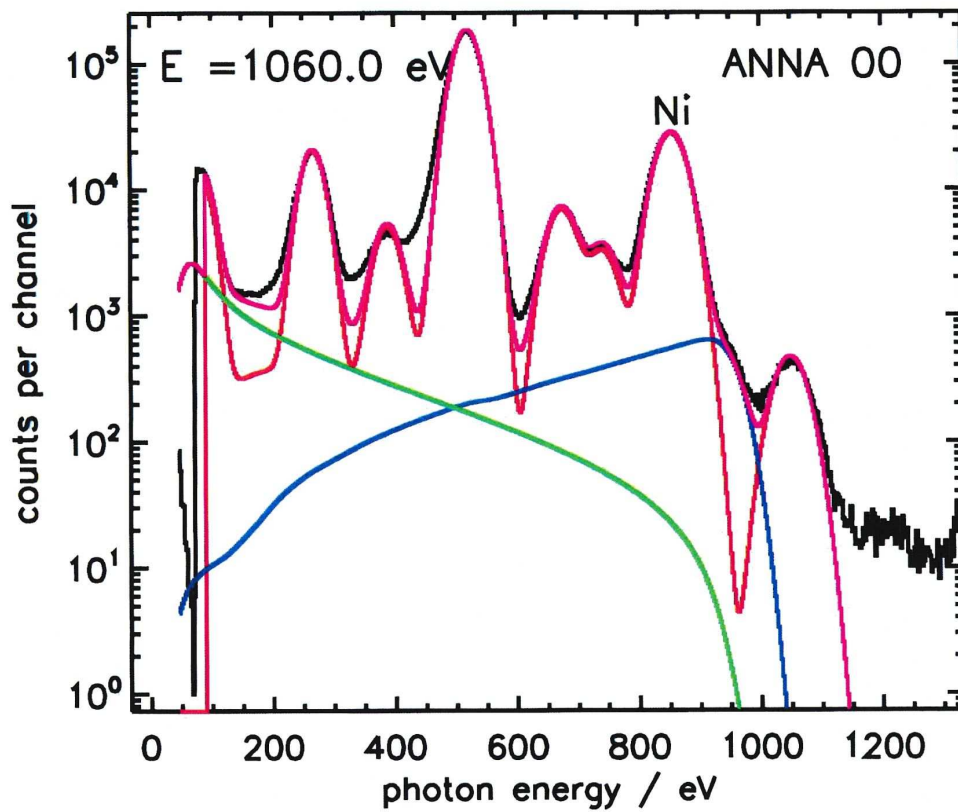


Abb. 7: 600s Spektrum aufgenommen an der in Abbildung 6 markierten Position, grün: Bremsstrahlungsuntergrund, rot: mit Detektorantwortfunktion gefaltete Fluoreszenzlinien, magenta: gefittetes Spektrum zur Bestimmung der Fluoreszenzzählraten

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 8 zum Bericht vom 25. September 2009

Page 8 of report of 25. September 2009

**Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)** in Braunschweig und Berlin ist das nationale Metrologieinstitut und die technische Oberbehörde der Bundesrepublik Deutschland für das Messwesen und Teile der Sicherheitstechnik. Die PTB gehört zum Dienstbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie. Sie erfüllt die Anforderungen an Kalibrier- und Prüflaboratorien auf der Grundlage der DIN EN ISO/IEC 17025.

Zentrale Aufgabe der PTB ist es, die gesetzlichen Einheiten in Übereinstimmung mit dem Internationalen Einheitensystem (SI) darzustellen, zu bewahren und – insbesondere im Rahmen des gesetzlichen und industriellen Messwesens – weiterzugeben. Die PTB steht damit an oberster Stelle der metrologischen Hierarchie in Deutschland. Kalibrierscheine der PTB dokumentieren die Rückführung des Kalibriergegenstandes auf nationale Normale.

Zur Sicherstellung der weltweiten Einheitlichkeit der Maße arbeitet die PTB mit anderen nationalen metrologischen Instituten auf regionaler europäischer Ebene in EURAMET und auf internationaler Ebene im Rahmen der Meterkonvention zusammen. Das Ziel wird durch einen intensiven Austausch von Forschungsergebnissen und durch umfangreiche internationale Vergleichsmessungen erreicht.

**The Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig and Berlin** is the National Metrology Institute and the highest technical authority of the Federal Republic of Germany for the field of metrology and certain sectors of safety engineering. The PTB comes under the auspices of the Federal Ministry of Economics and Technology. It meets the requirements for calibration and testing laboratories as defined in the EN ISO/IEC 17025.

It is fundamental task of the PTB to realize and maintain the legal units in compliance with the International System of Units (SI) and to disseminate them, above all within the framework of legal and industrial metrology. The PTB thus is on top of the metrological hierarchy in Germany. Calibration certificates issued by it document that the object calibrated is traceable to national standards.

To ensure worldwide coherence of measures, the PTB cooperates with other national metrology institutes within EURAMET on the regional European level and on the international level within the framework of the Metre Convention. The aim is achieved by an intensive exchange of results of research work carried out and by comprehensive international comparison measurements.

---

Physikalisch-Technische Bundesanstalt  
Bundesallee 100  
38116 Braunschweig  
DEUTSCHLAND

Abbestraße 2-12  
10587 Berlin  
DEUTSCHLAND

## A.5. Kalibrierungs-Wafer E02

### Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Braunschweig und Berlin



### Bericht

Report

Bericht zu den in **KW 04 / 2009** am PGM erfolgten TRFA-Messungen an einem mit nominell 1ng Ni versetzten eingetrockneten Tropfen auf einem 200mm Ø Si-Wafer

Bezug: ANNA NA

**Zusammenfassung.** Ein 200mm Ø Si-Wafer mit einem mit nominell 1ng Nickel versetzten Tropfen in der Wafermitte wurde zwischen dem 20.01.2009 und dem 21.01.2009 im Rahmen des europäischen ANNA Projektes in (T)RFA-Geometrie am PGM-Strahlrohr der PTB bei BESSY II bezüglich der Ni-Massendeposition untersucht. Auf dem Wafer wurden in (T)RFA-Geometrie um die Tropfenposition sowohl Lateral-scans als auch jeweils ein Spektrum bei 1060 eV Anregungsenergie am Plangittermonochromatorstrahlrohr aufgenommen.

**Festlegung der Ortskoordinaten** auf den Si-Wafern. Alle Messungen wurden in der UHV-tauglichen TRFA-Strahlkammer durchgeführt. Dabei wurde der Wafer mittels Elektrochuck planparallel gehalten. Die Variation des Winkels der einfallenden Strahlung wird durch die Rotation des Chucks um eine in der Oberfläche des Wafers liegende vertikale Achse (RY) durchgeführt. Die Positionierung auf der Waferoberfläche wurde mittels Drehung des Wafers um seine Oberflächennormale ( $\phi$ ) und Änderung der vertikalen Position (radial r) vorgenommen.

**Spezifische Messparameter.** Als Messparameter für die Messungen wurde der nachfolgend angegebene Anregungsmodus gewählt:

- 1) Anregungsenergie **1060 eV**, Einfallswinkel auf den SiC-Wafer = **1.3°**,  
relative Unsicherheit der TRFA-Analyseergebnisse = 20 %

600s 20%

Der Wafer mit der Bezeichnung **ANNA\_E02** wurde zunächst lateral gescannt, wobei der Anfangs- und Endwert ca. 4 mm auseinander lagen und das Ni-Fluoreszenzsignal bei diesen Werten unterhalb der Nachweisgrenze war. Dabei wurde bedingt durch die durch den Austrittsspalt auf 70µm eingestellte vertikale Strahlhöhe ein Schrittweite von 70µm genutzt. An jedem Punkt dieses vertikalen Lateral-scans wurde ein 30s lifetime Spektrum aufgenommen. Danach wurde der Wafer um 90° gedreht und erneut ein solcher Scan durchgeführt.

Im Auftrag:

By order:

393 00A k

Dr. Michael Kolbe

Berlin, 06.03.2009

Siegel  
Seal

**Phys.-Techn. Bundesanstalt**  
Abbestraße 2-12  
10587 Berlin

Berichte ohne Unterschrift und Siegel haben keine Gültigkeit. Dieser Bericht darf nur unverändert weiterverbreitet werden.  
Auszüge bedürfen der Genehmigung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt.  
Reports without signature and seal are not valid. This report may not be reproduced other than in full.  
Extracts may be taken only with the permission of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 2 zum Bericht vom 06.03.2009  
Page 2 of report of 06.03.2009

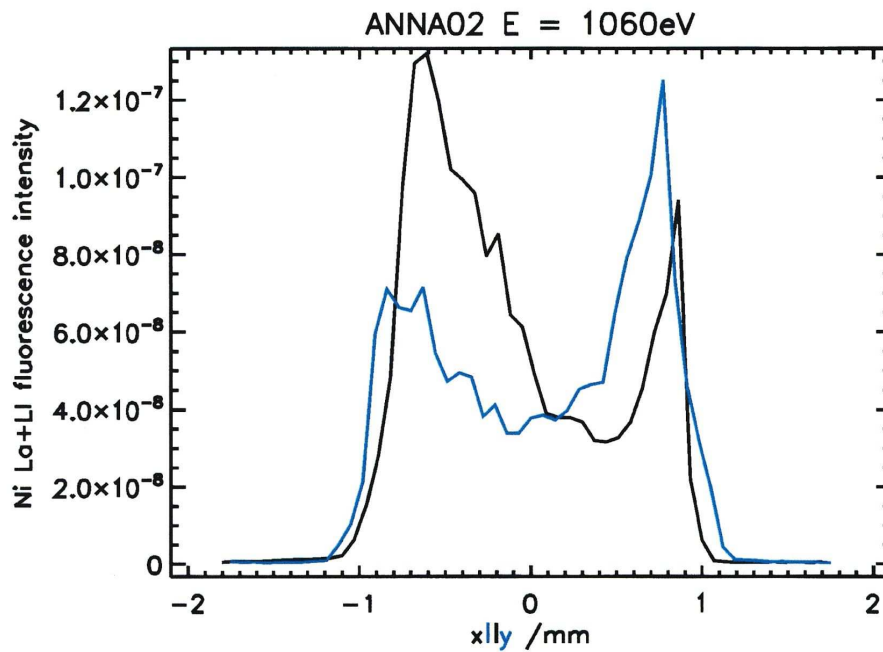


Abb.1: Darstellung der Ni-Massenverteilung anhand der Fluoreszenzintensität im Tropfenprofil schwarz (x):  $\varphi = 0^\circ$  blau(y):  $\varphi = 90^\circ$

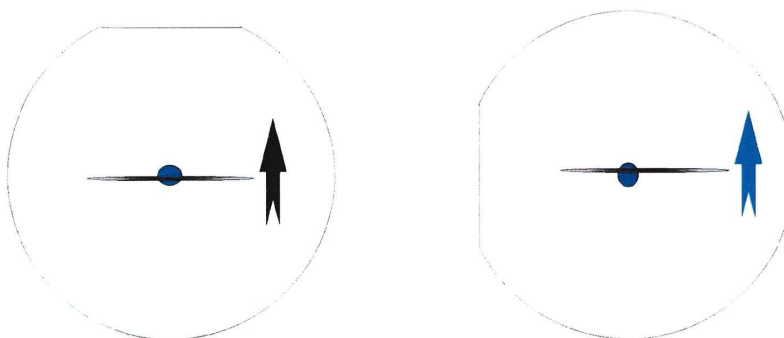


Abb. 2: Veranschaulichung der zueinander senkrechten Lateralsscans  
links:  $\varphi = 0^\circ$  (x) rechts:  $\varphi = 90^\circ$  (y)

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 3 zum Bericht vom 06.03.2009  
Page 3 of report of 06.03.2009

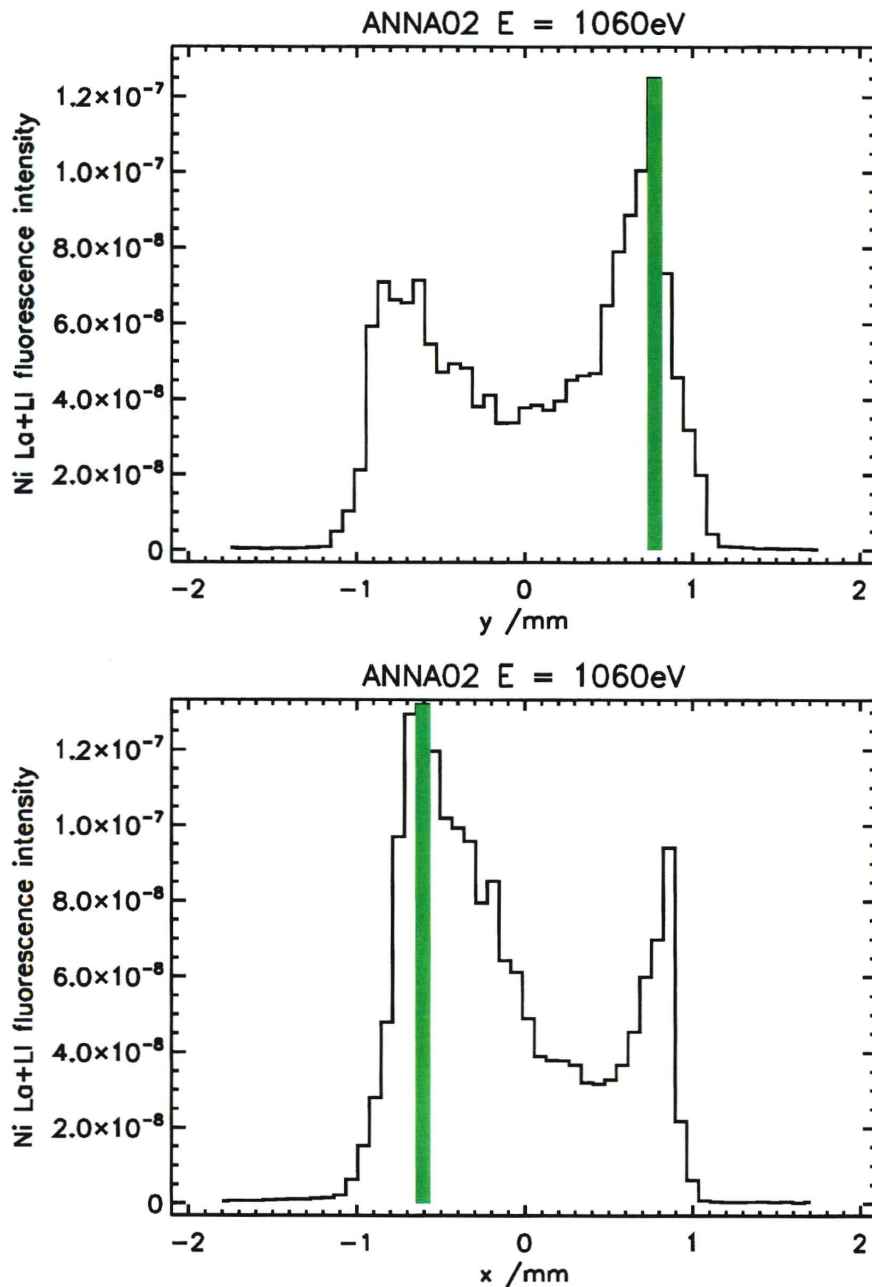


Abb. 3: Messpositionen für Quantifizierung der Ni-Massendeposition im Tropfen



# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 4 zum Bericht vom 06.03.2009  
Page 4 of report of 06.03.2009

An den in Abbildung 3 markierten Positionen wurde dann 600s (lifetime) lang Spektren (Abb.5) unter denselben Anregungsbedingungen mit einer höheren Zählstatistik aufgenommen und die Zählrate der Ni Fluoreszenzlinien bestimmt. Gemäß der zuletzt im Juli 2008 auditierten QM-Arbeitsanweisung zur „Ermittlung der Oberflächenkontamination auf Silizium- und Siliziumcarbid-Waferscheiben durch Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse im Spektralbereich von 280 eV bis 1800 eV“ wurde die Massendeposition von Nickel referenzprobenfrei bestimmt, wobei das jeweils senkrecht zur längeren Achse des Strahlprofils auf der Waferoberfläche gemessene Tropfenprofil mit dem aus CCD-Bildern bekannten Strahlprofil gefaltet wurde, um die Anregungsintensität zu ermitteln. Die angeregte Masse an Ni wurde an den Messposition zu  $69 \text{ pg} \pm 14 \text{ pg}$  und  $75 \text{ pg} \pm 15 \text{ pg}$  bestimmt, so dass sich bei Kombination mit dem jeweiligen Lateralscan eine Gesamtdeposition von  $970 \text{ pg} \pm 200 \text{ pg}$  ergibt.

Diese Massendeposition wurde ermittelt unter der Annahme, dass das Wellenfeld an der Waferoberfläche durch den Tropfen nicht gestört wurde und innerhalb des Tropfens keine Absorptionssättigung erfolgt. Um Absorptionssättigung ausschließen zu können wurde an zwei Positionen des Tropfenprofils (Messposition Langzeitspektrum (Max position) und Position in der Mitte des Profils (Valley position)) die Ni-Fluoreszenz in Abhängigkeit vom Einfallswinkel aufgenommen. Abb. 4 zeigt diese Winkelabhängigkeit unter Berücksichtigung des sich ändernden Raumwinkels.

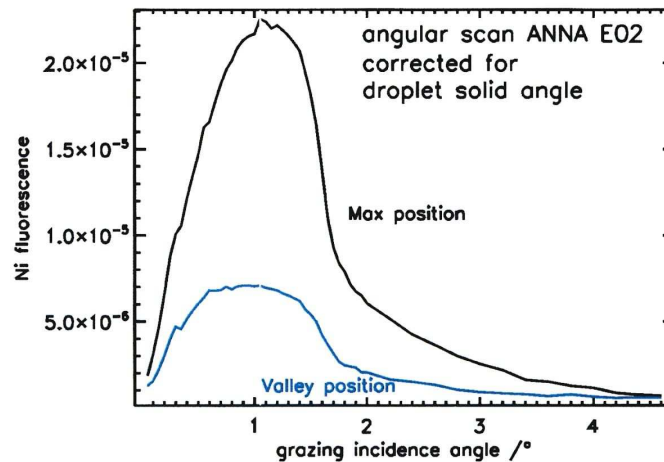


Abb. 4 Raumwinkelkorrigierter Einfallswinkelscan für zwei Positionen des Tropfenprofils

## Referenzen

B. Beckhoff, R. Fliegau, M. Kolbe, M. Müller, J. Weser, G. Ulm, „Reference-Free Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Semiconductor Surfaces with Synchrotron Radiation“, *Anal. Chem.*, (2007) **79**, 7873-7882

B. Beckhoff, „Reference-free X-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation“, *J. Anal. At. Spectrom.* (2008) **23**, 845 - 853

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 5 zum Bericht vom 06.03.2009  
Page 5 of report of 06.03.2009

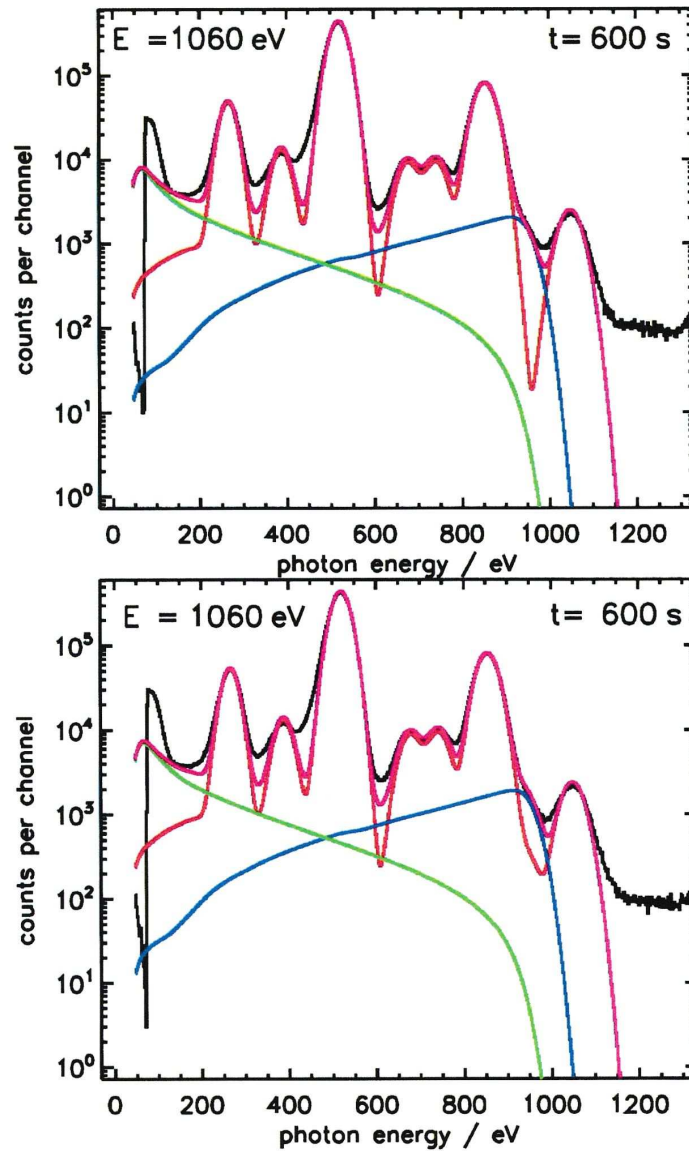


Abb. 5: 600s Spektren aufgenommen an den in Abbildung 3 markierten Positionen, grün: Bremsstrahlungsuntergrund, blau: Untergrund durch resonante Ramanstreuung am Siliziumsubstrat, rot: mit Detektorantwortfunktion gefaltete Fluoreszenzlinien, magenta: gefittetes Spektrum zur Bestimmung der Fluoreszenzzählraten

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 6 zum Bericht vom 06.03.2009  
Page 6 of report of 06.03.2009

**Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)** in Braunschweig und Berlin ist das nationale Metrologieinstitut und die technische Oberbehörde der Bundesrepublik Deutschland für das Messwesen und Teile der Sicherheitstechnik. Die PTB gehört zum Dienstbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie. Sie erfüllt die Anforderungen an Kalibrier- und Prüflaboratorien auf der Grundlage der DIN EN ISO/IEC 17025.

Zentrale Aufgabe der PTB ist es, die gesetzlichen Einheiten in Übereinstimmung mit dem Internationalen Einheitensystem (SI) darzustellen, zu bewahren und – insbesondere im Rahmen des gesetzlichen und industriellen Messwesens – weiterzugeben. Die PTB steht damit an oberster Stelle der metrologischen Hierarchie in Deutschland. Kalibrierscheine der PTB dokumentieren die Rückführung des Kalibriergegenstandes auf nationale Normale.

Zur Sicherstellung der weltweiten Einheitlichkeit der Maße arbeitet die PTB mit anderen nationalen metrologischen Instituten auf regionaler europäischer Ebene in EURAMET und auf internationaler Ebene im Rahmen der Meterkonvention zusammen. Das Ziel wird durch einen intensiven Austausch von Forschungsergebnissen und durch umfangreiche internationale Vergleichsmessungen erreicht.

**The Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig and Berlin** is the National Metrology Institute and the highest technical authority of the Federal Republic of Germany for the field of metrology and certain sectors of safety engineering. The PTB comes under the auspices of the Federal Ministry of Economics and Technology. It meets the requirements for calibration and testing laboratories as defined in the EN ISO/IEC 17025.

It is fundamental task of the PTB to realize and maintain the legal units in compliance with the International System of Units (SI) and to disseminate them, above all within the framework of legal and industrial metrology. The PTB thus is on top of the metrological hierarchy in Germany. Calibration certificates issued by it document that the object calibrated is traceable to national standards.

To ensure worldwide coherence of measures, the PTB cooperates with other national metrology institutes within EURAMET on the regional European level and on the international level within the framework of the Metre Convention. The aim is achieved by an intensive exchange of results of research work carried out and by comprehensive international comparison measurements.

## A.6. Kalibrierungs-Wafer E04

Physikalisch-Technische Bundesanstalt  
Braunschweig und Berlin



Bericht  
Report

2000 s LT

Bericht zu den in KW 22 / 2008 am PGM erfolgten TRFA-Messungen an einem mit nominell 1ng Ni versetzten eingetrockneten Tropfen auf einem 200mm Ø Si-Wafer

Bezug: ANNA NA

**Zusammenfassung.** Ein 200mm Ø Si-Wafer mit einem mit nominell 1ng Nickel versetzten Tropfen in der Wafermitte wurde zwischen dem 29.05.2008 und dem 30.05.2008 im Rahmen des europäischen ANNA Projektes in (T)RFA-Geometrie am PGM-Strahlrohr der PTB bei BESSY II bezüglich der Ni-Massendeposition untersucht. Auf dem Wafer wurden in (T)RFA-Geometrie um die Tropfenposition sowohl Lateralscans als auch jeweils ein Spektrum bei 1060 eV Anregungsenergie am Plangittermonochromatorstrahlrohr aufgenommen.

**Festlegung der Ortskoordinaten** auf den Si-Wafern. Alle Messungen wurden in der UHV-tauglichen TRFA-Strahlkammer durchgeführt. Dabei wurde der Wafer mittels Elektrochuck planparallel gehalten. Die Variation des Winkels der einfallenden Strahlung wird durch die Rotation des Chucks um eine in der Oberfläche des Wafers liegende vertikale Achse (RY) durchgeführt. Die Positionierung auf der Waferoberfläche wurde mittels Drehung des Wafers um seine Oberflächennormale ( $\varphi$ ) und Änderung der vertikalen Position (radial r) vorgenommen.

**Spezifische Messparameter.** Als Messparameter für die Messungen wurde der nachfolgend angegebene Anregungsmodus gewählt:

- 1) Anregungsenergie **1060 eV**, Einfallswinkel auf den SiC-Wafer = **1.3°**,  
relative Unsicherheit der TRFA-Analyseergebnisse = 20 %

Der Wafer mit der Bezeichnung ANNA\_080527\_UC1\_RP012\_E04 wurde zunächst lateral gescannt, wobei der Anfangs- und Endwert ca. 4 mm auseinander lagen und das Ni-Fluoreszenzsignal bei diesen Werten unterhalb der Nachweisgrenze war. Dabei wurde bedingt durch die durch den Austrittsspalt auf ca. 70µm eingestellte vertikale Strahlhöhe ein Schrittweite von 70µm genutzt. An jedem Punkt dieses vertikalen Lateralscans wurde ein 30s lifetime Spektrum aufgenommen. Danach wurde der Wafer um 90° gedreht und erneut ein solcher Scan durchgeführt.

Im Auftrag:  
By order:

Dr. Michael Kolbe

Berlin, 06.01.2009

Siegel  
Seal

Phys.-Techn. Bundesanstalt  
Abbestraße 2-12  
10587 Berlin

393 00A k

Berichte ohne Unterschrift und Siegel haben keine Gültigkeit. Dieser Bericht darf nur unverändert weiterverbreitet werden.  
Auszüge bedürfen der Genehmigung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt.  
Reports without signature and seal are not valid. This report may not be reproduced other than in full.  
Extracts may be taken only with the permission of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 2 zum Bericht vom 06.01.2009  
Page 2 of report of 06.01.2009

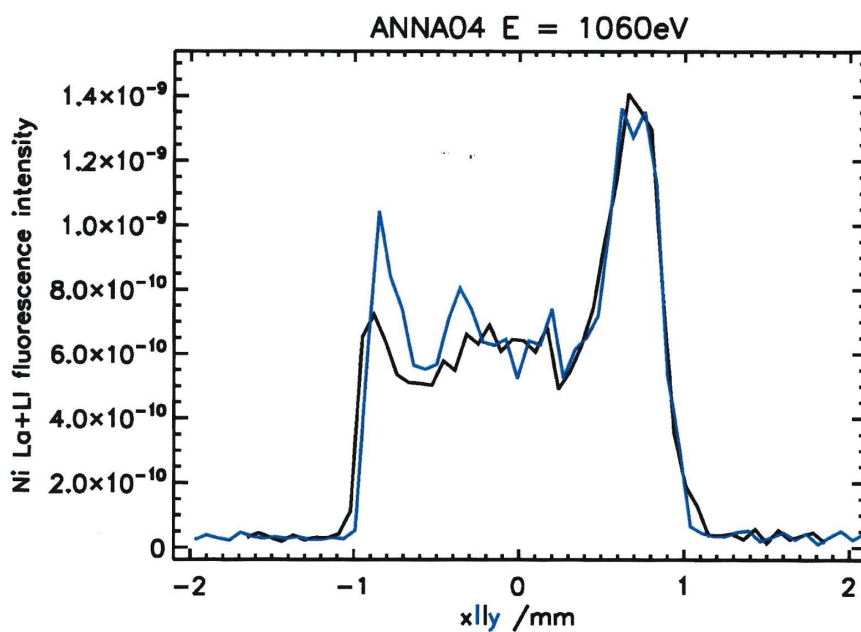


Abb.1: Darstellung der Ni-Massenverteilung im Tropfenprofil  
schwarz (x):  $\varphi = 0^\circ$  blau(y):  $\varphi = 90^\circ$

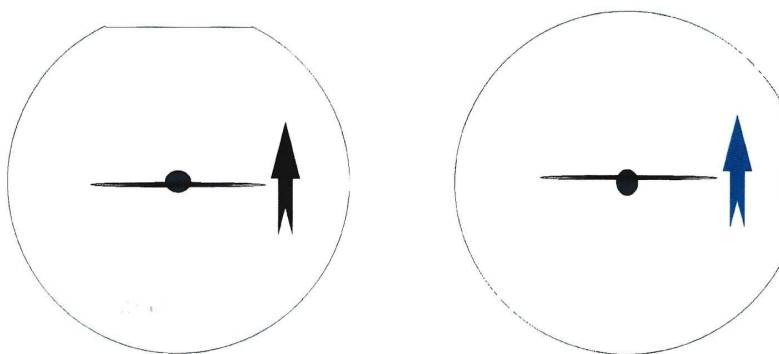


Abb. 2: Veranschaulichung der zueinander senkrechten Lateralscans

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 3 zum Bericht vom 06.01.2009  
Page 3 of report of 06.01.2009

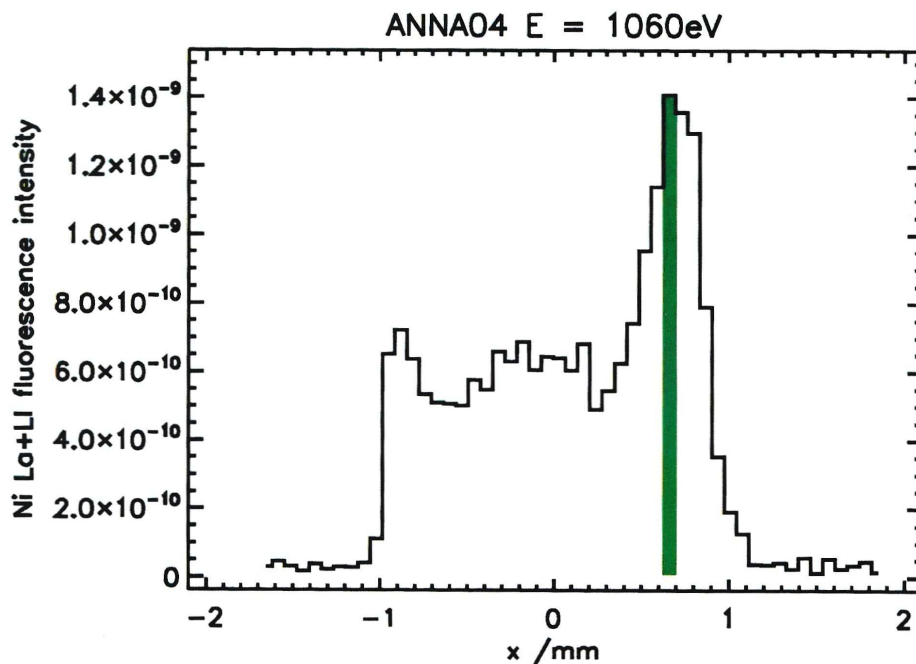


Abb. 3: Messposition für Quantifizierung der Ni-Massendeposition

An der in Abbildung 3 markierten Position wurde dann 2000s lang ein Spektrum (Abb.4) unter denselben Anregungsbedingungen mit einer höheren Zählstatistik aufgenommen und die Zählrate der Ni Fluoreszenzlinien bestimmt. Gemäß der im Juli 2008 PTB-intern auditierten QM-Arbeitsanweisung zur „Ermittlung der Oberflächenkontamination auf Silizium- und Siliziumcarbid-Waferscheiben durch Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse im Spektralbereich von 280 eV bis 1800 eV“ wurde die Massendeposition von Nickel referenzprobenfrei bestimmt, wobei das gemessene Tropfenprofil mit dem aus CCD-Bildern bekannten Strahlprofil gefaltet wurde, um die Anregungsintensität zu ermitteln. Die angeregte Masse an Ni wurde an der Messposition zu  $85 \text{ pg} \pm 17 \text{ pg}$  bestimmt, so dass sich bei Kombination mit dem Lateralscan eine Gesamtdeposition von  $1290 \text{ pg} \pm 260 \text{ pg}$  ergibt.

## Referenzen

- B. Beckhoff, R. Fliegau, M. Kolbe, M. Müller, J. Weser, G. Ulm, „Reference-Free Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Semiconductor Surfaces with Synchrotron Radiation“, *Anal. Chem.*, (2007) **79**, 7873-7882
- B. Beckhoff, „Reference-free X-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation“, *J. Anal. At. Spectrom.* (2008) **23**, 845 - 853

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 4 zum Bericht vom 06.01.2009  
Page 4 of report of 06.01.2009

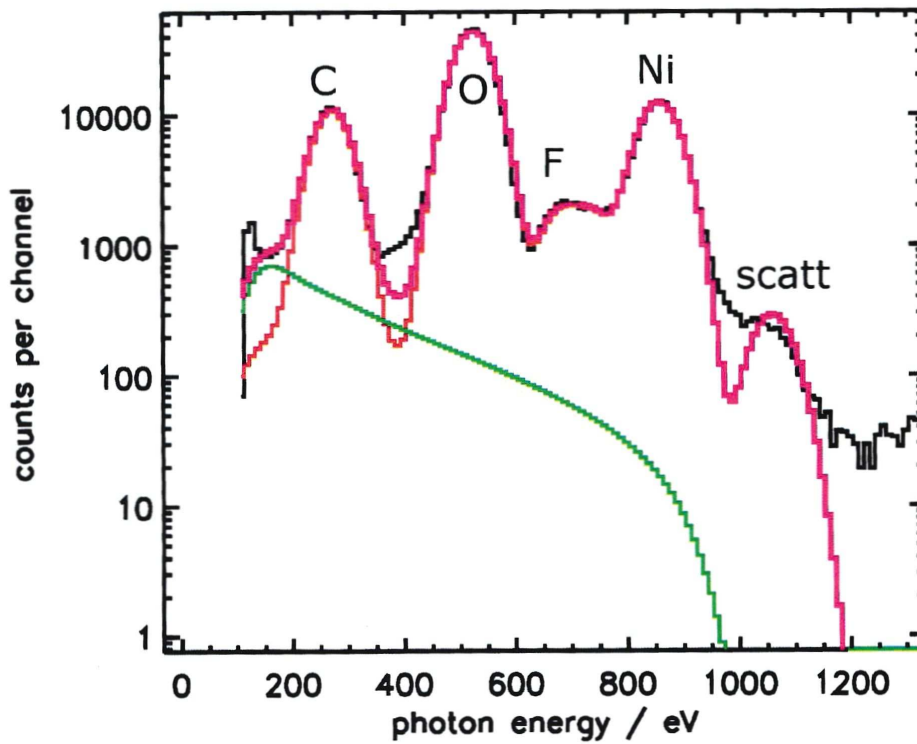


Abb. 4: 2000s Spektrum aufgenommen an der in Abbildung 3 markierten Position, grün: Bremsstrahlungsuntergrund, rot: mit Detektorantwortfunktion gefaltete Fluoreszenzlinien, magenta: gefittetes Spektrum zur Bestimmung der Fluoreszenzzählraten

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Seite 5 zum Bericht vom 06.01.2009  
Page 5 of report of 06.01.2009

**Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)** in Braunschweig und Berlin ist das nationale Metrologieinstitut und die technische Oberbehörde der Bundesrepublik Deutschland für das Messwesen und Teile der Sicherheitstechnik. Die PTB gehört zum Dienstbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie. Sie erfüllt die Anforderungen an Kalibrier- und Prüflaboratorien auf der Grundlage der DIN EN ISO/IEC 17025.

Zentrale Aufgabe der PTB ist es, die gesetzlichen Einheiten in Übereinstimmung mit dem Internationalen Einheitensystem (SI) darzustellen, zu bewahren und – insbesondere im Rahmen des gesetzlichen und industriellen Messwesens – weiterzugeben. Die PTB steht damit an oberster Stelle der metrologischen Hierarchie in Deutschland. Kalibrierscheine der PTB dokumentieren die Rückführung des Kalibriergegenstandes auf nationale Normale.

Zur Sicherstellung der weltweiten Einheitlichkeit der Maße arbeitet die PTB mit anderen nationalen metrologischen Instituten auf regionaler europäischer Ebene in EURAMET und auf internationaler Ebene im Rahmen der Meterkonvention zusammen. Das Ziel wird durch einen intensiven Austausch von Forschungsergebnissen und durch umfangreiche internationale Vergleichsmessungen erreicht.

***The Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig and Berlin is the National Metrology Institute and the highest technical authority of the Federal Republic of Germany for the field of metrology and certain sectors of safety engineering. The PTB comes under the auspices of the Federal Ministry of Economics and Technology. It meets the requirements for calibration and testing laboratories as defined in the EN ISO/IEC 17025.***

*It is fundamental task of the PTB to realize and maintain the legal units in compliance with the International System of Units (SI) and to disseminate them, above all within the framework of legal and industrial metrology. The PTB thus is on top of the metrological hierarchy in Germany. Calibration certificates issued by it document that the object calibrated is traceable to national standards.*

*To ensure worldwide coherence of measures, the PTB cooperates with other national metrology institutes within EURAMET on the regional European level and on the international level within the framework of the Metre Convention. The aim is achieved by an intensive exchange of results of research work carried out and by comprehensive international comparison measurements.*

---

Physikalisch-Technische Bundesanstalt  
Bundesallee 100  
38116 Braunschweig  
DEUTSCHLAND

Abbestraße 2-12  
10587 Berlin  
DEUTSCHLAND



# Anhang B.

## Literatur

- [1] B. Beckhoff, A. Nutsch, R. Altmann, G. Borionetti, C. Pello, M. L. Polignano, D. Codegoni, S. Grasso, E. Cazzini, M. Bersani, S. Gennaro, M. Kolbe, M. Müller, P. Kregsamer und F. Posch. „Assessing Various Analytical Techniques with Different Lateral Resolution by Investigating Spin-coated Inorganic Contamination on Si Wafer Surfaces“. In: *Analytical Techniques for Semiconductor Materials and Process Characterization 6 (ALTECH 2009)*. Hrsg. von B. Kolbesen, C. Claeys, L. Fabry, M. Bersani, D. Giubertoni und G. Pepponi. ECS (The society for solid-state, electrochemical science und technology). 2009, S. 311–323.
- [2] Burkhard Beckhoff. „Reference-free X-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation“. English. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2008).
- [3] Burkhard Beckhoff, Rolf Fliegau, Michael Kolbe, Matthias Müller, Jan Weser und Gerhard Ulm. „Reference-Free Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Semiconductor Surfaces with Synchrotron Radiation“. English. In: *Analytical Chemistry* (2007).
- [4] Burkhard Beckhoff, Birgit Kanngießer, Norbert Langhoff, Reiner Wedell und Helmut Wolff, Hrsg. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. English. Springer-Verlag, 2006. ISBN: 10 3-540-28603-9, 13 978-3-540-28603-5.
- [5] Eugene P. Bertin. *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. English. 2. Plenum Press, 1975. ISBN: 0-306-30809-6.
- [6] *Calculation of concentration within the TXRF software*. English. FEI Company. 2000.
- [7] CITAC. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. English. Hrsg. von S. L. R. Ellison, M. Mosslein und A. Williams. 2000.
- [8] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3 Atome, Moleküle und Festkörper*. Deutsch. 4. Bd. 3. Experimentalphysik. Springer-Verlag, 2010. ISBN: 978-3-642-03910-2.

- [9] *Description of the height adjustment and known faults with solution*. English. FEI Company. 2002.
- [10] Ursula E. A. Fitschen, Nicolas H. Bings, Stephan Hauschild, Stephan Förster, Arne F. Kiera und Gerald Falkenberg. „Characteristics of Picoliter Droplet Dried Residues as Standards for Direct Analysis Techniques“. English. In: *Analytical Chemistry* (2008).
- [11] Gernot Friedbacher und Henning Bubert. *Surface and Thin Film Analysis - A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*. English. New York: John Wiley und Sons, Ltd., 2011. ISBN: 978-3-527-63694-5.
- [12] Werner Funk, Vera Dammann und Gerhild Donnevert. *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*. Deutsch. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, Deutschland, 1992. ISBN: 3-527-28291-2.
- [13] W. H. Heini Gränicher. *Messung beendet - was nun?* Deutsch. 2. vdf, Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, 1996. ISBN: 3-7281-2258-0.
- [14] René E. Van Grieken und Andrzej A. Markowicz, Hrsg. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. English. 2. Bd. 29. Practical Spectroscopy. Marcel Dekker Inc., 2002. ISBN: 0-8247-0600-5.
- [15] Xavier Gruber. „Röntgenfluoreszenzanalyse österreichischer Weine und zugehöriger Bodenproben“. Deutsch. Diplomarbeit. Technische Universität Wien, 2005.
- [16] David B. Hall, Patrick Underhill und John M. Torkelson. „Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films“. English. In: *Polymer Engineering and Science* (1998).
- [17] ISO. *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*. Deutsch. 1999.
- [18] Reinhold Klockenkämper. *Total-reflection X-ray fluorescence analysis*. English. Bd. 140. Chemical Analysis, A series of monographs on Analytical Chemistry and its applications. John Wiley und Sons, Inc., 1997. ISBN: 0-471-30524-3.
- [19] A. Nutsch, B. Beckhoff, R. Altmann, M. L. Polignano, E. Cazzini, D. Codegoni, G. Borionetti, M. Kolbe, M. Müller, C. Mantler, C. Strelj und P. Kregsamer. „Comparability of TXRF Systems at Different Laboratories“. English. In: *ECS Transactions* (2009).
- [20] *Operation Manual TXRF 8030W*. Deutsch. ATOMIKA Instruments GmbH. 2001.
- [21] *Sartorius Research, Elektronische Analysenwaage R 300 S*. Deutsch. Sartorius AG. Weender Landstraße 94-108, 37075 Göttingen.
- [22] *Service Manual Wafer Contamination Monitor TXRF 8030W*. Deutsch. Version 1.2/OH. ATOMIKA Instruments GmbH.

- [23] Christina Strelj. *X-ray Analytical Methods*. English. Vorlesungsskript. 2006.
- [24] Christina Strelj und Karin Poljanc. *Strahlenphysik*. English. Vorlesungsskript. 2003.
- [25] Kouichi Tsuji, Jasna Injuk und René Van Grieken. *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*. English. New York: John Wiley und Sons, Ltd., 2004. ISBN: 978-0-470-02042-5.
- [26] D. Wegrzynek, A. Markowicz, E.Chinea-Cano und S. Bamford. „Evaluation of the uncertainty of element determination using the energy-dispersive x-ray fluorescence technique and the emission-transmission method“. English. In: *X-ray spectrometry* (2003).