



**TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN**

Vienna University of Technology

## DIPLOMARBEIT

# **TOTALREFLEXIONSRÖNTGENFLUORESZENZANALYSE VON WAFEROBERFLÄCHEN – ABSCHATTUNGSEFFEKTE BEI PICODROPLET-PROBEN**

ausgeführt am

**Atominstytut**

der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

**Ao. Univ.-Prof. Dipl.Ing. Dr.techn. Christina Strelt**

durch

**Peter Hischenhuber B.Sc.**

Haberlandtgasse 83/3  
1220 Wien

Wien, 16. Oktober 2014



# KURZFASSUNG

Die Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) ist ein leistungsfähiges Verfahren zur Detektion und Untersuchung von Kontamination auf Waferoberflächen. Die Anwendung und Gültigkeit dieser Nachweismethode wird durch Absorptionseffekte limitiert. Durch die Erforschung von Picolitertechnologien ist es möglich, die auftretende Absorption zu minimieren und den linearen Verlauf des TXRF Signals für höhere Massen zu erweitern.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst der Waferanalysator TXRF 8300W in Betrieb genommen. Aufgrund einer Kontamination im Detektor wurde der ursprüngliche eingebaute Siliziumdrift-detektor mit einem Si(Li)-Detektor getauscht. Dazu wurde eine spezielle Halterung konstruiert, um Positionierungsfehler auszugleichen und die manuelle Füllung des Dewars mit Stickstoff zu ermöglichen. Nachdem die genaue Ausrichtung der Messposition kontrolliert wurde, konnte ein leistungsfähiger Betrieb der Anlage gewährleistet werden.

Bei der ersten Untersuchung wurden die Vorzüge von Picoliterproben gegenüber den in der Waferanalyse üblichen  $\mu\text{l}$ -Proben analysiert. Die Messungen zeigten, dass die Absorption für  $\mu\text{l}$ -Proben bei geringeren Massen auftritt, was zu einer Limitierung der TXRF für diesen Probentyp führte. Dagegen konnte für die Picoliterproben ein linearer Verlauf bis zur größten Probenmasse gemessen werden. Dies rechtfertigte die Untersuchung und Anwendung von kleinen Probenvolumina in der TXRF.

In einer weiteren Messserie wurden in Kooperation mit dem Los Alamos National Laboratory, USA, und der Universität Hamburg, Deutschland, drei unterschiedliche Picoliter Dropletanordnungen mit dem Waferanalysator untersucht. Schwerpunkt bei den Messungen lag auf der Erforschung von Abschattungseffekten, welche fundamental für die auftretende Absorption in der TXRF bei höheren Massen sind. Die Proben hatten jeweils dieselbe Gesamtmasse und wurden durch eine unterschiedliche Anordnung der Droplets charakterisiert. Um die Resultate zu vergleichen, wurden die Geometrien auch mit einem Simulationsmodell berechnet. Es zeigte sich eine Linearität bis zur größten Probenmasse, was auch das Ergebnis der Simulationen war. Dadurch konnte die Anwendung der drei Strukturen als mögliche Referenzprobe in der TXRF bestätigt werden. Aufgrund der Orientierung des Siliziumeinkristalls mussten die Messungen allerdings unter einem Rotationswinkel von  $37^\circ$  durchgeführt werden, um den Hintergrund und die Totzeit des Detektors zu minimieren. Die Berechnungen unter einem anderen Rotationswinkel zeigten in der Labor-TXRF einen messbaren Abschattungseffekt. Außerdem konnte bei einem flacheren Strahleinfall eine signifikante Abschattung für alle drei Geometrien simuliert werden. Dies ist relevant für Synchrotronmessungen, da hier mit sehr flachen Einfallswinkeln gemessen wird.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden als Vorträge bei der European Conference on X-Ray Spectrometry in Bologna, Italien, im Juni 2014 und bei der Denver X-Ray Conference in Montana, USA, im August 2014 präsentiert.

## ABSTRACT

The Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF) is a powerful tool when detecting and analyzing contaminants on wafer surfaces. The application and validation of this method is limited by absorption effects. Investigations of picoliter technologies indicate that it is possible to minimize this absorption and extend the linearity of the TXRF signal to higher sample masses.

In this thesis the spectrometer TXRF 8300W was brought into operation for the first time. As a result of a nickel contamination in the first implemented silicon drift detector the detector had to be removed and replaced by a Si(Li)-Detector. To integrate the new detector a new detector device was constructed which was able to compensate positioning errors and enable the filling of the Dewar vessel with liquid nitrogen. After controlling the exact place of the measuring position the spectrometer could be brought into operation for analyzing real samples.

The first study focused on the comparison of picoliter samples and  $\mu\text{l}$ -samples, which are currently used in wafer surface analysis. It could be shown that the absorption starts at lower masses for  $\mu\text{l}$ -samples which shortened the application of TXRF for those sample types. In contrast to this the picoliter samples showed a linear relation of the count rate over the total sample mass. According to the results of this study, the exploration and application of small sample volumes in TXRF analysis could be justified.

In the next study three different picoliter droplet arrays were investigated with the wafer analyzer in cooperation with the Los Alamos University, USA, and the University of Hamburg, Germany. The investigations were focused on shading effects, which are significant for the absorption in TXRF analysis when analyzing higher sample masses. Each of the samples had the same total masses and was characterized by different droplet arrangements on the wafer surfaces. For a better understanding of the measurement results all three geometries were also calculated by a simulation model. It could be shown that all three arrays show a good TXRF linearity including the highest sample masses. This was also the result of the data evaluation using the simulation model. The application of the three picoliter structures as an appropriate reference sample for laboratory TXRF could be confirmed. As a result of the orientation of the silicon crystal the measurements had to be performed at an angle of  $37^\circ$  of wafer rotation to reduce the background and the dead time of the detector. The simulations of a  $0^\circ$  rotation angle showed a significant shading effect for all three geometries. Furthermore a higher shading effect could be calculated for a very low beam angle, which is used at Synchrotron facilities.

The results of this master thesis were presented as an oral talk on the European Conference on X-Ray Spectrometry in Bologna, Italy, in June 2014 and on the Denver X-Ray Conference in Montana, USA, in August 2014.

# DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Personen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Bei Frau *Univ. Prof. DI Dr. Christina Strelt* für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe, für ihr Vertrauen in meine Fähigkeiten und die hervorragende Betreuung und Unterstützung der Diplomarbeit.

Bei Herrn *Univ. Prof. DI Dr. Peter Wobrauschek* für die anregenden Gespräche und Hilfestellungen beim Bewältigen von physikalischen und technischen Fragestellungen.

Bei Herrn *Ing. Manfred Fugger* für die Einführung der Waferspektrometer, seinen Erfahrungsschatz in elektronischen und technischen Fragen sowie für die Unterstützung und guten Ratschläge.

Bei Herrn *DI Dr. Peter Kregsamer* für den interessanten Meinungsaustausch bezüglich der Waferindustrie und der Unterstützung bei Fragestellungen der Röntgenphysik

Bei Herrn *Walter Klikovich* für die Fertigung aller im Rahmen dieser Arbeit benötigten Bauteile.

Bei Herrn *Dieter Ingerle* für die Unterstützung in softwaretechnischen Fragestellungen.

Bei Frau *DI Dr. Christine Horntrich* für die Unterlagen ihrer Arbeit und die Einführung in ihr Simulationsmodell.

Bei Frau *DI Miriam Rauwolf B.Sc.*, Frau *Kolleg. Anna Turyanskaya* und Herrn *DI Josef Probst* stellvertretend für die gesamte Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit in der Arbeitsgruppe und für die konstruktive Gespräche.

Bei Herrn *Dipl.-Chem. Magnus Menzel* und Frau *Dr. Dipl.-Chem. Ursula Fittschen* von der Universität Hamburg stellvertretend für alle am Projekt beteiligten Personen für die kooperative Zusammenarbeit.

Zuletzt möchte ich einen großen Dank an meine *Familie* richten, welche mir dieses interessante Studium ermöglicht hat und mich zu allen Zeiten unterstützt hat.

# INHALTSANGABE

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>3</b>
	2.1 DAS ELEKTROMAGNETISCHE SPEKTRUM .....	3
	2.2 DAS RÖNTGENSPEKTRUM .....	4
	2.2.1 ENTSTEHUNG VON BREMSSTRAHLUNG.....	5
	2.2.2 DAS CHARAKTERISTISCHE SPEKTRUM.....	7
	2.3 INTERAKTIONSMÖGLICHKEITEN VON PHOTONEN MIT MATERIE .....	14
	2.3.1 GRUNDLAGEN .....	14
	2.3.2 DER PHOTOEFFEKT .....	17
	2.3.3 KOHÄRENTE STREUUNG.....	19
	2.3.4 INKOHÄRENTE STREUUNG .....	20
	2.4 FUNKTIONSWEISE EINER RÖNTGENRÖHRE .....	22
	2.5 MONOCHROMATISIERUNG VON RÖNTGENSTRAHLUNG .....	23
<b>3</b>	<b>DIE RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE .....</b>	<b>26</b>
	3.1 ALLGEMEINES .....	26
	3.2 INTENSITÄT DER FLUORESZENZSTRAHLUNG .....	27
	3.3 SONDERFÄLLE .....	30
	3.3.1 MONOCHROMATISCHE ANREGUNG .....	30
	3.3.2 UNENDLICH DICKE PROBE .....	31
	3.3.3 DÜNNSCHICHTAPPROXIMATION .....	31
<b>4</b>	<b>TOTALREFLEXIONS-RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE .....</b>	<b>33</b>
	4.1 GRUNDLAGEN.....	33
	4.2 DAS PRINZIP DER TOTALREFLEXION .....	34
	4.3 WINKELABHÄNGIGKEITEN DES FLUORESZENZSIGNALS.....	37
	4.3.1 DAS STEHENDE WELLENFELD .....	37
	4.3.2 PROBENTYPEN DER TXRF .....	38
<b>5</b>	<b>HALBLEITERDETEKTOREN .....</b>	<b>40</b>
	5.1 HALBLEITER IM BÄNDERMODELL UND BANDSTRUKTUR .....	40
	5.2 DOTIERUNG VON HALBLEITERN .....	43
	5.2.1 N-LEITUNG .....	43
	5.2.2 P-LEITUNG .....	44
	5.3 DIODEN .....	44
	5.3.1 DER PN-ÜBERGANG .....	44
	5.3.2 PSN- UND PIN- STRUKTUR.....	46

5.4	ARTEN VON HALBLEITERDETEKTOREN .....	46
5.4.1	DER KRISTALLDETEKTOR .....	46
5.4.2	DER SPERRSCHICHTDETEKTOR .....	47
5.4.3	LITHIUM-DRIFT DETEKTOR .....	48
5.4.4	SILIZIUMDRIFTDETEKTOR .....	50
5.5	SIGNALVERARBEITUNG .....	52
5.6	WIRKUNGSGRAD EINES DETEKTORS .....	53
5.7	DETEKTORARTEFAKTE .....	54
5.8	DEFINITION DER NACHWEISGRENZE .....	55
<b>6</b>	<b>WAFEROBERFLÄCHENANALYSE .....</b>	<b>58</b>
6.1	GRUNDLAGEN .....	58
6.2	AUFKONZENTRATIONSTECHNIKEN .....	59
6.3	DIE QUANTIFIZIERUNG IN DER TXRF .....	61
6.4	KALIBRIERUNG IN DER WAFEROBERFLÄCHENANALYSE .....	62
6.4.1	TRADITIONELLE METHODEN .....	62
6.4.2	REDUKTION DER PROBENVOLUMINA - PICOLITERTECHNOLOGIE .....	64
6.5	ABSCHATTUNGSEFFEKTE IN DER TXRF .....	65
<b>7</b>	<b>DAS SPEKTROMETER TXRF 8300W .....</b>	<b>68</b>
7.1	AUFBAU DES SPEKTROMETERS .....	68
7.2	FUNKTIONSPRINZIP .....	71
7.2.1	DIE JUSTIERUNG DES RÖNTGENSTRAHLS .....	71
7.2.2	DIE MESSUNG VON REALEN PROBEN .....	74
<b>8</b>	<b>INBETRIEBNAHME DES SPEKTROMETERS .....</b>	<b>78</b>
8.1	DER HE-PORT .....	78
8.1.1	FUNKTIONSPRINZIP .....	78
8.1.2	ADAPTIERUNG DES HE-PORTS FÜR DEN KETEK SDD .....	79
8.2	AUSBAU DES KETEK SDD UND EINBAU EINES Si(Li)-DETEKTOR .....	84
8.3	AUSRICHTUNG DER MESSPOSITION .....	87
<b>9</b>	<b>SIMULATION VON FLUORESZENZINTENSITÄTEN .....</b>	<b>90</b>
9.1	GRUNDLAGEN .....	90
9.2	FLUORESZENZINTENSITÄT EINES EINZELNEN QUADERS .....	91
9.3	SIMULATION VON BELIEBIG GEFORMTEN PROBEN .....	93
<b>10</b>	<b>MESSUNGEN .....</b>	<b>95</b>
10.1	DAS ABSORPTIONSVERHALTEN VON ML- UND PL-PROBEN .....	95
10.2	UNTERSUCHUNG VON PICOLITER-ARRAYS AUF WAFERN .....	99
10.2.1	SIMULATION DER <i>SIDE-ON</i> UND <i>EDGE-ON</i> GEOMETRIE .....	99

10.2.2 MESSUNG VON VERSCHIEDENEN PICOLITER STRUKTUREN.....	104
<b>11 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>127</b>
<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>128</b>
<b>ANHANG A – KONFERENZBEITRÄGE.....</b>	<b>133</b>
<b>ANHANG B –TECHNISCHE ZEICHNUNGEN .....</b>	<b>134</b>

# 1 EINLEITUNG

Die Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (kurz: TXRF) ist eine leistungsfähige und zerstörungsfreie Analyseverfahren, bei der fast alle Elemente des Periodensystems bis zu einer Massengrenze von wenigen pg nachweisbar sind. Das Anwendungsgebiet der TXRF ist weitverbreitet und findet Anwendung in der Medizin, in der Molekularbiologie, in der Geologie, in den Materialwissenschaften, in der chemischen Analyse und anderen Wissenschaftsrichtungen. Ein großes Anwendungsgebiet ist die Untersuchung von Kontaminationen auf Waferoberflächen. Wafer bilden das Ausgangsmaterial bei der Produktion von integrierten Schaltkreisen. Die Halbleiterindustrie benötigt bei der stetigen Entwicklung nach verbesserten elektronischen Bauelementen ein hochreines Ausgangsmaterial, um dem wirtschaftlichen Druck nach einer immer größer werdenden Dichte an ICs auf einem einzigen Substrat gerecht zu werden.

Die Untersuchung von Halbleiteroberflächen mit TXRF ist weitverbreitet und von der physikalischen Gesellschaft als Nachweismethode vollständig akzeptiert. Der Analyse geht üblicherweise eine Aufkonzentrationstechnik wie der VPD-Routine voraus, um die Kontamination des Wafers in einem einzigen Punkt zu sammeln. Dabei kann es zu sehr großen Konzentrationen kommen, welche sich in einer Abweichung des linearen TXRF Signals zeigen.

Absorptionseffekte in der TXRF limitieren die Anwendung dieser Untersuchungsmethode und führen zur systematischen Unterschätzung der tatsächlich in der Probe vorhandenen Elementkonzentrationen. Die Variation von verschiedenen Probenmorphologien, Probenvolumina und Substrate zeigt, dass die Absorption gezielt beeinflusst werden kann und macht die Suche nach der perfekten TXRF-Probe zu einem weitreichenden Forschungsgebiet.

Die Reduktion der Probenvolumina ist dabei eine vielversprechende Methode, um die Gültigkeit der TXRF zu erweitern. Picoliter-Droplets geringer Volumina können in bestimmten Geometrien gezielt innerhalb der Anregungsquelle platziert werden, um die Absorption des Signals zu minimieren und eine erforderliche Probenform zu produzieren. Die Limitierung einer solchen Geometrie wird durch Abschattungseffekte, der geometrische Verdeckung von Probenanteilen durch andere Probenanteile, verursacht. Untersucht man nun Picoliter-Droplets derselben Masse und unterschiedlicher Geometrie, so erhält man die verschiedenen Charakteristiken der einzelnen Strukturen. Diese Erforschung macht die Anwendung der Picoliter-Droplets als Referenzprobe in der TXRF möglich, welche die derzeit üblichen  $\mu\text{l}$ -Proben ersetzen könnte.

Ein Ziel der Diplomarbeit war die Simulation unter Verwendung einer Software von C. Horntrich [50] und Messung von Picoliter Proben mit dem Schwerpunkt auf Abschattungseffekten. Dabei sollten die unterschiedlichen Geometrien sowohl für Labor- als auch für Synchrotronbedingungen berechnet werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war es, das Spektrometer TXRF 8300W von FEI erstmals in Betrieb zu nehmen. Nachdem das Vorgängermodell am Atominstitut in Wien keinen leistungsfähigen Betrieb mehr ermöglicht hatte, wurde der Waferanalysator soweit adaptiert, dass ein Betrieb auch nach den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit gewährleistet werden konnte. Der erste Plan war es, das Spektrometer mit einem Siliziumdriftdetektor zu auszustatten, um den manuellen Füllvorgang mit flüssigem Stickstoff zu verhindern. Jedoch zeigte sich in den Analysen, dass dieser Detektor aufgrund einer Nickel-Kontamination ungeeignet war und daher durch einem Si(Li)-Detektor ausgetauscht werden musste. Die notwendige Adaptierung der Detektorhalterung und die anschließende Ausrichtung der Positionierung ermöglichten den Betrieb der Anlage zur Untersuchungen der Picoliter Geometrien.

## 2 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1 DAS ELEKTROMAGNETISCHE SPEKTRUM

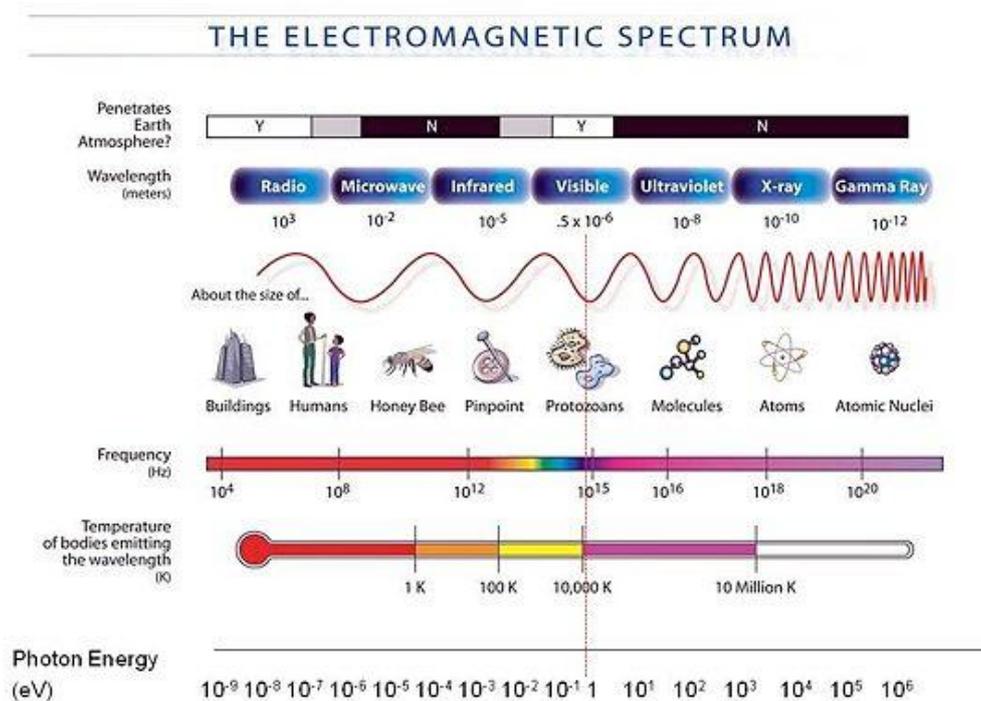
Elektromagnetische Strahlung besteht aus Photonen, den Quanten der elektromagnetischen Wechselwirkung. Die physikalische Beschreibung von Photonen erfolgt je nach Betrachtungsweise im Teilchen- oder Wellenbild. Im Wellenbild sind sie elektromagnetische Wellen mit Wellenlänge, Frequenz und Energie, wodurch sie typischen Welleneigenschaften wie Interferenz und Beugung unterliegen. In einigen anderen Fällen ist es zweckmäßig, Photonen als Teilchen mit einer räumlichen Begrenzung und einer relativistischen Masse darzustellen. Dieses Prinzip des scheinbaren Widerspruchs einer klassischen Theorie bezeichnet man als Welle-Teilchen Dualismus.

Photonen tragen keine elektrische Ladung und werden deswegen nicht von elektrischen und magnetischen Feldern beeinflusst. Treffen Photonen auf Materie, so kann es zu einer Reihe von Wechselwirkungsprozessen kommen, welche in Abschnitt 2.5 eingehender erklärt werden.

Das elektromagnetische Spektrum wird unterteilt in ionisierende und nicht ionisierende Strahlung. Ionisierende Strahlung betrifft jenen Spektralbereich, deren Energie prinzipiell in der Lage ist, Atome zu ionisieren. Ein ionisierendes Photon muss demnach mindestens eine Energie von 13.6 eV haben, da dies die Ionisierungsenergie von Wasserstoff ist. Eine Klassifikation von Photonen erfolgt nach ihrer Wellenlänge  $\lambda$  bzw. nach ihrer Energie  $E$  mit der Frequenz  $\nu$ .

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.1)$$

Gemäß dieser Beziehung ist ersichtlich, dass sich alle Photonen mit Lichtgeschwindigkeit  $c$  bewegen. Eine Auflistung der unterschiedlichen Photonenstrahlungsarten ist in Abb.2.1 dargestellt.

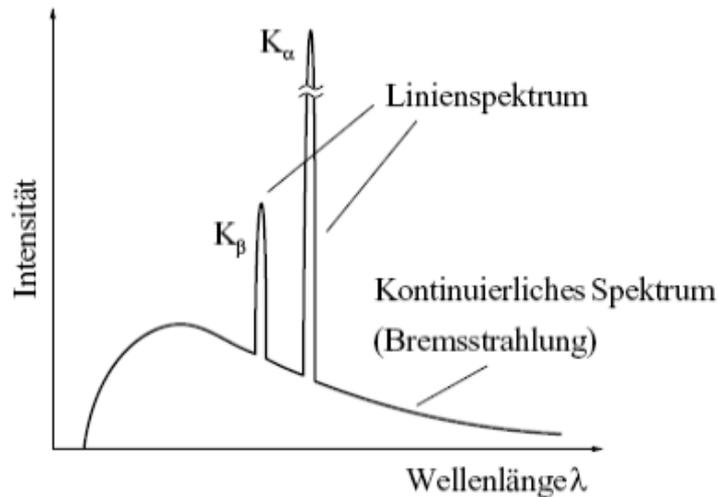


**Abb. 2.1:** Übersicht über das elektromagnetische Spektrum [1]

Röntgenstrahlung gehört zum ionisierenden Strahlenbereich und umfasst jene Photonen mit einer Energie zwischen 0.1 keV und einigen 100 keV. Röntgenstrahlen sind unsichtbar und können gebeugt, polarisiert und reflektiert werden. Dank ihrer hohen Energie sind Röntgenstrahlen in der Lage, Gase zu ionisieren und biologische Reaktionen hervorzurufen. Dies macht einen verantwortungsvollen Umgang mit Röntgenstrahlen in allen Anwendungsgebieten notwendig.

## 2.2 DAS RÖNTGENSPEKTRUM

Das Röntgenspektrum einer Röntgenquelle besteht aus zwei Teilen, welche durch unterschiedliche physikalische Prozesse erklärbar sind. Der kontinuierliche Bereich wird Bremsstrahlung genannt und entsteht durch Abbremsen hochenergetischer Elektronen in den Atomkernen der Anode. Dem Bremsstrahlungskontinuum sind einzelne diskrete Linien überlagert. Sie werden durch atomare Übergänge in den Elektronen des Targets der Röntgenröhre erzeugt. Ein typisches Röntgenspektrum ist in Abb. 2.2 dargestellt.



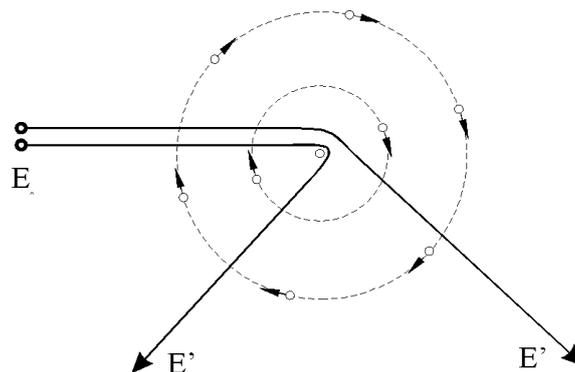
**Abb. 2.2:** Spektrum einer Röntgenröhre [2]

Das Spektrum zeigt die Intensität der detektierten Röntgenphotonen der Wellenlänge. Gemäß Gleichung (2.1) ist jederzeit eine Umrechnung in Energieeinheiten möglich.

Die Ursachen für die Entstehung beider Spektralteile sollen nun genauer erläutert werden.

### 2.2.1 ENTSTEHUNG VON BREMSSTRAHLUNG

Im Allgemeinen entsteht Bremsstrahlung, wenn energiereiche Ladungen in Materie abgebremst werden. Diese abgebremsten Ladungen werden im Coulombfeld der Atomkerne unelastisch gestreut und gemäß den Gesetzen der Elektrodynamik kommt es zur Emission von Photonenstrahlung. Die Energie der emittierten elektromagnetischen Strahlung ergibt sich dabei aus dem Energieverlust der abgebremsten Ladungen.



**Abb. 2.3:** Zur Erzeugung von Bremsstrahlung: Ablenkung von Elektronen an Atomkernen [2]

In Röntgenröhren dienen Elektronen als Projektile, welche an den Atomkernen der Anode streuen. Diese Projektile besitzen eine sehr hohe Massendifferenz gegenüber den Targetatomkernen, die in der Regel aus einem Material mit hoher Kernladungszahl bestehen. Dies verstärkt die Streuung und damit auch die Energie der entstehenden Photonenstrahlung.

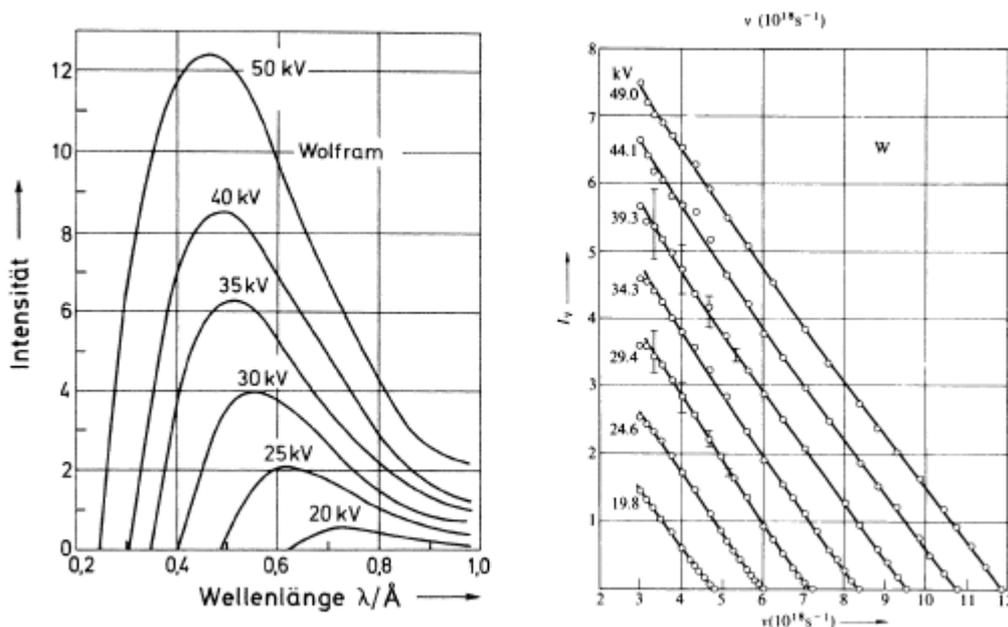
Betrachtet man ein Elektron mit der Energie  $E_0$ , welches an einem Targetkern gestreut wird, so besitzt dieses Elektron nach der Streuung die Energie  $E_e$ . Für die Energie  $h\nu$  des entstandenen Photons gilt dann die Beziehung:

$$h \cdot \nu = E_0 - E_e \quad (2.2)$$

Da der Kern im Vergleich zu den Elektronen eine sehr hohe Masse besitzt, kann er jeden beliebigen Impuls annehmen. Es gibt auch keine Einschränkungen für den Energieverlust der Elektronen, da diese freie Zustände bilden. Das Bremsspektrum wird durch eine minimale Wellenlänge charakterisiert, bei der das Elektron seine gesamte Energie in einem einzigen Prozess verliert. Für die minimale Wellenlänge (bzw. die maximale Frequenz) des Photons gilt:

$$E_{\max} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\min}} = E_0 \quad (2.3)$$

Das Bremsspektrum weist ein Intensitätsmaximum auf, welches sich bei größerer Röhrenspannung zu kleineren Wellenlängen verschiebt (siehe Abb. 2.4).



**Abb. 2.5:** Bremsstrahlungskontinuum bei unterschiedlichen Röhrenspannungen; links: wellenlängendispersive Darstellung, rechts: energiedispersive Darstellung [2]

Für die Intensität einer bestimmten Frequenz  $\nu$  gilt nach Kulenkampff und Kramer die Beziehung:

$$I(\nu) = C \cdot (Z \cdot (\nu_{\max} - \nu) + b \cdot Z^2) \quad (2.4)$$

Dabei sind  $C$  und  $b$  konstant, wobei der zweite Term oft zu vernachlässigen ist. Die maximale Intensität ergibt sich gemäß (2.4) bei der maximalen Frequenz  $\nu_{max}$ , was auch in der energiedispersiven Darstellung des Bremsspektrums in Abb. 2.5 ersichtlich ist.

Die Gesamtintensität erfolgt nach Integration von (2.4) über das gesamte Frequenzspektrum

$$I_{ges} = \int_0^{\nu_{max}} I(\nu) \quad (2.5)$$

Näherungsweise lässt sich ein Ergebnis für das Integral angeben:

$$I_{ges} = K \cdot i \cdot U^2 \cdot Z \quad (2.6)$$

Dabei ist  $K$  eine Konstante,  $Z$  die Kernladungszahl des Targets und  $i$  der Elektronenstrom. Es zeigt sich näherungsweise eine quadratische Abhängigkeit der Intensität von der angelegten Röhrenspannung.

## 2.2.2 DAS CHARAKTERISTISCHE SPEKTRUM

Übergänge in den Schalen der Atome der Anode sind die Ursache für die diskreten Linien im Spektrum einer Röntgenröhre. Um die atomaren Vorgänge bei der Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung zu verstehen, sollen an dieser Stelle die Grundannahmen des Bohrschen Atommodells dargestellt werden.

### 2.2.2.1 DAS BOHRSCHE ATOMMODELL

Im 19. Jahrhundert gab es eine Reihe von experimentellen Ergebnissen, welche energetische Übergänge in Atomen erklären. Grundlage dafür war die Erkenntnis, dass jedes Atom nur Licht einer spezifischen Wellenlänge absorbieren oder emittieren kann. Durch diesen eindeutigen Zusammenhang war es somit möglich, aus Emissions- bzw. Absorptionslinien auf unbekannte Atome zu schließen.

Das Gesetz der emittierten bzw. absorbierten Linien erfolgt nach einem einfachen Zusammenhang, erstmals gezeigt von Johann Jakob Balmer (1825-1888).

$$\nu = Ry \cdot \left( \frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right) \quad (2.7)$$

$Ry = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$  ist die sog. Rydbergkonstante (*Janne Rydberg*, 1854-1920). Nur die ganzzahligen Werte  $n_1 = 2$  und  $n_2 = 3, 4, 5$  traten in (1.7) auf. Weitere Serien wurden später von *Theodore Lyman* (1874-1954) für  $n_1 = 1$ , *Friedrich Paschen* (1865-1947) für  $n_1 = 3$ , *Frederick Sumner Brackett* (1896-1988) für  $n_1 = 4$  und *August Herman Pfund* (1879-1949) für  $n_1 = 5$  entdeckt [3].

Die Berechnung der experimentellen Ergebnisse des 19. Jahrhunderts konnte später von *Niels Bohr* (1885-1962) verifiziert werden. Aufbauend auf den bahnbrechenden Experimenten von *Ernest Rutherford* (1871-1937) mit der Entdeckung der Substruktur der Atome als positiv geladener Kern und negativ geladener Hülle, entwickelte Bohr sein Atommodell, indem er erstmals nicht klassische Annahmen für das Atom annahm. Atome bestehen aus einem Kern der Ladung  $Ze$  und einer negativ geladenen Hülle, in der die Elektronen auf festgelegten Bahnen um den massiven Atomkern kreisen. Das bemerkenswerte an diesem Modell ist sein nichtklassischer Charakter, da nach klassischer Elektrodynamik die kreisenden Elektronen Strahlung emittieren würden und die Atome instabil wären. Bohr nahm allerdings an, dass es bestimmte Bahnradien gibt, auf denen die Elektronen strahlungslos um den Kern kreisen. Strahlung würde lediglich emittiert werden, wenn Elektronen die Bahnen wechseln (von höhere in tiefere). Die Eckpfeiler des Bohrschen Atommodells stützen sich auf 3 Postulate.

1. Das Elektron hat nur begrenzte Auswahl an diskreten Bahnen, auf denen es um den Kern kreist. Den Bahnen ist eine Energie  $E_n$  zugeordnet. Sie bilden die stationären Zustände des Atoms.

2. Es ist möglich, dass Elektronen die Bahnen wechseln. Dazu kann unter einer Emission von Strahlung von einer höherenergetischen Bahn  $n$  auf eine niederenergetische Bahn  $m$  übergehen. Das Photon besitzt dann eine Energie gemäß

$$E = h \cdot \nu = E_n - E_m \quad (2.8)$$

Außerdem muss beim Wechsel von einer tieferliegenden in eine höherliegende Bahn ein Photon mit der zugehörigen Energiedifferenz absorbiert werden.

3. Stabile Zustände werden dadurch charakterisiert, dass die Wellenlänge nur ganzzahlig Vielfache des Umlaufweges haben kann. Anschaulich betrachtet bewegen sich die Elektronen auf stehenden Wellen.

Die dritte Bedingung ist gleichbedeutend mit einer Quantisierungsbedingung für den Drehimpuls  $L$ . Die zugehörige Proportionalitätskonstante ist das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum  $\hbar$ .

$$L = m \cdot v \cdot r = n \cdot \hbar \quad (2.9)$$

$m$  ist die reduzierte Masse des Systems Elektron und Kern,  $v$  die Bahngeschwindigkeit des Elektrons,  $n$  die Bahnnummer und  $r$  der Bahnradius.

Obwohl nach moderner Atomvorstellung die Beschreibung der Elektronenbewegung nicht durch Bahnen beschrieben wird ist dieses Modell zum Verständnis der Emission von charakteristischen Photonen eines Atoms ausreichend. Reale atomare Zustände werden durch Aufenthaltswahrscheinlichkeiten angegeben, welche das Betragsquadrat der atomaren

Wellenfunktionen sind. Außerdem widerspricht das Modell der Heisenbergschen Unschärferelation, da die atomaren Zustände eine Energieunschärfe besitzen.

### 2.2.2.2 ENERGETISCHE ZUSTÄNDE IM SCHALENMODELL

Die Bohrschen Bahnen werden nun durch Schalen ersetzt, welche der Heisenbergschen Unschärferelation genügen. Die Klassifikation der energetisch erlaubten Zustände im Atom erfolgt durch einen Satz von Quantenzahlen.

Die Hauptquantenzahl  $n$  ist eine natürliche Zahl und gibt die Schale des Elektrons wieder. Neben der numerischen Bezeichnung ist auch die Markierung mit den Großbuchstaben K ( $n=1$ ), L ( $n=2$ ), M ( $n=3$ ),... ausgehend von der innersten Schale weit verbreitet. Mit steigender Hauptquantenzahl steigt auch die mittlere Entfernung der Elektronen zum Kern. Die maximal mögliche Zahl an Elektronen in einer Schale wird durch  $2n^2$  angegeben.

Die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  ist verantwortlich für die Form des Orbitals. Es ist eine positive ganze Zahl und stets kleiner als die Hauptquantenzahl. Dadurch ergibt sich eine steigende Anzahl von Orbitalen mit wachsendem  $n$ . Die Bahndrehimpulsquantenzahl wird durch einen kleingeschriebenen Buchstaben gemäß ihrem Betrag angegeben. Sie werden mit s ( $l = 0$ ), p ( $l = 1$ ), d ( $l = 2$ ), f ( $l = 3$ ),... bezeichnet.

Die Spinquantenzahl  $s$  kann als Eigendrehimpuls eines Teilchens interpretiert werden. Elektronen haben  $s = 1/2$  und die z-Komponente hat den Wert  $s_z = s \cdot \hbar$ . Die magnetische Spinquantenzahl  $m_s$  hat die Einstellungsmöglichkeiten  $1/2$  oder  $-1/2$ .

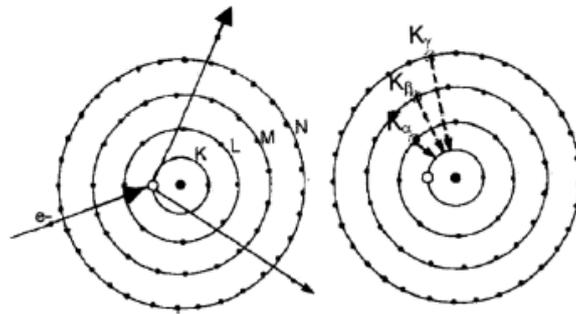
Die Magnetquantenzahl des Drehimpulses  $m_l$  gibt die Orientierung der Elektronen in den Orbitalen an. Für ein vorgegebenes  $l$  nimmt sie die Werte  $-l, -l+1, \dots, l-1, l$  an und kann somit auch negative Werte annehmen. Außerdem gibt sie die Zusatzenergie des Zustands bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes an.

Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j = l+s$  beschreibt den Gesamtdrehimpuls eines Teilchens als Summe seines Bahndrehimpulses und seines Spins. Die zugehörige magnetische Quantenzahl  $m_j$  beschreibt seine Ausrichtung in Bezug auf eine Quantisierungsachse und hat die Einstellungsmöglichkeiten  $-j, -j+1, \dots, j-1, j$ .

Jeder Zustand, der eindeutig durch die Quantenzahlen  $(n, l, m_l, s, m_s)$  bzw.  $(n, l, j, m_j)$  festgelegt wird, darf nur von einem einzigen Elektron belegt werden. Dieses Prinzip nennt man Pauli-Prinzip und gilt für alle Fermionen. Daher darf jedes Orbital maximal von zwei Elektronen belegt sein, welche sich im  $m_s$  - Wert unterscheiden.

### 2.2.2.3 DAS CHARAKTERISTISCHE SPEKTRUM

Im Gegensatz zur kontinuierlichen Bremsstrahlung besteht die charakteristische Strahlung aus einzelnen Linien mit diskreten Energien. Diese Linien entstehen, wenn hochenergetische Strahlung Atome ionisiert, also Elektronen aus einer kernnahen Schale aus dem Atom entfernt wird. Das verbleibende Loch stellt für das Atom einen angeregten Zustand dar, welcher nach  $10^{-12}$  s durch das Nachrücken von Elektronen aus höheren Schalen abgeregt wird. Dabei wird die freigewordene Energie in Form von charakteristischen Photonen abgestrahlt. Dieser Prozess ist in Abb. 2.6 grafisch dargestellt.

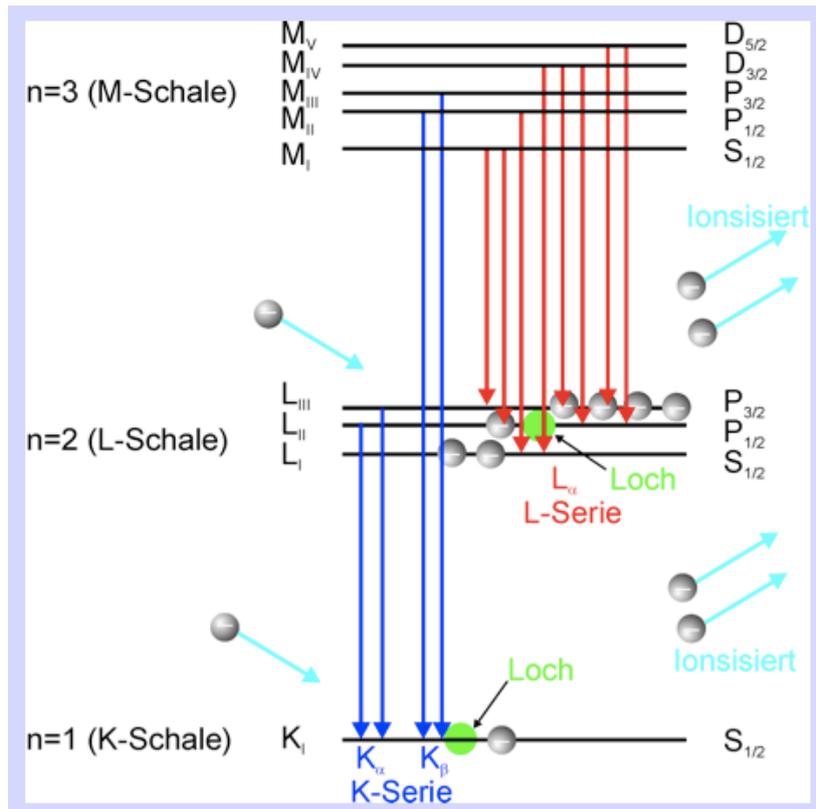


**Abb. 2.6:** Schematische Darstellung der Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung [1]

Die erlaubten atomaren Übergänge folgen den Auswahlregeln für elektromagnetische Dipolstrahlung. Sie sind nachfolgend angegeben

$$\begin{aligned}\Delta n &\neq 0 \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1\end{aligned}\tag{2.10}$$

Das Auffüllen der Löcher läuft kaskadenartig ab, da die nachrückenden Elektronen an ihren ursprünglichen Plätzen wieder Löcher produzieren, die wiederum von darüberliegenden Schalelektronen aufgefüllt werden. Demzufolge emittiert ein Atom eine ganze Reihe von charakteristischen Röntgenphotonen, welche man in Serien zusammenfasst. Ein Niveauschema, das die einzelnen Serien darstellt, zeigt Abb. 2.7.



**Abb. 2.7:** Niveauschema der atomaren Übergänge [2]

Die Lagen und Wahrscheinlichkeiten der einzelnen atomaren Übergänge sind in umfassenden Datenbanken ersichtlich. Eine Auflistung der Linienfamilien und erlaubten Übergänge ist in Abb. 2.8 erkennbar. Es sind zwei unterschiedliche Notationen für die charakteristischen Linien gebräuchlich. In der Siegbahnnotation bezeichnet man die Endschale durch den zugehörigen Großbuchstaben und ein kleiner griechischer Buchstabe gibt Auskunft über das ursprüngliche Energieniveau. Die IUPAC-Kennzeichnung gibt die detaillierte Information über die am Übergang beteiligten Unterschalen an.

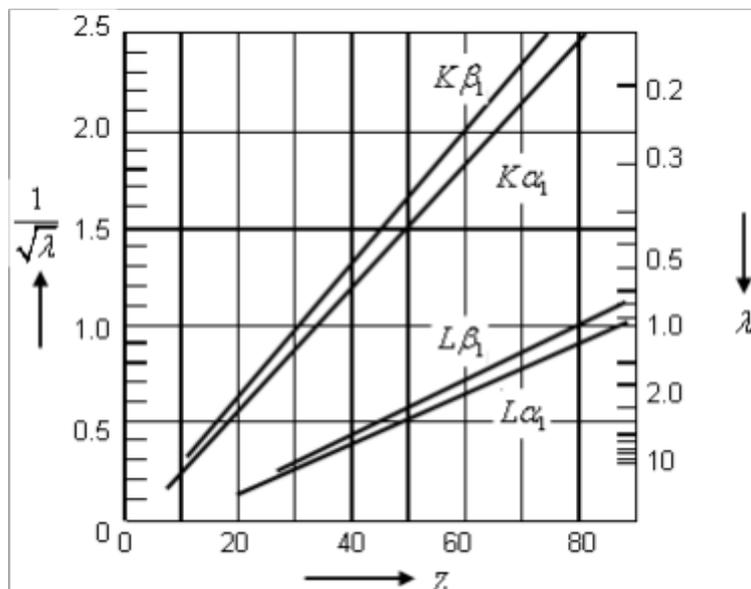
Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
K $\alpha_1$	K-L <sub>3</sub>	L $\alpha_1$	L <sub>3</sub> -M <sub>5</sub>	L $\gamma_1$	L <sub>2</sub> -N <sub>4</sub>	M $\alpha_1$	M <sub>5</sub> -N <sub>7</sub>
K $\alpha_2$	K-L <sub>2</sub>	L $\alpha_2$	L <sub>3</sub> -M <sub>4</sub>	L $\gamma_2$	L <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	M $\alpha_2$	M <sub>5</sub> -N <sub>6</sub>
K $\beta_1$	K-M <sub>3</sub>	L $\beta_1$	L <sub>2</sub> -M <sub>4</sub>	L $\gamma_3$	L <sub>1</sub> -N <sub>3</sub>	M $\beta$	M <sub>4</sub> -N <sub>6</sub>
K <sup>I</sup> $\beta_2$	K-N <sub>3</sub>	L $\beta_2$	L <sub>3</sub> -N <sub>5</sub>	L $\gamma_4$	L <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	M $\gamma$	M <sub>3</sub> -N <sub>5</sub>
K <sup>II</sup> $\beta_2$	K-N <sub>2</sub>	L $\beta_3$	L <sub>1</sub> -M <sub>3</sub>	L $\gamma'_4$	L <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	M $\zeta$	M <sub>4,5</sub> -N <sub>2,3</sub>
K $\beta_3$	K-M <sub>2</sub>	L $\beta_4$	L <sub>1</sub> -M <sub>2</sub>	L $\gamma_5$	L <sub>2</sub> -N <sub>1</sub>		
K <sup>I</sup> $\beta_4$	K-N <sub>5</sub>	L $\beta_5$	L <sub>3</sub> -O <sub>4,5</sub>	L $\gamma_6$	L <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>		
K <sup>II</sup> $\beta_4$	K-N <sub>4</sub>	L $\beta_6$	L <sub>3</sub> -N <sub>1</sub>	L $\gamma_8$	L <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>		
K $\beta_{4x}$	K-N <sub>4</sub>	L $\beta_7$	L <sub>3</sub> -O <sub>1</sub>	L $\gamma'_8$	L <sub>2</sub> -N <sub>6(7)</sub>		
K <sup>I</sup> $\beta_5$	K-M <sub>5</sub>	L $\beta'_7$	L <sub>3</sub> -N <sub>6,7</sub>	L $\eta$	L <sub>2</sub> -M <sub>1</sub>		
K <sup>II</sup> $\beta_5$	K-M <sub>4</sub>	L $\beta_9$	L <sub>1</sub> -M <sub>5</sub>	L $l$	L <sub>3</sub> -M <sub>1</sub>		
		L $\beta_{10}$	L <sub>1</sub> -M <sub>4</sub>	L $s$	L <sub>3</sub> -M <sub>3</sub>		
		L $\beta_{15}$	L <sub>3</sub> -N <sub>4</sub>	L $t$	L <sub>3</sub> -M <sub>2</sub>		
		L $\beta_{17}$	L <sub>2</sub> -M <sub>3</sub>	L $u$	L <sub>3</sub> -N <sub>6,7</sub>		
				L $v$	L <sub>2</sub> -N <sub>6(7)</sub>		

**Abb. 2.8:** Siegbahn- und IUPAC-Notation der Übergänge [2]

Die Lage der Linien im Spektrum und die Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$  konnte erstmals von Henry Moseley erklärt werden. Er erkannte eine einfache Gesetzmäßigkeit zwischen der Frequenz  $\nu$  eines Übergangs von der jeweiligen Ordnungszahl.

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = k \cdot (Z - \sigma) \quad (2.11)$$

Dabei ist  $k$  der Proportionalitätsfaktor und  $(Z - \sigma)$  die abgeschirmte Kernladungszahl. Der Zusammenhang ist grafisch in Abb. 2.9 dargestellt.



**Abb. 2.9:** Darstellung des Moseley-Gesetzes [2]

In Röntgenröhren wird die charakteristische Strahlung der Anode zur Anregung als Primärstrahlung verwendet. Sie kann mithilfe von Monochromatoren und Filter (siehe Kapitel 2.5) aus dem kompletten Röntgenspektrum extrahiert werden.

Für quantitative Analysen ist zu beachten, dass sich Linien von verschiedenen Elementen überschneiden können und aufgenommene Röntgenspektren daher mit Sorgfalt zu studieren sind. Als Beispiel seien hier die Mo-L $\alpha_1$  ( $E = 2.298$  keV) und die S-K $\alpha_1$  ( $E = 2.307$  keV)-Linien angeführt. Bei der Identifikation von unbekanntem Material wird ausgehend von der intensitätsreichsten Linie die Charakterisierung der enthaltenen Elemente durchgeführt.

An dieser Stelle sollte noch ein weiterer Effekt erwähnt werden, der sogenannte Auger-Effekt. Dies ist ein strahlungsloser Übergang bei dem die Bindungsenergie des Elektrons an ein gebundenes Elektron weitergegeben wird. Die so emittierten Elektronen haben die Energie  $E_{Auger}$  und werden als Augerelektronen bezeichnet. Wird das Augerelektron aus der M-Schale emittiert bei Anregung der K-Schale und Übergang aus der L-Schale, so gilt für  $E_{Auger}$ :

$$E_{Auger} = E_K - E_L - E_M \quad (2.12)$$

$E_K$  Bindungsenergie der K-Schale

$E_L$  Bindungsenergie der L-Schale

$E_M$  Bindungsenergie der M-Schale

Der Auger-Effekt begrenzt die Fluoreszenzausbeute  $w_i$  der  $i$ -ten Unterschale. Die Wahrscheinlichkeit, ob es zu einem Photoeffekt oder einem Augereffekt kommt, hängt von der Ordnungszahl und der betrachteten Schale ab. Man bezeichnet mit  $a_i$  die Ausbeute der Augerelektronen und mit  $I_{Xi}$  die jeweiligen Intensitäten bei  $n$  Löchern in der  $i$ -ten Unterschale.

$$\begin{aligned} a_i &= \frac{I_{ai}}{n_i} \\ w_i &= \frac{I_{wi}}{n_i} \\ w_i + a_i &= 1 \end{aligned} \quad (2.13)$$

In Abb. 2.10 ist die Fluoreszenzausbeute der ersten drei Schalen angegeben. Es ist ersichtlich, dass der Augereffekt bei leichten Elementen stärker ausgeprägt ist. Für die K-Schalenanregung sind bei Zink ( $Z=30$ ) beide Effekte etwa gleich stark vertreten.

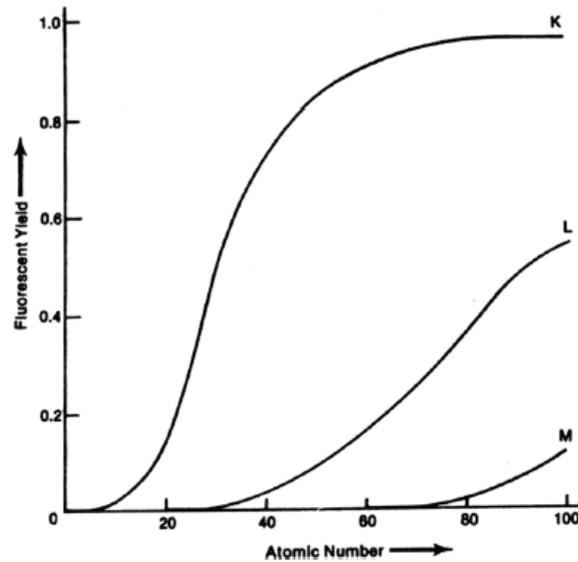


Abb. 2.10: Fluoreszenzausbeute von K-, L- und M-Schale [1]

## 2.3 INTERAKTIONSMÖGLICHKEITEN VON PHOTONEN MIT MATERIE

### 2.3.1 GRUNDLAGEN

Trifft das elektromagnetische Strahlungsfeld auf Materie, so treten Wechselwirkungsprozesse auf, welche die Intensität abschwächen. Die Häufigkeit eines solchen Prozesses hängt vom von sogenannten Wirkungsquerschnitt ab. Der Wirkungsquerschnitt ist eine physikalische Größe und definiert die Wahrscheinlichkeit, ob ein Ereignis auftritt. Man kann ihn allgemein wie folgt definieren:

$$\sigma_a = \frac{\text{gestreute Teilchen} \left[ \frac{\text{Anzahl}}{\text{s}} \right]}{\text{einfallende Teilchenstromdichte} \left[ \frac{\text{Anzahl}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \right]} \quad (2.14)$$

Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma_a$  hat die Einheit einer Fläche. In den meisten Fällen ist der lineare Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  besser geeignet. Er ist verknüpft mit dem atomaren Wirkungsquerschnitt über die Dichte  $\rho$ , dem Atomgewicht  $A$  und der Avogadrozahl  $N_A$ .

$$\sigma = \sigma_a \cdot \frac{\rho \cdot N_A}{A} \quad (2.15)$$

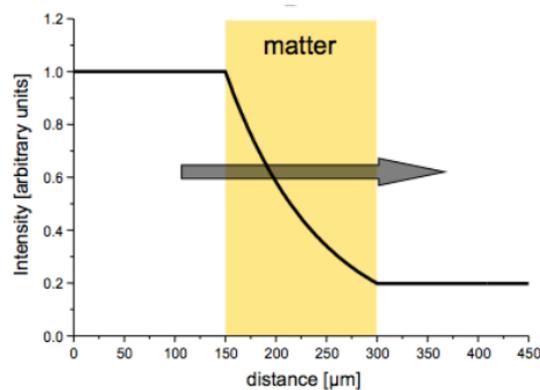
Bei der Unterscheidung der einzelnen Prozesse wird häufig auch der differentielle Wirkungsquerschnitt angegeben. Er wird analog zu (2.14) definiert:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{in das Raumwinkelement } \Omega \text{ gestreute Teilchen} \left[ \frac{\text{Anzahl}}{\text{s}} \right]}{\text{einfallende Teilchenstromdichte} \left[ \frac{\text{Anzahl}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \right]} \quad (2.16)$$

Trifft nun Strahlung auf Materie, kommt es zur Abnahme der Intensität. Dies wird im Beer Lambert Gesetz beschrieben.

$$I(x) = I_o \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (2.17)$$

Es erklärt die Abnahme der Primärintensität  $I_o$  eines kollimierten Strahls, der senkrecht auf einen Absorber der Dicke  $x$  trifft. Der lineare Schwächungskoeffizient  $\mu$  hat die Einheit  $\text{cm}^{-1}$  und ist verantwortlich für die Reduktion der Intensität. Das Gesetz von Beer Lambert wird grafisch in Abb. 2.11 dargestellt.



**Abb. 2.11:** Abnahme der Intensität nach Beer-Lambert [2]

Der für die Abnahme der Strahlungsintensität verantwortliche Schwächungskoeffizient besteht aus der Summe der Koeffizienten der auftretenden Wechselwirkungsprozesse. Zu diesen zählen der Photoeffekt mit dem Photoschwächungskoeffizienten  $\tau(E, Z)$ , die kohärente Streuung mit dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{coh}(E, Z)$  und die inelastische Streuung mit dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{inc}(E, Z)$ . Jeder dieser Prozesse ist abhängig von der Energie der einfallenden Strahlung, der Dichte und der chemischen Zusammensetzung des absorbierenden Materials.

$$\mu(E, Z) = \tau(E, Z) + \sigma_{coh}(E, Z) + \sigma_{inc}(E, Z) \quad (2.18)$$

Bei Betrachtung der physikalischen Eigenschaften eines Absorbers ist es zweckmäßig, die jeweiligen Massenschwächungskoeffizienten zu verwenden. Anstelle der Absorberdicke  $x$  wird die Massenbelegung  $\rho x$  eingeführt, was zu Modifikation von (2.17) und (2.18) führt:

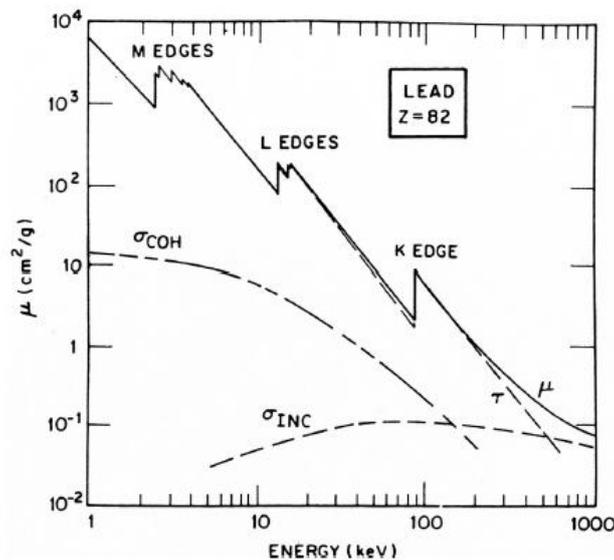
$$\rho \cdot x = \frac{m}{F}$$

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\rho} F} \quad (2.19)$$

$$\frac{\mu(E, Z)}{\rho} = \frac{\tau(E, Z)}{\rho} + \frac{\sigma_{coh}(E, Z)}{\rho} + \frac{\sigma_{inc}(E, Z)}{\rho} \quad (2.20)$$

Es sei angemerkt, dass die Gleichungen (2.18) und (2.20) nur im für die Röntgenphysik relevanten Energiebereich  $< 100$  keV gilt. Bei höheren Energien müssen weitere Prozesse berücksichtigt werden.

Die Massenschwächungskoeffizienten sind in Abb. 2.12 am Beispiel von Blei illustriert.



**Abb. 2.12:** Massenschwächungskoeffizient am Beispiel von Blei [2]

Für die Bestimmung der Schwächung eines Absorbers aus mehreren Elementen ist ein zusammengesetzter Schwächungskoeffizient zu verwenden. Er beinhaltet die Massenanteile  $W_i$  der einzelnen Komponenten.

$$\mu = \sum_i W_i \cdot \mu_i$$

$$W_i = \frac{m_i}{m_{ges}} \quad (2.21)$$

Dabei ist  $m_{ges}$  die Gesamtmasse des Absorbers.

Zum genaueren Verständnis der einzelnen Wechselwirkungsprozesse werden Photoeffekt, kohärente und inelastische Streuung sowie die Bestimmung der jeweiligen Koeffizienten eingehender erklärt werden.

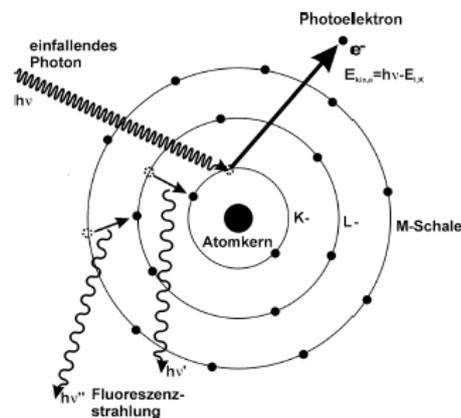
### 2.3.2 DER PHOTOEFFEKT

Treffen Photonen mit genügend hoher Energie mit einem Atom zusammen, sind diese in der Lage Elektronen aus einer Schale entfernen. Die Photonenenergie  $E_\nu$  muss dabei größer sein als die Ionisierungsenergie der jeweiligen Schale  $E_{IK}$ .

Für die kinetische Energie  $E_{el}$  des freigesetzten Elektrons ergibt sich:

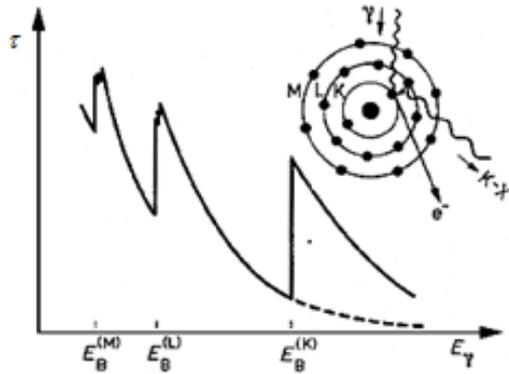
$$E_{el} = E_\nu - E_{IK} \quad (2.22)$$

Es verbleibt ein angeregter Zustand, der allerdings nach kurzer Zeit durch Aussendung eines charakteristischen Photons abgeregt wird (vgl. Abschnitt 2.2). Dieses ausgesendete Photon ist charakteristisch für das jeweilige Atom und kann zum Nachweis von Elementen unbekannter Proben verwendet werden (siehe Abb.2.13).



**Abb. 2.13:** Schematische Darstellung des Photoeffekts [1]

Ist die Energie der einfallenden Photonen kleiner als die Ionisierungsenergie der betreffenden Schale, so kann dieses Elektron nicht aus dem Atom entfernt werden. Dies ist die Ursache für die Form des Absorptionswirkungsquerschnitts, der durch klar definierte Sprünge charakterisiert ist (siehe Abb. 2.12 und Abb. 2.14).



**Abb. 2.14:** Photoelektrischer Absorptionskoeffizient [4]

Der gesamte Photoschwächungskoeffizient setzt sich zusammen aus den Beiträgen der einzelnen Schalen:

$$\tau = \tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \tau_{\text{höherer Schalen}} \quad (2.23)$$

Für quantitative Analysen ist es notwendig, die Anteile der einzelnen Schalen am gesamten Wirkungsquerschnitt zu kennen. Dazu sind die Ionisationswahrscheinlichkeiten der Schalen notwendig, welche über den sogenannten Absorptionskantensprung  $S_i$  ermittelt werden können. Er gibt das Verhältnis eines Schalenbeitrags knapp oberhalb des Sprunges  $\tau_{oi}$  der Schale  $i$  ( $i=K, L_I, L_{II}, L_{III}, \dots$ ) gegenüber des Koeffizienten knapp unterhalb des Sprunges  $\tau_{ui}$  an.

$$S_i = \frac{\tau_{oi}}{\tau_{ui}} \quad (2.24)$$

Er ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Ionisation einer bestimmten Schale.  $S_i$  hat den Wert 1, wenn die die Energie zu klein für die Anregung der Schale  $i$  ist. Nach einigen Umformungen erhält man [1].

$$\begin{aligned} \tau_K &= \tau \cdot \left(1 - \frac{1}{S_K}\right) \\ \tau_{L_I} &= \frac{\tau}{S_K} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{L_I}}\right) \\ \tau_{L_{II}} &= \frac{\tau}{S_K \cdot S_{L_I}} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{L_{II}}}\right) \\ \tau_{L_{III}} &= \frac{\tau}{S_K \cdot S_{L_I} \cdot S_{L_{II}}} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{L_{III}}}\right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Bezeichnet man den Vorfaktor vor der Klammer des jeweiligen Koeffizienten in (2.25) mit  $a_{X_j}$ , so kann der jeweilige Term in kompakter Form dargestellt werden:

$$\tau_{x_j} = a_{x_j} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{x_j}}\right) \quad (2.26)$$

Der Abfall von  $\tau$  nach einer Kante kann auch durch das Bragg-Pierce Gesetz erklärt werden. Es liefert den Wirkungsquerschnitt bei konstanter Kernladungszahl eines Elementes und zeigt die unterschiedlich gute Anregung einer Schale bei zwei verschiedenen Anregungsenergien  $E_1$  und  $E_2$ .

$$\tau(Z, E_1) \approx C \cdot \left(\frac{Z}{E_1}\right)^3 \quad (2.27)$$

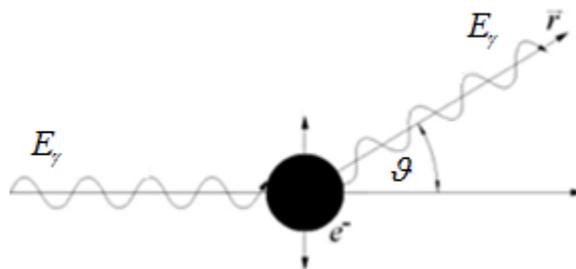
Gemäß (2.27) sinkt also die Abschwächung mit steigender Energie (außerhalb der Kanten). Ist nun  $E_{Kante} < E_1 < E_2$ , so ergibt sich ein höherer Wirkungsquerschnitt bei der geringen Energie.

$$\tau(Z, E_1) = \tau(Z, E_2) \cdot \left(\frac{E_2}{E_1}\right)^3 \quad (2.28)$$

Anzumerken ist, dass diese Beziehung nur für K-Kanten bis 100 keV gültig ist.

### 2.3.3 KOHÄRENTE STREUUNG

Die Beschreibung eines kohärenten Streuprozesses erfolgt im Wellenbild. Trifft nun eine elektromagnetische Welle auf ein Atom, so werden die Elektronen zu erzwungenen Schwingungen angeregt. Da die Frequenzen der einfallenden Welle mit jener der angeregten Elektronen übereinstimmen, besitzt die gestreute Photonenwelle dieselbe Energie wie die einlaufende Welle. Dies soll in Abb. 2.15 illustriert werden.



**Abb. 2.15:** Kohärente Streuung eines Photons an einem Elektron

Betrachtet man als Streutarget lediglich ein einzelnes Elektron, so folgt der differentielle Wirkungsquerschnitt gemäß Thompson zu [2]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} \cdot r_o^2 \cdot (1 + \cos^2 \vartheta) \quad (2.29)$$

$r_o$  ist ein klassischer Elektronenradius und der Faktor  $(1 + \cos^2 \vartheta)$  gibt den Polarisationsgrad der gestreuten Welle an.

Allerdings tragen bei kohärenter Streuung an einem Target sehr viele Elektronen zum differentiellen Wirkungsquerschnitt bei. Dies wird durch einen Korrekturfaktor  $F$  berücksichtigt, den man Atomformfaktor nennt. Er ist die Fouriertransformierte der elektrischen Ladungsverteilung.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} \cdot r_o^2 \cdot (1 + \cos^2 \vartheta) \cdot F^2(\vartheta, E, Z) \quad (2.30)$$

Für Streuung in Vorwärtsrichtung ist  $F(\vartheta, E, Z)$  gleich der Anzahl der Ladungen  $Z$ . Für sehr hohe Energien verschwindet der Atomformfaktor, da der Effekt der inelastischen Streuung häufiger auftritt. Er kann deswegen auch als Maß für die Häufigkeit einer kohärenten Streuung gesehen werden.

Kohärente Streuung wird auch elastische oder Thompson Streuung genannt.

### 2.3.4 INKOHÄRENTE STREUUNG

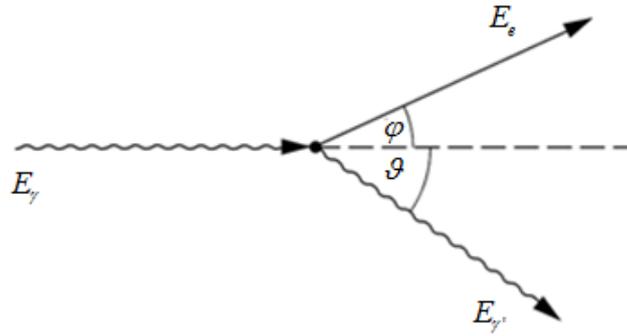
Die Beschreibung der inkohärenten Streuung wird im Teilchenbild durchgeführt. Dabei streut das Photon an einem äußeren Hüllenelektron, welches als quasifrei angesehen werden kann, und überträgt ihm einen Teil seines Impulses. Das Elektron, auch als Compton-Elektron bezeichnet, verlässt den Atomverband und das gestreute Photon verliert einen Teil seiner Energie und seines Impulses (siehe Abb. 2.16). Da die Stoßpartner relativistische Geschwindigkeiten haben können, muss für dieses System relativistische Energie- und Impulserhaltung angewendet werden. Es ergibt sich für die Energie des gestreuten Photons [5]:

$$E_{\gamma'} = \frac{E_{\gamma}}{1 + \alpha \cdot (1 - \cos \vartheta)} \quad (2.31)$$

$E_{\gamma}$  Energie des Photons vor dem Stoß

$E_{\gamma'}$  Energie des Photons nach dem Stoß

$$\alpha = \frac{E_{\gamma}}{m \cdot c^2}$$



**Abb.2.16:** Inelastische Streuung eines Photons an einem Elektron

Die Winkelabhängigkeit des gestreuten Photons und des Compton-Elektron ergibt sich zu

$$\tan \varphi = \frac{1}{1 + \alpha} \cdot \cot \left( \frac{\vartheta}{2} \right) \quad (2.32)$$

Im relativistischen Energiebereich gilt nach Klein und Nishina [6] für den Wirkungsquerschnitt für inkohärente Streuung:

$$\frac{d\sigma_{inc}}{d\Omega} = r_0^2 \cdot P(\vartheta, E_\gamma) \quad (2.33)$$

$$P(\vartheta, E_\gamma) = \frac{1}{2 \cdot (1 + \alpha \cdot (1 - \cos \vartheta))^2} \cdot \left( 1 + \cos^2 \vartheta + \frac{\alpha^2 \cdot (1 - \cos \vartheta)^2}{1 + \alpha \cdot (1 - \cos \vartheta)} \right) \quad (2.34)$$

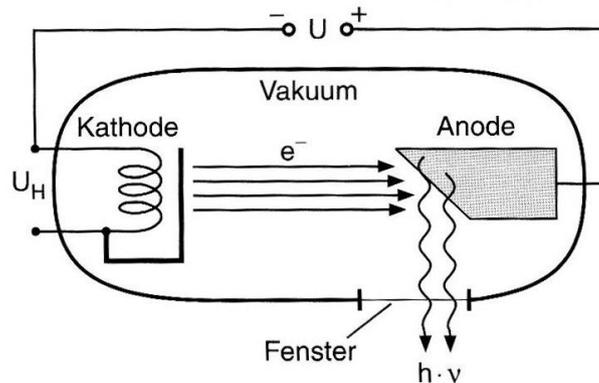
Allerdings wurde hier inkohärente Streuung eines Photons an einem freien Elektron angesetzt. Da das Compton-Elektron vor dem Stoß allerdings in einem Atom gebunden war, muss ein Korrekturfaktor mit einbezogen werden. Der zusätzlich auftretende Faktor wird als Streufunktion  $S(\vartheta, E_\gamma, Z)$  bezeichnet.

$$\frac{d\sigma_{inc}}{d\Omega} = r_0^2 \cdot (1 + \cos \vartheta) \cdot P(\vartheta, E_\gamma) \cdot S(\vartheta, E_\gamma, Z) \quad (2.35)$$

Bei sehr geringen Energien geht der inkohärente Wirkungsquerschnitt in den kohärenten über, was ein Beleg dafür ist, dass Comptonstreuung ein erst bei höheren Energien auftretender Prozess ist.

## 2.4 FUNKTIONSWEISE EINER RÖNTGENRÖHRE

Eine schematische Darstellung einer Röntgenröhre ist in Abbildung 2.17 illustriert.



**Abb. 2.17:** Schema zur Funktionsweise einer Röntgenröhre

Moderne Röntgenröhren bestehen aus einem evakuierten Glaskolben, welcher Anode und Kathode beinhaltet. Als Elektronenquelle dient eine in der Kathode angebrachte geheizte Wolframwendel. Die freigesetzten Elektronen werden von einem Wehneltzylinder gebündelt und auf die Anode geschossen. Dort werden sie abgebremst und es kommt gemäß Kapitel 2.2 zur Emission von charakteristischer und kontinuierlicher Röntgenstrahlung.

Die erzeugte Strahlung tritt durch ein Be-Fenster aus. Dabei wird die Fensterdicke so gewählt, dass sie einerseits den Vakuumzustand der Röhre und den Außenraum trennt andererseits die Intensität so wenig wie möglich abschwächt (z.B. 100  $\mu\text{m}$ ).

Die auftreffende Leistung der Elektronen  $P$  wird aus dem Produkt aus Röhrenspannung  $U$  und Elektronenstrom  $i$  berechnet. Sie wird nur zu einem sehr geringen Teil in nutzbare Röntgenstrahlleistung umgewandelt. Dies wird im Wirkungsgrad  $\eta$  einer Röntgenröhre ausgedrückt.

$$\eta = K \cdot U \cdot Z \quad (2.36)$$

Der Wirkungsgrad beträgt ca. 1 %.  $K$  ist eine Konstante und beträgt üblicherweise rund  $10^{-9}$ . Die übrige Strahlleistung wird zur Erwärmung der Anode verwendet. Dies macht eine Kühlung der Röhre durch beispielsweise einen permanenten Wasserdurchfluss notwendig.

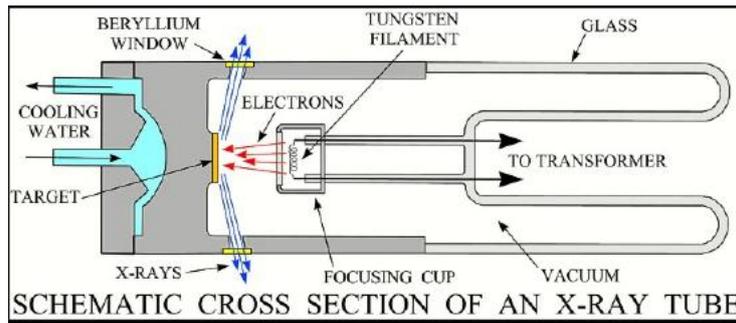


Abb. 2.18: Kühlung des Anodenraumes mit Wasser [7]

## 2.5 MONOCHROMATISIERUNG VON RÖNTGENSTRAHLUNG

Ein vollständiges Röntgenspektrum (Kapitel 2.2) ist in einigen Anwendungen als Anregungsquelle zur Untersuchung von Proben nicht erwünscht, da das kontinuierliche Bremspektrum die emittierte Fluoreszenzstrahlung überdecken würde. Daher wird mit speziellen Röntgenoptiken und Filtersystemen die Primärstrahlung modifiziert, sodass nur ein kleiner Teil des Röntgenspektrums als Anregungsquelle verwendet wird. Üblicherweise werden die charakteristischen Linien der Anode als Anregung vom gesamten Spektrum extrahiert, obwohl auch Kontinuumsanregungen möglich sind.

Weitverbreitet ist der Einsatz von Multilayer Monochromatoren. Sie bestehen abwechselnd aus Materialien von hoher Ordnungszahl und Elektronendichte (Absorber) und niedriger Ordnungszahl und Elektronendichte (Spacer) auf einem Substrat glatter Oberfläche (Abb.2.19). Im Spacer werden die ankommenden Strahlen kaum abgeschwächt, sodass hauptsächlich im Absorber Reflexion und Absorption stattfinden.

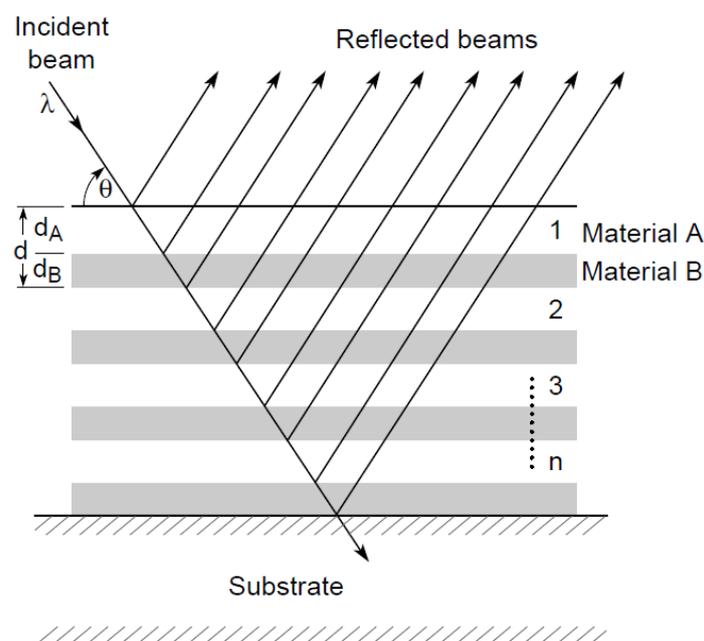


Abb.2.19: Schichtensystem eines Multilayer Monochromators [8]

Die Reflexion lässt sich gemäß Braggscher Gleichung verstehen:

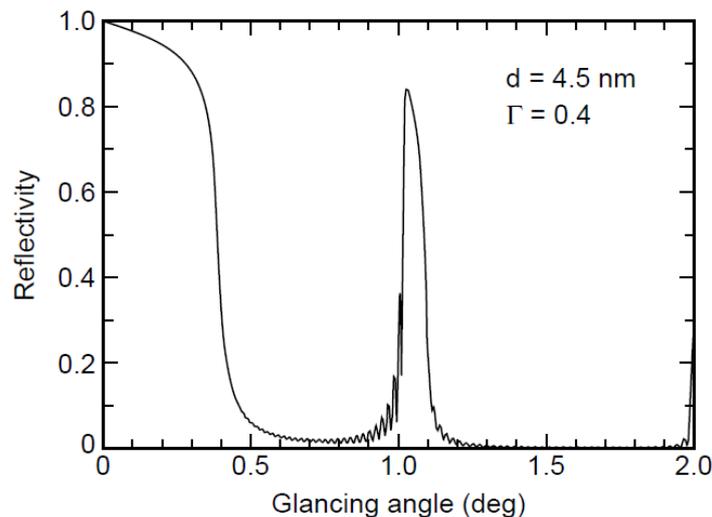
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \vartheta \quad (2.37)$$

Die Braggsche Gleichung erklärt die Reflexion einer Wellenlänge  $\lambda$  in Abhängigkeit der Distanz zweier gleichartiger Schichten  $d$  und des Auftreffwinkels  $\vartheta$ . Zur Maximierung der Reflexion zwischen zwei Absorbern wird  $d$  so gewählt, dass er mit der Wellenlänge übereinstimmt, sodass sich die reflektierten Teilwellen phasengleich überlagern.

Die Auswahl geeigneter Materialien für Spacer und Absorber ist entscheidend. Der wenig absorbierende Spacer soll eine hohe Transmission gewährleisten, während der Absorber einen hohen Kontrast zum Spacer bieten soll. Bei ausreichend kleinem  $d$  ist die Reflektivität eines Multilayers bei höheren Winkeln größer als bei Spiegeln.

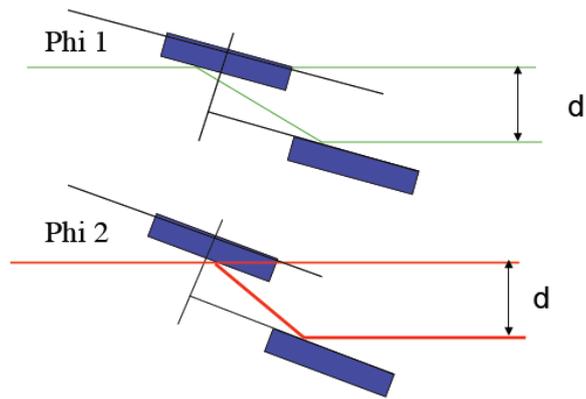
Die Energieauflösung ist geringer als in Bragg-reflektierenden Kristallen, da wesentlich weniger Lagen zur Reflexion beitragen. Deswegen ist der Einsatz von breitbandigen Multilayern mit einem hohen Strahldurchsatz weit verbreitet, welche außerdem zur Monochromatisierung von niederenergetischen Röntgenstrahlen geeignet sind.

Die Reflektivität eines Multilayers kann über 80 % betragen. Dies ist in Abb. 2.20 für das Multilayerpaar W/B<sub>4</sub>C dargestellt.



**Abb.2.20:** Reflektivitätskurve eines Multilayer Monochromators; der Wert  $\Gamma$  beschreibt das Verhältnis zwischen der Schichtdicke  $d_A$  gegenüber der gesamten Dicke  $d_A+d_B$  [8]

In den meisten TXRF Spektrometern ist ein Doppelsystem aus zwei Multilayer Monochromatoren im Einsatz. Dies gestaltet den Versuchsaufbau flexibler, da trotz unterschiedlicher Monochromatorwinkel die Weglänge zwischen Strahleneingang und Strahleneingang konstant bleibt (siehe Abb. 2.21). Dadurch lassen sich unterschiedliche Anregungsenergien bei demselben Versuchsaufbau realisieren.



**Abb. 2.21:** Konstante Weglänge der Strahlen bei unterschiedlichen Winkeln [2]

Gekrümmte Monochromatoren bieten den Vorteil einer zusätzlichen Fokussierung. Hier werden die alternierenden Ebenen des Multilayers auf einem gekrümmten Substrat aufgebracht. Sie werden charakterisiert durch eine lokale Braggbedingung auf jedem Punkt entlang der Optik [9].

## 3 DIE RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE

### 3.1 ALLGEMEINES

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (kurz: XRF für *X-Ray Fluorescence Analysis*) ist ein physikalisches Analyseverfahren, bei dem die durch ionisierbare Strahlung angeregten Atome Fluoreszenzstrahlung emittieren, welche energie- oder wellenlängendispersiv erfasst wird. Nach Kapitel 2.2 kann bei genügend hoher Anregung ein Atom charakteristische Photonen aussenden. Nach dem Gesetz von Moseley (2.11) gibt es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl und der emittierten charakteristischen Strahlung eines Elements.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse bietet eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Analyseverfahren, was die XRF zu einem sehr leistungsfähigen Analyseverfahren macht. Es ist keine besondere Probenpräparation erforderlich und beinahe alle Elemente des Periodensystems können zerstörungsfrei untersucht werden. Typischerweise ist die Anwendung an Elementen mit Ordnungszahlen von  $Z=11$  (Na) bis  $Z=92$  (U) möglich. Mit speziellen Vakuumkammern und Niedrigelementanoden lassen sich auch Elemente mit geringerer Ordnungszahl nachweisen. Dies kann auch durch Synchrotronstrahlungsquellen erfolgen, welche wesentlich leistungsfähiger sind als gewöhnliche Röntgenröhren.

Die Technik ist prinzipiell an festen, flüssigen und gasförmigen Proben anwendbar, da es nur die Ionisierung der jeweiligen Atome benötigt.

Zur Analyse der emittierten Fluoreszenzstrahlung werden zwei Verfahren unterschieden:

- wellenlängendispersive Verfahren: Ein Analysatorkristall ermittelt eine spezielle Wellenlänge mit Hilfe von Braggreflexion (siehe Kapitel 2.5). Ein Vorteil dieser Methode ist ein stark reduzierter spektraler Hintergrund und ein besseres Auflösungsvermögen gegenüber energiedispersiven Verfahren. Außerdem ist die Zählrate besser, was die statistische Auswertung verbessert.
- energiedispersive Verfahren: Dieses Verfahren ermöglicht eine simultane Detektion von verschiedenen Linien, einen größeren Detektionswinkel und einen flexiblen Versuchsaufbau. Hier wird die gesamte Fluoreszenzstrahlung von einem Halbleiterdetektor erfasst. Er liefert ein Signal, welches proportional zur Energie der detektierten Photonen ist. Je nach Detektortyp liefern die Auswerteelektronik und ein Vielkanalanalysator eine spektrale Darstellung. Üblicherweise werden Si(Li)- oder Siliziumdriftdetektoren eingesetzt. Eine genauere Charakterisierung der beiden Detektortypen erfolgt in Kapitel 5.

In der vorliegenden Arbeit wurde energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse betrieben.

Für die quantitative Analyse der XRF wird im Allgemeinen angenommen, dass die Intensität einer Linie proportional zu der enthaltenen Menge bzw. Konzentration eines Elementes ist. Auf Basis dieser Annahme und dem Gesetz von Beer Lambert soll nun eine detaillierte Herleitung der Bestimmung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung eines Elements einer speziellen Linie  $X_j$  ( $X= K, L, M, \dots; j= \alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \dots$ ) in einer typischen Probengeometrie erfolgen. Dabei werden neben Fluoreszenzstrahlung auch Absorption, Sekundäranregung und die Geometrie des Systems in die Berechnung einfließen. Die folgenden Gleichungen bilden außerdem die Grundlage für die Simulationen der einzelnen Probengeometrien (siehe Kapitel 8).

### 3.2 INTENSITÄT DER FLUORESZENZSTRAHLUNG

Voraussetzungen für die folgenden Schritte ist eine homogene Probe mit glatter Oberfläche. Außerdem soll das System im Vakuum lokalisiert sein, daher tritt keine Absorption zwischen Probe und Detektor bzw. Probe und Quelle auf. Eine typische XRF Probengeometrie ist in Abb. 3.1 dargestellt.

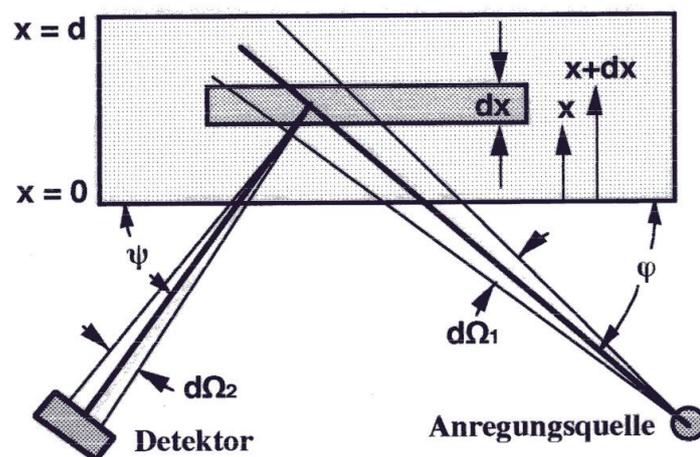


Abb. 3.1: Geometrie zur Herleitung der Fluoreszenzintensität [10]

Berechnet wird nun die Intensität der Linie  $X_j$  ( $X= K, L, M, \dots; j= \alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2 \dots$ ) des in der Probe enthaltenen Elements  $i$  in Abhängigkeit seiner physikalischen Parameter.

Eine Anregungsquelle emittiert Photonen  $I_0(E)$  mit der Energie im Energieintervall  $E + dE$  in ein Raumwinkelelement  $d\Omega_1$ . Die Gesamtzahl der von der Quelle erzeugten Photonen sei mit  $I_p(E)$  bezeichnet.

$$I_0(E) = I_p(E) \cdot dE \cdot d\Omega_1 \quad (3.1)$$

Diese Strahlung trifft nun auf eine Probe auf. In der Schichtdicke  $dx$  hat sie bereits den Weg  $x$  durch die Probe genommen. Für die Intensität  $I$  an der Stelle  $x$  gilt für die Intensität:

$$I(x) = I_p(E) \cdot e^{-\mu(E) \cdot \frac{x}{\sin \varphi}} dE \cdot d\Omega_1 \quad (3.2)$$

Der Schwächungskoeffizient setzt sich dabei gemäß Gleichung (2.22) aus der Summe der einzelnen Massenschwächungskoeffizienten mit den Konzentrationen  $c_i$  der in der Probe enthaltenen Elemente:

$$\mu(E) = \sum_{i=1}^N c_i \cdot \mu_i(E) \quad (3.3)$$

Nicht alle Photonen, die in der Schichtdicke  $dx$  ankommen, wechselwirken mit den Probenatomen via Photoeffekt. Dies wird berücksichtigt durch den photoelektrischen Wirkungsquerschnitt  $\tau_i(E)$ . Die modifizierte Intensität ergibt sich zu:

$$I(E, x) = I(x) \cdot c_i \cdot \tau_i(E) \cdot \frac{dx}{\sin \varphi} \quad (3.4)$$

Für alle Atome, die nun via Photoeffekt mit den anregenden Photonen wechselwirken, muss nun die jeweilige ionisierte Schale  $X_j$  berücksichtigt werden. Die Interaktion mit einer speziellen Schale kann gemäß Gleichung (2.26) mittels Absorptionskantensprung berechnet werden. Aus (3.4) wird nun anstelle von  $\tau_i$  der Koeffizient  $\tau_{X_j,i}$  aus Gleichung (2.27) verwendet.

$$I(E, x) = I(x) \cdot c_i \cdot \tau_i(E) \cdot a_{X_j,i} \cdot \left( 1 - \frac{1}{S_{X_j,i}} \right) \quad (3.5)$$

Nach (3.5) ist nun eine einzelne Schale ionisiert. Für die Intensität der emittierten Fluoreszenzstrahlung der Linie  $X_j$  müssen nun einige Faktoren berücksichtigt werden:

- Wie im Abschnitt 2.2 erwähnt, kann sich das durch ein herausgeschlagenes Elektron angeregte Atom auch über die Emission von Augerelektronen in den Grundzustand relaxieren. Zur Emission von Fluoreszenzstrahlung geht die schalenspezifische Fluoreszenzausbeute  $\omega_{X_j,i}$  in die Rechnung ein.
- Die Nachbesetzung eines fehlenden Elektrons einer kernnahen Schale kann aus Elektronen verschiedener Schalen erfolgen. Die Emissionswahrscheinlichkeit einer speziellen Linie wird mit  $p_{X_j,i}$  bezeichnet.
- Die emittierten Photonen der Energie  $E_{X_j,i}$  eines Atoms  $i$  der Schichtdicke  $dx$  werden auf dem Weg hinaus wieder gemäß Beer-Lambert geschwächt. Der

Schwächungskoeffizient wird analog zu (3.3) definiert. Allerdings haben die Koeffizienten nun eine Abhängigkeit der Linienenergie.

$$I(E_{X_{j,i}}) = p_{X_{j,i}} \cdot \omega_{X_{j,i}} \cdot I(x) \cdot c_i \cdot \tau_i(E) \cdot a_{X_{j,i}} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{X_{j,i}}}\right) \cdot e^{-\frac{\mu(E_{X_{j,i}}) \cdot x}{\sin \varphi_2}} \quad (3.6)$$

$$\mu(E_{X_{j,i}}) = \sum_{m=1}^N c_m \cdot \mu_m(E_{X_{j,i}}) \quad (3.7)$$

Die Detektion der Fluoreszenzphotonen erfolgt gemäß Abb. 3.1 nur im Raumwinkelelement  $\frac{d\Omega_2}{4\pi}$ .

Außerdem muss noch der Wirkungsgrad des Detektors  $\varepsilon$  berücksichtigt werden. Er hängt vom sensitiven Volumen eines Detektors ab und beschreibt die gezählten Photonen im Vergleich zu der Gesamtzahl an zu zählenden Photonen. In Abschnitt 5.6 wird detaillierter auf den Wirkungsgrad eines Detektors eingegangen. Als weiterer begrenzender Faktor wird die Sekundäranregung  $V_i(E)$  mit einbezogen, da die Fluoreszenzstrahlung selbst Probenatome anregen kann.

Fasst man nun alle Terme zusammen, so ergibt sich:

$$I(E_{X_{j,i}}) = \int_{E_{Kante,i}}^{E_{max}} dE \int_0^d dx \cdot I_P(E) \cdot \frac{d\Omega_1 \cdot d\Omega_2}{4\pi \cdot \sin \varphi_1} \cdot a_{X_{j,i}} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{X_{j,i}}}\right) \cdot \omega_{X_{j,i}} \cdot p_{X_{j,i}} \cdot c_i \cdot \varepsilon(E_{X_{j,i}}) \cdot V_i(E) \cdot e^{-\frac{\mu(E) \cdot x}{\sin \varphi_1}} \cdot e^{-\frac{\mu(E_{X_{j,i}}) \cdot x}{\sin \varphi_2}} \quad (3.8)$$

Mit der Integration bis zur Maximalenergie  $E_{max}$  und der Probendicke  $d$  ergibt sich der Ausdruck der Intensität einer speziellen Linie  $X_j$  in Abhängigkeit der Probenkonzentration  $c_i$ .

$$I(E_{X_{j,i}}) = \int_{E_{Kante,i}}^{E_{max}} dE \cdot I_P(E_0) \cdot \frac{d\Omega_1 \cdot d\Omega_2}{4\pi \cdot \sin \varphi_1} \cdot a_{X_{j,i}} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{X_{j,i}}}\right) \cdot \omega_{X_{j,i}} \cdot p_{X_{j,i}} \cdot c_i \cdot \varepsilon(E_{X_{j,i}}) \cdot V_i(E) \cdot \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu(E)}{\sin \varphi_1} + \frac{\mu(E_{X_{j,i}})}{\sin \varphi_2}\right) \cdot d}}{\left(\frac{\mu(E)}{\sin \varphi_1} + \frac{\mu(E_{X_{j,i}})}{\sin \varphi_2}\right)} \quad (3.9)$$

Es ist nun üblich, alle Parameter, die nur den Messaufbau betreffen, zu einem Geometriefaktor  $G$  zusammenzufassen.

$$G = \frac{d\Omega_1 \cdot d\Omega_2}{4\pi \cdot \sin \varphi_1} \quad (3.10)$$

Die physikalischen Parameter können ebenfalls zusammengefasst werden.

$$Q(E_{X_j,i}) = a_{X_j,i} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{X_j,i}}\right) \cdot \omega_{X_j,i} \cdot P_{X_j,i} \quad (3.11)$$

Die Terme, welche die Absorption der Strahlung beim Durchgang durch die Materie verursachen, werden im so genannten Absorptionsfaktor  $A$  zusammengefasst.

$$A(d, E, E_{X_j,i}) = \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu(E)}{\sin \varphi_1} + \frac{\mu(E_{X_j,i})}{\sin \varphi_2}\right) \cdot d}}{\frac{\mu(E)}{\sin \varphi_1} + \frac{\mu(E_{X_j,i})}{\sin \varphi_2}} \quad (3.12)$$

Mit diesen Vereinfachungen lässt sich Gleichung (3.9) in kompakter Schreibweise angeben:

$$I(E_{X_j,i}) = \int_{E_{Kante,i}}^{E_{max}} dE \cdot G \cdot \varepsilon(E_{X_j,i}) \cdot I_P(E) \cdot Q(E_{X_j,i}) \cdot c_i \cdot V_i(E) \cdot A(d, E, E_{X_j,i}) \quad (3.13)$$

Lässt man die Annahme von Vakuumbedingungen fallen, so muss dies noch durch einen zusätzlichen Faktor  $f$  berücksichtigt werden. Im Vakuum gilt  $f = 1$ .

Obwohl (3.13) die exakte theoretische Gleichung zur Bestimmung der Intensität einer Linie  $X_j$  in einer unbekannt Probe in Abhängigkeit von der jeweiligen Konzentration ist, lässt sich die Berechnung in nur wenigen Fällen exakt durchführen. Ein Problem stellt beispielsweise der Sekundärterm dar, welcher im Allgemeinen unbekannt ist. Außerdem ist (3.13) nur iterativ lösbar, weil die unterschiedlichen Konzentrationen der Elemente über eine Summe verknüpft sind. In manchen Fällen ist auch die genaue Spektralverteilung der Anregungsquelle unbekannt.

Trotz all dieser Probleme kann man in der Röntgenfluoreszenzanalyse in gewissen Fällen die Intensitätsformel vereinfachen. Diese Spezialfälle betreffen monochromatische Anregung, unendlich dicke Probe und die Dünnschichtapproximation.

### 3.3 SONDERFÄLLE

#### 3.3.1 MONOCHROMATISCHE ANREGUNG

Der Fall von monochromatischer Anregung ist in den meisten XRF-Spektrometern gegeben. Hier wird das Anregungsspektrum durch Monochromatorsysteme modifiziert (siehe Abschnitt 2.5). Außerdem sind Filter unterschiedlicher Dicke und Bestandteile im Einsatz, welche je nach Element ein charakteristisches Transmissionsverhalten haben.

In diesem Fall kann entfällt in (3.13) die Integration über das Anregungsspektrum. Für die Intensität einer speziellen Linie ergibt sich demnach:

$$I(E_{X_j,i}) = G \cdot \varepsilon(E_{X_j,i}) \cdot I_p(E) \cdot Q(E) \cdot c_i \cdot V_i(E) \cdot A(d, E, E_{X_j,i}) \quad (3.14)$$

### 3.3.2 UNENDLICH DICKE PROBE

In der XRF gelten jene Proben als unendlich dick, bei denen die Massen pro Einheitsfläche größer sind als die Sättigungsmasse. Bei Zunahme der Probendicke steigt also die Intensität nicht weiter an. Für die Gleichungen wird  $d$  gegen unendlich gesetzt. Es gilt:

$$\lim_{d \rightarrow \infty} e^{-\mu \cdot d} = 0 \quad (3.15)$$

Für die Intensität ergibt sich dann:

$$I(E_{X_j,i}) = G \cdot \varepsilon(E_{X_j,i}) \cdot I_p(E) \cdot Q(E) \cdot c_i \cdot V_i \cdot \frac{1}{\frac{\mu(E)}{\sin \varphi_1} + \frac{\mu(E_{X_j,i})}{\sin \varphi_2}} \quad (3.16)$$

Es kann gezeigt werden, dass der relative Fehler von (3.16) im Vergleich zu (3.13) kleiner als 1 % ist, wenn gilt [11]:

$$m \geq \frac{4.61}{\mu(E_0) \cdot \csc \varphi_1 + \mu(E_{X_j,i}) \cdot \csc \varphi_2} \quad (3.17)$$

Die Bedingungen (3.17) rechtfertigt die Anwendung des Sonderfalls der unendlich dicken Probe.

### 3.3.3 DÜNNSCHICHTAPPROXIMATION

Die Dünnschichtapproximation liegt für sehr dünne Proben vor, sodass es zu keiner Absorption kommt. Es gilt dann  $d \rightarrow 0$ . Dabei werden nun sämtliche Absorptionsterme vernachlässigt ( $A=1$ ). Außerdem wird die Sekundäranregung nicht berücksichtigt. Die Intensität ergibt sich bei zusätzlicher monochromatischer Anregung zu:

$$I(E_{X_j,i}) = G \cdot \varepsilon(E_{X_j,i}) \cdot I_p(E) \cdot Q(E) \cdot c_i \quad (3.18)$$

Es zeigt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration. Den energieabhängigen Proportionalitätsfaktor nennt man Empfindlichkeit  $S_i$  (engl: Sensitivity).

$$S_i = \frac{I_i}{m \cdot c_i} \quad (3.19)$$

Die Empfindlichkeit ist nur vom Messaufbau und den fundamentalen Parametern abhängig. Sie ist für konstante Versuchsbedingungen und gleichbleibende Energie konstant, muss allerdings bei Röhrentausch oder Wechsel des Monochromatorsystems neu bestimmt werden. Die Dünnschichtapproximation findet in der Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse ihre Anwendung (siehe Kapitel 4). Die Bestimmung der  $S_i$  erfolgt mit Hilfe von Kalibrierstandards, welche unter Zugabe eines internen Standards bekannter Konzentration mittels Kalibriergerade die Empfindlichkeit bestimmt. Bei der Untersuchung einer unbekannt Probe auf das Element  $i$  wird nun unter Beimengung desselben internen Standards die Intensität bestimmt.

Der Zusammenhang zwischen den Intensitäten und Konzentrationen des zu untersuchenden Elements ( $I_i, S_i, c_i$ ) und des Standards ( $I_{St}, S_{St}, c_{St}$ ) erfolgt gemäß:

$$c_i = \frac{S_{St}}{S_i} \frac{I_i}{I_{St}} \cdot c_{St} \quad (3.20)$$

Auch hier ist es möglich, einen Fehler zur gesamten Intensitätsformel (3.13) anzugeben. Die Dünnschichttheorie ist anwendbar, wenn für die Probenmasse  $m$  gilt [11]:

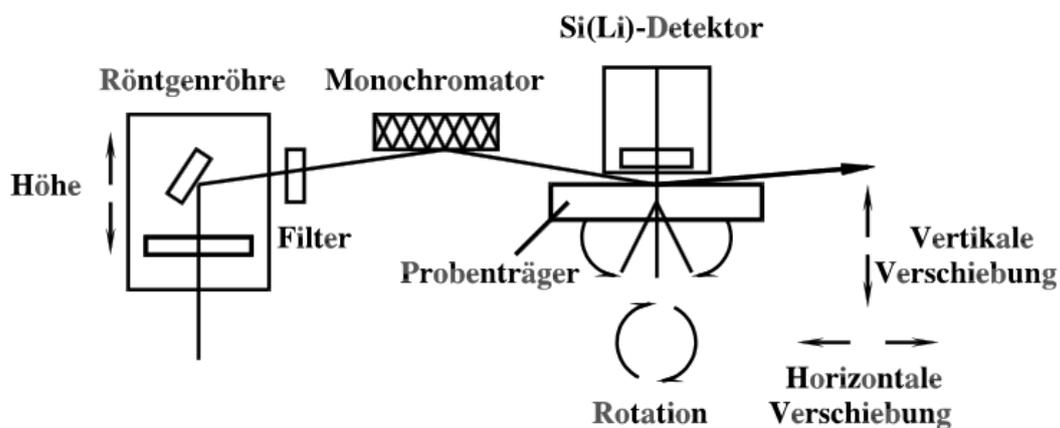
$$m \leq \frac{0.1}{\mu(E_0) \cdot \csc \varphi_1 + \mu(E_{X_j,i}) \cdot \csc \varphi_2} \quad (3.21)$$

Der relative Fehler gegenüber (3.13) beträgt dann weniger als 5 %.

## 4 TOTALREFLEXIONSRÖNTGENFLUORESZENZANALYSE

### 4.1 GRUNDLAGEN

Die Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (kurz: TXRF) ist ein Spezialfall der Röntgenfluoreszenzanalyse, bei der die Probe von einem Röntgenstrahl kleiner Divergenz unter einem flachen Einfallswinkel angeregt wird. Dieser Winkel ist dabei stets kleiner als der Winkel der Totalreflexion. Die Anforderungen an die Proben für die TXRF ist Homogenität, Glattheit und Dünnheit, sodass für die quantitative Analyse die Dünnschichtapproximation angewendet werden kann. Eine typische Probengeometrie ist in Abb. 4.1 zu sehen.



**Abb. 4.1:** Versuchsaufbau eines TXRF Experiments [12]

An den Probenträgeroberflächen wird fast die gesamte anregende Strahlung totalreflektiert, weshalb nur ein kleiner Teil der Strahlung in den Probenträger gelangt. Dies ist insofern bemerkenswert, da Röntgenstrahlen oberhalb des kritischen Winkels nur ein Reflexionsvermögen von 0.1 – 1% haben. Das Spezialverfahren TXRF bietet eine Reihe von Vorteilen gegenüber der gewöhnlichen XRF:

- Die Probe wird sowohl vom einfallenden als auch vom totalreflektierten Strahl angeregt. Daraus ergibt sich eine doppelte Anregung, was in einer besseren Fluoreszenzintensität resultiert.
- Der spektrale Hintergrund ist stark reduziert. Da der ankommende Röntgenstrahl nur eine sehr geringe Eindringtiefe hat, wird der Probenträger wesentlich geringer angeregt als in der gewöhnlichen XRF.
- Der Detektor kann sehr nahe an der Probe platziert werden. Dadurch steigt die Nachweisgrenze, da die Fluoreszenzstrahlung einen geringeren Weg zum Detektor hat und somit weniger absorbiert wird. Außerdem kann das Volumen des gesamten Spektrometersystems verkleinert werden.

- Die Nachweisgrenzen liegen im Bereich von pg, bei Anregung mit Synchrotronstrahlung sogar im fg-Bereich. Dies macht die TXRF zu einem mikroanalytischen Verfahren.
- Kleine Probenvolumina reichen aus, um quantitative Analysen zu betreiben.

Als Probenträger dienen meistens Reflektoren aus Quarz oder Plexiglas und Wafer (meist aus Silizium). Die zu untersuchenden Proben werden vermengt und getrocknet, sodass sich ein glatter dünner Film auf den Probenträgeroberflächen bildet.

Für Analysen auf Reflektoren wird zur quantitativen Auswertung ein interner Standard mit bekannter Konzentration vermengt. Quantitative Analysen auf Si-Wafern erfolgen durch externe Kalibrierung. Ein Wafer mit üblicherweise 1 ng Ni wird dabei vor der eigentlichen Messung gemessen. Auf diese Thematik wird in Kapitel 6 noch detaillierter eingegangen.

## 4.2 DAS PRINZIP DER TOTALREFLEXION

Das Prinzip der Totalreflexion für sichtbares Licht ist seit dem 17. Jahrhundert bekannt. Ein Lichtstrahl, der an einer Grenzfläche zweier verschiedener Brechungsindizes auftritt, wird in einen reflektierten und einen transmittierten Anteil gebrochen. Die Beziehungen zwischen Einfallswinkel und Ausfallswinkel gelten nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz (Abb. 4.2) und für die Aufspaltung der Amplituden des elektrischen Feldvektors gelten die Formeln von Fresnel. Die Fresnelschen Gleichungen können in [12] gefunden werden und sind hier nicht angeführt.

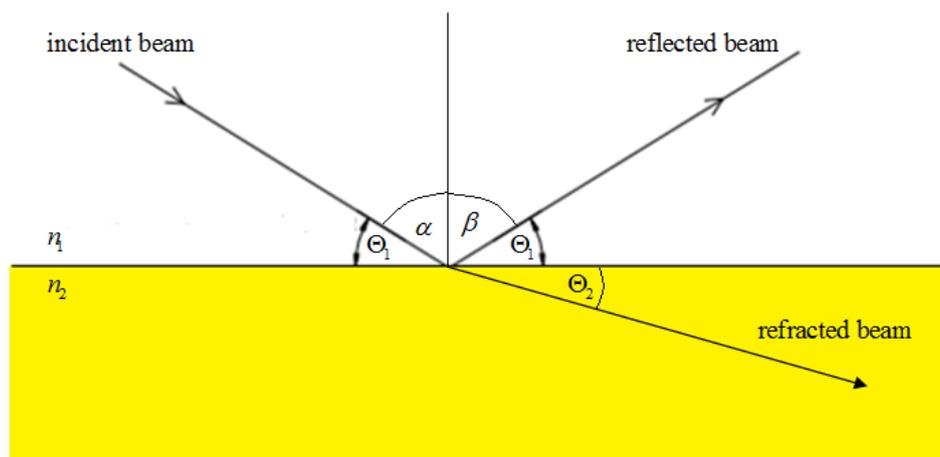


Abb. 4.2: Zur Brechung von Röntgenstrahlen an Grenzflächen [2, modifiziert]

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} \quad (4.1)$$

Es ist bekannt, dass bei Einfall ab einem gewissen Winkel  $\Theta_{crit}$  der transmittierte Anteil in der Grenzfläche liegt, weshalb es hier nur zur Reflexion kommt. Dazu muss es einen Übergang

von einem optisch dünneren zu einem optisch dichteren Medium gehen ( $n_2 < n_1$ ). Man spricht bei  $\Theta_{crit}$  vom kritischen Winkel der Totalreflexion.

$$\Theta_{crit} = \frac{\pi}{2} - \alpha_g = \arccos \frac{n_2}{n_1} \quad (4.2)$$

Auch für Röntgenstrahlung gelten die Brechungsgesetze der Lichtoptik und die Fresnelschen Formeln. Das bemerkenswerte ist jedoch die Charakteristik des Brechungsindex  $n$ , dessen Wert kleiner als 1 ist. Daher tritt trotz Totalreflexion ein Teil der elektromagnetischen Welle in die Probe ein. Der Brechungsindex ist direkt verknüpft mit der dielektrischen Konstante  $\varepsilon$ :

$$n = \sqrt{\varepsilon} = 1 - \delta - i\beta \quad (4.3)$$

$$\varepsilon = 1 - 2\delta - 2i\beta \quad (4.4)$$

$\delta$  beschreibt in (4.1) die Dispersion des Mediums und hat einen Wert von etwa  $10^{-6}$ .  $\beta$  beschreibt die Absorptionseigenschaften des Materials und liegt im Bereich von  $10^{-8}$ . Für eine vorgegebene Wellenlänge  $\lambda$  unterhalb der Absorptionskante (d.h. energetisch darüber) können die beiden Parameter analytisch angegeben werden:

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} \cdot r_0 \cdot \rho \cdot \frac{Z}{A} \cdot \lambda^2 \quad (4.5)$$

$$\beta = \frac{\mu \cdot \lambda}{4\pi} \quad (4.6)$$

$N_A$  Avogadrozahl ( $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  Atome/mol)

$\rho$  Massendichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$r_0$  Elektronenradius ( $r_0 = 2.818 \times 10^{-13}$  cm)

$\mu$  linearer Absorptionskoeffizient

$A$  Atommasse

$Z$  Kernladungszahl

Betrachtet man nun einen Röntgenstrahl, der vom Vakuum ( $n=1$ ) auf eine Probe trifft, so gilt gemäß Gleichung (4.2):

$$\cos \Theta_{crit} = n_2 \quad (4.7)$$

Anwendung der Kleinwinkelnäherung des Cosinus und Vergleich mit (4.3) liefert bei Vernachlässigung des Imaginärteils des Brechungsindex:

$$\Theta_{crit} \approx \sqrt{2\delta} \quad (4.8)$$

Einsetzen von (4.5) in (4.8) und Anwendung von (2.3) liefern den kritischen Winkel in Abhängigkeit der Strahlenergie:

$$\Theta_{crit} [\text{mrad}] \approx \frac{28.8}{E[\text{keV}]} \sqrt{\frac{Z}{A} \cdot \rho} \quad (4.9)$$

Nimmt man noch zusätzlich an, dass  $\frac{Z}{A} \approx 0.5$ , so ergibt sich:

$$\Theta_{crit} [\text{mrad}] \approx \frac{20.4}{E[\text{keV}]} \sqrt{\rho} \quad (4.10)$$

Aus Gleichung (4.10) ist ersichtlich, dass  $\Theta_{crit}$  indirekt proportional zur Energie der Photonen ist. Aus diesem Grund müssen die unterschiedlichen Werte in TXRF Spektrometern von der charakteristischen Strahlung der Anode abhängig sein. Desweiteren ist anzumerken, dass lediglich die Probendichte Einfluss auf  $\Theta_{crit}$  hat.

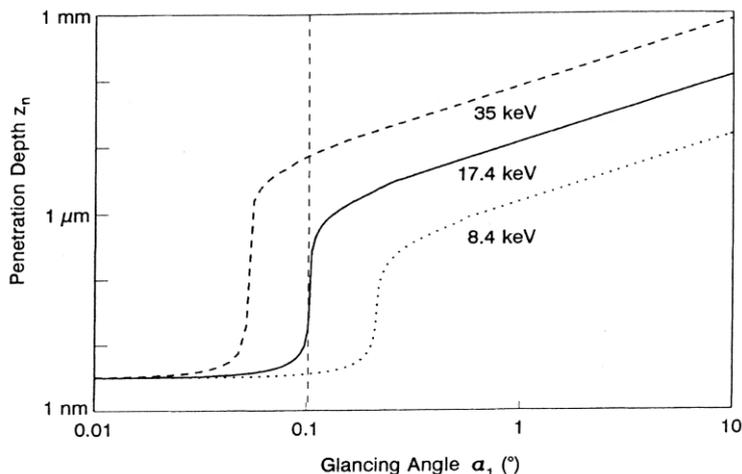
Eine weitere wichtige Größe in der TXRF ist die Eindringtiefe  $z_p$  eines Röntgenstrahls. Sie ist definiert als jener Weg, bei dem die Intensität des transmittierten Strahls auf das  $1/e$  – fache der ursprünglichen Intensität abgefallen ist und wird normal zur Oberfläche berechnet. Sie kann direkt aus dem Beer Lambert Gesetz berechnet werden und ist abhängig von der Energie.

$$\frac{I(z)}{I(0)} = e^{-\mu \cdot \rho \cdot \frac{z_p}{\sin \theta'}} \quad (4.11)$$

Der Parameter kann direkt aus (4.11) abgelesen werden:

$$z_p = \frac{\sin \theta'}{\mu \cdot \rho} \quad (4.12)$$

Oberhalb von  $\Theta_{crit}$  steigt die Eindringtiefe sprunghaft um mehrere Größenordnungen an. In Abb. 4.3 ist  $z_p$  bei verschiedenen Energien dargestellt.



**Abb. 4.3:** Eindringtiefe in Abhängigkeit des Einfallswinkels [10]

## 4.3 WINKELABHÄNGIGKEITEN DES FLUORESZENZSIGNALS

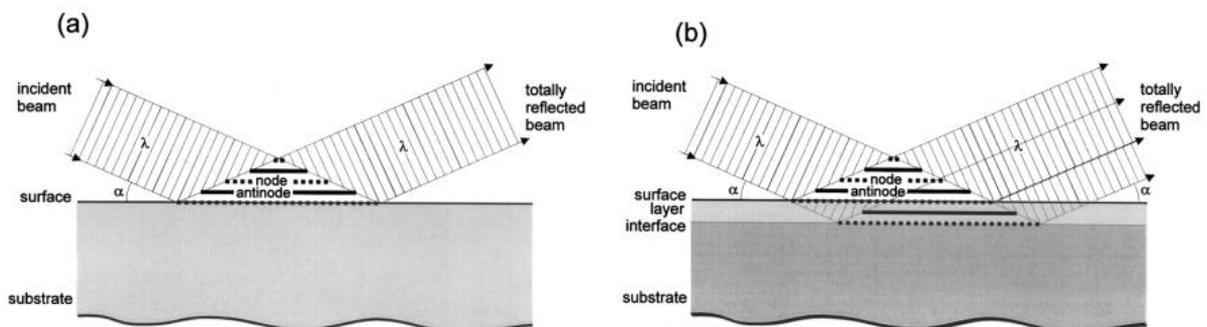
### 4.3.1 DAS STEHENDE WELLENFELD

Unterhalb von  $\Theta_{crit}$  verursacht die Interferenz der elektromagnetischen Wellen von einfallender und totalreflektierter Strahlung periodische Intensitätsmaxima und -minima oberhalb der Probe. Die Abfolge wird als Interferenzdreieck bezeichnet und als stehendes Wellenfeld charakterisiert. Es ermöglicht die Analyse des Probenotyps auf dem Probenotyp. Das Interferenzdreieck besteht aus Wellenbäuchen und -knoten. In den Knoten verschwindet die Intensität und in den Bäuchen hat sie den vierfachen Wert. Die Höhe des stehenden Wellenfeldes kann bis zu 20  $\mu\text{m}$  betragen, in dem sich mehrere Tausend Knoten und Bäuche ausbilden können.

Die Periode zwischen zwei Maxima ist durch  $D$  gegeben. Sie sinkt mit steigendem Anregungswinkel  $\alpha$ .

$$D = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \alpha} \quad (4.13)$$

Typische Werte von  $D$  liegen im Bereich von 10-100 nm. Unterschiedliche Probenotypen wirken sich in einem charakteristischen Winkelsignal aus, welches durch die Abfolge von der Intensitätsmaxima und -minima generiert wird. Abb. 4.4 zeigt das stehende Wellenfeld oberhalb einer blanken Probenfläche und innerhalb einer Dünnschicht.



**Abb. 4.4:** Ausbildung des stehenden Wellenfeldes oberhalb (a) und in (b) der Oberfläche [14]

### 4.3.2 PROBENTYPEN DER TXRF

Drei verschiedene Probentypen können durch eine Winkelanalyse des Fluoreszenzsignals unterschieden werden. Zu diesen zählen Dünnschichtproben, Bulkproben und partikelartige Proben.

- Proben aus dünnen Filmen

Als dünnen Film wird eine Schicht der Dicke von etwa 1 nm bezeichnet. Die Winkelcharakteristik zeichnet sich durch eine vierfache Intensität am kritischen Winkel der Totalreflexion aus, da sich dort Intensitätsmaxima in der Schicht befinden. Bei einem Einfall von  $\alpha = 0^\circ$  verschwindet das Intensitätssignal aufgrund eines Wellenknotens innerhalb der Schicht. Das Maximum der Dünnschichtcharakteristik kann für dickere Schichten oberhalb von 1 nm zu kleineren Winkeln verschoben sein. [15]

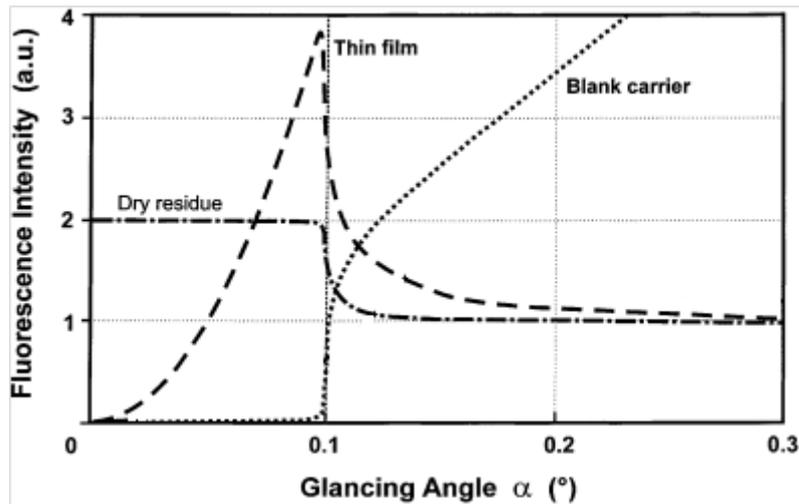
- Partikelartige Proben

Eine partikelartige Probe zeichnet sich durch eine konstante Fluoreszenzintensität unterhalb von  $\Theta_{crit}$  aus. Typischerweise sind solche Proben einige  $\mu\text{m}$  dick und beinhalten eine große Anzahl an Wellenknoten (Faktor 4) und Wellenbäuchen (Faktor 0). Daher ergibt sich aus der Mittelwertbildung eine doppelte Intensität. Oberhalb von  $\Theta_{crit}$  verschwindet das stehende Wellenfeld und die Fluoreszenzstrahlung wird mit einfacher Intensität abgestrahlt.

- Proben mit Bulkcharakteristik

Das Winkelsignal von Bulk-Proben ist die Fluoreszenzintensität eines blanken Probenträgers, beispielsweise ein reiner Si-Wafer oder auch das Hintergrundsignal bei der Messung von Proben. Unterhalb des kritischen Winkels tritt nur eine sehr schwache Intensität auf, da die Eindringtiefe  $z_p$  nur sehr gering ist. Das Signal steigt sprunghaft an  $\Theta_{crit}$  an, da mit steigendem Anregungswinkel die Eindringtiefe stark ansteigt (siehe Kapitel 4.2). Es wird in modernen Waferanalysatoren zur Bestimmung der exakten Messposition verwendet. Darauf wird in Kapitel 6 detaillierter eingegangen.

In Abb. 4.5 ist die Winkelcharakteristik der drei Probentypen dargestellt.



**Abb.4.5:** Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzintensität unterschiedlicher Probenarten [14, modifiziert]

Die Kurven in Abb. 4.5 zeigen den Verlauf von idealen Proben, welche in realen Messsituationen nicht immer anzutreffen sind. In manchen Fällen zeigt sich eine Superposition der unterschiedlichen Probenarten. [16]

Den Winkel, bei dem sich die Kurven der dünnen Filme und der partikelartigen Proben schneiden, nennt man isokinetischen Winkel. Er liegt für Mo-K $\alpha$  Strahlung bei 1.2 mrad.

## 5 HALBLEITERDETEKTOREN

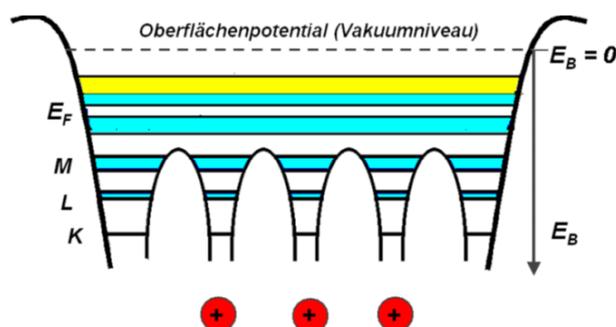
In der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse werden zur Detektion der erzeugten Fluoreszenzstrahlung Halbleiterdetektoren eingesetzt. Photonen erzeugen in einem strahlungsempfindlichen Volumen Elektron- und Loch-Paare, welche von einem elektrischen Feld auf Elektroden gesammelt werden. Dort generieren sie ein Spannungssignal, welches beim Halbleiterdetektor proportional zur Anzahl der Ladungsträger und deswegen auch proportional zur Strahlungsenergie ist.

Um die Funktionsweise dieser Detektoren zu verstehen, soll nun auf die wesentlichen Aspekte von Halbleitern und die Bandstruktur von Festkörpern eingegangen werden.

### 5.1 HALBLEITER IM BÄNDERMODELL UND BANDSTRUKTUR

Die Leitfähigkeit eines Festkörpers kann qualitativ im Bändermodell erklärt werden. Betrachtet man ein isoliertes Atom, so werden die möglichen diskreten energetischen Zustände durch Orbitale als Lösung der Schrödingergleichung vorgegeben. Bei Annäherung zweier Atome kommt es jedoch zur Überlappung und Aufspaltung der Energiezustände. In einem Festkörper sind viele Atome sehr nahe beieinander, sodass zahlreiche Überlappungen der Atomorbitale der möglichen Energiezustände der Elektronen auftreten. Die Anzahl erlaubter Energiezustände steigt und es entwickeln sich Energiebänder mit den elektronischen Zuständen. Zwischen zwei Energiebändern liegen Energielücken, sogenannte verbotene Zonen, welche keine energetischen Zustände beinhalten.

Die Breite der einzelnen Energiebänder ist von der Anziehung der lokalisierten Atomrümpfe abhängig. Kernnahe Elektronen erfahren nur eine geringe Anziehung der Nachbaratome, weshalb sie sich näherungsweise wie in einem isolierten Atom verhalten. Mit steigender Energie nimmt die Bandbreite zu und die Energielücken werden geringer, bis sich die Elektronen im Band der höchsten Energie quasifrei bewegen können (siehe Abb. 5.1).



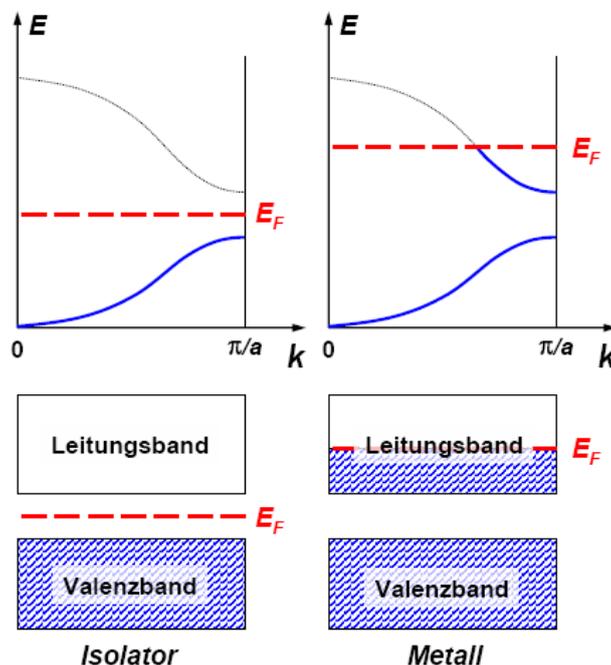
**Abb. 5.1:** Überlappung der Energieeigenzustände durch atomare Annäherung [17]

Die Charakterisierung eines Festkörpers als Leiter, Halbleiter oder Isolator erfolgt nach dem Besetzungszustand des höchsten besetzten Energiebandes. Das Valenzband ist das höchste besetzte Energieband am absoluten Nullpunkt. Seine Elektronen, auch Valenzelektronen

genannt, bilden den Beitrag zur chemischen Bindung. Das Leitungsband ist das Band oberhalb des Valenzbandes. Im Bändermodell ist ein Material nur dann leitfähig, wenn das Leitungsband teilweise besetzt ist.

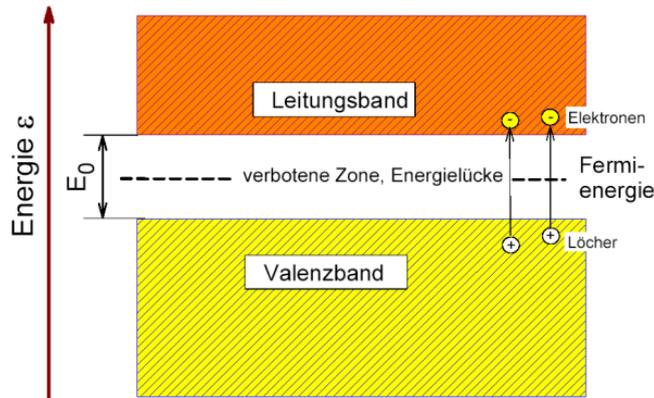
Ein Leiter zeichnet sich durch eine Überlappung der beiden Bänder (zB: Na) bzw. einem nicht vollständig besetzten Valenzband aus, weshalb das höchste Band automatisch teilweise besetzt ist. Aus diesem Grund ist so ein Festkörper elektrisch leitfähig (Abb. 5.2 links).

Ein Isolator hat eine verbotene Zone zwischen den beiden Bändern, welche auch bei thermischer Anregung nicht geschlossen werden kann. Daher sind Isolatoren niemals elektrisch leitfähig (Abb. 5.2 rechts).



**Abb. 5.2:** Unterschiede der Bandbesetzung von Isolator und Halbleiter; Die Fermienergie  $E_F$  ist obere Grenze der Energiezustände und trennt besetzte von unbesetzten Zuständen. [17]

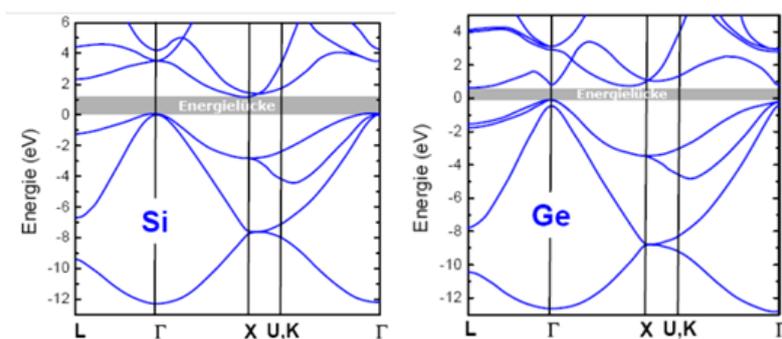
Halbleiter zeichnen sich dadurch aus, dass die Energielücke zwischen Valenzband und Leitungsband sehr gering ist ( $\sim 1$  eV). Es ist daher möglich, dass Elektronen durch thermische Anregung ( $T > 0$  K) die verbotene Zone überwinden und in das Leitungsband gelangen können, um dort zum Stromtransport beitragen können. Gleichzeitig hinterlässt das in das Leitungsband gehüpfte Elektron ein Loch im Valenzband, welches als Defektelektron eine positive Ladung darstellt und auch einen Strom im Valenzband verursacht. Man nennt diesen Prozess Eigenhalbleitung (siehe Abb. 5.2).



**Abb. 5.3:** Bändermodell eines Halbleiters zur Darstellung der Energilücke [17]

Die Darstellung von Leitungsband und Valenzband im Bändermodell erklärt qualitativ den Unterschied der elektrischen Leitfähigkeit von Leiter, Isolator und Halbleiter. In realen Festkörpern haben die Bänder jedoch kompliziertere Verläufe und es muss die gesamte Bandstruktur berücksichtigt werden.

Die quantitative Berechnung der Bandstruktur eines Festkörpers ist ein Hauptforschungsgebiet der Festkörperphysik. Neben der Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit als zentrale Größe für Halbleiter und ihre Detektoren sind auch optische und thermische Eigenschaften aus der Bandstruktur bestimmbar. Die Berechnung geschieht mithilfe eines Hamiltonoperators, der die Wechselwirkung aller Koordinaten der beteiligten Elektronen und Atome beinhaltet. Dieses Vielteilchenproblem lässt sich durch Hartree-Fock Näherung lösen. Das Ergebnis liefert die Bandstruktur, welche die Dispersionsrelation im reziproken Raum darstellt. In Abb. 5.4 sind die realen Bandstrukturen von Si und Ge dargestellt.



**Abb. 5.4:** Bandstrukturen der Halbleiterelemente Silizium und Germanium [17]

Aus Abb. 5.4 sind zwei unterschiedliche Formen von Energilücken ersichtlich: Während im Siliziumkristall die minimale verbotene Zone bei unterschiedlichen Wellenvektoren liegt, ist die Energilücke in Germanium bei der gleichen Wellenzahl (dargestellt über die x-Achse). Um den indirekten Übergang also realisieren zu können muss es neben einem Energieübertrag noch einen Impulstransfer geben.

Eine Verstärkung der Leitfähigkeit eines Halbleiters kann durch gezielten Einbau von Fremdatomen realisiert werden. Diesen Prozess nennt man Dotierung.

## 5.2 DOTIERUNG VON HALBLEITERN

Eigenhalbleiter wie Silizium oder Germanium sind vierwertige Elemente, welche durch Elektronenpaarbindung einen Kristall bilden. Ihr Valenzband ist demnach voll und ihr Leitungsband leer. Die Energielücke zwischen diesen beiden Bändern beträgt etwa 1 eV am absoluten Temperaturnullpunkt und ist nicht zu überwinden.

Baut man nun Fremdatome bestimmter Wertigkeit in den Halbleiterkristall ein, so lässt sich die elektrische Leitfähigkeit erhöhen. Man unterscheidet zwischen n-Leitung und p-Leitung.

### 5.2.1 N-LEITUNG

Der Halbleiter wird gezielt mit fünfwertigen Fremdatomen dotiert (z.B. Phosphor). Da das Grundkristallgitter des Halbleiters aus vierwertigen Atomen aufgebaut ist, verbleibt nun ein überzähliges Elektron, welches so schwach gebunden ist, dass es leicht in das Leitungsband gelangen kann. Ein solches Atom nennt man auch Donatoratom. Der zurückgebliebene Atomrumpf im Gitter ist dann positiv geladen. Im Energiebändermodell liegt das Niveau des Donatoratoms sehr nahe am Leitungsband (Energiedifferenz  $\sim 0.05$  eV) daher tragen bei Raumtemperatur alle Ladungsträger zum Stromtransport bei. Außerdem wird die Fermienergie angehoben, welche nach der Dotierung zwischen Donatorniveau und Valenzband liegt (Abb. 5.5).

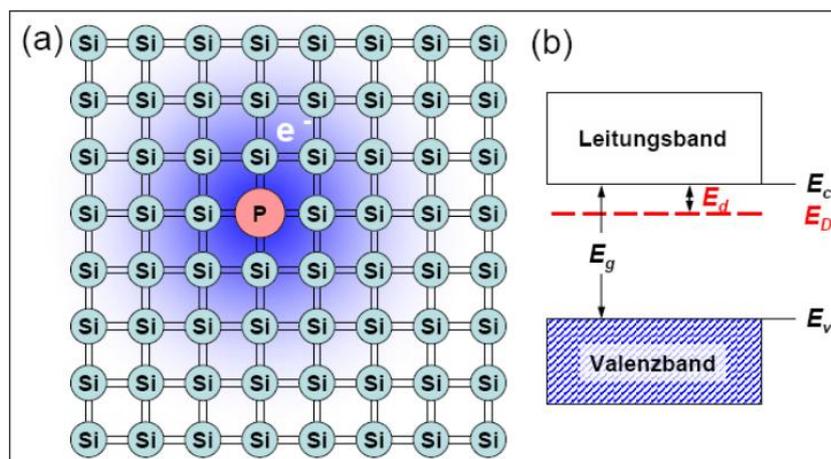


Abb. 5.5: Einbau des fünfwertigen Fremdatoms Phosphor in ein Halbleitergitter [17]

Der Stromtransport im Leitungsband, hervorgerufen durch das ungesättigte Elektron, ist negativ geladen. Man spricht daher von Überschuss- oder n-Leitung.

## 5.2.2 P-LEITUNG

Der Kristall wird mit dreiwertigen (z.B. Bor) Atomen verunreinigt. Diesen fehlt ein Elektron für eine gesättigte Bindung mit den reinen Halbleiteratomen, weswegen sie leicht in der Lage sind, Elektronen an sich zu ziehen. Man hat nun eine ortsfeste negative Ladung, während das fehlende Elektron als positives Loch als Ladung durch den Kristall wandert. Fremdatome dieser Form nennt man Elektronenakzeptoren. Im Energiebändermodell liegt das Akzeptorniveau knapp oberhalb des Valenzbandes. Das führt zum Absinken der Fermienergie (siehe Abb. 5.6).

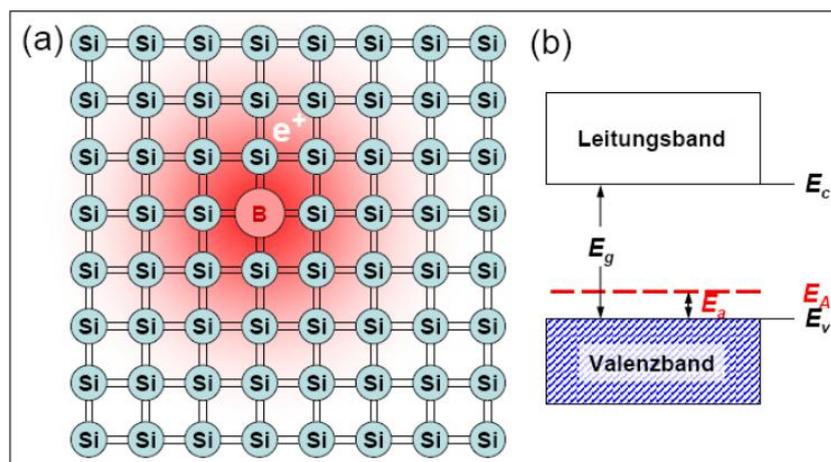


Abb. 5.6: Einbau des dreiwertigen Fremdatoms Bor in ein Halbleitergitter

Das sich durch den Kristall bewegende Loch ist ein Stromtransport positiver Ladung, was den Namen p-Leitung oder auch Mangelleitung motiviert.

## 5.3 DIODEN

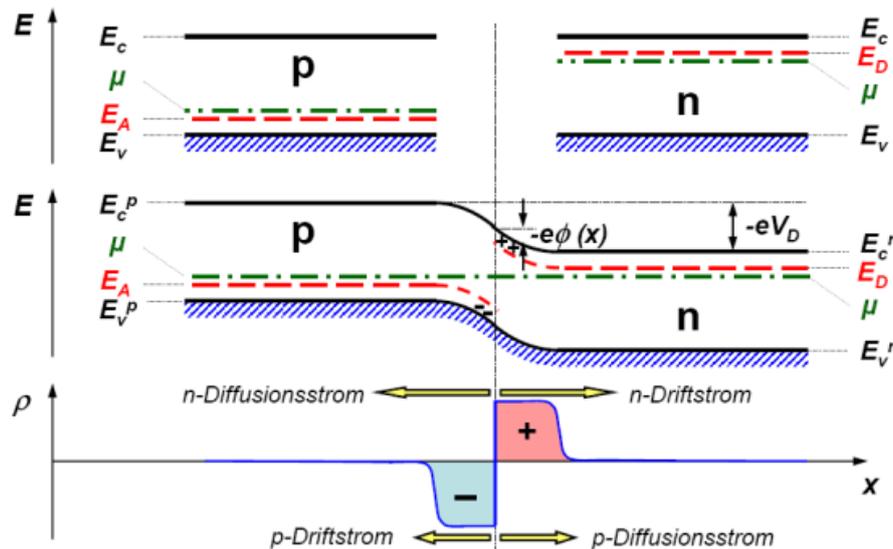
Halbleiterdetektoren sind aus Dioden aufgebaut. Eine Eigenschaft von Dioden ist die Sperrschicht am Übergang, welche sich am Kontakt zweier Halbleiterschichten bilden. Sie stellt das strahlungsempfindliche Volumen dar.

### 5.3.1 DER PN-ÜBERGANG

Führt man einen p-dotierten Halbleiter mit einem n-dotierten Halbleiter zusammen, so erhält man einen PN-Übergang. Da die Fermienergien an den einzelnen Schichten an unterschiedlichen Niveaus liegen, kommt es nach dem Kontakt zu einer Verschiebung der Bänder. Dies ist die Folge der Konstanz der Fermienergie.

Durch Konzentrationsunterschiede der positiven und negativen Ladungsträger in den beiden Schichten treten Diffusionsströme auf. Dabei wandern Elektronen aus n-Schicht in die p-Schicht und die Löcher aus der p-Schicht in die n-Schicht. Durch Rekombination mit den Majoritätsladungsträgern der jeweiligen Schicht verschwinden laufend Trägerpaare, welche in

den jeweiligen Bändern neu erzeugt werden müssen. Die Diffusion dauert solange, bis der Driftstrom der durch die zurückbleibenden Ionenrümpfe entstehenden Raumladung ein elektrisches Feld ausbildet, welches den Prozess ausgleicht (siehe Abb. 5.7).



**Abb. 5.7:** Verschiebung der Bänder an einem PN-Übergang und auftretende Ströme [17]

Es kommt zur Ausbildung der Raumladungszone, auch Sperrzone oder Depletionszone genannt. Sie ist frei von beweglichen Ladungsträgern, da sich Driftstrom und Diffusion in diesem Bereich ausgleichen. Legt man nun eine äußere Spannung an den PN-Übergang, so lässt sich die Sperrzone vergrößern. Die Diode wird im Sperrbetrieb betrieben.

Die Spannung an den Kontakten kann allerdings nicht beliebig erhöht werden, weil die Diode auch in Sperrbetrieb zu leiten beginnt. Die Diode bricht ab einer bestimmten Durchbruchspannung aufgrund der hohen Feldstärke durch und die Ladungsträger überwinden die Sperrschicht. Zum Durchbruch kommt es auch bei Erwärmung des Halbleiters. Die Verarmungszone der PN-Schicht bildet das strahlungsempfindliche Volumen, welches allerdings sehr klein ist. Größere Detektionsvolumina und somit eine bessere Nachweiswahrscheinlichkeit kann mit speziellen Halbleiterschichten erreicht werden.

Die Diode wird in Durchlassrichtung betrieben, wenn die Spannungsverhältnisse an den Kontakten des PN-Übergangs umgepolt werden.

### 5.3.2 PSN- UND PIN- STRUKTUR

Bei der PSN-Struktur wird zwischen der p-leitenden und der n-leitenden Schicht eine schwach dotierte n-leitende Schicht eingebaut. Die Dotierung der s-Schicht wird so gewählt, dass gerade noch n-Leitung auftritt. Betreibt man eine PSN-Diode in Sperrrichtung, so wird die gesamte s-Schicht verarmt, welche dann das strahlungsempfindliche Volumen darstellt. Dadurch kommt es erst bei höheren Spannungen zum Durchbruch, was die Leistungsfähigkeit der Diode gegenüber einem einfachen PN-Kontakt verbessert. Bei Polung in Durchlassrichtung wird die s-Zone komplett mit Majoritätsladungsträgern durchflossen, weshalb der Durchlasswiderstand geringer ist als eine PN-Diode.

Bei einer PIN-Diode befindet sich zwischen p- und n-Schicht eine intrinsische eigenleitende Schicht, welche komplett undotiert ist. Die Erzeugung der i-Schicht geschieht durch gezieltes Eindiffundieren von Fremdatomen wie beispielsweise Lithium in einen p-Leiter (z.B. Bor). Legt man nun ein elektrisches Feld in Sperrrichtung an, so driften die Ionen in die Schicht, bis ein Gebiet entsteht, in dem die Zahl der eindiffundierten Atome gleich der Anzahl der p-dotierten Atome ist. Dieses Gebiet nennt man kompensierte Zone. Der Depletionszone breitet sich über die gesamte eigenleitende Zone aus, welche das empfindliche Volumen darstellt.

## 5.4 ARTEN VON HALBLEITERDETEKTOREN

Der Nachweis von Photonen in der Sperrschicht eines Halbleitermaterials ist die gängigste Methode um Röntgenfluoreszenzanalyse zu betreiben. Es gibt unterschiedliche Typen an Detektoren, welche sich im Aufbau des Kristalls und den geometrischen Abmessungen unterscheiden. Die Optimierung der Detektionseigenschaften bei verschwindender Eigenleitung und eine lange Rekombinationszeit im Vergleich zur Ladungssammelzeit stellen die wichtigsten Qualitätskriterien dar.

Zunächst wird als Einführung auf den Kristalldetektor und den Sperrschichtdetektor eingegangen. Sie bilden die Grundlage für den Si(Li)-Detektor und den Siliziumdrift-detektor, welche hauptsächlich in der Röntgenfluoreszenzanalyse und auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt werden. Sie werden detaillierter ab Abschnitt 5.4.3 geschildert werden.

### 5.4.1 DER KRISTALLENDETEKTOR

Bei einem Kristalldetektor handelt es sich um ein reines eigenleitendes Halbleitermaterial, an dessen Ende zwei Elektroden aufgedampft sind. In den meisten Fällen ist Silizium oder Germanium im Einsatz, da diese Halbleiter den Anforderungen bestens entsprechen. Am absoluten Temperaturnullpunkt ist der Kristall ein Isolator, da die verbotene Zone (bei Raumtemperatur sind die Energielücken  $E_G(\text{Si})=1.1 \text{ eV}$ ,  $E_G(\text{Ge})=0.7 \text{ eV}$ ) für die Elektronen nicht zu überwinden sind. Bei  $T > 0 \text{ K}$  tritt Eigenleitung auf, sodass bei Anlegen einer äußeren Spannung die Elektronen ins Leitungsband und die Löcher ins Valenzband zu der jeweiligen Auswerteelektrode driften. Dieser Effekt ist nicht gewollt und begrenzt die

Nachweisempfindlichkeit des Detektors. Man nennt diesen Strom Leckstrom. Zur Verhinderung muss der Kristall gekühlt werden, was wiederum die Energielücke des Halbleiters erhöht.

Trifft nun ein Röntgenphoton der Energie  $E_{X_j}$  in das strahlungsempfindliche Volumen des Detektors ein, so wird die Energie im Kristall absorbiert und eine bestimmte Anzahl  $n$  von Elektron-Lochpaaren erzeugt.

$$n = \frac{E_{X_j}}{E_G} \quad (5.1)$$

Die Ladungen driften zu den Elektroden und verursachen dort ein Signal, dessen Impulshöhe proportional zur Energie der einfallenden Strahlung ist. Die Häufigkeit jeder Impulshöhe entspricht dabei der Intensität der bestimmten Röntgenstrahlung. Die Sammelzeit muss geringer sein als die mittlere Lebensdauer der Ladungsträger (im Bereich von ms).

#### **5.4.2 DER SPERRSCHICHTDETEKTOR**

Der Sperrschichtdetektor basiert auf einer PN-Diode. Betreibt man die Diode in Sperrrichtung, so fließt kein Strom und es breitet sich eine Sperrschicht am Kontakt der beiden Schichten aus. Die Verarmungszone bildet dann das empfindliche Volumen, welches zum Nachweis von ionisierender Strahlung verwendet werden kann. Eindringende Photonen absorbieren dort ihre Energie und es kommt zur Erzeugung von Elektron-Loch Paaren, welche an den Elektroden Signale auslösen.

Der Vorteil gegenüber einem gewöhnlichen Kristalldetektor ist die kleinere empfindliche Schicht, was in einer geringeren Driftlänge für die Ladungen resultiert und die Sammlungszeit verkürzt. Allerdings ist hier auch die Wahrscheinlichkeit größer, dass die Strahlung durch das kleinere Volumen nicht detektiert wird, was einen Nachteil gegenüber einem Kristalldetektor darstellt. Der Durchbruch begrenzt die anliegende Spannung an den Kontakten und somit auch die Größe des empfindlichen Volumens.

Der optimale Detektor zeichnet sich durch ein hohes sensitives Volumen mit einer hohen eigenleitenden Schicht mit den Detektionseigenschaften eines Kristallzählers ohne die Notwendigkeit eines extrem reinen, homogenen und kostenintensiven Kristalls aus.

### 5.4.3 LITHIUM-DRIFT DETEKTOR

Der Lithium Drift Detektor, auch Si(Li)-Detektor genannt, besitzt eine PIN-Struktur mit einer intrinsischen eigenleitenden Schicht.

Diese Schicht wird durch Aufdampfen von Lithium an einem Ende eines schwach p-dotierten Siliziumkristalls und mit anschließender Diffusion bei 300 – 600 °C hergestellt. Die Konzentration der Li-Atome nimmt dann mit der Entfernung zur Oberfläche des Kristalls ab. An der Oberfläche selbst wird die Akzeptorkonzentration übertroffen, sodass der Halbleiter einen PN-Kontakt darstellt. Da aber die Li-Ionen nicht auf festen Gitterplätzen im Kristall sitzen, können sie aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit bei Anlegen einer Sperrspannung zu einer Driftbewegung in den p-Kristall gezwungen werden. Bei Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Beweglichkeit der Li-Ionen verringert, sodass sich die vorhandene Struktur stabilisiert. Der stabile Kristall besitzt nun eine PIN-Struktur.

In der eigenleitenden Zone, gebildet aus den Li-Atomen und den Akzeptoren des Siliziumkristalls kompensieren sich dann genau die Konzentrationen von p- und n- Schicht. Die Dicke  $d$  der intrinsischen Schicht kann bei der Herstellung bei konstanter Sperrspannung  $U$  über die Beweglichkeit  $b$  und die Driftzeit  $t$  ermittelt werden.

$$d = \sqrt{2 \cdot U \cdot b \cdot t} \quad (5.2)$$

Die Kontaktelektroden werden von aufgedampften Goldschichten der Dicke von 20 nm gebildet. Sie liegen unter einer Sperrspannung von 500-1000 V (siehe Abb. 5.8).

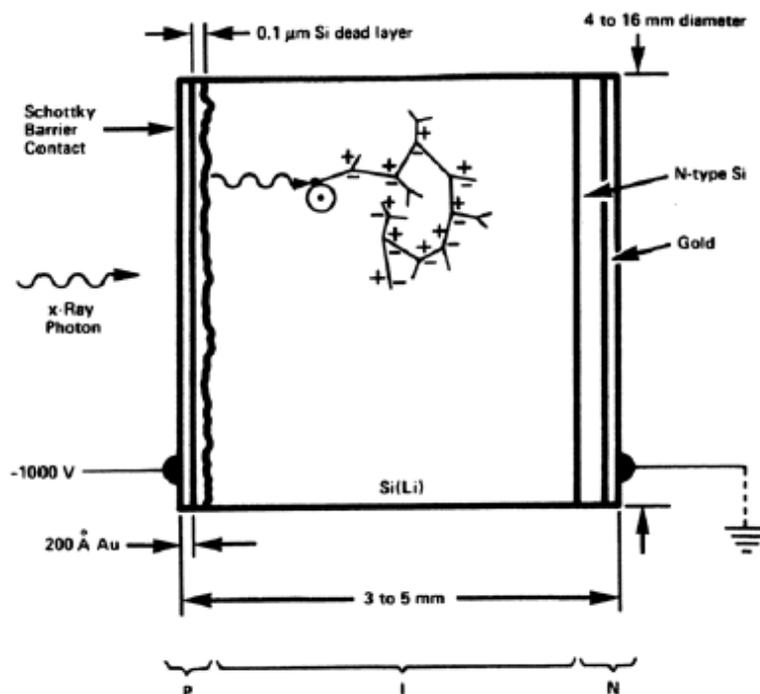
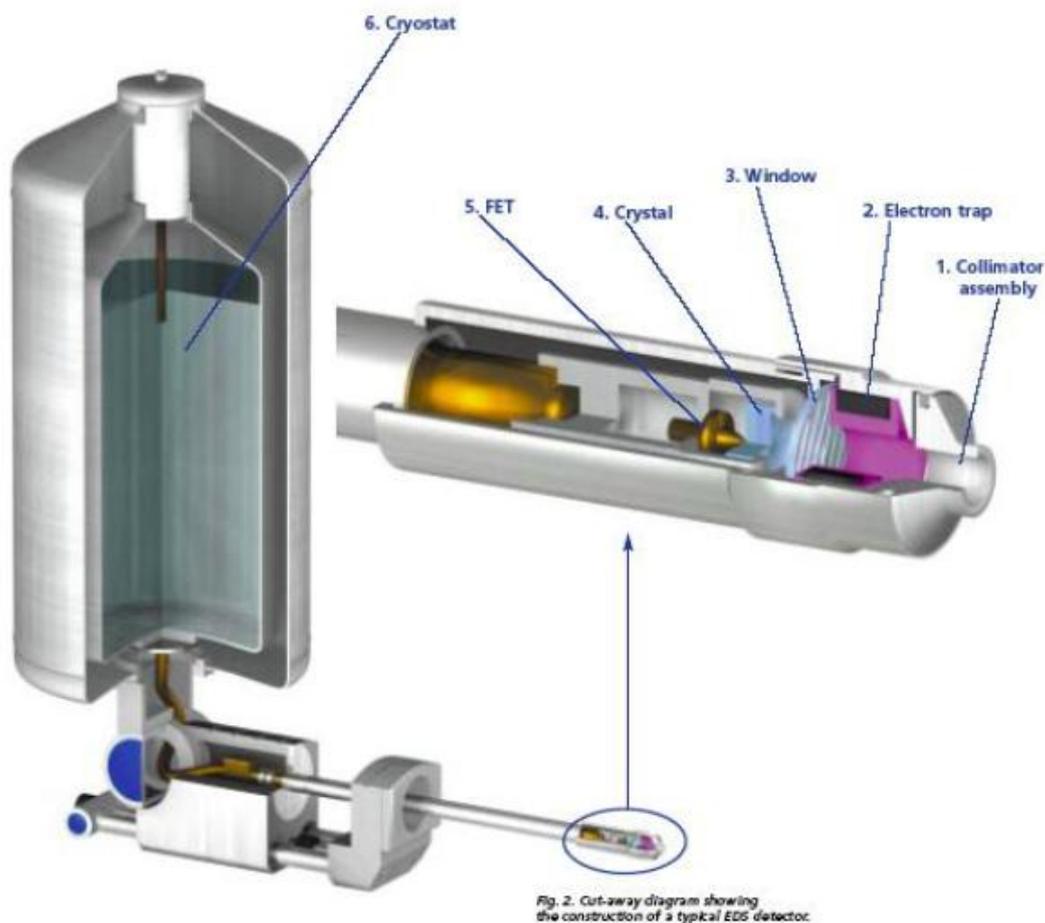


Abb. 5.8: PIN-Struktur eines Si(Li)-Detektorkristalls [10]

Eintreffende Photonen gelangen durch die p-Schicht in das sensitive Volumen des Kristalls. Dabei muss die Goldschicht und die sogenannte Totschicht, welche aus dem p-dotierten Silizium besteht, überwunden werden. Niederenergetische Strahlung wird hier oft schon absorbiert und erreicht daher nicht das für die Detektion notwendige empfindliche Volumen.

Um den bei Raumtemperatur auftretenden Leckstrom und das Rauschen des Vorverstärkers zu minimieren muss der Kristall gekühlt werden. Dies geschieht mit flüssigem Stickstoff ( $T = 77 \text{ K}$ ). Kupferstäbe zwischen Dewar und dem Kristall sorgen dabei für den thermischen Kontakt. Das unter Vakuum stehende Detektorinnenleben wird vom restlichen Messaufbau durch ein dünnes Be-Fenster getrennt, welches am Detektoreintrittsfenster angebracht ist. Es begrenzt die Nachweisempfindlichkeit für niederenergetische Strahlung und ist meistens zwischen  $15 - 25 \mu\text{m}$  dick.



**Abb. 5.9:** Querschnitt durch einen Si(Li)-Detektor [18]

#### 5.4.4 SILIZIUMDRIFTDETEKTOR

Siliziumdriftdetektoren, kurz SDD, sind Sperrschichtdetektoren und beruhen auf PSN-Dioden. Sie sind nur einige hundert  $\mu\text{m}$  dick und werden aus hochreinen Siliziumwafern hergestellt. Als Ausgangsmaterial dient hochohmiges Silizium, welches schwach n-dotiert ist und die s-Schicht der PSN-Diode darstellt. Auf je einer Seite wird es mit hochgradig p- und n-dotierten Si-Schichten versehen. Ein Querschnitt eines typischen SDD wird in Abb. 5.10 gezeigt.

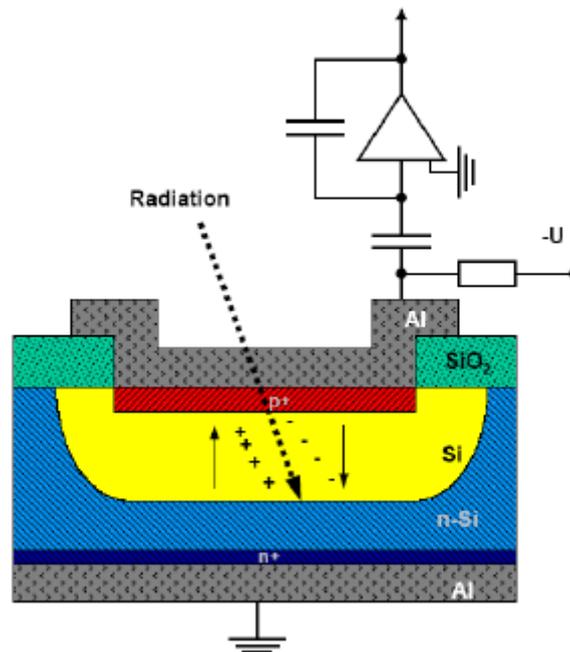
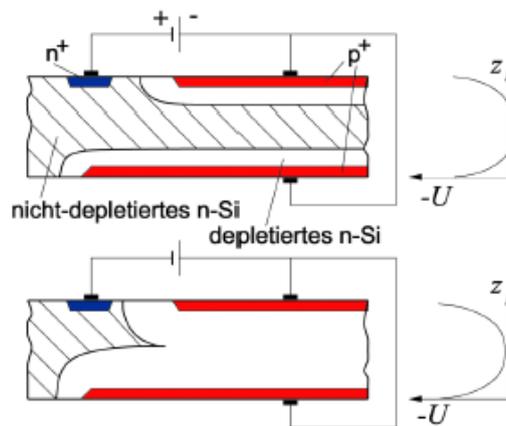


Abb. 5.10: Querschnitt eines SDD-Chips [10]

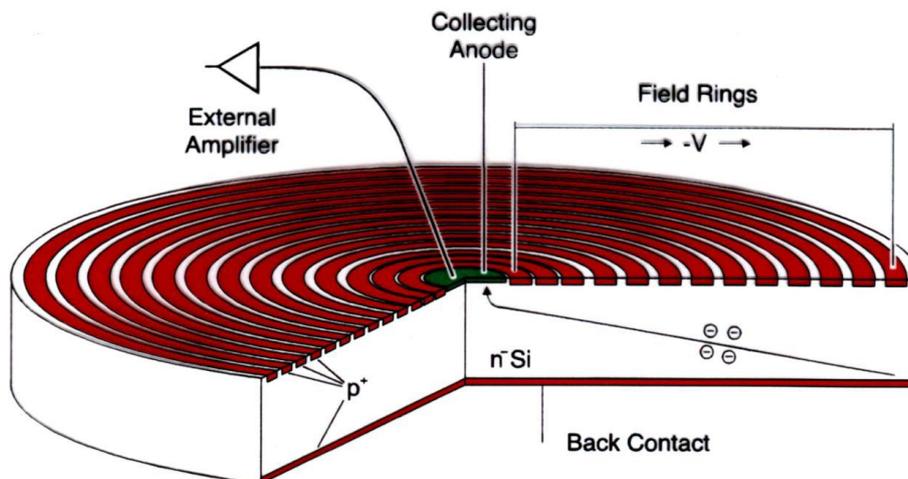
Eine Seite der PSN-Struktur ist durch eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht begrenzt. Die elektrische Kontaktierung erfolgt mit Aluminium, welches eintreffende Strahlung weniger absorbiert als  $\text{Si}(\text{Li})$ -Detektoren. Dies macht einen SDD leistungsfähiger bei der Detektion von leichteren Elementen. Durch die geringe Dicke des Detektorkristalls wird wesentlich weniger Sperrspannung benötigt, um das sensitive Volumen (die s-Schicht) zu verarmen. Bei einer Kristalldicke von  $300 \mu\text{m}$  reichen dazu bereits  $70 \text{ V}$  aus. Das macht es möglich, SDD mit Peltier-Elementen zu kühlen, was ein regelmäßiges Nachfüllen mit flüssigem Stickstoff erspart. Dies ist ein weiterer Vorteil gegenüber  $\text{Si}(\text{Li})$ -Detektoren. Außerdem ist durch die kleinen Chipbemaßungen die Eingangskapazität des Vorverstärkers sehr klein und so auch das Rauschen des Verstärkers.

Moderne Bauweisen statten den Detektor mit einem kleinen n- und zwei großen p-Kontakten aus. Damit können durch Anlegen einer negativen Spannung an den p-Kontakten zwei Verarmungszonen erzeugt werden, welche einander in der Mitte berühren. Gemäß Gleichung (5.2) reicht dann eine viermal kleinere Spannung für die gesamte Depletion des Kristalls aus als für die Verarmung von einer Seite. Abb. 5.11 zeigt eine Darstellung des Prozesses.



**Abb. 5.11:** Prinzip der Seitwärtsdepletion

Die eintreffende Strahlung dringt über den großflächigen p- Kontakt in den Detektor ein, wo Elektron-Loch Paare erzeugt werden. Der p-Kontakt ist aufgebaut aus konzentrischen Driftringen (Abb. 5.12), an denen über eine Spannungsteilerkette ein Gradient eines elektrischen Feldes anliegt. Die Elektronen driften zum kleinen n- Kontakt, während die Löcher zum Rückkontakt oder den Driftringen wandern. Der Gradient der Driftringe ist in Abb. 5.13 zu sehen. Der Potentialverlauf zeigt ein Minimum an der Ausleseanode.



**Abb. 5.12:** p-Kontakte als Driftringe eines SDD [2]

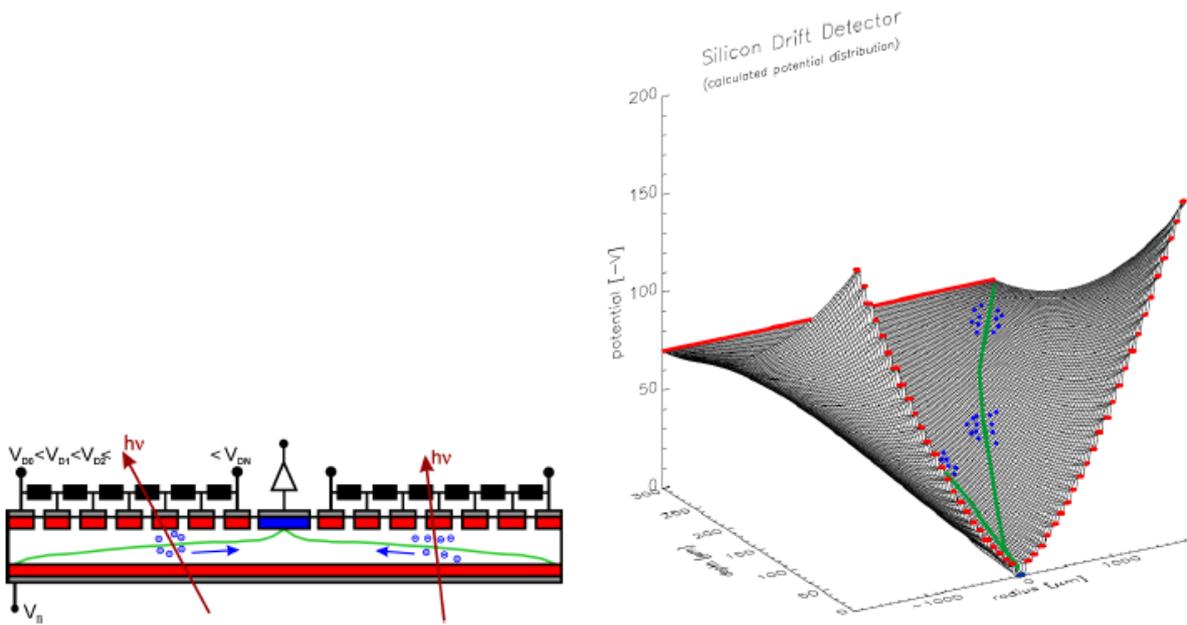


Abb. 5.13: links: Spannungsteilerkette an den Driftringen, rechts: Potentialverlauf [1]

## 5.5 SIGNALVERARBEITUNG

Für die Darstellung eines Spektrums aus den gesammelten Ladungsträgern an den Elektroden ist ein Ablauf von verschiedenen Prozessen notwendig. In Abb. 5.14 ist ein Überblick gegeben.

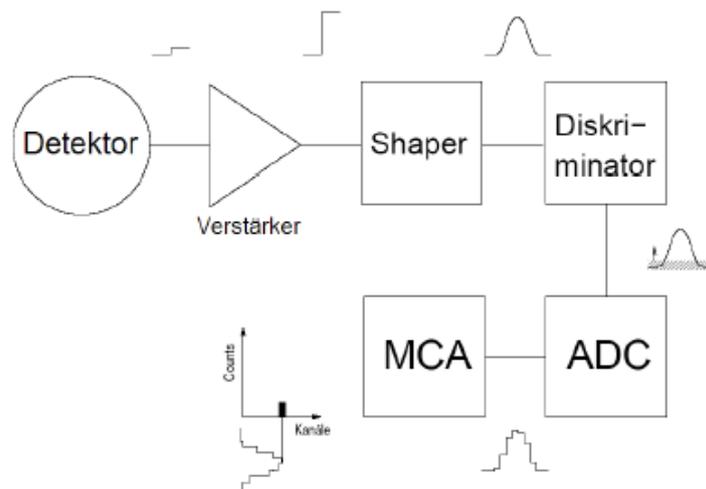


Abb. 5.14: Prozessschritte in der Signalverarbeitung [18]

Die einzelnen Prozessstufen sollen kurz erläutert werden [18]:

- *Detektor-Vorverstärker*: Er ist meist im gekühlten Detektor integriert, um thermisches Rauschen zu minimieren. Die durch Strahlung erzeugten Ladungsträger werden an einem Rückkopplungskondensator mit kleiner Kapazität gesammelt und erzeugen ein Spannungssignal mit Stufenform. Dieses Spannungssignal wird dann von einem Feldeffekttransistor verstärkt.
- *Hauptverstärker*: Er übernimmt die eigentliche Signalverstärkung und optimiert das Signal-Rausch-Verhältnis mithilfe von elektrischen Filtern.
- *Puls-Shaper*: Der Puls-Shaper wandelt das verstärkte Stufensignal in ein gaussförmiges Signal um und bildet meist eine Einheit mit dem Verstärker.
- *Puls-Pileup-Rejector*: Diese Stufe vermindert Summenpeaks, indem zwei aufeinanderfolgende Pulse nicht weiterverarbeitet und aufsummiert werden. Dadurch entsteht eine Totzeit, in der keine Signale verarbeitet werden können, was durch eine Verlängerung der Messzeit auszugleichen ist. Erwünscht ist daher eine kurze Pulsanstiegsdauer, Pulsabfallzeit und Rücksetzungsvorgang des Vorverstärkers.
- *Diskriminator*: Er löscht störende Rauschsignale, indem er nur Signale einer minimalen Amplitude durchlässt.
- *Analog-Digital-Converter (ADC)*: Er wandelt die analogen Spannungssignale in digitale um.
- *Multi-Channel-Analyser (MCA)*: Er sammelt die Signale entsprechend ihrer Amplitude in entsprechenden Kanälen. Es ergibt sich also ein Pulshöhenspektrum, welches nach Kanalnummern sortiert ist. Die Umwandlung von Kanälen in ein Energiespektrum erfolgt nach einer Energiekalibrierung.
- *Computer*: Die Auswertung und Darstellung der vom MCA erzeugten Spektren geschieht mit geeigneter Software.

## 5.6 WIRKUNGSGRAD EINES DETEKTORS

Es soll nun genauer auf den Parameter der Wirkungsgrad (engl: efficiency)  $\varepsilon$  (siehe Kapitel 4.1) eingegangen werden. Wie bereits angemerkt gibt der Wirkungsgrad eines Detektors das Verhältnis zwischen allen erzeugten Fluoreszenzphotonen und den tatsächlich gezählten Photonen an. Er ist hauptsächlich abhängig von der photoelektrischen Absorption im Detektor, die aktive Fläche des Kristalls und der Weglänge zwischen Detektoreintritt und Probe. Es ist intuitiv, dass bei Verkleinerung dieser Weglänge  $\varepsilon$  steigt.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist theoretisch in der Lage, zwischen den Ordnungszahlen  $Z=5$  (Bor) bis  $Z=91$  (Uran) erzeugte Fluoreszenzstrahlung zu detektieren. Allerdings ergibt sich bei leichten Elementen die Problematik, dass deren Röntgenphotonen nur selten im Kristall absorbiert werden, da die Absorptionswahrscheinlichkeit in der Atmosphäre, im Detektoreintrittsfenster oder der metallischen Kontaktschicht relativ groß ist. Höherenergetische Photonen können den Kristall durchdringen, ohne ihre Energie im sensitiven Volumen zu absorbieren. Man nennt die Wahrscheinlichkeit einer Absorption im Kristall intrinsischer Wirkungsgrad.

Die Absorptionskanten der Detektormaterialien führen zu Unstetigkeiten in den Wirkungsgradkurven der Detektoren. Für Silizium liegt diese bei 1,83 keV. Abb. 5.15 vergleicht die Transmission für verschiedene ultradünne Fenster.

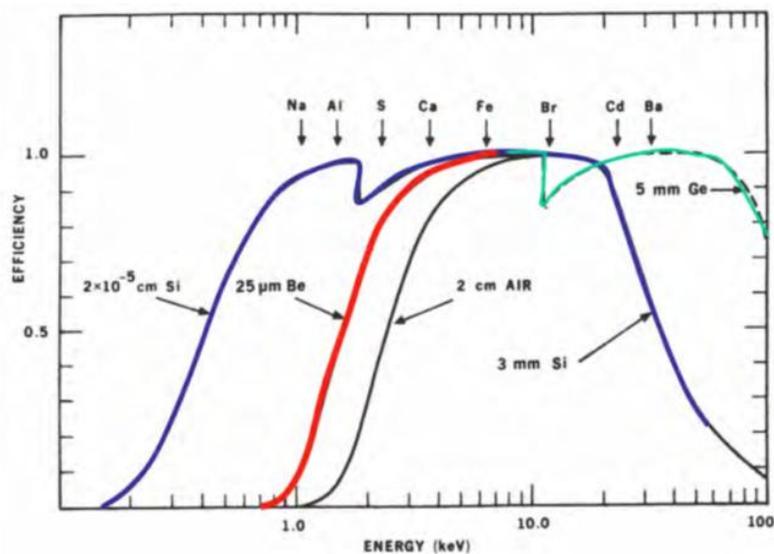


Abb. 5.15: Wirkungsgrad bei unterschiedlichen Kristall- und Fensterdicken [2]

## 5.7 DETEKTORARTEFAKTE

Bei der Analyse eines Spektrums müssen die sogenannten Detektorartefakte berücksichtigt werden. Das sind jene Peaks, welche durch Prozesse im Detektor entstehen und nicht direkt absorbierenden Fluoreszenzphotonen zugeordnet werden können. Die wichtigsten Peaks sind Escape-Peak, Compton-Kante und Summen-Peak. Außerdem soll der Prozess der unvollständigen Ladungssammlung erläutert werden.

- *Escape-Peaks*: Eintreffende Fluoreszenzphotonen können den Detektorkristall selbst anregen, wenn sie in das empfindliche Volumen eindringen. Der Kristall emittiert dabei ein Photon mit der  $K\alpha$ -Energie des Materials. Wenn dieses Photon noch vor der Sammlung das sensitive Volumen verlässt, dann entsteht im Spektrum ein Peak mit reduzierter Energie. Für Si(Li)- und SDD-Detektoren ergibt sich im Spektrum ein um 1.74 keV reduzierter Peak ( $E_{K\alpha}$  von Silizium). Es ist auch möglich, dass das Photon vor dem Erreichen der Elektrode wieder reabsorbiert wird, weshalb hier die

Proportionalität zwischen Primärenergie und Amplitude bestehen bleibt. Escape-Peaks treten vor allem bei Linien hoher Intensität auf und können die Analyse der Spektren erschweren. Als Beispiel sei die Escape Linie von Cr-K $\alpha$  ( $E = 3.7$  keV) genannt, welche genau über der Ca-K $\alpha$  ( $E = 3.69$  keV) Linie liegt. Je höher die Energie des Fluoreszenzphotons ist, desto geringer ist dieser Effekt (siehe Bragg-Pierce Gesetz Gleichung (2.29)).

- *Summen-Peaks*: Bei hohen Zählraten werden innerhalb der Breite eines Pulses von Pulse-Pileup-Rejector zwei Peaks registriert und aufsummiert, was sich als Summenpeak im Spektrum bemerkbar macht (siehe Kapitel 4.5).
- *Compton-Rückstreuung*: Wenn ein Fluoreszenzphoton an der Vorderseite des Kristalls inelastisch um  $180^\circ$  gestreut wird, entstehen Elektronen, die im Detektorkristall ihre Energie absorbieren. Im Spektrum macht sich das durch eine Kante im niederenergetischen Teil bemerkbar. Die Detektorauflösung und Mehrfachstreuungen verschmieren die Energie der Compton-Kante. Das sogenannte Compton-Kontinuum entsteht aufgrund von Streuungen um andere Winkelrichtungen.
- *unvollständige Ladungssammlung (low-energy-tailing)*: Der Prozess der unvollständigen Ladungssammlung tritt dann auf, wenn Photonen im Kristall Sekundärelektronen herausschlagen und diese das sensitive Volumen verlassen. Es zeigt sich im Spektrum eine Verschmierung der Fluoreszenzpeaks zu niedrigeren Energien.

## 5.8 DEFINITION DER NACHWEISGRENZE

Es soll kurz auf die Definition der Nachweisgrenze eingegangen werden. In Kapitel 4 wurde erwähnt, dass die TXRF Nachweisgrenzen von pg (Synchrotron bis fg) erreichen kann. Die Quantifizierung solche Werte erfordert Qualitätsmanagement und wird durch Anwendung von statistischen Gesetzen erreicht. Bei kleinen Probenmengen kann die Problematik eines sehr geringen Fluoreszenzsignals auftreten. Es ist dann oft nicht mehr möglich, das Signal der Probe von den Schwankungen des spektralen Hintergrunds zu differenzieren. Es soll nun skizziert werden, wie man Nachweisgrenzen ermittelt [10, 19].

Für die kleinste noch messbare Größe  $x_i$  gilt:

$$x_i = x_b + k \cdot s_b \quad (5.3)$$

In (5.3) ist  $x_b$  das Mittelwertsignal der Blankmessung und  $s_b$  die Standardabweichung der Blankmessung.  $k$  ist ein Faktor der statistischen Genauigkeit und wird gemäß IUPAC mit 3 beziffert.

Die Zählstatistik für  $N$  Ereignisse entspricht einer Poissonstatistik mit dem Gesamtfehler  $\sigma_N$ :

$$\sigma_N = \sqrt{N} \quad (5.4)$$

$\sigma_N$  setzt sich zusammen aus einem Hintergrundfehler  $\sigma_B$  und einem Peakfehler  $\sigma_P$ . Es wird eine Vertrauensgrenze von 95.4 % von der IUPAC empfohlen, was einer Schwankung von  $2\sigma_N$  entspricht.

$$2\sigma_N = 2\sqrt{\sigma_P^2 + \sigma_B^2} = 2 \cdot \sqrt{2\sigma_B^2} \approx 3\sqrt{\sigma_B^2} = 3\sqrt{N_B} \quad (5.5)$$

Es wurde  $\sigma_P \approx \sigma_B$  verwendet, was im Bereich der Nachweisgrenze gut erfüllt ist.

Mit Gleichung (5.5) ist es möglich, die Nachweisgrenze einer einzigen Messung (engl: *Lower Limit of Detection*; LLD) zu berechnen. Für die minimale nachweisbare Probenmenge  $m_{\min}$  ergibt sich:

$$LLD = m_{\min} = \frac{3\sqrt{N_B} \cdot m}{N_N} = \frac{3\sqrt{I_B \cdot t} \cdot m}{I_N \cdot t} = \frac{3}{S} \cdot \sqrt{\frac{I_B}{t}} \quad (5.6)$$

$N_B$	Zählrate des Hintergrundes
$N_N$	Zählrate des Nettopeaks
$I_B$	Intensität des Hintergrundes
$I_N$	Intensität des Nettosignals
$m$	Probenmasse
$S$	Sensitivity
$t$	Messdauer

Es ist leicht nachvollziehbar, dass sich mit größerer Messdauer die Nachweisgrenze verbessert. In realen Spektrometern ist eine beliebig lange Verlängerung von  $t$  aber nicht möglich, da Betriebsparameter möglicherweise instabil werden. Der jeweilige Empfindlichkeitswert  $S$  ist elementabhängig und kann sich bei einer Adaptierung des Versuchsaufbaus verändern. Deswegen ist es ratsam, regelmäßig Kalibrierkurven zu messen um die für Analyseverfahren benötigten Qualitätsstandards aufrecht zu erhalten. Der LLD-Wert wird üblicherweise auf eine Messzeit von  $t = 1000$  s normiert.

Es sei angemerkt, dass es auch ein Quantifizierungslimit (kurz: LOQ) gibt. Es ist definiert als der Wert, ab dem eine vernünftige Quantifizierung erfolgen kann. Dafür werden Konzentrationen der Menge von 10 Standardabweichungen des Hintergrundsignals benötigt.

$$LOQ = 3.3 \cdot LLD = \frac{10}{S} \cdot \sqrt{\frac{I_B}{t}} \quad (5.7)$$

## 5.9 ENERGIEAUFLÖSUNG EINES SPEKTROMETERS

Unter der Energieauflösung eines XRF Spektrometers versteht man dessen Fähigkeit, benachbarte Fluoreszenzlinien noch voneinander trennen zu können. Es wird üblicherweise als Linienbreite an der halben Höhe (engl: *Full-Width-at-Half-Maximum*, FWHM) angegeben. Es hat sich durchgesetzt, diesen Wert für eine Fe-55 Quelle zu bestimmen, welche als Mn-K $\alpha$  Linie seine Energie bei 5.9 keV hat.

Jedes Energieniveau besitzt eine natürliche Linienbreite, welche von der Heisenbergschen Unschärferelation herrührt. Da diese bei relevanten Messzeiten vernachlässigbar ist, ist die totale Energieauflösung eines Spektrometers eine Funktion von zwei unabhängigen Variablen:

$$(\Delta E_{tot})^2 = (\Delta E_d)^2 + (\Delta E_{elek})^2 \quad (5.8)$$

$\Delta E_{tot}$  totale Energieauflösung

$\Delta E_d$  Detektorbeitrag

$\Delta E_{elek}$  Beitrag der elektronischen Signalverarbeitung

Der Detektorbeitrag wird verursacht durch den Leckstrom des Detektorkristalls. Gemäß Gleichung (5.1) lässt sich die Zahl  $n$  erzeugter Ladungsträger im sensitiven Detektorvolumen berechnen. Die Varianz von  $\sqrt{n}$  ist aus der Poissonstatistik ermittelbar. Prozesse, die zur Erzeugung der Ladungsträger führen sind nicht unbedingt voneinander unabhängig. Dies führt zur Einführung des Fano- Faktors  $F$ , welcher das Verhältnis der beobachteten Varianz der Ladungsträgerverteilung zur Varianz der Poissonstatistik angibt. Ein weiterer Beitrag ist der Wirkungsgrad des Detektors  $\varepsilon$ . Der Detektorbeitrag wird daher zu:

$$(\Delta E_d)^2 = (2.35)^2 \cdot E_\gamma \cdot \varepsilon \cdot F \quad (5.9)$$

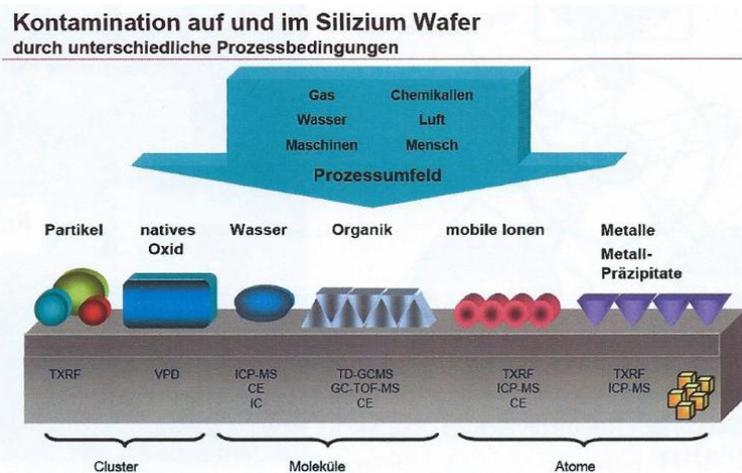
Der Faktor 2.35 ergibt sich aus der Halbwertsbreite einer Gaussverteilung.

$\Delta E_{elek}$  beinhaltet elektronische Rauschbeiträge, welche aus thermischem Rauschen,  $1/f$  Rauschen und Leckstromrauschen bestehen. [18]

## 6 WAFEROBERFLÄCHENANALYSE

### 6.1 GRUNDLAGEN

Ein Hauptanwendungsgebiet der TXRF ist die Bestimmung und Analyse von Kontaminationen auf Waferoberflächen. In der Halbleiterindustrie werden ultrareine Wafer als Ausgangsmaterial für die Entwicklung von elektrischen Bauelementen wie integrierten Schaltkreisen benötigt. Das Vorhandensein von metallischen Verunreinigungen kann dramatische Effekte auf deren elektrische Eigenschaften haben. Als Beispiel seien die Metalle Nickel, Chrom und Kobalt genannt, die bei der Produktion der Wafer in das Trägerelement migrieren und Lebenszeit des Bauelements drastisch reduzieren können [20]. Auswirkungen von Metallkontaminationen zeigen sich auch in Leckströmen, Durchbrüchen und instabilen elektrischen Messgrößen. Als typische Verunreinigungsherde dienen neben der Produktion der Wafer auch Lagerstätten, Prozesschemikalien und das hantierende Personal [21]. Neben metallischen Verunreinigungen gibt es eine Reihe weiterer Kontaminationstypen, welche in Abb. 6.1 grafisch dargestellt sind.



**Abb. 6.1:** Kontaminationen auf und in einer Waferoberfläche [18]

Um auch den wirtschaftlichen Anforderungen bei der Produktion von integrierten Schaltkreisen gerecht zu werden, sind neben laufender Verbesserungen der Technik auch reduzierte Kosten gewünscht, welche durch die Entwicklung von immer kleiner werdenden Objekten und vergrößerte Anzahl von Elementen auf IC Chips erreicht wird. Kontaminationen im Bereich  $< 5 \times 10^9$  atoms/cm<sup>2</sup> sind erforderlich, um die effiziente Nutzung von integrierten Schaltkreisen zu gewährleisten [22]. Obwohl die TXRF als geeignetes Analyseverfahren zur Detektion von Verunreinigungen auf Wafern weitestgehend akzeptiert ist, sind diese Nachweisgrenzen ohne spezielle Probenvorbereitung nicht zu erfüllen. Es ist ein Prozess einer speziellen Aufkonzentration der Kontaminationen auf den Wafern durchzuführen. Man nennt dies den VPD-Prozess (engl.: *Vapour Phase Decomposition*)[23]. Dabei geht allerdings die Ortsauflösung verloren.

## 6.2 AUFKONZENTRATIONSTECHNIKEN

Der VPD-Prozess mit anschließender Untersuchung unterteilt sich im Wesentlichen in drei Teilschritte. Im ersten Schritt wird die  $\text{SiO}_2$ -Schicht der Waferoberfläche einem Flusssäuredampf unterzogen. Er kondensiert auf der gesamten Oberfläche und bildet einen dünnen Film, der die hydrophile Oxidschicht mit den metallischen Verunreinigungen auflöst. Das Siliziumsubstrat des Wafers selbst hat einen hydrophoben Charakter, weshalb sich nach dem Auflösen die Lösung zusammenzieht und es zur Ausbildung von kleinen Tropfen kommt. Im zweiten Teilschritt des Prozesses, auch genannt DC-Schritt (engl.: *Droplet Collection*), wird die Waferoberfläche mittels eines Tropfens einer chemischen Mixtur untersucht, welche alle Verunreinigungsatome in einem einzelnen Droplet (engl. für Tropfen) sammelt. Der letzte Prozessschritt liegt in der Analyse des Sammeldroplets, welcher nach Trocknung auf einem Probenträger mit TXRF untersucht werden kann. Der Grad an Kontaminationen wird durch eine Vergleichsmessung mit einem reinen Droplet der Sammelchemikalie charakterisiert. Eine Analyse ist auch mit ICP-MS und AAS möglich, wobei bei diesen Techniken eine Flüssigprobe vorliegen muss [24,25].

Eine weitere Aufkonzentrationstechnik bildet die VPT (engl.: *Vapour Phase Treatment*) [26]. Dabei handelt es sich um eine VPD-Routine ohne DC-Schritt. Die Oxidschicht wird hier mit einem Wassertropfen mit gelösten Chemikalien geätzt und kondensiert. Die entstehenden Tropfen werden nun nicht gesammelt, sondern in Luft auf der Probe selbst getrocknet und mittels TXRF analysiert (siehe Abb. 6.2). Das hat den Vorteil, dass man man nicht die räumliche Information über die Kontaminationen verliert. Die einzelnen Tropfen haben Partikel-Charakteristik, was eine Kalibrierung mit Referenzpartikelproben möglich macht. Außerdem kann bei geringeren Winkeln gemessen werden, was das Signal-Hintergrund Verhältnis verbessert (siehe Kapitel 4.3 zur Winkelabhängigkeit des Fluoreszenzsignals). Einen Nachteil von VPT bildet die längere Prozesszeit.

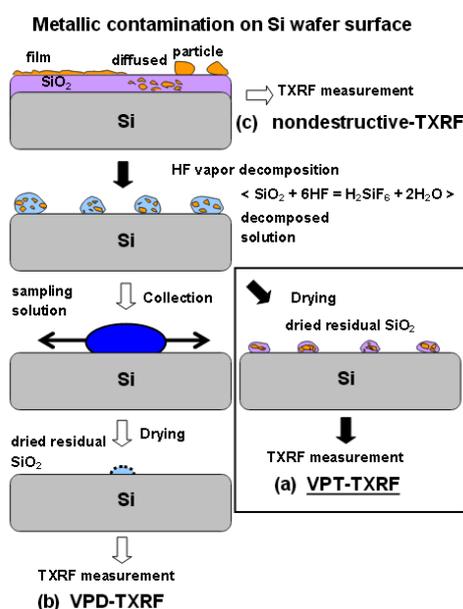


Abb. 6.2: Schema eines VPD-Prozesses und einer VPT-Routine [26]

Nachweisgrenzen bis in den  $10^6$  atoms/cm<sup>2</sup>-Bereich mit Synchrotronstrahlung und vollintegrierte VPD Einrichtungen in automatisierten Röntgenfluoreszenzgeräten machen die Bestimmung von Kontaminationen auf Si-Wafern zu einer leistungsfähigen Routinetechnik [20, 27]. Die Anwendung auf andere Substrate als Silizium ist möglich und erreicht geeignete Nachweisgrenzen [28]. Dennoch limitieren einige Aspekte die Leistungsfähigkeit der VPD, welche zu fragwürdigen und nicht reproduzierbaren Ergebnissen führen können. Dies soll im Folgenden erläutert werden.

In der Literatur ist es üblich, die Effizienz eines VPD-DC Prozesses durch verschiedene Werte zu klassifizieren. Der sogenannte RR-Wert (engl: *Recovery Rate*) gibt das Verhältnis an Metallatomen im getrockneten Sammeltropfen nach dem VPD-DC Prozess und den Metallatomen auf der Waferoberfläche vor dem VPD-DC Prozess an. Er ist geringer, wenn es bei der Analyse zu Absorptionseffekten kommt. Der CE-Wert (engl: *Collection Efficiency*) gibt die Sammeleffizienz der Sammelösung für ein einzelnes Element an. Man nennt das Produkt von RR und CE-Wert den TRR-Wert (engl: *Total Recovery Rate*) [12].

Oft werden die drei Werte als Synonym für den gleichen Effekt verwendet. Eine optimale VPD-Effizienz erreicht man also, wenn alle drei Größen den Wert 1 erreichen. Im Idealfall werden dann alle Verunreinigungen unabhängig von der Oberflächenkonzentration und den chemischen Lösungen gesammelt. In Abb. 6.3 ist eine Auflistung von Effizienzwerten für häufige Kontaminationselemente dargestellt.

**Experimental details:**  
 Spin coated wafers, start conc: 5E11-1E13 at/cm<sup>2</sup>  
 Collection chemistry: HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 1/3/96  
 Automated scanning (WSPS, GeMeTec)

H																			He
Li														B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
	>85%	>93%	>98%	>92%		94%	>99%	>99%	>98%	50%	>98%		>96%						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
	>97%		>98%		65%		66%		<1%			>99%		>90%	>71%				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
	>98%	<23%	>99%	>90%	>92%				<10%										
Fr	Ra	Ac																	
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
		<5%						<6%		<25%		<25%		<8%					
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw				

**Abb. 6.3:** Effizienzwerte für verschiedene Elemente [21]

Die Elemente mit den geringen Effizienzwerten (Pt-Gruppe, Cu, Ag, Au) haben ein großes Reduktionspotential und neigen daher beim DC-Schritt auf dem blanken Siliziumsubstrat zurückzubleiben. Sie besitzen daher einen kleinen DC-Wert. Eine weitere Elementgruppe mit schlechten VPD-Effizienzwerten sind die Lanthanide, welche in den meisten Sammelchemikalien nur schwach löslich sind. Der Schwerpunkt bei der Lösung dieses Problems liegt in der Suche nach einer geeigneten chemischen Mixtur, welche ein hohes Oxidationspotential besitzt, um einen weiten Bereich an Elementen zu sammeln, ohne die Oberfläche des Substrates zu beschädigen.

Ein weiterer Unsicherheitsfaktor der VPD-Effizienz ist die Bestimmung der Waferkontamination vor der Aufkonzentration. Eine einzelne TXRF-Messung kann lediglich einen sehr kleinen Bereich auf einem Wafer untersuchen. Um die mittlere Verunreinigung des Wafers nun zu bestimmen, werden in der Regel mehrere Punkte mittels TXRF gemessen und danach wird ein mittlerer Kontaminationswert angegeben. Da die Entwicklung zu neuen Wafern mit größeren Durchmessern tendiert, ist diese Bestimmung mit einer größer werdenden Unsicherheit behaftet. Außerdem ist nicht jeder Wafer gleichförmig kontaminiert, was die Bestimmung einer mittleren Verunreinigung weiter erschwert. Auch leichte Elemente wie Natrium können die Ursache von fehlerhaften Halbleiterbauteilen sein [25]. Sie können bei der Analyse vor der Aufkonzentration jedoch nur mit großem Aufwand detektiert werden.

Die Absorption der Primärstrahlung im getrockneten Sammeltropfen und in der Referenzprobe bildet einen weiteren großen Unsicherheitsfaktor bei der VPD-DC Analyse, da bei zu hohen Massen die Dünnschichtapproximation nicht mehr gilt und ein Absorptionseffekt auftritt. Die Ursache für diese Absorption ist der Massenschwächungskoeffizient der einzelnen Elemente. Dies führt zu Abweichungen der Linearität und einer systematischen Unterschätzung des Fluoreszenzsignals. Studien ergaben eine Masse von 3 - 10 ng in  $\mu\text{l}$ -Proben, bei der es zu einer Linearitätsabweichung von über 10 % kommt [29,30]. Dieser Masse entspricht eine Atomkonzentration  $3 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup> und kann bei kontaminierten Wafern durch die Aufkonzentration im Sammeltropfen bereits übertroffen werden. Da verschiedene Probengeometrien ein unterschiedliches Absorptionsverhalten zeigen, ist die Suche nach der geeignetsten TXRF Probe zu einem weitreichenden Forschungsgebiet geworden [30-32].

### **6.3 DIE QUANTIFIZIERUNG IN DER TXRF**

Das Anwendungsgebiet der TXRF lässt sich grob in zwei Bereiche einteilen, welche sich signifikant in der Quantifizierung unterscheiden: chemische Analyse und Kontaminationsanalyse von Halbleitersubstraten.

Erstere Methode überzeugt mit einer sehr einfachen Handhabung und einer mühelosen Probenvorbereitung. Die zu untersuchende Probe wird in einer Flüssigkeit gelöst und ein interner Standard bekannter Konzentration beigemischt. Man verwendet dazu ein Element, welches nicht in der Probe ist und energetisch mit der verwendeten Röntgenquelle anzuregen ist. Der interne Standard wird zur Probe beigemischt und als homogene Flüssigkeit auf einem Probenträger (z.B. Quarzreflektor) aufpipettiert. Danach wird die Probe getrocknet und mittels TXRF gemessen. Durch die homogene Verteilung der zu untersuchenden Probe mit dem internen Standard sind Absorptionseffekte vernachlässigbar, da der interne Standard selbst der Absorption unterworfen ist. Die unterschiedlichen Massenschwächungen der Elemente werden in der Empfindlichkeit  $S$  berücksichtigt [33].

Eine Kalibrierung in der Waferanalyse kann nicht mithilfe eines internen Standards erfolgen, weil die Lokalisierung und Menge der Verunreinigung auf einem Wafer vor einer Messung nicht bekannt ist. Dies wäre erst nach einer VPD-Routine möglich, da der Sammeltropfen wie

in der chemischen Analyse durch Beimengung eines internen Standards behandelt werden kann. Deswegen wird in der Waferanalyse mit externen Referenzproben kalibriert und quantifiziert. Dabei wird eine Probe mit bekannter Konzentration als Einpunktkalibrierung vor jeder Messserie untersucht und die Fluoreszenzsignale softwareunterstützt in Konzentrationen umgerechnet. Kommerzielle Spektrometer verwenden als Referenz meistens eine 1 ng Nickelprobe, welche als  $\mu\text{l}$  - Droplet auf einem sauberen Wafer aufgebracht ist. Die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit des Referenzwafers bezüglich seiner Sauberkeit, Position und absoluten Masse sind Faktoren, welche mit Unsicherheit behaftet sein können und damit Messergebnisse negativ beeinflussen. Insbesondere ist die Winkelabhängigkeit des Fluoreszenzsignals problematisch, wenn die Form der Referenzprobe nicht mit der zu untersuchenden Probe übereinstimmt. Darum gibt es eine Reihe von unterschiedlichen Kalibrierungstechniken, welche in der Waferoberflächenanalyse zum Einsatz kommen.

## **6.4 KALIBRIERUNG IN DER WAFEROBERFLÄCHENANALYSE**

### **6.4.1 TRADITIONELLE METHODEN**

Aufgrund von fehlenden Referenzproben von zertifizierten Organisationen wie NIST (engl: *National Institute of Standards and Technology*) haben sich in den letzten Jahren eine Reihe von Techniken entwickelt, um gezielt Referenzproben herzustellen. Als hartnäckigste Herausforderung bei der Bewältigung der Kalibrierung haben sich die Unterschiede der Probenotypen von Standards und Probe herausgestellt. Die wichtigsten Techniken sind im Folgenden angeführt. Da in dieser Arbeit mit Picoliterproben gearbeitet wurde, wird auf diese verstärkt eingegangen.

#### *Kalibrierung mit einem $\mu\text{l}$ -Droplet Referenzwafer*

Als Mikrodroplet werden Proben einer Menge von 2-100  $\mu\text{l}$  bezeichnet, welche von einer AAS- oder ICP-MS-Standardlösung auf das hydrophobe Substrat des Wafers aufgebracht werden.

Der getrocknete Probenrest hat eine klar definierte Konzentration und das Volumen kann sehr genau bestimmt werden. Ein Referenzwafer mit einem Mikrodroplet ist problemlos zu fertigen und kann aus jedem Flüssigelementstandard hergestellt werden. Er dient als geeignete VPD-DC Referenz, da diese Proben gewöhnlich dieselben Volumina haben [21].

Als Nachteil hat sich der sehr kurze Bereich des linearen TXRF Signals gezeigt, da die Absorption schon bei geringeren Probenmassen auftritt. Obwohl das winkelabhängige Signal unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion für partikelartige Proben konstant ist, zeigen Messungen auch filmartige Beiträge in Winkelscans, was den zuverlässigen Messwinkel einschränkt [34]. Die meisten Mikrodroplets haben eine ringartige Form, jedoch sind auch Inselbildungen beobachtet worden [25,35]. Außerdem muss die exakte Position der

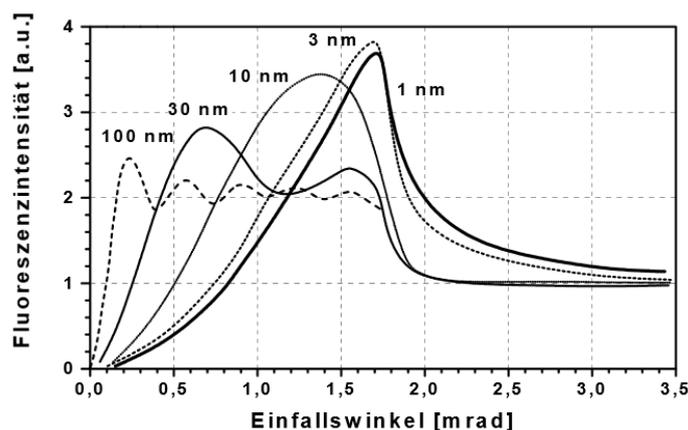
Probe bestimmt werden, da die Positionierung unter dem Detektor fehlerhaft sein kann [37]. Dies erfordert vor allem eine längere Probenvorbereitungszeit.

### Kalibrierung mit einem filmartigen Standard

Eine filmartige Referenzprobe besteht aus einer nanometerdicken Schicht aus Metallatomen. Typische Verfahren bei der Herstellung eines solchen Wafers sind Eintauchtechniken wie beispielsweise das IAP-Verfahren [19, 38]. Dabei wird der Wafer in eine  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung eingetaucht und eingebrachte Ionen adsorbieren an der Oxidschicht des Substrates. Eine weitere Möglichkeit zur Fertigung einer filmartigen Referenzprobe ist die sogenannte Spin-Coating Methode, bei der eine Standardlösung mit den für die Kalibrierung verwendeten Elementen auf einen Wafer verteilt wird, damit die Metallionen gleichmäßig auf der Waferoberfläche elektrochemisch reagieren [39, 40]. Danach wird der Wafer rotiert, sodass die Lösung trocknet und einen dünnen Film aus den Metallen hinterlassen.

Eine filmartige Referenzprobe zeichnet sich durch einen homogenen Charakter aus, welche über den gesamten Wafer verteilt ist. Insbesondere werden IAP Wafer als Referenzprobe für Round Robin Tests verwendet [21].

Ein Nachteil eines filmartigen Standards ist die unbekannte elementabhängige Konzentration der Fremdatome, welche während der Herstellung nicht bestimmt werden kann [36]. Daher muss man zur genauen Konzentrationsbestimmung auf externe Verfahren wie ICP-MS zurückgreifen. Quantifizierungsfehler treten insbesondere dann auf, wenn die Schichtdicke auf dem Substrat den Idealwert von 1 nm übersteigt. Hier verschiebt sich das Maximum des Fluoreszenzsignals zu kleineren Winkeln, was eine Referenzmessung beim isokinetischen Winkel fraglich macht [15] (siehe Abb.6.4).



**Abb. 6.4:** Verschiebung der Intensitätsmaxima einer Filmprobe bei größeren Dicken [12]

### Kalibrierung mithilfe einer Bulk-Referenzprobe

Bei dieser Technik wird eine 1  $\mu\text{m}$  dicke reine Metalloberfläche unter verschiedenen Einfallswinkeln gemessen. Die Fluoreszenzintensität wird neben experimenteller Untersuchung auch theoretisch gemäß der Fresnelgleichungen berechnet. Dazu sind iterative Verfahren notwendig [35].

Die Referenzprobe weist eine klar definierte Bulk-Kurve auf. Das macht diese Methode auch unabhängig von atomaren Konzentrationen, da der absolute Charakter des Verfahrens keinen Kenntnisstand darüber voraussetzt. Außerdem sind statistische Fehler geringer als in den vorherigen Methoden, da hier die meisten Atome zum Fluoreszenzsignal beitragen und daher Unsicherheiten verringert werden.

Allerdings generiert das hohe Bulksignal bei Winkeln oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion große Detektortotzeiten. Zur Verringerung der Intensität der Referenzkurve werden daher Absorptionsfilter mit bekanntem Transmissionsverhalten eingesetzt, da es sonst zu unerwünschten Hintergrundsignalen kommt, welche die theoretische Anpassung der Messkurve verschlechtern könnte. Zur Messung von realen Proben hingegen mit nur geringen Konzentrationen von Spurenelementen sind aber genau diese Absorptionsfilter unerwünscht, da sie die Nachweisgrenze verschlechtern. Dies erfordert die Entfernung der Filter und zeigt den unflexiblen Betrieb bei nicht komplett automatisierten Spektrometern.

### **6.4.2 REDUKTION DER PROBENVOLUMINA - PICOLITERTECHNOLOGIE**

Aufgrund der verschiedenen Strategien zur Bewältigung der Kalibrierung in der Waferoberflächenanalyse ist eine Technik gewünscht, welche die Vorteile der einzelnen Methoden beinhaltet und gleichermaßen deren Nachteile nicht zum Vorschein kommen lässt. Es hat sich gezeigt, dass die Reduktion des Referenzvolumens vielversprechende Ergebnisse bei der Bewältigung des Kalibrierungsproblems liefert. Insbesondere können dadurch vernünftige Proben hergestellt werden, wo die Absolutmenge prinzipiell limitiert ist (z.B. Proteine, Gewebsbereiche).

Bereits die Verwendung von nl-Droplets als Referenzprobe auf einem hydrophoben Siliziumsubstrat konnte aufgrund des filmartigen Verhaltens die Linearität des TXRF Signals bis 20 ng gegenüber  $\mu\text{L}$ -Dropletproben erweitern [41]. Die einheitliche Form und der kleine Durchmesser ermöglichen die Positionierung von Arrays aus nl-Droplet Arrays innerhalb der effektiven Fläche einer Anregungsquelle, was den Durchsatz vergrößert und Positionierungsfehler verringert. Einzelne nl-Droplets trocknen in großem Maße in ringartigen Formen, ein kleiner Anteil in der Form von Kugelsegmenten [16,42].

Reduziert man nun die Volumina weiter, so kommt man in den Bereich der Picoliterproben. Ihr typisches Probenvolumen beträgt 10-150 pl. Die detaillierten geometrischen Abmessungen sind von den jeweiligen Substraten abhängig. Die Produktion von

Picoliterdroplets wurde erstmals mit modifizierten Inkjetdruckern erfolgreich durchgeführt, welche auf Abdruck ein Volumen im pL-Bereich produziert haben [43].

Das sogenannte TIPS-System (engl: *Thermal Inkjet Picofluidic System*), eine spezielle Pipette zur Produktion kleiner Volumina, ist ein leistungsfähiges Gerät zur Erzeugung von Single- und Multielement pL-Droplets auf verschiedenen Substraten und wurde am Los Alamos National Laboratory entwickelt [44]. Die Anwendung von Picoliterdroplets als interner Standard bei der Aerosolanalyse, zur absoluten Kalibrierung bei  $\mu$ XRF und LA-ICP-MS zeigte verheißungsvolle Ergebnisse [45].

Durch den Einsatz der Picolitertechnologie ist es nun denkbar, Proben der VPD-Routine zu ersetzen. In der Routine-VPD bilden 200  $\mu$ l Droplets die chemische Lösung zur Sammlung von Kontaminationen, was zu einer unterschiedlichen Charakteristik zwischen Standard und Probe führen kann. Studien zu Simulationen der Si-Matrix in Picoliter – VPD Proben zeigen eine wesentlich geringere Abhängigkeit der Matrix [46]. Außerdem ist es vorstellbar, eine VPD-Probe als pL-Array zu drucken und Absorptionseffekte zu vermeiden.

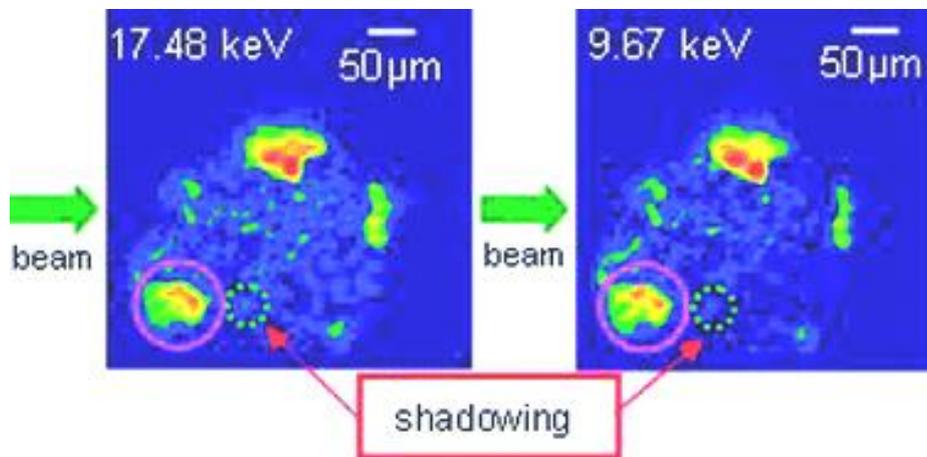
TIPS-Proben überzeugen durch akkurate und einheitliche Morphologie. Sie trocknen als Kugelsegmente und liefern ein filmartiges TXRF Signal, welches sich bei steigender Masse mit einem partikelförmigen Charakter überlagert. Es zeigt sich eine Linearität des TXRF Signals bis zu 34.4 ng, was eine weitere Verbesserung gegenüber nL-Droplets bedeutet [46]. Platziert man die Arrays in geeigneter Form, so ist eine weitere Ausweitung der Linearität denkbar. Nichtlinearitäten bei höheren Probenmassen werden primär verursacht durch Absorptionseffekte der anregenden und der emittierten Fluoreszenzstrahlung. Modellrechnungen zeigen, dass die Absorption verringert werden kann, wenn der effektive Weg des Primärstrahls durch die Probe minimiert wird. Dies ist realisierbar, wenn die Probenmasse als ein sehr dünner Film unterhalb des Detektors platziert wird, was die Linearität bis über 100 ng erweitern könnte [30]. Ein geeignetes Array aus Picoliter Droplets könnte dieses Modell experimentell verifizieren. In einer weiteren Studie konnte außerdem gezeigt werden, dass eine ringförmige Probe mit dünner Wandstärke die Probenmorphologie mit der intensivsten Fluoreszenz und der geringsten Absorption ist [31]. Die Herstellung einer solchen Probe pL-Droplets ist denkbar.

## **6.5 ABSCHATTUNGSEFFEKTE IN DER TXRF**

Die Absorption als limitierender Faktor in der TXRF wurde in zahlreichen Studien verifiziert [29-32]. Durch kontrollierbare Probengeometrie können Abweichungen der TXRF Linearität zu größeren Probenmassen verschoben werden. Mit der automatisierten Herstellung von Arrays aus Picoliter Droplets sind verschiedene Probenmorphologien realisierbar, um die Fluoreszenzintensität von unterschiedlichen Arrays mit denselben Massen zu studieren.

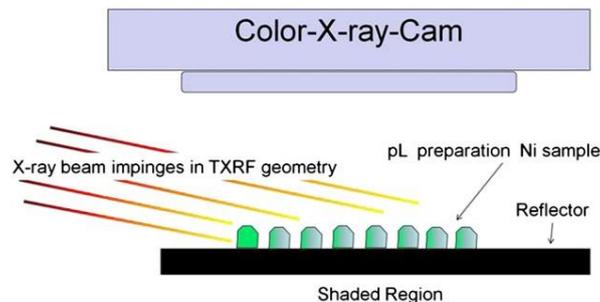
Die Ursache für die unterschiedliche Qualität von verschiedenen Arrays ist Abschattungseffekten geschuldet. Erstmals wurden Abschattungseffekte bei der Untersuchung von unterschiedlichen Anregungsenergien auf eine Probe untersucht [47].

Geometrisch verdeckte Teile der Probe werden demnach schwächer angeregt, was zu einem Verlust der Fluoreszenzintensität führt. Willkürlich geformte Proben liefern deswegen bei der Anregung aus unterschiedlichen Richtungen verschiedenen Intensitäten (siehe Abb. 6.5).



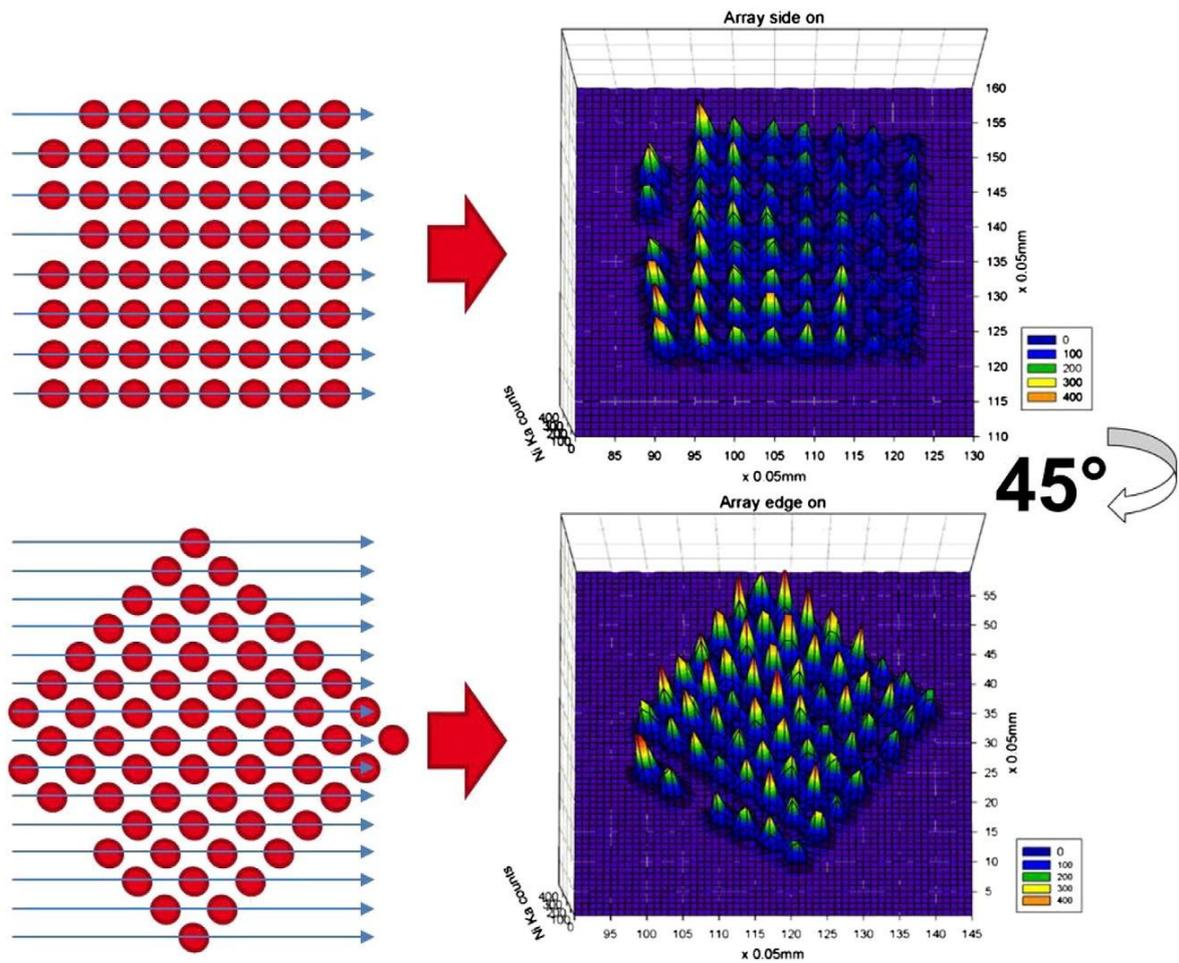
**Abb. 6.5:** Abschattung einer 150 ng Ni-Probe bei zwei unterschiedlichen Anregungsenergien [47]

Die direkte experimentelle Beobachtung von Abschattungseffekten von unterschiedlichen Picoliter Strukturen wurde mit einer energiedispersiven 2D Pixel Röntgenkamera (kurz: CXC) „SL.cam“ gezeigt. Sie basiert auf einem pnCCD Detektor aus 264x264 Pixel in einer 48 μm Größe. Daraus resultiert eine bildgebende Fläche von 12.7x12.7 cm<sup>2</sup>. Jeder Pixel besteht dabei aus 7-8 fokussierenden Kapillaren [48].



**Abb. 6.6:** Versuchsaufbau der Messung von Abschattungseffekten [49]

Ein Array aus 62 Picoliter Droplets, jeder bestehend aus 300 pg Ni, wurde mit TIPS auf einen Siliziumwafer platziert und unter einem Anregungswinkel von 0.05 ° und einer Anregungsenergie von 9.67 keV gemessen. Als Quelle diente Synchrotronstrahlung der BAMline in Berlin mit einem Ni/C Multilayersystem. Das Array wurde von zwei unterschiedlichen Richtungen bestrahlt, sodass das verdeckte Volumen unterschiedlich war. Dadurch ergab sich eine unterschiedliche Fluoreszenzintensität, welche eine starke Abhängigkeit der Anregungsrichtung zeigte (Abb. 6.7).



**Abb. 6.7:** Fluoreszenzintensität der einzelnen Droplets unter zwei Anregungsrichtungen [49]

Auf Basis der experimentellen Ergebnisse mit der CXC-Camera wurden im Zuge dieser Arbeit Laboruntersuchungen und Berechnungen von unterschiedlichen Picoliter Arrays durchgeführt.

## 7 DAS SPEKTROMETER TXRF 8300W

Die Laboruntersuchungen der Picoliter Droplets erfolgten auf dem TXRF Spektrometer FEI 8300 W, das dem Atominstitut von Wacker Siltronic aus Freiberg überlassen wurde. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals am Atominstitut in Betrieb genommen und soll vollständig charakterisiert werden.

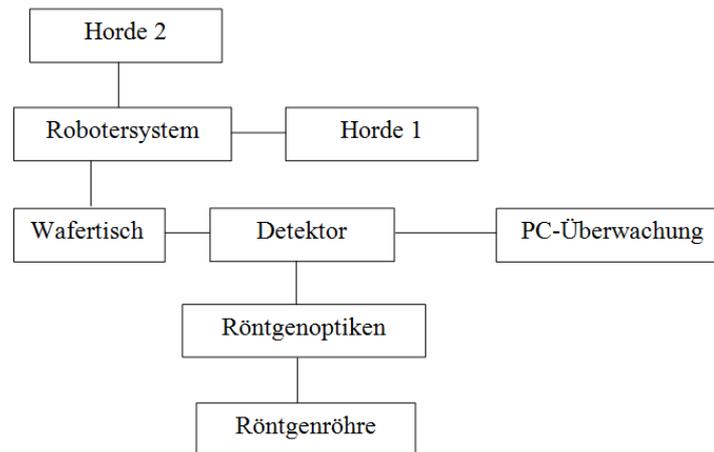
Das Spektrometer TXRF 8300W von FEI (vormals Atomika) ist ein vollautomatisierter Waferanalysator und geeignet zur Untersuchung von Verunreinigungen auf Wafern. Kontaminationen limitieren die Leistungsfähigkeit von integrierten Schaltkreisen, welche eine Reinheit von  $5 \times 10^9$  atoms/cm<sup>2</sup> verlangen [22]. Der Analysator ist für den Betrieb in Reinräumen entwickelt worden, damit Verunreinigungsherde während des Betriebes durch Operateure oder Aerosole in der Luft vermieden werden können. Der Messablauf läuft vollständig automatisiert ab und verringert manuelles Eingreifen während des Betriebes.

### 7.1 AUFBAU DES SPEKTROMETERS

In Abb. 7.1 ist das Spektrometer dargestellt, Abb. 7.2 zeigt ein Schema der einzelnen Instrumente.



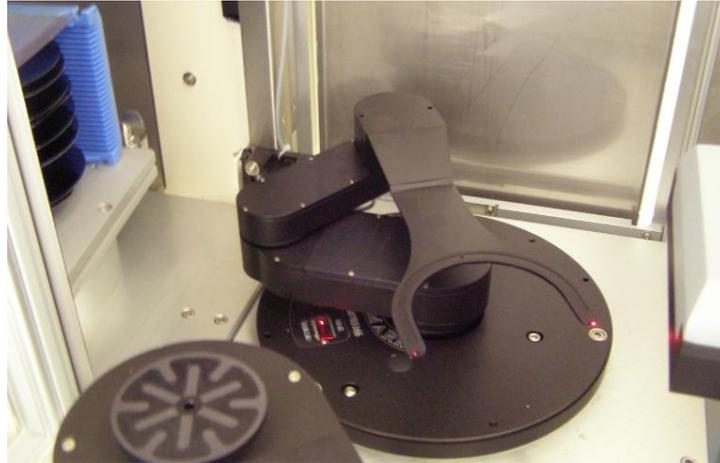
**Abb. 7.1:** Der Waferanalysator TXRF 8300W



**Abb. 7.2:** Schematische Skizze der einzelnen Spektrometerinstrumente

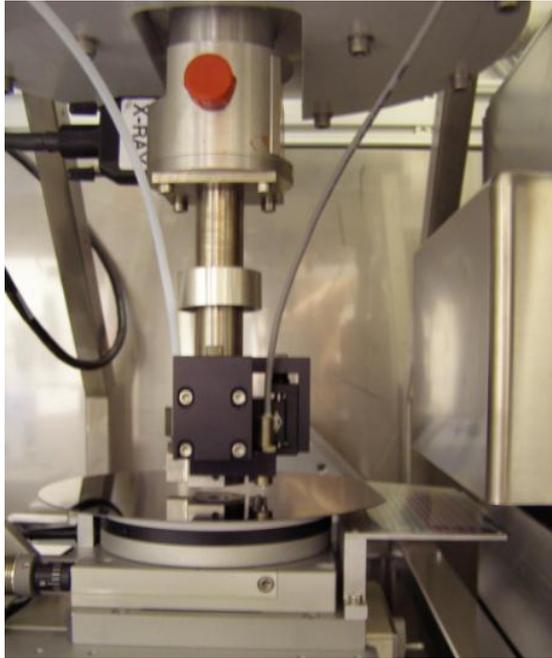
Im Nachfolgenden sollen die einzelnen Bestandteile des Spektrometers erklärt werden:

- *Horde:* Als Horde bezeichnet man die Waferstation, in der die Proben platziert sind. Sie sind auf die jeweiligen Wafergrößen angepasst und bieten Platz für 25 Wafer. Die TXRF 8300W ist in der Lage, Proben mit bis zu 300 mm Durchmesser zu analysieren. Sensoren auf dem Hordentisch erkennen, welche Waferstation geladen ist und geben diese Information an die Steuersoftware weiter. Es wird daher unterbunden, die Messung eines Wafers mit falschem Durchmesser durchzuführen. Zwei Horden stehen zur Verfügung und können gleichzeitig geladen werden.
- *Roboter System:* Ein Roboter entnimmt die einzelnen Wafer aus der jeweiligen Horde, zentriert sie durch das Abtasten der Markierung des Wafers mittels eines Pre-Aligners, und platziert die Probe anschließend auf den Wafertisch. Für einen fehlerfreien Betrieb fährt der Roboter beim Start der Software alle Endpositionen an. Damit wird versichert, dass es keine geometrischen Hindernisse für den Weg des Roboterarms gibt und die Schaltpunkte der Endpositionen funktionstüchtig sind. Der Roboter benötigt einen Vakuumpumpenanschluss, welcher den Wafer ansaugt um ein Verschieben bei der Bewegung zu verhindern.



**Abb. 7.3:** Horde und Roboterarm

- *Wafertisch:* Nachdem der Wafer auf dem Tisch platziert worden ist, positioniert sich dieser motorbetrieben unterhalb des Detektors unter voreingestellten Parametern von Winkel und Höhe. Der Wafertisch fährt wie das Robotersystem beim Start der Software als Funktionstest alle Endpositionen an und kann auch manuell über den PC gesteuert werden.
- *Detektorsystem:* Als Folge des Umbaus (siehe Kapitel 8) wird zur Detektion ein 80 mm<sup>2</sup> Si(Li)-Detektor von Oxford Instruments mit einem Be-Fenster der Dicke 15 µm verwendet. Er ist oberhalb des Wafertisches montiert und sorgt für die Detektion der Fluoreszenzphotonen. Über die Detektorelektronik (siehe Abschnitt 5.6) wird er mit dem PC verbunden, der die aufgenommenen Spektren darstellt. Vor dem Detektoreintrittsfenster befindet sich der He-Port, welcher den Detektoreintrittsspalt begrenzt und den Raum zwischen Probenoberfläche und Detektor zur Reduktion der Ar-K $\alpha$ -Zählrate der Luft mit Helium spült. Da mehrere Adaptierungen des He-Ports durchgeführt wurden, wird darauf in Kapitel 8.1 detaillierter eingegangen.
- *Röntgenröhre:* Als Strahlenquelle dient eine wassergekühlte Röntgenröhre mit Linienfokus und einer Molybdänanode. Die Betriebsparameter sind 50 kV und 55 mA. Ein Röhrentausch auf Rh-, Ag-, Cr-, und W- Anode ist möglich und wird von der Software unterstützt. Außerdem ist es möglich, das Bremsstrahlungskontinuum als Anregungsquelle zu verwenden.
- *Röntgenoptiken:* Die erzeugte Röntgenstrahlung wird mithilfe eines Systems aus gekrümmten Multilayer, Blenden und Filter variabler Dicke modifiziert. Je nach Anodentyp werden diese Instrumente mit unterschiedlichen Parametern betrieben.
- *PC-Überwachungssystem:* Die Steuerung der Anlage und aller Motoren erfolgt über eine Software, welche die automatisierten Vorgänge auch manuell steuern lässt. Die Software speichert alle Referenzwerte und besitzt eine Datenbank mit den physikalischen Parametern der unterschiedlichen Wafertypen.



**Abb. 7.4:** Wafer auf Proben­tisch, Detektorhals mit He-Port, der Röntgenstrahl kommt von rechts

Für die Energieversorgung aller Komponenten ist ein Generator zuständig.

## **7.2 FUNKTIONSPRINZIP**

Für einen leistungsfähigen Betrieb mit vergleichbaren Messbedingungen sind eine Reihe von Einstellungen zu bestimmen und in regelmäßigen Abständen zu kontrollieren. Die Parameter sind außerdem nach einem Röhren- oder Detektortausch zu aktualisieren, da sich dabei die nötigen Referenzwerte ändern können. Im Folgenden soll der Prozess an durchzuführenden Arbeitsschritten nach einem Röhrentausch dargestellt werden.

### **7.2.1 DIE JUSTIERUNG DES RÖNTGENSTRAHLS**

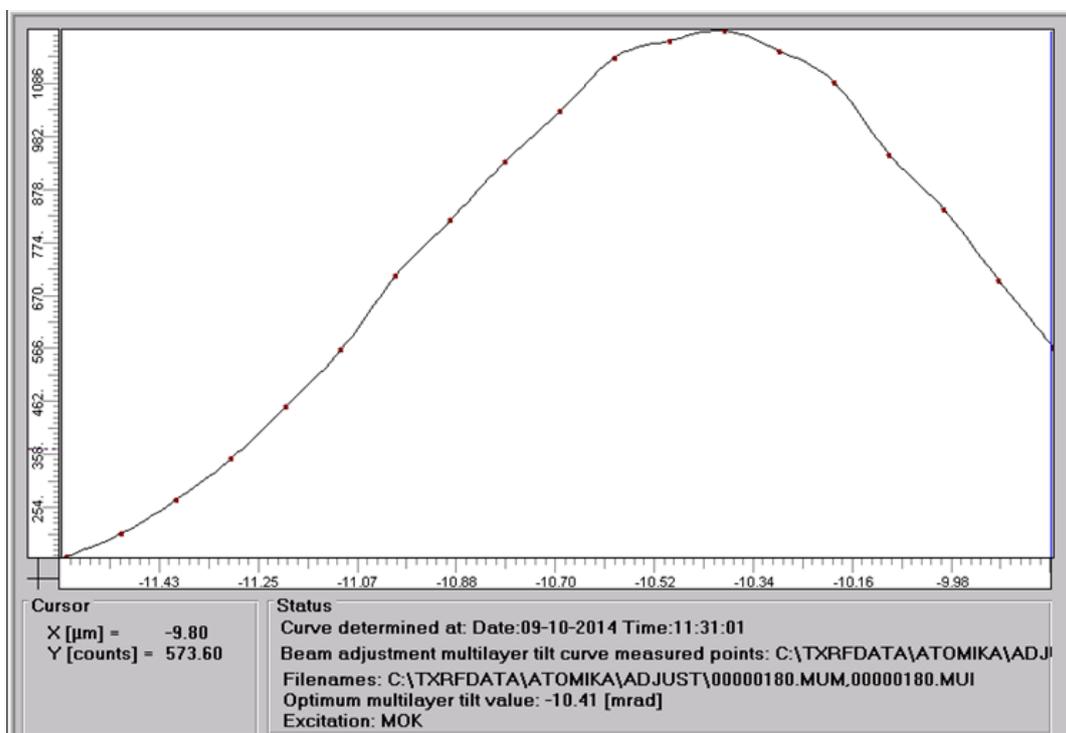
Ein großer Vorteil des Waferanalysators TXRF 8300W gegenüber seinen Vorgängermodellen bietet die Möglichkeit, die Justierung des Strahls als automatischen Vorgang durchführen zu lassen. Dabei werden die Röhrenhöhe und der Multilayerwinkel in kleinen Parameterschritten verändert, um die optimale Monochromatisierung des Röntgenstrahls zu erhalten. Die Justierung findet ohne Wafer statt, weil nur die Luftstreuung der Primärphotonen betrachtet wird. Es soll erwähnt werden, dass die Strahlanpassung auch manuell möglich ist, um die Einstellwerte noch einmal zu überprüfen.

Als Startparameter werden die vorherigen Werte für die Röhrenhöhe und den Multilayerwinkel verwendet. Ein weiterer Parameter bildet die Multilayerhöhe, welche die geometrische Weglänge zwischen Röhre und Multilayer beschreibt. Er wird in der Regel nicht verändert, da diese Differenz für alle Anwendungen konstant bleibt. Um die optimalen

Parameter zu finden, wird je nach gewünschter Anregung und Anode eine ROI (engl: *Region of Interest*), dessen Integral im Justierungsprozess maximiert wird. Für eine Mo-K $\alpha$  Anregung setzt man die ROI von 16 – 17.7 keV. Die Messzeit für jedes Spektrum beträgt dabei 15 s.

*1. Prozessschritt: Ermittlung des optimalen Multilayerwinkels:*

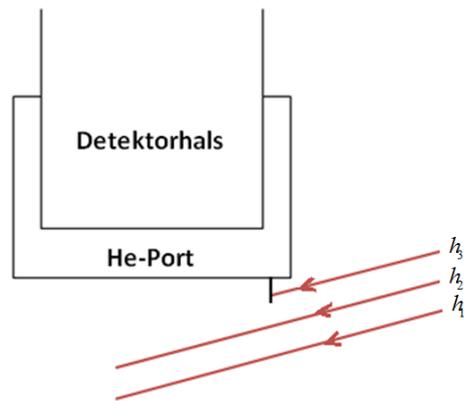
Zwei gekrümmte Multilayer Monochromatoren werden zur Reflexion des gewünschten Anregungsenergiebereiches eingesetzt. Das System aus Röhre und Multilayer Monochromator wird um 200  $\mu\text{m}$  abgesenkt und der Winkel in einem fixen Intervall um den alten Referenzwert um 0.1 mrad pro Schritt verändert. Für jeden Wert wird ein Spektrum aufgezeichnet und das Gesamtintegral über die vorher definierte ROI gespeichert. Die optimale Einstellung der Multilayerneigung ergibt sich nach einem Fit durch die erhaltenen Messwerte und wird auf 2 Nachkommastellen ausgegeben (siehe Abb. 7.5).



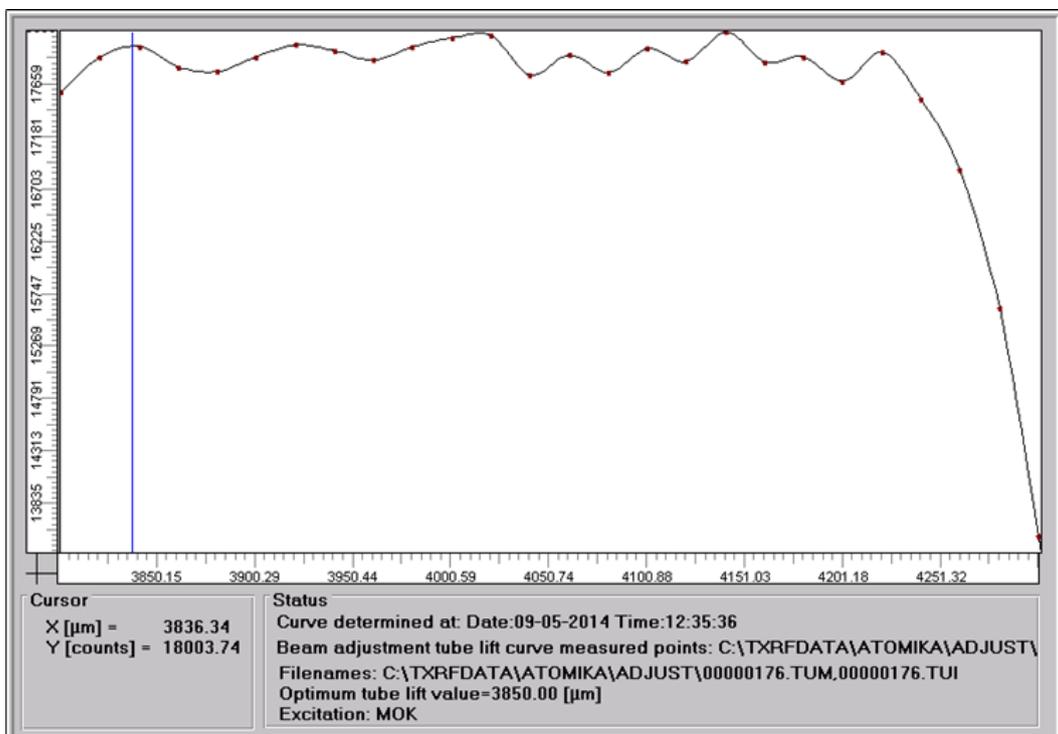
**Abb. 7.5:** Ermittlung des optimalen Multilayerwinkels

*2. Prozessschritt: Ermittlung der optimalen Röhrenhöhe:*

Nach Festsetzung des Multilayerwinkels wird die Röhre in 20  $\mu\text{m}$  Schritten angehoben und zu jedem Wert ein Spektrum aufgezeichnet. Die ROI für die gewünschte Anregung bleibt dabei konstant, bis der Röntgenstrahl von der Unterkante des He-Ports abgeschattet wird (siehe Abb. 7.6). Danach verringert sich die Intensität kontinuierlich. Der Prozess des Röhrenanstiegs wird beendet, sobald der detektierte Röntgenstrahl nur noch 70 % des maximalen Intensitätswertes hat. Die optimale Röntgenröhre wird nach dem Ende des Prozesses durch eine Höhenabsenkung von 400  $\mu\text{m}$  festgesetzt, da hier noch keine Abschattung durch den He-Port stattfindet. In Abb. 7.7 sind die Intensitäten bei der Ermittlung der Röhrenhöhe dargestellt.



**Abb. 7.6:** Schematische Darstellung des Röntgenstrahls an verschiedenen Höhen  $h_i$ ; der Strahl der Höhe  $h_3$  wird bereits von der Schiene des He-Ports abgeschattet



**Abb. 7.7:** Aufgenommene Intensität der Röhrenoptimierung; ab einem bestimmten Grenzwert wird die Intensität abgeschwächt

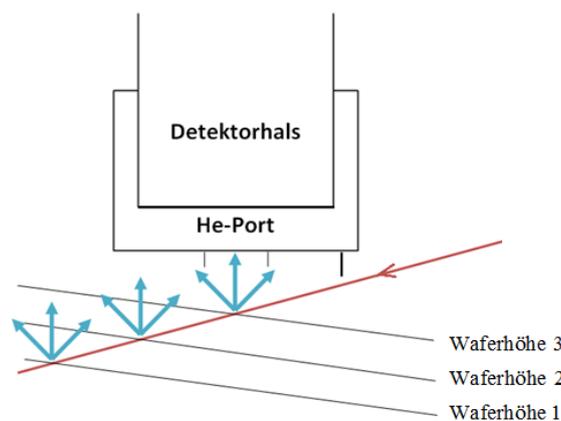
Die Justierung ist nun abgeschlossen und die erhaltenen Messparameter werden als Referenzwerte in der Datenbank gespeichert. Die Optimierung dauert insgesamt etwa 45 Minuten und sollte einmal im Monat sowie nach jedem Umbau durchgeführt werden. Neben den Werten für die erhaltenen Parameter ist auch die Gesamtintensität zu beobachten. Bei einem Intensitätsverlust von 40 % gegenüber der Intensität beim Einbau der Röhre ist diese zu wechseln. Außerdem weist ein stark veränderter Multilayerwinkel auf eine Verschiebung des emittierten Fokus der Röhre hin, was aus einer Anodenwölbung resultieren kann. Hier sollte die Röntgenröhre ebenfalls gewechselt werden.

## 7.2.2 DIE MESSUNG VON REALEN PROBEN

Die automatische Strahljustierung sorgt dafür, dass der Einfall des Röntgenstrahls in Bezug auf den Detektor geometrisch konstant ist. Um die Referenzparameter für die Messung einer realen Probe zu erhalten, muss eine sogenannte Si-Kurve aufgenommen werden. Dazu zählen der systemeigene Winkel der Totalreflexion (kurz: *pkrit*) und die Referenzwerte des Bulksignals an dieser Stelle (kurz: *zref*). Für die Aufnahme einer Referenzkurve ist ein blanker Wafer notwendig.

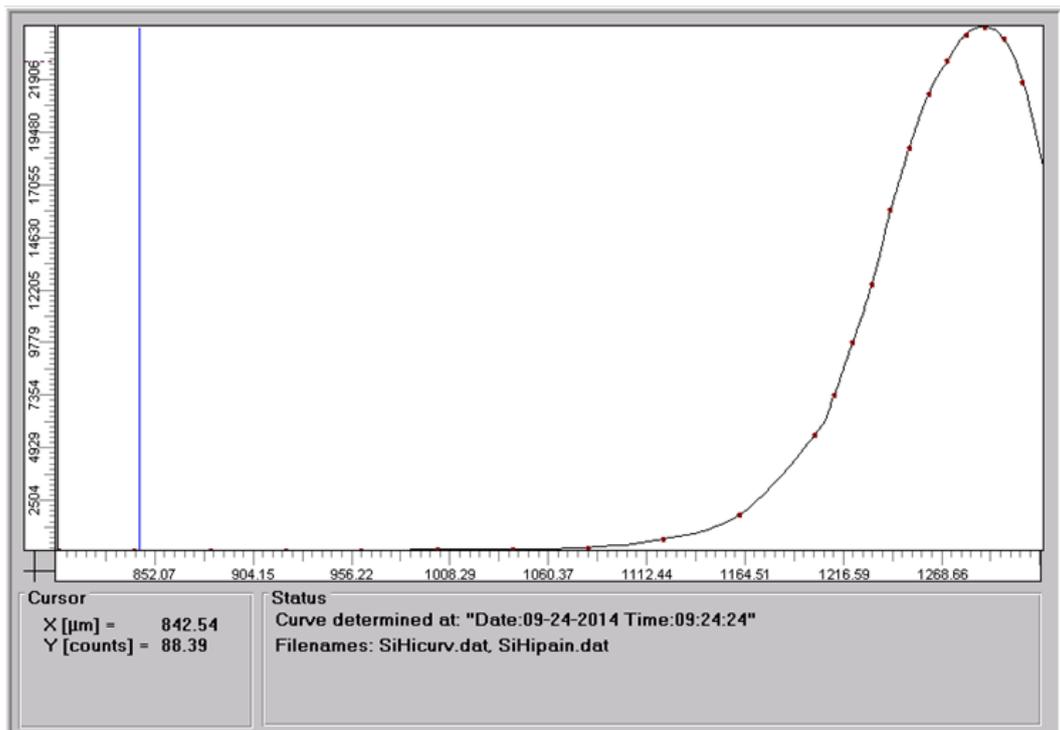
### 1. Schritt: Bestimmung der Höhenkurve:

Der blanke Wafer wird über das Robotersystem auf den Tisch geladen und an eine voreingestellte Starthöhe unterhalb des Detektors platziert. Es startet nun die Grobanpassung. Dabei wird das erste Spektrum aufgenommen und Integralwert des Si-Peaks gespeichert, der Tisch um 40  $\mu\text{m}$  angehoben und wieder der Integralwert bestimmt. Dies geschieht solange, bis die Zählrate 25 % der maximalen Zählrate der letzten Höhenkurve erreicht wird (in der Waferdatenbank: *max counts*). Das System schaltet auf Feinanpassung um, indem die Schrittweite auf 10  $\mu\text{m}$  verringert wird. Die Zählrate des Siliziumsignals steigt nun so weit an, bis der Strahl den Wafer genau unterhalb des Detektoreintritts trifft. Das ist die optimale Messhöhe. Abb. 7.8 soll den Prozess grafisch untermauern.



**Abb. 7.8:** Schematische Darstellung zur Höhenkurve eines Wafers; Waferhöhe 3 definiert die optimale Höhe bei der Messung einer realen Probe

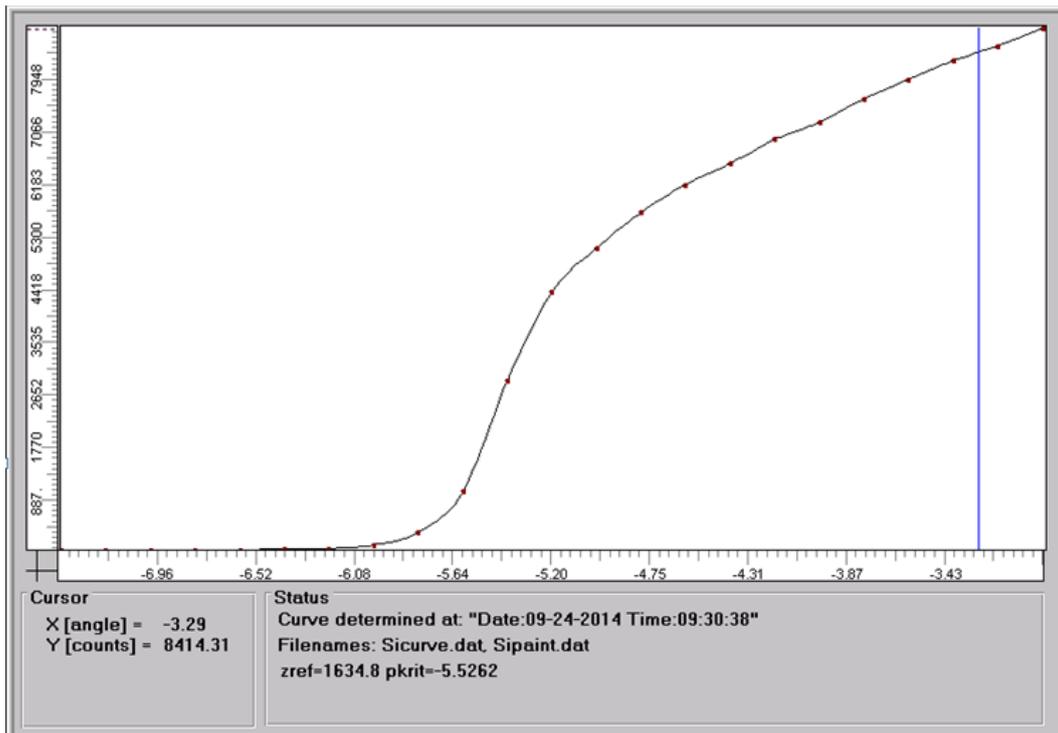
Die Zählrate des Siliziumsignals sinkt bei weiterer Erhöhung des Wafertisches, da sich der Auftreffpunkt wieder verschiebt. Das Prozessende ist erreicht, wenn das Bulksignal 70 % der maximalen Zählrate der aktuellen Kurve unterschreitet (Abb. 7.9). Trifft der Wafer vor dem Erreichen dieses Wertes auf den He-Port, so schlägt die Höhenanpassung fehl. Für diesen Fall muss der alte Referenzwert für *pkrit* um 0.3 mrad gesenkt werden, damit eine Aufnahme bei flacheren Winkeln möglich ist. Fährt der Tisch schon vor Erreichen des Maximums in den He-Port, so muss die Röhrenhöhe gesenkt werden.



**Abb. 7.9:** Aufgenommene Höhenkurve eines blanken Wafers; unterbietet das Si-Integral 70% der maximalen Zählrate, so endet der Prozess

*Schritt 2: Bestimmung der Winkelcharakteristik:*

Nachdem die Ermittlung der Höhenkurve abgeschlossen ist, wird nun eine Winkelkurve aufgenommen. Dazu wird der an der optimalen Höhe positionierte Wafer relativ zu der letzten Winkelmessung in einem Intervall von 2.5 mrad in beide Richtungen geneigt. Jeder Winkel wird bei einem Winkelschritt von 0.2 mrad für 10 s gemessen. Es ergibt sich eine Kurve mit der bekannten Bulk-Charakteristik (siehe Abb. 7.10). Es wird nun der kritische Winkel der Totalreflexion  $\rho_{krit}$  ermittelt und die Referenzzählrate  $z_{ref}$  gespeichert. Die theoretischen Grenzwinkel der Totalreflexion (z.B. 1.77 mrad für Molybdän) für unterschiedliche Anregungsenergien sind in der Datenbank des Systems gespeichert. Die gemessene Kurve wird nun mit einer Referenzkurve verglichen und mithilfe eines Skalenfaktors angepasst. Durch Überlagerung der beiden Kurven wird die Winkelverschiebung zwischen reellem Einfallswinkel und dem systemeigenen Einfallswinkel des Spektrometers bestimmt.

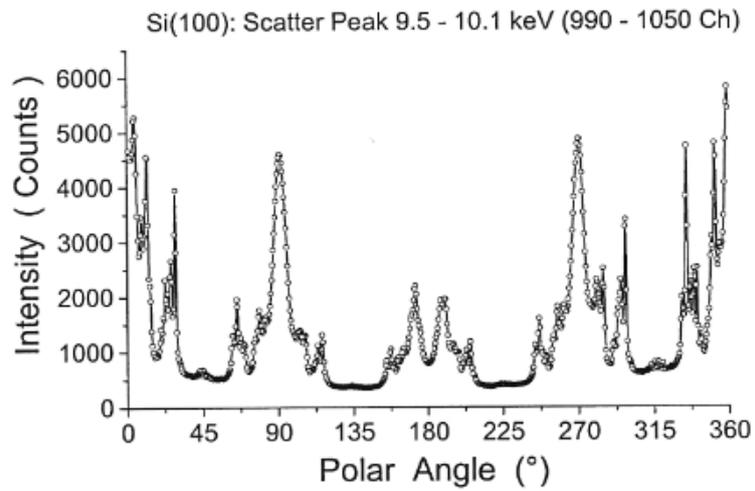


**Abb. 7.10:** Winkelkurve eines blanken Wafers

Die beiden Parameter  $zref$  und  $pkrit$  sind fundamental für die Leistungsfähigkeit des Waferanalysators und bilden nun die Referenz bei der Messung von realen Proben. Es sei erwähnt, dass eine Referenzkurve auch für andere Wafersubstrate wie GaAs oder Ge möglich ist. Die Parameter dieser Materialien finden sich in der Datenbank der Software.

Die automatische Höhen- und Winkelanpassung erfordert geeignete Startwerte für die Si-Kurve, da sonst die charakteristischen Kurven nicht ermittelt werden können. Die Messung von realen Proben wird am isokinetischen Winkel durchgeführt, bei dem unterschiedliche Proben typen dasselbe Fluoreszenzsignal liefern (siehe Kapitel 4.3).

Aus kristallografischer Sicht sind Siliziumwafer (100)-Einkristalle. Der Prealigner des Robotersystems tastet bei jedem Ladeprozess die charakteristische Markierung des Wafers ab und lädt ihn unter einem bestimmten Winkel auf den Wafertisch. Messungen werden stets unter  $37^\circ$  oder  $217^\circ$  bezogen auf die Ausrichtung des Einkristalls durchgeführt, da unter diesen Winkeln das Streuverhalten Minima aufweist. Die Braggreflexe des Kristalls können zu hohen Detektortotzeiten und fehlerhaften Resultaten führen. In Abb. 7.11 ist das Streuverhalten des Si-Einkristalls im Energiebereich der W-L $\beta$ -Anregung dargestellt.



**Abb. 7.11:** Winkelabhängigkeit der Streuung eines Wafers in einem Energiebereich von 9.5-10.1 keV [50, S.130]

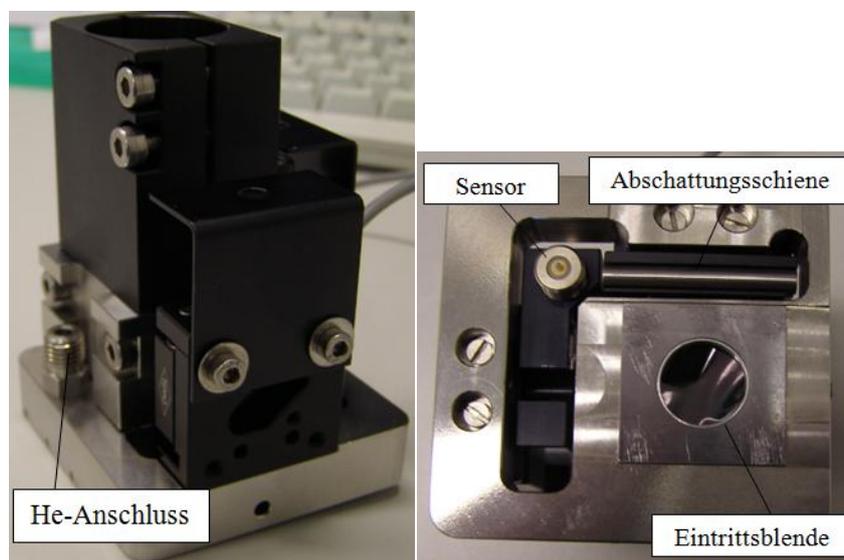
## 8 INBETRIEBNAHME DES SPEKTROMETERS

Das Spektrometer TXRF 8300W soll im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommen werden. Eine der Aufgabenstellung war es, Messungen mit einem Ketek SDD zu ermöglichen. Die elektronische Kommunikation wurde durch Vorarbeiten am Atominstitut bereits durchgeführt. Für den realen Messzustand musste ein He-Port adaptiert werden, damit der Detektorchip einen optimalen Öffnungswinkel sieht, aber gleichermaßen seine Umgebung nicht anregt. Modifikationen am He-Port haben gezeigt, dass der Ketek SDD zur Kontaminationsanalyse ungeeignet ist (Abschnitt 7.1.2). Grund dafür war, dass der Detektorchip selbst zu einer nicht verschwindenden Nickelzählrate geführt hat, was speziell für die Waferanalyse kritisch ist, da die Auswertung über eine externe Kalibrierung mit einer 1 ng Nickelprobe erfolgt. Schließlich musste der SDD ausgebaut werden und ein Si(Li)-Detektor von Oxford Instruments in das System integriert werden (Abschnitt 7.2).

### 8.1 DER HE-PORT

#### 8.1.1 FUNKTIONSPRINZIP

Der He-Port (Abb. 8.1) ist am Detektoreintrittsfenster als Kappe angebracht und übernimmt eine zentrale Rolle bei der Abwicklung von Messungen und Justiereinstellungen. Diese sollen nun genauer geschildert werden.



**Abb.8.1:** He-Port mit den wichtigsten Funktionen; rechts: Ansicht von unten; links: Ansicht von vorne

An der Oberseite der Kappe befindet sich der Anschluss der Heliumversorgung. Damit wird gewährleistet, dass der Raum zwischen Probenoberfläche und Detektor mit Helium gespült werden kann. Dies führt zur Reduktion der Streuung der Primärstrahlung und verhindert die Anregung der in der Luft befindlichen Elemente. Insbesondere zeigt sich bei Argon, welches

zu 0.93 % in der Atmosphäre enthalten ist, ohne Heliumspülung eine große Fluoreszenzzählrate. Die  $K\alpha$ -Linie von Argon liegt bei 2.957 keV und liefert damit einen Peak im Spektrum, welcher vor allem bei Analysen von Ag ( $L\alpha$ -Linie=2.984 keV), aber auch Pd ( $L\alpha$ -Linie = 2.824 keV) und Cd ( $L\alpha$ -Linie = 3.133 keV) als Überlagerung einen störenden Beitrag liefert.

An der Unterseite ist ein Sensor angebracht, welcher bei Kontakt schaltet und den Messprozess automatisch beendet. Damit wird gewährleistet, dass die Probe während einer Messung oder der Höhenanpassung nicht in den He-Port fährt.

Direkt neben dem Sensor ist eine etwa 3 cm lange Stahlschiene angebracht, welche von der Unterseite des Ports rund 0.5 mm herausragt. Die Stahlschiene sorgt für die Abschattung des Primärstrahls bei zu großer Höhe der Röntgenröhre und bildet die natürliche Grenze für die Höhenjustierung.

Der He-Port begrenzt außerdem den Durchmesser für die eintreffende Strahlung und ist somit eine Blende für den Detektor. Damit kann verhindert werden, dass die Umgebung des Detektorchips angeregt wird und störende Peaks im Spektrum auftreten. Der Eintrittsdurchmesser darf daher nicht größer sein als der Durchmesser des Detektorkristalls. Aufgrund des isotropen Charakters der emittierten Fluoreszenzstrahlung wird auch die Innenseite der Blende angeregt. Es muss daher gewährleistet sein, mit geeigneten Materialien die Blendenstrahlung abzuschirmen. Einerseits will man nur eine geringe Blendendicke, um nicht zu viel Intensität zu verlieren, andererseits braucht man genügend Abschirmung. Die Kenntnis der Absorptionseigenschaften der beteiligten Materialien sind die zentralen Parameter für die Blenden.

### 8.1.2 ADAPTIERUNG DES HE-PORTS FÜR DEN KETEK SDD

Ein Siliziumdriftdetektor von Ketek mit ultradünnem Berylliumfenster soll zur Detektion im Spektrometer verwendet werden (Abb. 8.2).

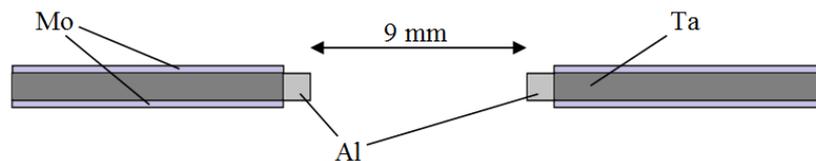


**Abb. 8.2:** Siliziumdriftdetektor von Ketek mit befestigtem He-Port

### Technische Daten:

Bezeichnung:	AXAS-M1 H80-139V
Chipfläche:	100 mm <sup>2</sup>
Kollimator:	Zr, 80 mm <sup>2</sup>
Dicke:	450 µm
Energieauflösung:	139 keV bei 5.895 keV
Fenster:	15 µm Beryllium
Signal/Hintergrund:	5000
Chiptemperatur:	-40 °C (peltiergekühlt)

Die geometrischen Abmessungen des Detektorchips sind relevant für den Durchmesser der Eintrittsblende am He-Port. Bei einem Kristalldurchmesser von 100 mm<sup>2</sup>, der durch Zr auf 80 mm<sup>2</sup> kollimiert wird, wurde im ersten Test eine Blende mit einer Eintrittsöffnung von 9mm<sup>2</sup> gefertigt. Das entspricht einer Fläche von etwa 64 mm<sup>2</sup>, und ist somit kleiner als die Chipfläche selbst. Als Material diente ein Blech aus Tantal der Dicke 1 mm verwendet, deren Innenseite mit einem reinen Aluminiumring ausgefüllt war. Tantal wurde als Material gewählt, weil es hervorragende Absorptionseigenschaften besitzt und störende Beiträge der Umgebung nicht in den Detektorchip durchlässt. Der Ring aus Aluminium sollte die Fluoreszenzphotonen des Tantalblechs selbst absorbieren, da dessen L-Serie sich über einen weiten Spektralbereich zieht und die Nachweisgrenze an diesem Energiebereich verschlechtert. Außerdem wurde auf beiden Seiten ein Molybdänblech der Dicke 250 µm befestigt, sodass auch die Streubeiträge des Tantals minimiert werden konnte. Die fertige Blende wurde auf einen bereits vorhandenen He-Port aufgebracht. In Abb. 8.3 ist die Blende der Materialien schematisch illustriert.



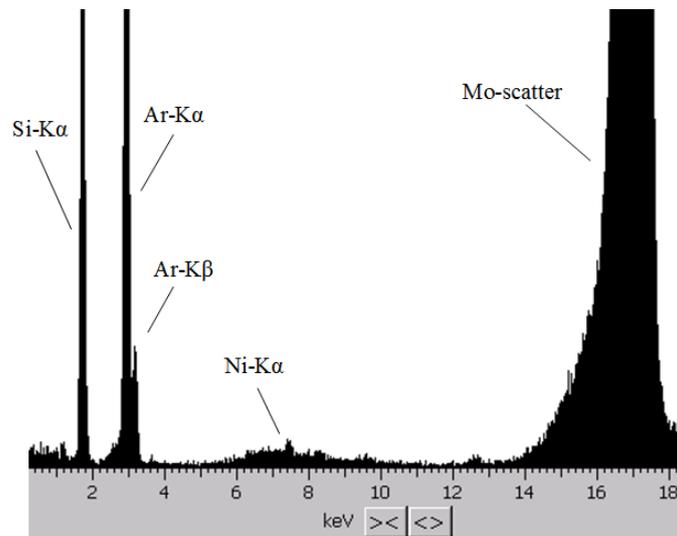
**Abb. 8.3:** Querschnitt der Blende mit 9mm Durchmesser

Zur Überprüfung der Gültigkeit der Abschirmung wurden nun unterschiedliche Punkte auf blanken Wafern gemessen. Insbesondere wurde das Verhalten im Spektralbereich der Tantal – L-Linien genauer untersucht, welche sich energetisch mit vielen oft in der Waferanalyse konfrontierten K-Linien-Elementen überlagern.

Die Messungen wurden für 38 Punkte auf zwei blanken Wafern durchgeführt. Die Versuchsparameter waren eine Hochspannung von 50 kV bei einem Röhrenstrom von 55 mA. Als Anregungsstrahlung diente die Mo-K $\alpha$  Strahlung ( $E = 17.48$  keV) bei einem Anregungswinkel von 1.2 mrad. Jeder Punkt wurde für  $t = 300$  s gemessen.

Die Ergebnisse zeigten keine Ta-Linien, was die Materialwahl bestätigte. Allerdings zeigte sich trotz mehrfacher Reinigung der Probenträger in allen Spektren der 38 Punkte eine nicht

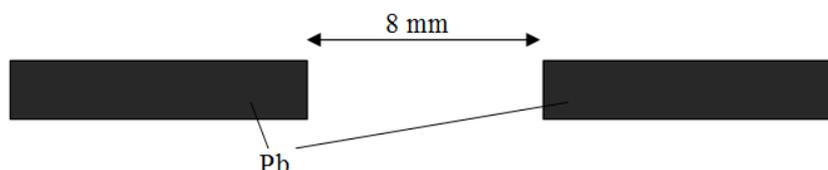
verschwindende Nickelzählrate (Ni-K $\alpha$ :  $E = 7.47$  keV). Es ergab sich ein konstanter Offsetwert von 1.928 cps bei einer Standardabweichung von 0.135.



**Abb. 8.4:** Nichtverschwindende Zählrate von Nickel bei Anregung blanker Wafer, der Si-Beitrag kommt vom Proben­träger, Ar kommt aus der Atmosphäre (keine He-Spülung)

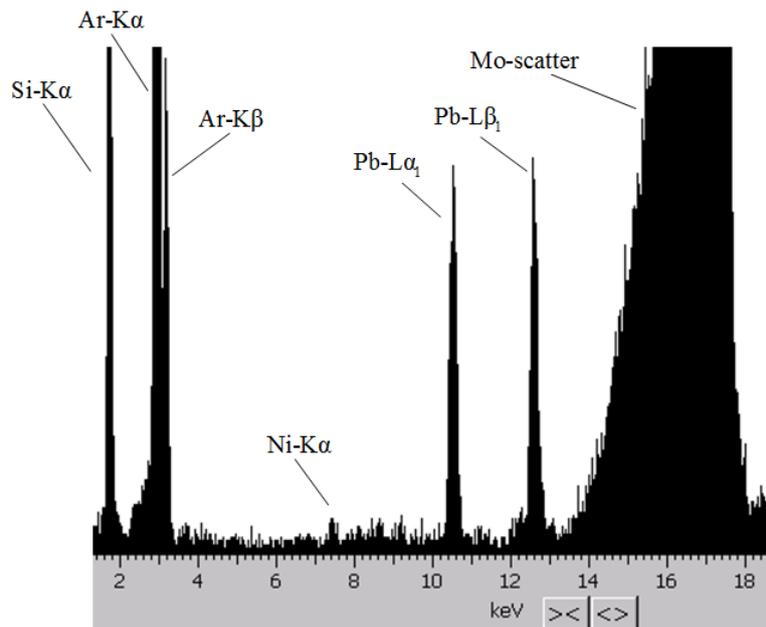
Um sicher zu gehen, dass das Nickel nicht vom Anregungssystem kommt, wurden ein Austausch der Röntgenröhre und eine Reinigung des He-Ports mit Druckluft durchgeführt. Allerdings konnte durch diese Maßnahmen keine Verbesserung der Resultate erreicht werden. Als mögliche Ursache wäre eine Lokalisation von Nickel im Detektor möglich. Um dies zu überprüfen wurde die Blende modifiziert.

Dabei wurde eine 2 mm dicke Pb-Blende mit einem Eintrittsdurchmesser von 8 mm am He-Port angebracht. Das entspricht einer Eintrittsfläche von etwa 50 mm<sup>2</sup> und sollte die Detektorumgebung ausreichend abschirmen. Weitere Materialien wurden für diesen Versuch nicht eingesetzt, da der Fokus lediglich auf der Nickelzählrate lag. Daher waren nun in allen Messungen die Linien der L-Serie von Pb im Spektrum zu sehen. Dies stellte jedoch bei der Analyse kein Hindernis dar, da diese weit entfernt von der K $\alpha$ -Linie von Nickel liegen.



**Abb. 8.5:** Pb-Blende mit einem Eintrittsspalt von 8 mm

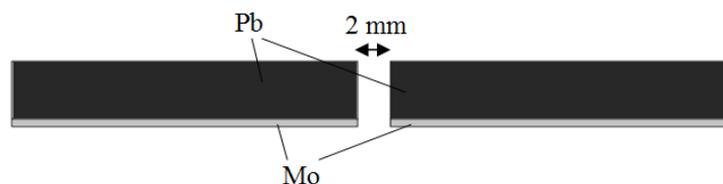
Eine Messserie von 20 Punkten auf 2 blanken Wafern bei denselben Messbedingungen wie mit der vorherigen Blende zeigte abermals eine nichtverschwindende Ni-Zählrate (Abb. 8.6). Außerdem wurde ein Zr40-Filter in den Strahlengang gebracht, um den Hintergrund während der Messung zu verbessern.



**Abb. 8.6:** Nichtverschwindende Zählrate von Nickel beim Einsatz der 8 mm Pb-Blende

Es könnte sein, dass der Kristall nicht vollständig zentral innerhalb des Detektorhalses liegt und andere geometrische Wege der Fluoreszenzphotonen berücksichtigt werden müssen. Dies erschien zwar unwahrscheinlich, da die Abmessungen innerhalb des Detektorumfeldes knapp bemessen waren und man nur noch eine Eintrittsfläche von 50 mm<sup>2</sup> verwendet hatte. Darum wurde bei der Suche nach der Nickelkontamination innerhalb des Detektors die Eintrittsblende ein weiteres Mal modifiziert.

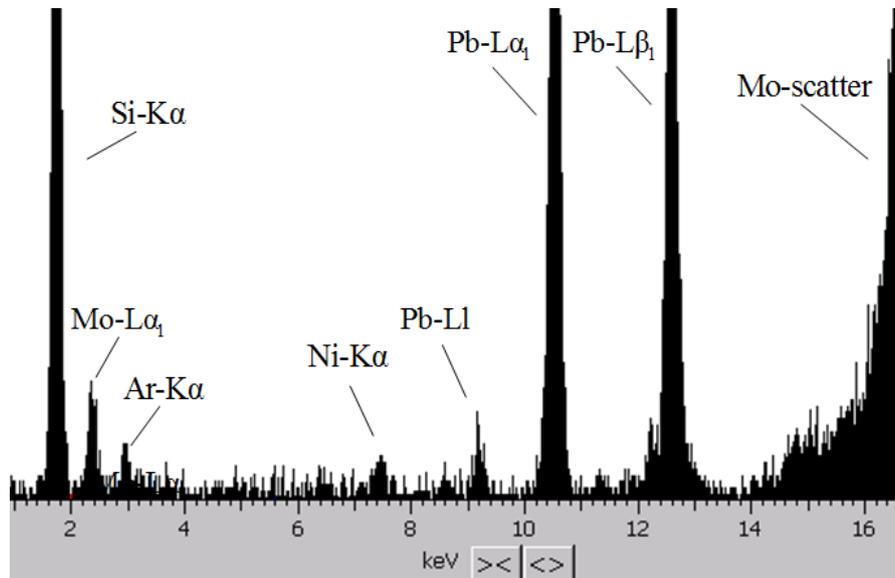
Dabei wurde eine Pb-Blende mit einem Eintrittsspalt des Durchmessers 2 mm angefertigt. Sie hatte eine Dicke von 2 mm und wurde in Richtung Probenstisch mit einem Molybdänblech der Dicke 250 µm abgedeckt, um die dominante Pb-Zählrate etwas zu verringern. Die Öffnungsfläche der neuen Blende betrug lediglich 3.14 mm<sup>2</sup>, was nur wenige Prozent der Detektorkristallfläche beträgt. Damit ist gewährleistet, dass man trotz Berücksichtigung einer möglichen Divergenz der Fluoreszenzphotonen nur der Detektorchip bestrahlt wird. Es sei angemerkt, dass eine solche Blende für reale Messungen einen zu geringen Eintrittsspalt hat, da die Fluoreszenzintensität sehr schwach wäre und der Nachweis von Strukturen mit größeren Dimensionen nicht optimal detektiert werden könnte.



**Abb. 8.7:** Pb-Blende (2 mm Ø) mit Mo-Abdeckung

Drei separate Punkte auf einem Wafer wurden bei einer Messzeit von  $t = 4000$  s gemessen. Für die Messungen wurde der Heliumanschluss am He-Port aktiviert, um die dominanten Argonlinien zu minimieren. Wie bei den beiden anderen Blendendurchmessern ergab sich in

den Spektren neben den Linien von Pb (Blende), Molybdän (Blende), Silizium (Wafer) auch eine nichtverschwindende Nickelzählrate (siehe Abb. 8.8).



**Abb. 8.8:** Spektrum eines blanken Wafers mit einer Pb/Mo-Blende (2 mm Ø)

Dass die Zählrate von Ni nur sehr klein ist sieht man an der Tatsache, dass sowohl die Pb-LI-Linie als auch die Mo-L $\alpha_1$  von der Streuung an der Waferoberfläche einen größeren Beitrag zum Spektrum lieferten. Dennoch ist der Beitrag von Nickel im Spektrum deutlich zu erkennen und lässt eine Verwendung des Detektors für die Anwendung Waferanalyse nicht zu.

Von Herstellerseite gab es lediglich die Information, dass Nickel innerhalb des Detektorhalses als Material eingesetzt wird. Aufgrund der Erfahrungen mit dem kleinsten Blendendurchmesser lässt sich die Bestrahlung des Detektorhalses allerdings ausschließen. Die exakte Lokalisation der Ni-Verteilung müsste man mit kleinen Anregungsquellen analysieren. Weitere Untersuchungen bezüglich des Ketek Siliziumdriftdetektors wurden für die vorliegende Arbeit nicht getätigt. Es musste nun ein anderer Detektor in das Spektrometer integriert werden.

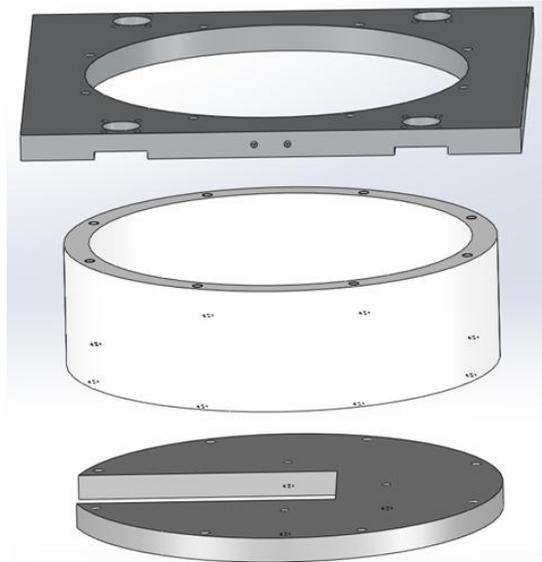
Abschließend sei angemerkt, dass die Adaptierungen des He-Ports mit den unterschiedlichen Blenden eine Reihe von Arbeitsschritten erforderten. Bei jeder Abnahme des He-Ports musste zunächst darauf Rücksicht genommen werden, das Be-Eintrittsfenster nicht zu beschädigen. Außerdem mussten die verwendeten Blendenmaterialien bestellt und angefertigt werden, was den Zeitaufwand dramatisch erhöhte. Nach jedem neuen Einbau des He-Ports musste der Röntgenstrahl neu justiert werden (siehe Kapitel 7), da sich das Höhenverhältnis zwischen Strahl und Abschattungsschiene jedes Mal veränderte. Die Modifikationen des He-Ports haben die meiste Zeit der vorliegenden Diplomarbeit beansprucht, weshalb auch der zeitliche Rahmen des dieser Arbeit zugrundeliegenden Projektes beeinflusst wurde.

## 8.2 AUSBAU DES KETEK SDD UND EINBAU EINES SI(LI)-DETEKTOR

Anstelle des Ketek SDD wurde nun ein Si(Li)-Detektor von Oxford Instruments in das System eingesetzt. Er war im nicht mehr im Betrieb befindlichen Vorgängermodell im Einsatz und besitzt einen He-Port mit einer Eintrittsöffnung von 50 mm<sup>2</sup>. Als Abschirmmaterialien sind Tantal und Molybdän am He-Port angebracht.

Die geometrischen Abmessungen des Detektors verlangten die Konstruktion einer neuen Befestigungsvorrichtung, da das neue Detektoreintrittsfenster bei Montage an der alten Auflagenebene des SDD um etwa 8 cm zu hoch stand.

Die Konstruktion erforderte Stabilität gegenüber Erschütterungen (z.B. bei Befüllung des Dewars) und sollte gleichermaßen justierbar in alle Richtungen sein. Sie war anzubringen auf einem fix positionierten Spektrometergerüst, welcher die Referenzebene für die Konstruktion definierte.



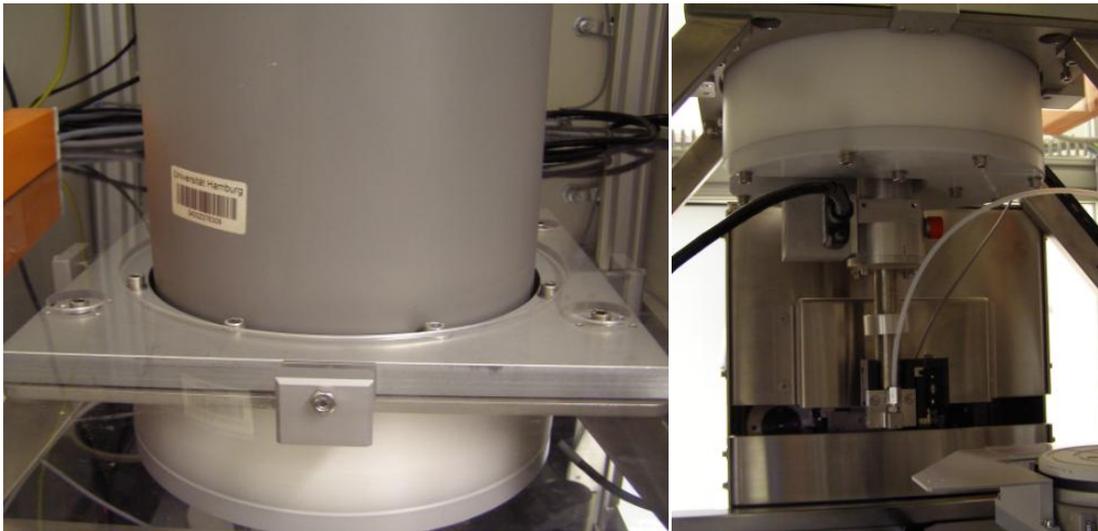
**Abb. 8.9:** Montageplatte, Dewarkessel und Befestigungsscheibe (Bez. von oben nach unten)

Die neue Halterung besteht aus drei Teilen:

- *Montageplatte:* Diese quadratische Platte wurde aus Aluminium gefertigt und besitzt ein 23 cm breites Loch, in dem der Dewar abgesenkt werden konnte. An den Außenkanten konnte mithilfe von Abstandsschrauben die gesamte Konstruktion in der xy –Ebene um mehrere mm verschoben werden. Durch Einkerbungen an der Unterseite konnte außerdem die z-Ebene relativ zum fix eingebauten Gerüst des Spektrometers variiert werden.
- *Dewarkessel:* Der Dewarkessel wurde aus Polyethylen gefertigt und wurde an der Unterseite der Montageplatte befestigt. Seine Wandstärke beträgt 1.5 cm und besitzt

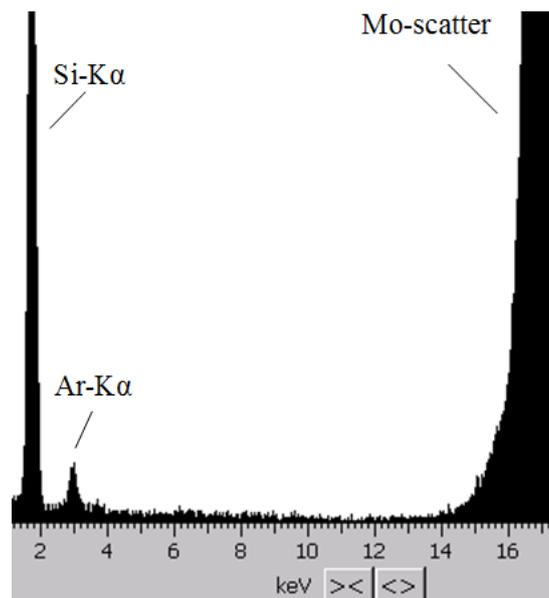
an der Unterseite eine Stufe, die als Abstellplatz für den Dewar während der Umbauarbeiten diene.

- *Befestigungsscheibe*: Die Befestigungsscheibe wurde an den Dewarkessel montiert und aus Polyoxymethylen gefertigt. Der Detektortisch wurde daran angeschraubt und bildete die Referenzhöhe für das Eintrittsfenster des Si(Li)-Detektors. Die Befestigungsscheibe wurde an einer Seite ausgefräst, um den Vorverstärker und den Detektorhals zu umgehen.



**Abb. 8.10:** Eingebauter Si(Li)-Detektor in der neuen Halterung

Zum Testen des neuen Detektors wurde ein blankes Spektrum aufgenommen (Abb.8.11). Es zeigten sich keine Spuren von Nickel und anderer Verunreinigungselemente in den Analysen.



**Abb.8.11:** Blankspektrum nach dem Tausch der Detektoren

Das blanke Spektrum aus Abb. 8.11 war ein weiterer Beleg dafür, dass die im vorigen Abschnitt beschriebenen Nickelkontaminationen aus dem Innenraum des Ketek SDD kommen mussten, da mit dem Si(Li)- Detektor mit einer Eintrittsblende von 50 mm<sup>2</sup> verunreinigungsfreie Spektren aufgenommen werden konnten.

Der Umbau auf den Si(Li)-Detektor erforderte nun die Bestimmung der genauen Messposition bei Ansteuerung eines gewählten Punktes.

### 8.3 AUSRICHTUNG DER MESSPOSITION

Nach dem Einbau des Detektors war es nun notwendig, die xy-Positionierung des Wafers zu bestimmen. Obwohl bei der Konstruktion der eingebaute Halterung dafür gesorgt wurde, dass die neue Detektorachse mit der Achse des alten Detektors übereinstimmt, sind bei der Produktion bei größeren Dimensionen Verschiebungen im mm-Bereich nicht unüblich. Es galt nun, die neue Detektorachse in die optimale Messposition zu justieren, damit der mit der Software angesteuerte Messpunkt mit dem tatsächlich unter dem Detektor positionierten Waferpunkt übereinstimmt. Im Falle einer Abweichung könnte man die gesamte Detektorhalterung in xy-Richtung verschieben. Außerdem könnte softwareseitig ein Offsetwert für den Wafertisch festgesetzt werden, was die Tischkoordinaten neu definiert.

Ungenauere Anfahrpositionen von Messpunkten unterhalb des Detektors sind als große Fehlerquelle in der TXRF bekannt [37]. Obwohl die Eintrittsblende des He-Ports aufgrund des großen Durchmessers von 8 mm eine kleine horizontale Verschiebung erlauben würde, ist es bei der Untersuchung von größeren Strukturen signifikant, dass der Detektor die gesamte zu untersuchende Fläche sieht, sodass keine Reduktion der Fluoreszenzintensität auftritt.

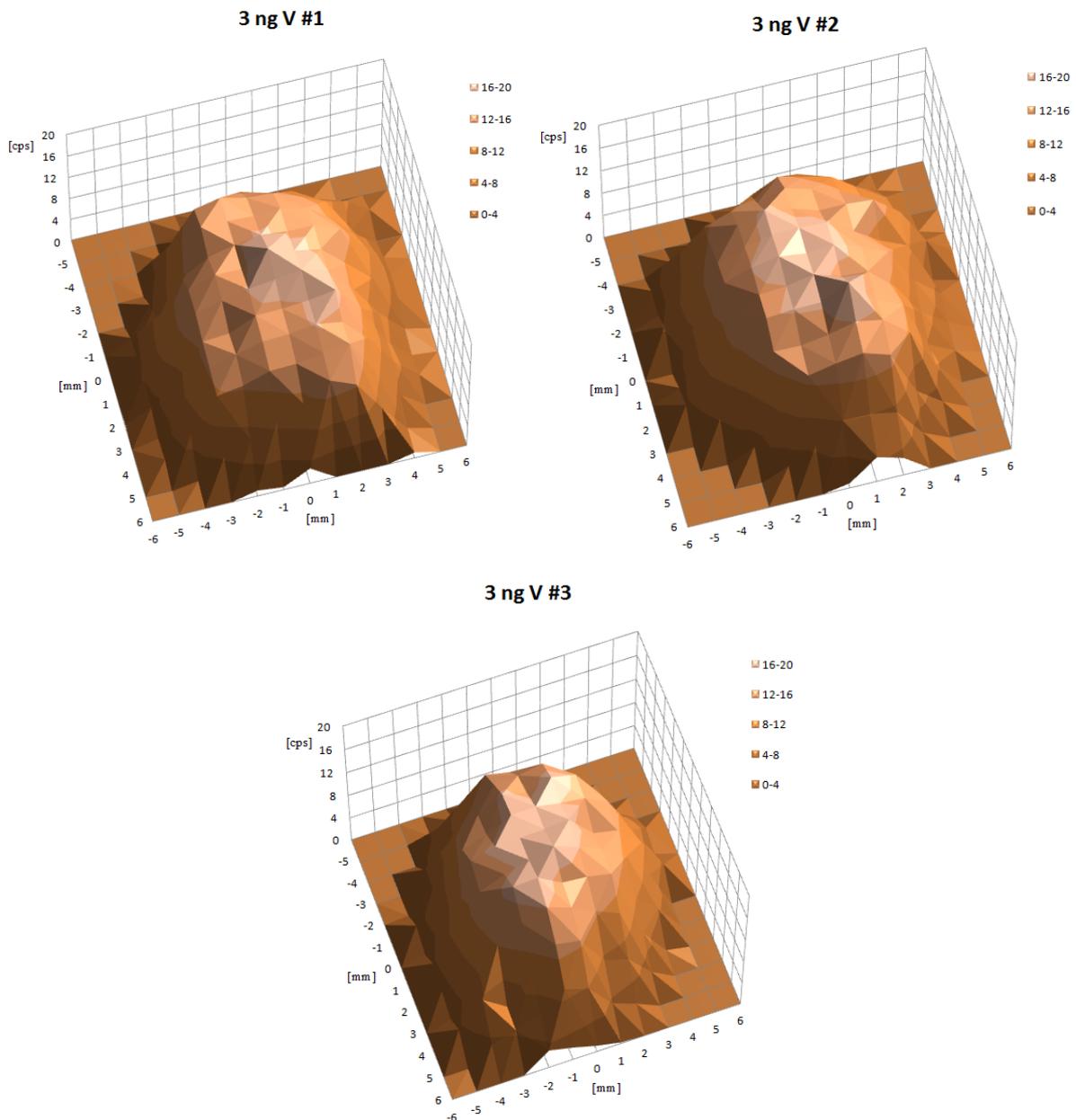
Nachdem die Genauigkeit des menschlichen Auges für sehr kleine Abmessungen nicht ausreicht, um einzelne Messpositionen zu orten, sind drei Proben aus Vanadium hergestellt worden, um die lokale Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität zu beobachten. Vanadium wurde als Element gewählt, weil es kein Kontaminationselement ist und seine Anregung mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung möglich ist.

Obwohl V als Verunreinigungselement nicht bekannt ist, wurde zunächst die Reinheit von drei blanken Probenträgern verifiziert. Dazu wurden auf jedem Wafer 10 Messpositionen für je  $t = 500$  s bei Volleistung ( $U = 55$  kV,  $I = 50$  mA) gemessen. Die Reinheit war wichtig um eine einheitliche Trocknung der Proben zu ermöglichen.

Danach wurde eine 5 ppm V-Lösung (verdünnt von einer 1000 ppm Standardlösung) hergestellt und je 3 ng auf jeden Wafer aufgebracht. Dazu wurden mithilfe dem am Atominstitut entwickelten Nanodispenser [51] 600 nl der Lösung auf die Mittelposition der Wafer pipettiert. Die Mitte eines Wafers wurde durch die Koordinaten  $x = 0$  und  $y = 0$  mm definiert und diente als Referenzposition für Höhen- und Winkelkurven.

In der ersten Messserie wurden die drei Wafer in einem Raster von 12 mm in x- und y-Richtung um die Mitte des Wafers bei einer Schrittweite von 1 mm abgescannt. Jeder Punkt wurde für  $t = 300$  s bestrahlt. Dabei wurde zunächst untersucht, ob eine der drei Tropfen verronnen ist, da dies eine Fehlerquelle bei der Ausrichtung der Messposition darstellt. Dies würde sich in unterschiedlichen Es wurde für alle Proben ein annähernd konstanter Fluoreszenzbereich mit einer Fläche von 50 mm<sup>2</sup> (Größe der Detektorblende) irgendwo auf dem Raster lokalisiert erwartet. Sollte nun ein V-Tropfen während der Probenpräparation verronnen sein, so würde sich das in einem unterschiedlichen Fluoreszenzverhalten auf dem

abgescanten Bereich zeigen. In Abb. 8.12 sind die erhaltenen Fluoreszenzintensitäten in einer dreidimensionalen Darstellung gezeigt.

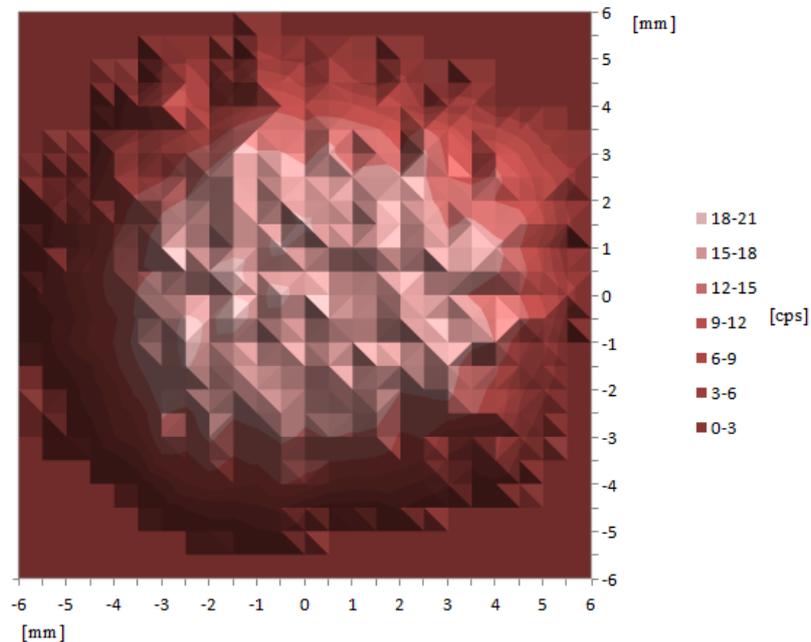


**Abb. 8.12:** Dreidimensionale Darstellung der Fluoreszenzintensitäten der drei V-Proben an den einzelnen Messpunkten

Wie aus Abb. 8.12 ersichtlich ist, zeigte das Verhalten der emittierten Fluoreszenzintensitäten eine ähnliche Charakteristik. Es konnte daher ausgeschlossen werden, dass ein V-Tropfen vor dem Trocknen verronnen ist oder ein Positionierungsfehler bei der Probenpräparation mit dem Nanodispenser geschehen ist. Damit wurde gezeigt, dass alle drei Proben zur detaillierteren xy-Positionsbestimmung verwendet werden konnten.

Obwohl bereits aus Abb. 8.12 erkennbar ist, dass die maximale Fluoreszenzintensität der Proben um  $x = 0$  mm und  $y = 0$  mm lokalisiert war, wurde eine der Proben nun auf derselben

Fläche mit einer geringeren Schrittweite von 0.5 mm gemessen, um genauere Daten zu generieren. Jeder Punkt wurde wie vorhin für  $t = 300$  s gemessen. Die Fluoreszenzfläche über dem abgescannten Bereich ist in Abb. 8.13 in einer zweidimensionalen Darstellung illustriert.



**Abb. 8.13:** Emittierte Fluoreszenzintensität der V-Probe im feinen Raster in einer zweidimensionalen Darstellung

An der Position des hellen Bereiches in Abb. 8.13 ist ersichtlich, dass um  $x = 0$  mm und  $y = 0$  mm die höchste Fluoreszenzintensität gemessen wurde. Dies war der Beweis, dass trotz der Detektorumbauarbeiten die Genauigkeit bezüglich der Positionierung erhalten werden konnte. Da keine weiteren Adaptierungen der Detektorhalterung notwendig waren, konnten die Messungen der zu untersuchenden Picoliter Proben durchgeführt werden.

## 9 SIMULATION VON FLUORESZENZINTENSITÄTEN

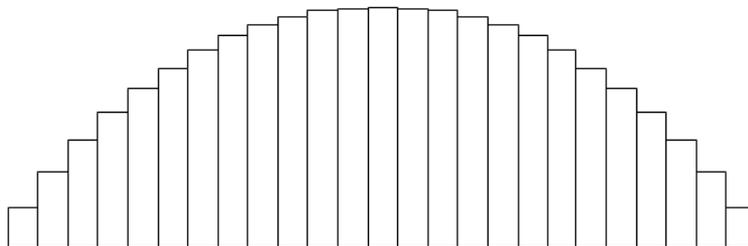
Der Einfluss von Abschattungseffekten von verschiedenen Picoliter Geometrien sollte auch mit einem Simulationsprogramm berechnet werden. Das Programm wurde von C. Horntrich im Rahmen ihrer Dissertation entwickelt und seine Leistungsfähigkeit in wissenschaftlichen Studien bestätigt [52]. Zur genaueren Nachvollziehbarkeit der Vorgehensweise werden die Grundzüge des Modells eingehender erklärt.

### 9.1 GRUNDLAGEN

Die Berechnung der Emission von Fluoreszenzstrahlung einer beliebig geformten elementaren TXRF Probe stützt sich auf die Intensitätsformel für Dünnschichtapproximation und Modellrechnungen zur monoenergetischen Anregung [53]. Zur Vereinfachung wurden folgende Annahmen getätigt:

- Die Probe befindet sich im Vakuum. Es kommt demzufolge zu keiner Absorption der Strahlung zwischen Röntgenquelle und Probe bzw. Probe und Detektor.
- Der Detektor ist ideal (Wirkungsgrad =1) und sieht den ganzen unteren Halbraum ( $2\pi$ ) bei Vernachlässigung aller Geometriefaktoren. Alle erzeugten Fluoreszenzphotonen werden detektiert.
- Die anregende Strahlung ist monoenergetisch und besitzt keine Divergenz.
- Betrachtet wird nur die Fluoreszenzstrahlung, welche normal zur Probenoberfläche emittiert wird.

Jede Probe wird durch eine diskrete Anzahl von Quadern simuliert. Jeder Quader hat eine unterschiedliche Höhe, Breite und Tiefe, sodass jede spezielle Probenform aus beliebig vielen Quadern zusammengesetzt wird. Abb. 9.1 zeigt dies am Beispiel einer zweidimensionalen Darstellung eines Kugelsegments aufgebaut aus Quadern variabler Höhe.

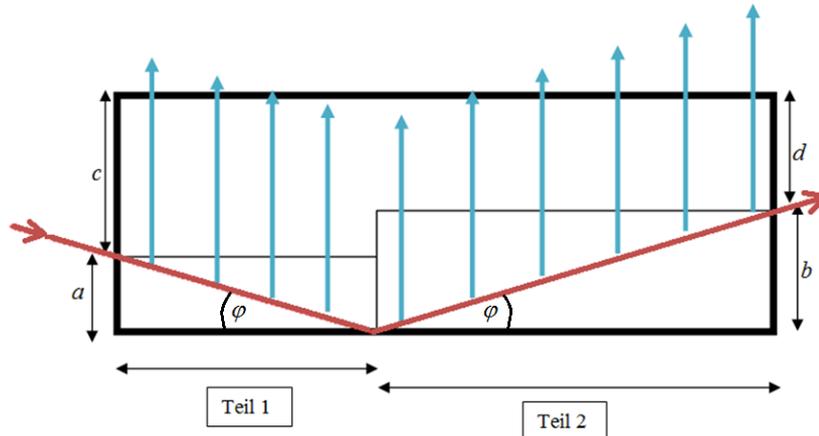


**Abb. 9.1:** Quadergeometrie am Beispiel eines zweidimensionalen Kugelsegments

Um die Fluoreszenzintensität einer Probe wie in Abb. 9.1 zu bestimmen, muss die Emission jedes einzelnen Quaders bestimmt werden. Daher wird anschließend die Kalkulation für einen einzigen zweidimensionalen Testquader demonstriert. Die mathematischen Details stützen auf das Gesetz von Beer-Lambert (2.17).

## 9.2 FLUORESZENZINTENSITÄT EINES EINZELNEN QUADERS

Eine Quelle emittiert Röntgenstrahlung der Intensität  $I_0$  und der Energie  $E_0$ . Sie trifft auf den Quader unter einem Einfallswinkel von  $\varphi$ , durchdringt diesen und wird unter dem gleichen Winkel totalreflektiert. Die Fluoreszenzstrahlung wird normal zur Oberfläche emittiert. Zur weiteren Vorgehensweise wird der bestrahlte Testquader in zwei Teile unterteilt. (siehe Abb. 9.2).



**Abb. 9.2:** Darstellung zur Emission von Fluoreszenzstrahlung eines Quaders

Die auftretende Absorption betrifft die Primärintensität und die Fluoreszenzintensität. Die Beiträge der beiden Teile des Quaders werden einzeln betrachtet und danach aufsummiert. Die auftretende Absorption muss durch folgende Faktoren berücksichtigt werden:

- Absorption der Primärstrahlung im ersten Teil:

$$I_0(E_0) \cdot e^{-\mu(E_0) \cdot \frac{x_1}{\sin \varphi}} \quad (9.1)$$

- Absorption der Primärstrahlung im zweiten Teil:

$$I_0(E_0) \cdot e^{-\mu(E_0) \cdot \frac{a}{\sin \varphi}} \cdot R(\varphi) \cdot e^{-\mu(E_0) \cdot \frac{x_2}{\sin \varphi}} \quad (9.2)$$

- Absorption der Fluoreszenzstrahlung im ersten Teil:

$$e^{-\mu(E_{X_j}) \cdot x_1} \cdot e^{-\mu(E_{X_j}) \cdot c} \quad (9.3)$$

- Absorption der Fluoreszenzstrahlung im zweiten Teil

$$e^{-\mu(E_{X_j}) \cdot x_2} \cdot e^{-\mu(E_{X_j}) \cdot d} \quad (9.4)$$

Bei kompletter Anwendung der oben angeführten Terme ergibt sich für die emittierte Intensität eines einzelnen Quaders:

$$I(E_{X_{j,i}}) = \int_0^a I_0(E_0) \cdot S_i \cdot c_i \cdot \frac{\rho \cdot dx_1}{\sin \varphi} \cdot e^{\left( \frac{\mu(E_0)}{\sin \varphi} \cdot x_1 - \frac{\mu(E_{X_{j,i}})}{\sin \varphi} \cdot (x_1 + c) \right)} + \int_0^b I_1(E_0) \cdot R(\varphi) \cdot S_i \cdot c_i \cdot \frac{\rho \cdot dx_2}{\sin \varphi} \cdot e^{\left( \frac{\mu(E_0)}{\sin \varphi} \cdot x_2 - \frac{\mu(E_{X_{j,i}})}{\sin \varphi} \cdot (x_2 + d) \right)} \quad (9.5)$$

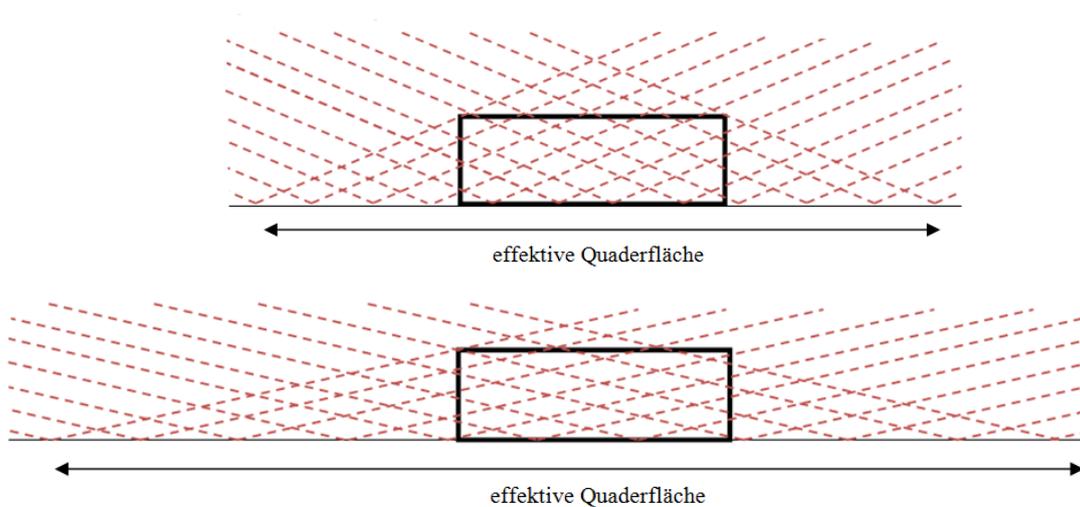
Dabei wurde folgende Abkürzung verwendet:

$$I_1(E_0) = I_0(E_0) \cdot e^{\left( -\frac{\mu(E_0)}{\sin \varphi} \cdot a \right)} \quad (9.6)$$

Die Integration über  $x$  ist elementar und kann analytisch durchgeführt werden. Daraus resultiert:

$$I(E_{X_{j,i}}) = I_0(E_0) \cdot S_i \cdot c_i \cdot \frac{a}{\sin \varphi} \cdot \frac{1 - e^{\left( -\frac{\mu(E_0)}{\sin \varphi} - \mu(E_{X_{j,i}}) \right) \cdot a}}{\left( \frac{\mu(E_0)}{\sin \varphi} + \mu(E_{X_{j,i}}) \right) \cdot a} \cdot e^{-\mu(E_{X_{j,i}}) \cdot c} + I_1(E_0) \cdot R(\varphi) \cdot S_i \cdot c_i \cdot \frac{b}{\sin \varphi} \cdot \frac{1 - e^{\left( -\frac{\mu(E_0)}{\sin \varphi} - \mu(E_{X_{j,i}}) \right) \cdot b}}{\left( \frac{\mu(E_0)}{\sin \varphi} + \mu(E_{X_{j,i}}) \right) \cdot b} \cdot e^{-\mu(E_{X_{j,i}}) \cdot d} \quad (9.7)$$

Im Simulationsprozess wird jeder Quader von mehreren Strahlen angeregt, sodass dieser vollständig bestrahlt wird. Abhängig vom Anregungswinkel ergibt sich für jeden Quader eine unterschiedliche effektive Fläche, welche den für die Bestrahlung relevanten Grundriss der Probe bestimmt (siehe Abb.9.3). Die Ermittlung der Differenz zwischen zwei Teilstrahlen erfolgt durch die mittlere Quaderbreite.



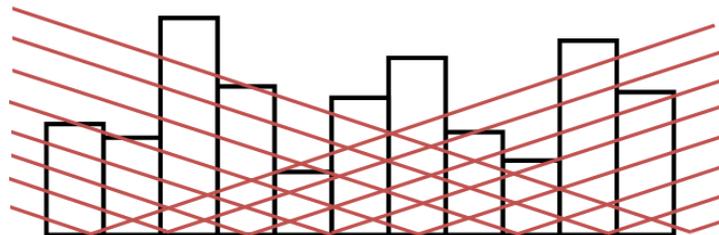
**Abb. 9.3:** effektive Quaderfläche bei zwei unterschiedlichen Anregungswinkeln

Für die Gesamtintensität wird die Summe der Intensitäten der einzelnen Strahlen gebildet. Für die vollständig emittierte Strahlung wird der Gesamtwert noch mit der Quaderdicke multipliziert.

Die größere effektive Fläche bei kleineren Anregungswinkeln bewirkt einen höheren Wert der Gesamtintensität, da die Emissionsstrahlen einen längeren Weg durch die Probe nehmen. Dies muss aber keinesfalls eine bessere Anregung bedeuten, da der Intensitätswert nicht absolut zu verstehen ist, sondern nur zum Vergleich mit anderen Geometrien dient.

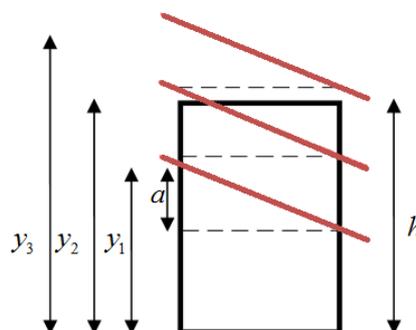
### 9.3 SIMULATION VON BELIEBIG GEFORMTEN PROBEN

Zur Anwendung von beliebig geformten Proben werden einzelne kleine Quader zu größeren Strukturen zusammengesetzt. Da es auch zu geometrischen Verdeckungen von Probenteilen durch andere kommen kann, wird für jeden Quader separat berechnet, ob er von einem Teilstrahl der Quelle durchdrungen wird. In Abb. 9.4 ist ein Ausschnitt der Primärstrahlung durch eine willkürlich geformte Probe dargestellt.



**Abb. 9.4:** Ausschnitt der Primärstrahlung durch eine beliebig geformten Probe

Die detaillierte Betrachtung eines einzelnen Quaders aus Abb. 9.4 zeigt, dass jeder Teilstrahl unter einer speziellen Eintrittshöhe  $y$  auf unterschiedliche Probenteile trifft. Dabei müssen drei Fälle unterschieden werden (siehe Abb.9.5).



**Abb. 9.5:** Darstellung zur Bestrahlungsmöglichkeit eines Quaders;  $h$  ist die Quaderhöhe,  $y_i$  bezeichnet die Teilstrahlhöhe am Frontende,  $a$  bezeichnet den Höhenverlust

Es muss nun eine Fallunterscheidung für jeden Teilstrahl durchgeführt werden:

- $y \leq h$ : Der Teilstrahl durchdringt den Quader komplett.
- $h+a > y > h$ : Der Quader wird nur teilweise durchdrungen.
- $y > h+a$ : Es findet keine Durchdringung des Strahls statt.

Für jeden Probenquader und Teilstrahl wird nun zwischen den drei Fällen ausgewählt und dies durch konsequente Anwendung von Winkelfunktionen in Gleichung (9.7) berücksichtigt [52].

## 10 MESSUNGEN

Zur Untersuchung des unterschiedlichen Fluoreszenzverhaltens von verschiedenen Probengeometrien und Strukturen wurden zwei Wafer untersucht, welche von den Kooperationspartnern des Los Alamos National Laboratory, USA, unter der Leitung von G.J. Havrilla hergestellt wurden. Im ersten Teil wurde Schwerpunkt auf das unterschiedliche Absorptionsverhalten von  $\mu\text{l}$ - und  $\text{nl}$ -Proben gelegt. Im zweiten Abschnitt wurden unterschiedliche Picoliter Strukturen untersucht.

### 10.1. DAS ABSORPTIONSVERHALTEN VON $\text{ML}$ - UND $\text{PL}$ -PROBEN

Zunächst soll das Absorptionsverhalten von  $\mu\text{l}$ - und  $\text{pl}$ - Proben untersucht werden. Dazu sind Probenmassen von 0.1, 0.25, 0.5, 1, 5 und 19.2 ng zu je 1  $\mu\text{l}$  beziehungsweise 0.1, 0.25, 0.5, 1, 5, und 18 ng zu je 1.8  $\text{nl}$  (6x300  $\text{pl}$ ) auf einen blanken Wafer pipettiert worden. Als Elementstandard wurde Nickel verwendet. Die hergestellten Probenmassen und Lösungen sind in Tabelle 10.1 aufgelistet.

Masse [ng]	Lösung [g/l]	Menge [ $\mu\text{l}$ ]	Menge [nl]
19.2	0.0192	1	-
5	0.005	1	-
1	0.001	1	-
0.5	0.0005	1	-
0.25	0.00025	1	-
0.1	0.0001	1	-
18	10	-	1.8 (6x300 $\text{pl}$ )
5	2.78	-	1.8 (6x300 $\text{pl}$ )
1	0.56	-	1.8 (6x300 $\text{pl}$ )
0.5	0.28	-	1.8 (6x300 $\text{pl}$ )
0.25	0.14	-	1.8 (6x300 $\text{pl}$ )
0.1	0.06	-	1.8 (6x300 $\text{pl}$ )

**Tab. 10.1:** Probenmassen und Lösungen der  $\text{pl}$ - und  $\mu\text{l}$ - Proben

Bei der Produktion der Proben der Menge 1.8  $\text{nl}$  wurden jeweils 6x300  $\text{pl}$  übereinander pipettiert, um die erforderliche Menge zu erhalten.

Die Messung jeder Probenmasse wurde sechsmal durchgeführt. Die Versuchsparameter waren  $U = 50 \text{ kV}$ ,  $I = 55 \text{ mA}$ ,  $t = 600 \text{ s}$ . Als Röntgenquelle diente eine Long Fine Focus Röhre mit Mo-Anode der Anregungsenergie  $E = 17.48 \text{ keV}$ . Die Detektion erfolgte mit einem  $80 \text{ mm}^2$  Si(Li)-Detektor von *Oxford Instruments*. Die Messergebnisse sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst.

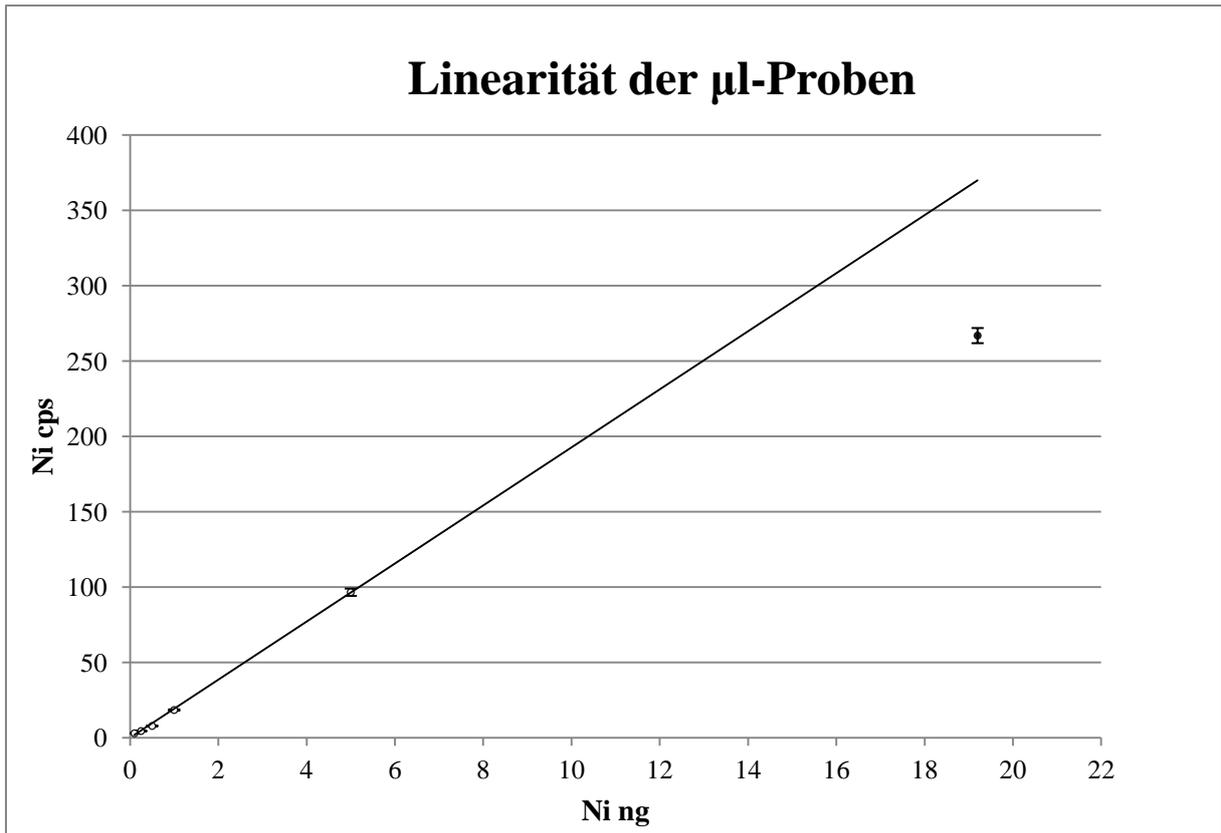
Masse [ng]	Menge	Ni [cps]	SD [cps]	SD [%]
19.2	1 $\mu$ l	266.91	5.02	1.9
5	1 $\mu$ l	96.63	2.43	2.5
1	1 $\mu$ l	18.48	0.44	2.4
0.5	1 $\mu$ l	7.88	0.32	4.1
0.25	1 $\mu$ l	4.53	0.15	3.3
0.1	1 $\mu$ l	3.01	0.18	6
18	1.8 nl	479.93	3.04	0.6
5	1.8 nl	134.08	2.64	2
1	1.8 nl	38.2	1.2	3.1
0.5	1.8 nl	13.5	0.42	3.1
0.25	1.8 nl	7.1	0.31	4.4
0.1	1.8 nl	3.36	0.27	8

**Tab. 10.2:** Zählraten der einzelnen Probenmassen und zugehörige Standardabweichungen

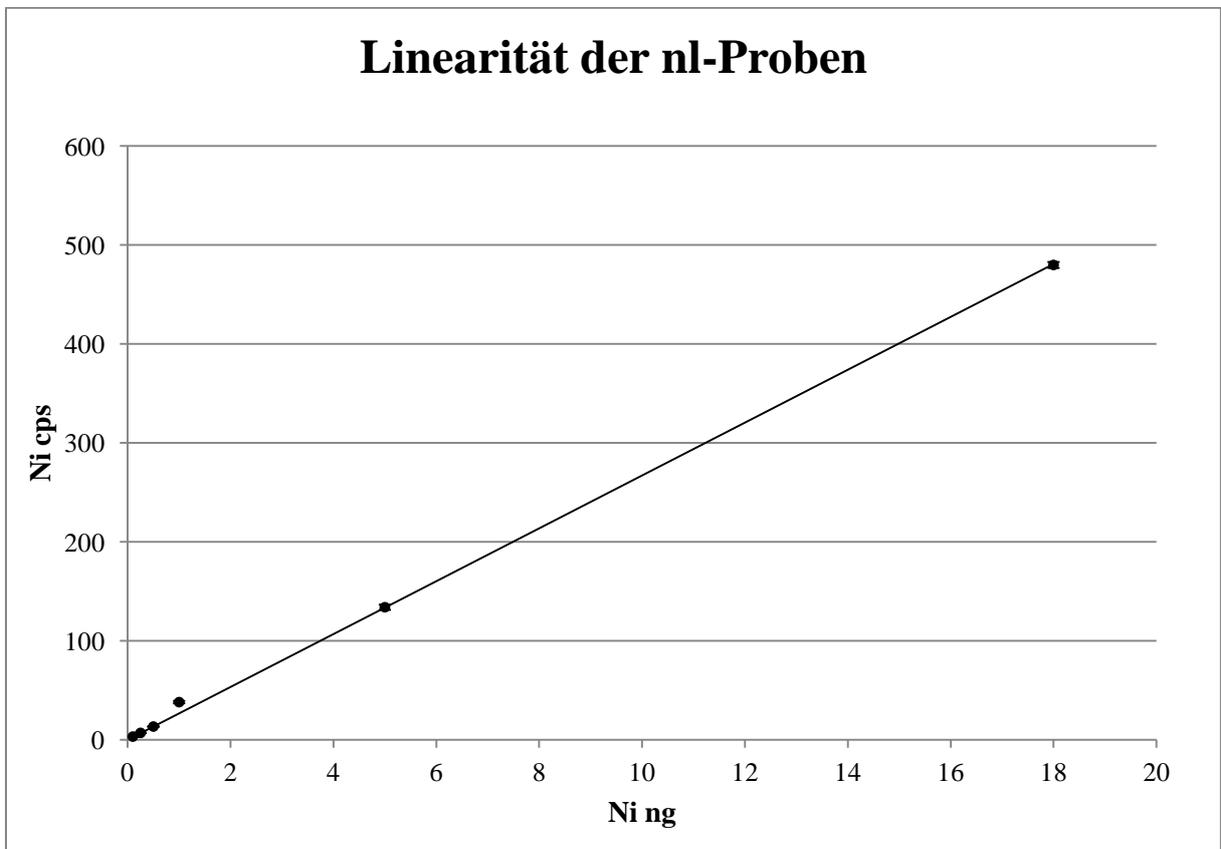
Wie aus Tabelle 10.2 ersichtlich ist, zeigten die 1.8 nl–Proben eine bessere Fluoreszenzintensität für alle Massen gegenüber den  $\mu$ l-Proben. Als Beispiel sei die Masse 1ng erwähnt, welche als 1  $\mu$ l-Probe eine Zählrate von 18.48 cps und als 1.8 nl-Probe eine Zählrate von 38.2 cps zeigten.

Eine mögliche Interpretation dieses Ergebnisses wird z.B. in [16, 21] geliefert, welche eine höhere Fluoreszenzintensität von filmartigen Proben am isokinetischen Winkel gegenüber partikelartigen Proben darstellt. Dies könnte die Ursache der unterschiedlichen Zählraten sein, da nl-Droplets gewöhnlich eine filmartige Winkelcharakteristik zeigen [41].

Die Linearitätsgeraden sind in Abb. 10.1 und Abb. 10.2 dargestellt.



**Abb. 10.1:** Linearitätsverhalten der  $\mu$ l-Proben



**Abb. 10.2:** Linearitätsverhalten der nl-Proben

Die Linearitätskurven sind ein eindrucksvoller Beweis für die bei geringeren Probenmassen eintretende Absorption der  $\mu\text{l}$ -Proben. Die Linearität war bis zur 5 ng Probe gut erfüllt, was mit den Literaturwerten der einsetzenden Absorption vergleichbar ist, welche eine eintreffende Abweichung ab 3-10 ng vorausgesagt hatten [29,30]. Das Fluoreszenzsignal der 19.2 ng Probe lag deutlich unterhalb der Geraden und zeigte das Absorptionsverhalten der Strahlung. Vergleicht man die experimentell bestimmte Fluoreszenzintensität bei 19.2 ng mit der Abweichung von der Kalibriergerade, so lag die erhaltene Zählrate 28 % zu niedrig, was den Absorptionscharakter unterstrich.

Die Linearität der 6x300  $\mu\text{l}$  Proben war bis zur größten Probenmasse von 18 ng gut erfüllt, was die Anwendung von kleinen Probenvolumina in der TXRF rechtfertigt. Der Grund für die bessere Gerade war die allgemein geringere Ausdehnung der Probe aufgrund der geringen Probenvolumina, welche den geometrischen Weg der Primärstrahlung und damit die auftretende Massenabschwächung reduzierte [30].

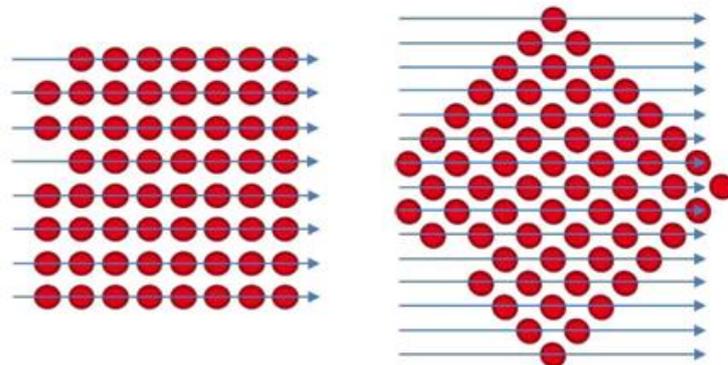
Die experimentellen Ergebnisse sind ein Beweis, dass kleinere Probenvolumina in der TXRF zu besseren Ergebnissen führen, da die Absorption bei höheren Massen auftritt. Es ist zu erwarten, dass die Absorption für Anregungsenergien näher an der Ni-K-Schale stärker auftritt [31].

## 10.2 UNTERSUCHUNG VON PICOLITER-ARRAYS AUF WAFERN

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse des vorherigen Abschnitts sollten nun unterschiedliche pl-Proben analysiert werden, um sowohl die Ausbeute der Fluoreszenz als auch das Linearitätsverhalten zu bestimmen. Dabei sollte der Schwerpunkt auf Abschattungseffekten liegen. Darunter versteht man den Einfluss von geometrischen Verdeckungen von Teilen der Probe durch andere Probenteile auf die Fluoreszenzstrahlung und die auftretende Absorption. Die Analyse wurde in zwei Abschnitte gegliedert. Im ersten Teil wurden die mit der Color-Xray-Camera beobachteten Abschattungseffekte (siehe Kapitel 6) simuliert und mit Messergebnissen verglichen. Dies sollte auch die Anwendung des Simulationsprogramms (siehe Kapitel 9) zeigen. Im zweiten Teil erfolgte die Berechnung und Messung von drei unterschiedlichen Picodroplet-Anordnungen.

### 10.2.1 SIMULATION DER *SIDE-ON* UND *EDGE-ON* GEOMETRIE

Die Geometrie besteht aus 62 Droplets und ist in einem regelmäßigen 8x8 Muster angeordnet, wobei zwei Plätze nicht gedruckt wurden. Die einzelnen Droplets haben einen Abstand von 200  $\mu\text{m}$ . Die Bestrahlung normal auf eine Dropletwand wird *Side-On* Anordnung genannt, während die um 45° rotierte Anordnung mit *Edge-On* bezeichnet wird. (siehe Abb. 10.3).



**Abb. 10.3:** Array aus 62 Picodroplets; links: *Side-On* Anordnung, rechts: *Edge-On* Anordnung [49]

Zur Bestimmung der geometrischen Abmessungen der einzelnen Droplets wurden 8 Droplets mittels AFM untersucht. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 10.3 aufgelistet.

Droplet Nr.	$z_{\max}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$z_{\text{mittel}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$z_{\text{median}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	V [ $\mu\text{m}^3$ ]
1	7.407	3.564	3.655	2605
2	6.063	3.211	3.384	2332
3	6.188	3.330	3.572	2606
4	6.069	3.388	3.652	2600
5	6.275	3.123	3.198	1942
6	6.391	3.366	3.485	2527
7	6.061	3.270	3.538	2472
8	6.927	3.010	3.133	2154

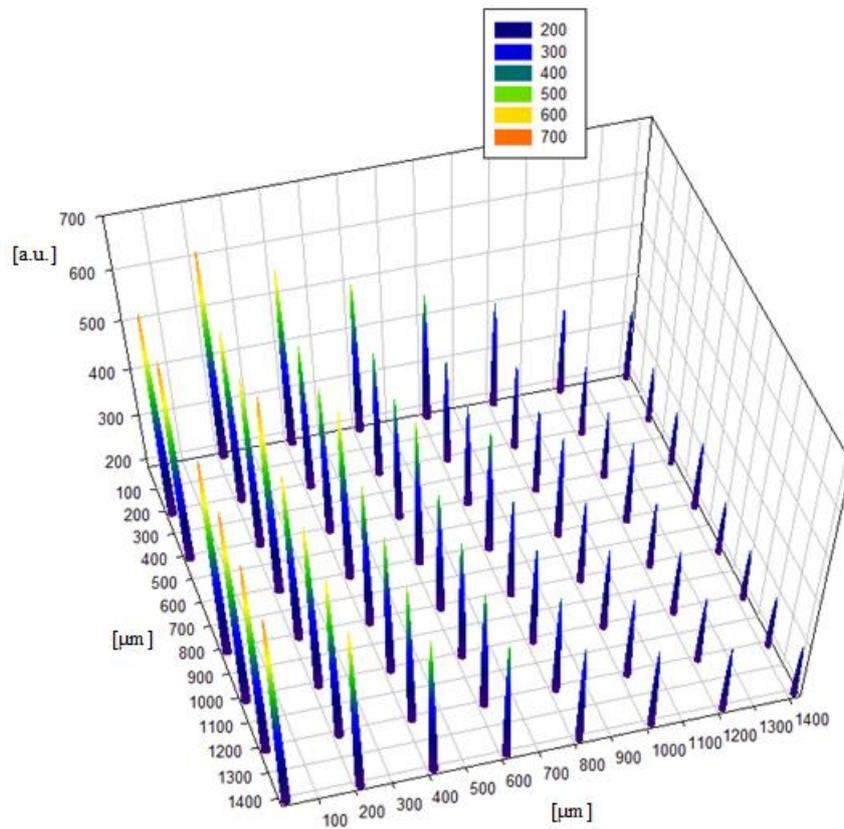
**Tab. 10.3:** AFM Ergebnisse zur Bestimmung der Dropletabmessungen [54]

Da Picoliter-Droplets gewöhnlich als Kugelsegmente trocknen [45], wurden die einzelnen Droplets für die Berechnungen dieser Geometrie angepasst. Als Höhe wurde der mittlere  $z_{\max}$ -Wert von  $6.423 \mu\text{m}$  gewählt und der Durchmesser wurde auf  $30 \mu\text{m}$  gesetzt. Das ergab ein Kugelsegmentvolumen von  $2408 \mu\text{m}^3$ , was eine gute Approximation für das mittlere Volumen von  $2404 \mu\text{m}^3$  lieferte. Mit einer Dropletmasse von  $550 \text{ pg}$  konnte damit eine Nickeldichte von  $0.228 \text{ g/cm}^3$  bestimmt werden.

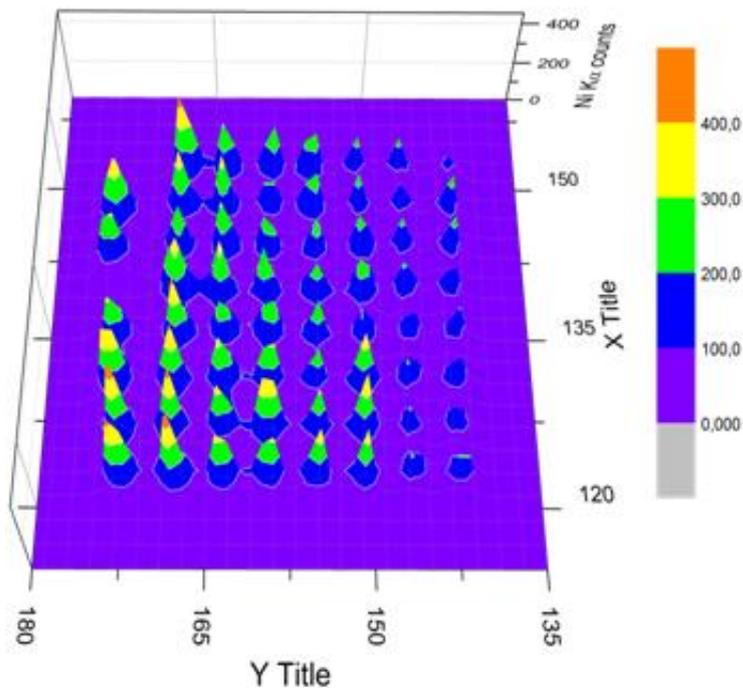
Es sei angemerkt, dass die Dropletabmessungen relativ stark schwanken können. Die Abweichungen der Volumina und maximaler Höhe waren teilweise deutlich über 10 % von den Mittelwerten unterschieden. Außerdem wurden nur 8 Droplets analysiert, weshalb die mittleren Abmessungen mit einer größeren Unsicherheit behaftet sein könnten.

Neben den geometrischen Parametern wurden auch die Anregungsbedingungen ( $E = 9.67 \text{ keV}$ ,  $\varphi = 0.0321 \text{ mrad}$ ) in der Berechnung berücksichtigt. Außerdem wurde zum Vergleich der Daten die Droplet-Anordnung am Synchrotron von den Kooperationspartnern der Universität Hamburg noch einmal vermessen. Als Quelle diente Synchrotronstrahlung der BAMline in Berlin mit einem Ni/C Multilayersystem. Die Anregungsbedingungen ( $E = 9.67 \text{ keV}$ ,  $\varphi = 0.321 \text{ mrad}$ ) wurden in Übereinstimmung mit den Simulationsberechnungen gewählt.

Die emittierten Fluoreszenzintensitäten der *Side-On* Geometrie werden in den Abb. 10.4 und Abb. 10.5 dargestellt. Die relativen Intensitäten einer ausgewählten Dropletreihe sind in Tab. 10.4 aufgelistet. Die Nummerierung wurde dabei ausgehend von den nicht verdeckten Droplets durchgeführt.



**Abb. 10.3:** Berechnete Fluoreszenzintensität der *Side-On* Geometrie unter den Anregungsbedingungen  $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 0.0321$  mrad



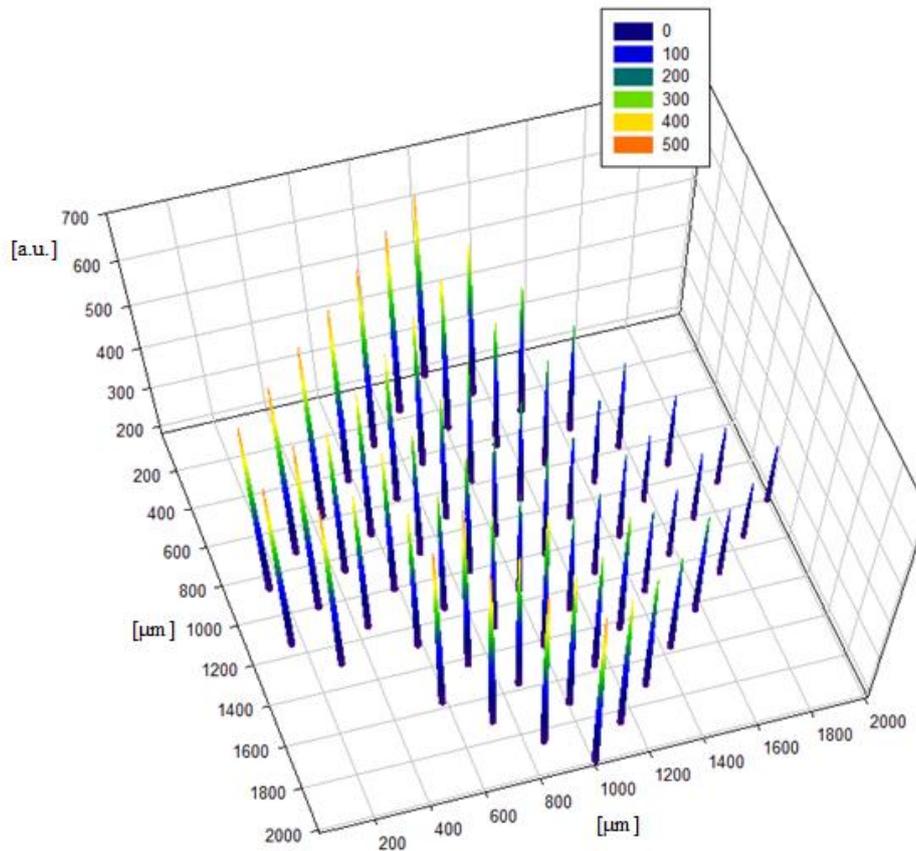
**Abb. 10.4:** Gemessene Fluoreszenzintensität der *Side-On* Geometrie unter den Anregungsbedingungen  $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 0.0321$  mrad [54]

Droplet	1	2	3	4	5	6	7	8
$I/I_o$ (berechnet)	1	0.898	0.808	0.728	0.657	0.594	0.537	0.487
$I/I_o$ (gemessen)	1	0.950	0.832	0.761	0.547	0.661	0.440	0.375

**Tab. 10.4:** Berechneter und gemessener Intensitätsverlust einer ausgewählten Dropletreihe aufgrund der Abschattung [54]

Die Messergebnisse aus Tab. 10.4 zeigen, dass auch stärker verdeckte Droplets eine höhere Fluoreszenzintensität gegenüber weniger abgeschatteten Droplets emittierten. Dies ist beim Übergang von Droplet Nr. 5 und Droplet Nr. 6 erkennbar und kann durch die relativ unterschiedlichen Abmessungen der einzelnen Droplets erklärt werden. Die Simulationsergebnisse zeigten diese Anomalie nicht, da für jedes Droplet dieselben Abmessungen gewählt worden waren. Daher ist die Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Fluoreszenzintensitäten nicht für alle Droplets gut.

Die Berechnung der Fluoreszenzintensität der rotierten Anordnung (*Edge-On*) wurde unter den gleichen physikalischen Parametern wie für die *Side-On* Anordnung durchgeführt. Da zum Abschluss dieser Arbeit noch keine Messergebnisse vorlagen, wird hier nur das Simulationsergebnis dargestellt (Abb. 10.5 und Tab. 10.5).



**Abb.10.5:** Berechnete Fluoreszenzintensität der *Edge-On* Geometrie unter den Anregungsbedingungen  $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 0.0321$  mrad

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
$I/I_o$	1	0.899	0.805	0.728	0.657	0.594	0.541

**Tab. 10.5:** Berechneter Intensitätsverlust der *Edge-On* Anordnung aufgrund der Abschattung

Die maximale Abschwächung war für diese Anordnung geringer als die Abschwächung der ersten Anordnung. Damit konnte wie erwartet eine geringere Abschwächung für die rotierte Anordnung erzielt werden.

Abschließend sei erwähnt, dass das Simulationsmodell zur Berechnung eines Abschattungseffekts von Dropletstrukturen anwendbar ist. Bei den Ergebnissen musste aber stets berücksichtigt werden, dass die geometrischen Parameter jedes einzelnen Droplets mit einer größeren Unsicherheit behaftet sein können, was einen direkten Einfluss auf die Absorption hat.

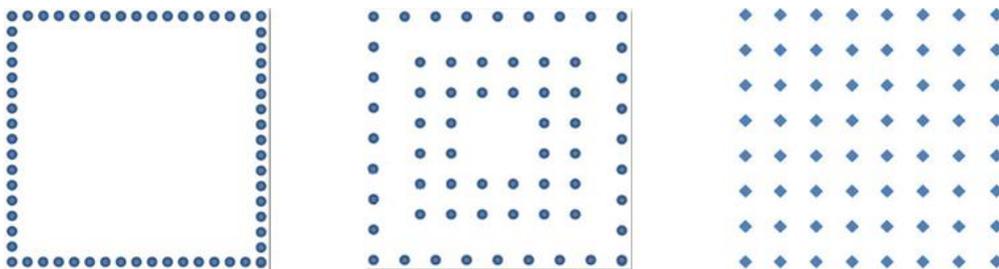
## 10.2.2 MESSUNG VON VERSCHIEDENEN PICOLITER STRUKTUREN

Die gemessenen und berechneten Abschattungseffekte für Synchrotronstrahlung zeigten ein Absorptionsverhalten, welches in der TXRF Analyse ein Hindernis darstellen kann. Ein fundamentaler Parameter dabei war der Anregungswinkel, der die geometrische Verdeckung von Probeteilen durch andere beeinflusst und somit die Abschattung veränderte.

Es stellte sich nun die Frage, ob die Abschattung einen bedeutenden Einfluss auf das Fluoreszenzsignal in Laborspektrometern hat und ob man sie gezielt umgehen kann. In Laborspektrometern wird die Probe unter dem isokinetischen Winkel angeregt, um die Unabhängigkeit des Winkelsignals von filmartigen und partikelartigen Proben auszunützen (siehe Kapitel 4.3). Dies ist für Synchrotronstrahlung aufgrund der hohen Intensität nicht möglich, da es zu großen Streubeiträgen kommen würde.

Aufgrund des wesentlich steileren Winkels in Laborspektrometern ( $\varphi = 1.2$  mrad für Mo-K $\alpha$  und  $\varphi = 2.2$  mrad für W-L $\beta$ ) waren daher wesentlich weniger Abschattungseffekte zu erwarten.

Durch die variable Anordnung von Picoliter Droplets auf Wafern ist eine Vielzahl an unterschiedlichen Dropletstrukturen realisierbar. Drei Anordnungen wurden im Rahmen dieser Studie untersucht, welche in Abb. 10.6 dargestellt sind. Auf die detaillierten Abmessungen wird in den jeweiligen Abschnitten eingegangen.



**Abb. 10.6:** Die drei untersuchten Picodroplet Anordnungen; Bezeichnung von rechts nach links: *Concentric-Squares*, *Single-Square*, *8x8-Array*

Die drei Formen wurden unter dem isokinetischen Winkel für Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\varphi = 1.2$  mrad) bei den Röhrenbedingungen  $U = 50$  kV,  $I = 55$ mA bestrahlt. Aufgrund des richtungsabhängigen Streuverhaltens des Siliziumeinkristalls wurden alle Anordnungen unter  $37^\circ$  Waferrotation gemessen, um die Totzeit des Detektors nicht zu groß werden zu lassen. Außerdem konnte nur unter diesem Winkel eine geeignete Messposition gefunden werden (siehe Abschnitt 7.2).

Die drei Strukturen wurden vom Los Alamos National Laboratory mithilfe des TIPS-System zu je sechs unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt. Jede Messung wurde viermal bei einer Messzeit von  $t = 600$  s durchgeführt. Die aufgetragenen Gesamtmassen und Konzentrationen für alle Geometrien sind in Tabelle 10.6 aufgelistet.

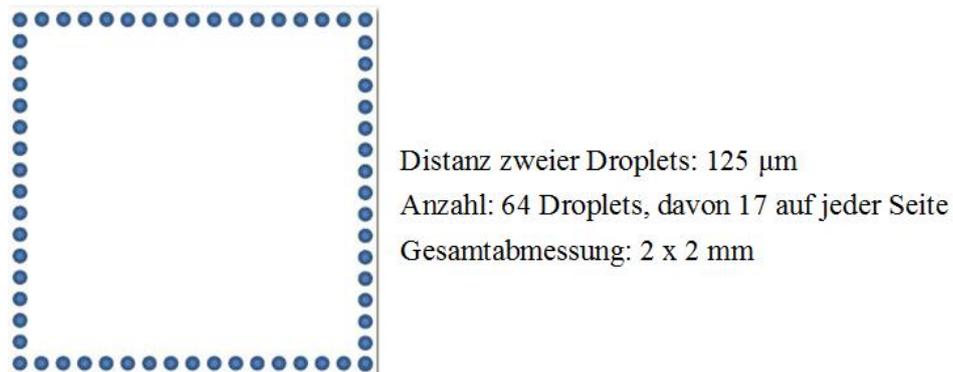
Gesamtmasse [ng]	Dropletvolumen [pl]	Dropletanzahl	Ni-Lösung [g/l]
19.2	30	64	10
5.76	30	64	3
1	30	64	0.52
0.5	30	64	0.26
0.25	30	64	0.13
0.1	30	64	0.05

**Tab. 10.6:** Massen und Konzentrationen der Strukturen

Außerdem wurde die Fluoreszenzintensität jeder Struktur mit der höchsten Konzentration durch das Simulationsprogramm berechnet. Dazu wurden die Parameter der AFM Messungen (Tab. 10.3) mit einer Dichte von  $\rho = 0.125 \text{ g/cm}^3$  angesetzt, um eine Dropletmasse von 300 pg zu erhalten. Die veränderte Situation unter Synchrotronstrahlung ( $E = 9.67 \text{ keV}$ ,  $\varphi = 0.0321 \text{ mrad}$ ,) wurde ebenso simuliert.

### Die Single-Square Geometrie

Aufgrund des geringen geometrischen Weges des Primärstrahls durch die Probe ist die optimale Anregung bei Proben, die einen dünnen Ring formen, bekannt [31]. Die Messung eines einzelnen Quadrats aus Picoliter Droplets sollte ein analoges Anregungsverhalten zeigen, da die Probe nur auf einer sehr geringen Fläche lokalisiert ist. Die Darstellung der sogenannten *Single-Square* Geometrie mit den geometrischen Abmessungen ist in Abb. 10.7 gezeigt.

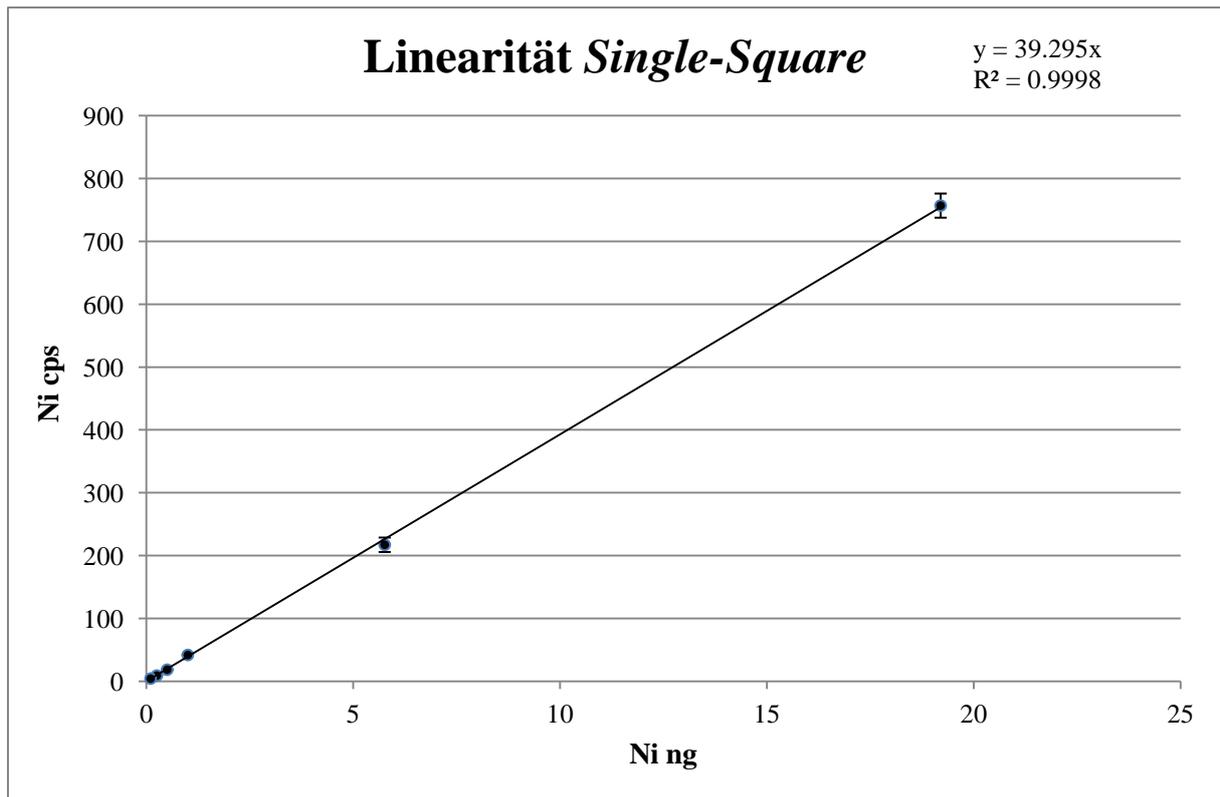


**Abb. 10.7:** *Single-Square* Geometrie aus Picoliter Droplets

Die Fluoreszenzintensitäten der *Single-Square* Geometrie zeigte ein lineares Verhalten der Ni-Zählrate ohne messbare Abschwächung (siehe Abb. 10.8). Es ist damit zu erwarten, dass die Linearität für noch größere Probenmassen gilt. Dieses Resultat war keineswegs überraschend, da der Primärstrahl in Laboruntersuchungen eine nicht verschwindende Divergenz besitzt, was die Abschattung verkleinert. Diese Geometrie eignet sich daher als geeignete Referenzprobe für die Labor-TXRF mit Mo-Anregung.

Masse [ng]	Ni [cps]	SD [cps]
19.2	926	8.73
5.76	261.4	15.4
1	47.96	1.07
0.5	18.28	1.7
0.25	10.18	0.3
0.1	7.18	0.32

**Tab. 10.8:** Messergebnisse der *Single-Square* Geometrie mit Standardabweichung



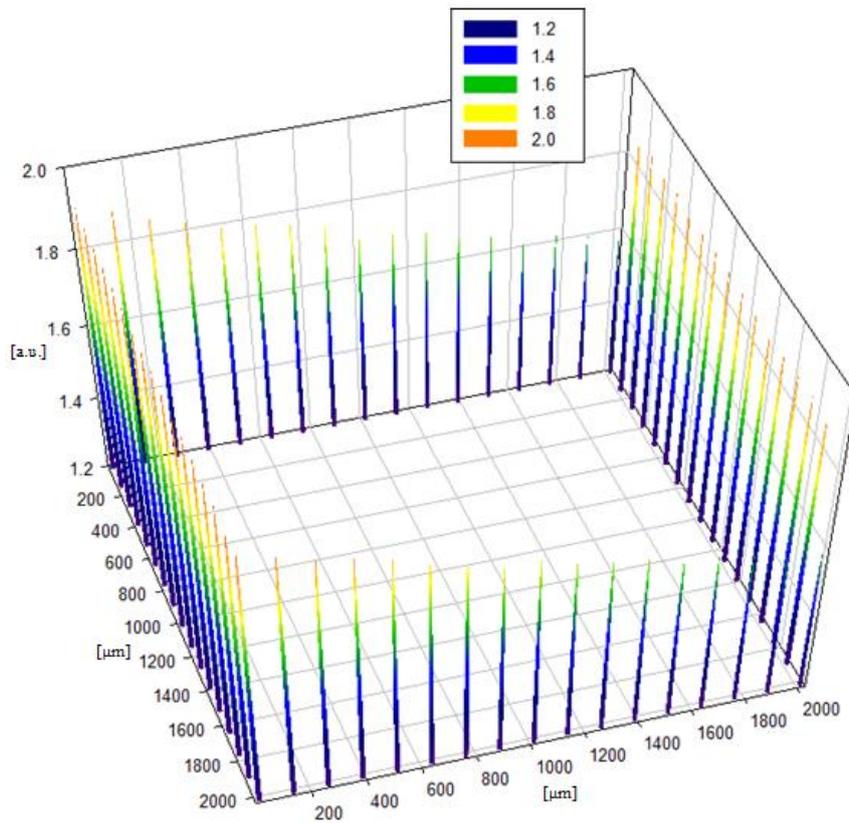
**Abb. 10.8:** Fluoreszenzsignal für die *Single-Square* Geometrie

Das Ergebnis der Simulation für Mo-K $\alpha$  Anregung ist in Abb. 10.9 gezeigt. Nummeriert man die Droplets von einer Quadratseite aus von 1 bis 17, so zeigten die zwei 17. Droplets die geringste Fluoreszenzintensität. Es ergab sich:

$$\frac{I_{17}}{I_1} = 83.4\% \quad (10.1)$$

Da aufgrund der geringen Gesamtabmessung der Dropletanordnung im Labor nur eine Gesamtintensität gemessen werden konnte, war auch die Gesamtabschwächung der Intensität der 64 Droplets gegenüber 64 nicht abgeschatteten Droplets von Interesse. Es ergab sich dabei eine Gesamtintensität von 95.2%.

$$\frac{\sum_{i=1}^{64} I_i}{64 \cdot I_1} = 95.2\% \quad (10.2)$$



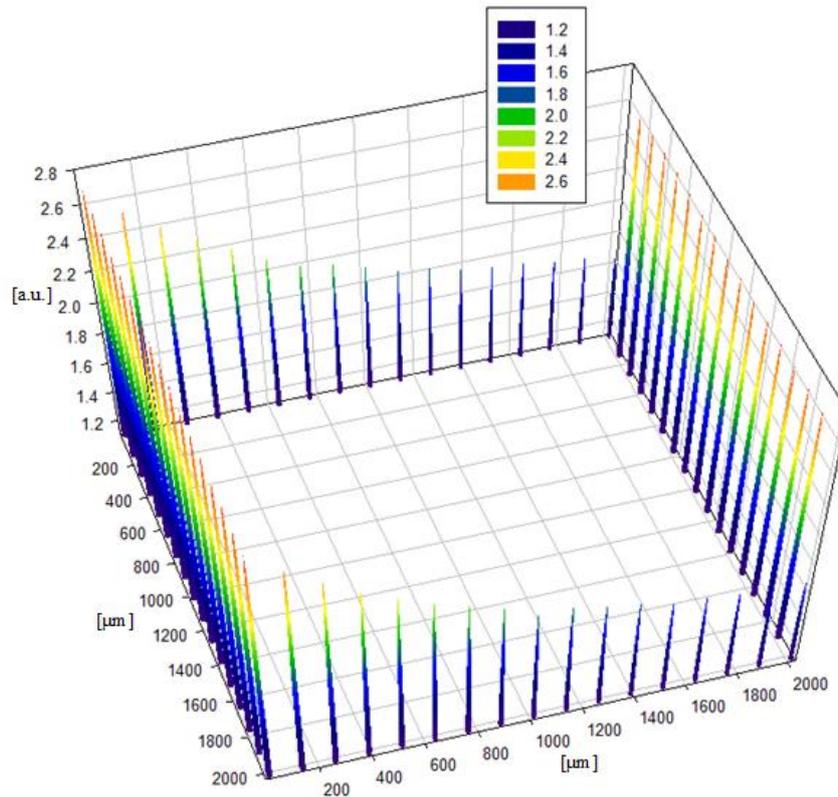
**Abb. 10.9:** Emittierte Fluoreszenzintensität der *Single-Square* Geometrie bei Anregung aus  $0^\circ$  Waferrotation; Anregungsbedingungen:  $E = 17.48$  keV,  $\varphi = 1.2$  mrad

Die Resultate der Berechnung für W-L $\beta$  Strahlbedingungen ( $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 2.2$  mrad) ist in Abb. 10.10 dargestellt. Dabei zeigen die zwei am meisten abgeschatteten Droplets in den Ecken der Anordnung ( $I_{17}$ ) nur noch 62.4 % der Intensität der nicht abgeschatteten Droplets ( $I_1$ ).

$$\frac{I_{17}}{I_1} = 62.4\% \quad (10.3)$$

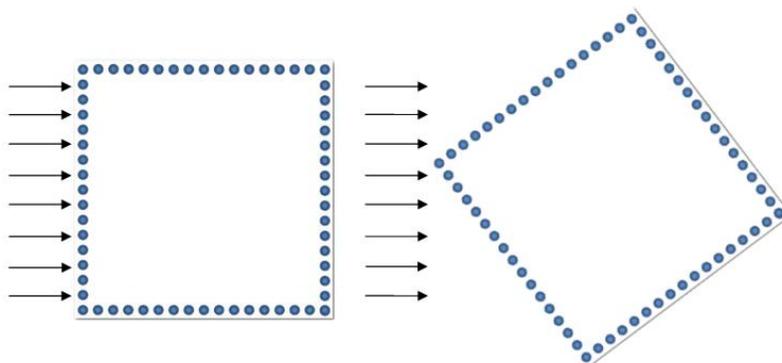
Die Gesamtintensität aller Droplets gegenüber 64 nicht abgeschatteten Droplets ( $64 \times I_1$ ) betrug 86.2 %.

$$\frac{\sum_{i=1}^{64} I_i}{64 \cdot I_1} = 86.2\% \quad (10.4)$$



**Abb. 10.10:** Emittierte Fluoreszenzintensität der *Single-Square* Geometrie bei Anregung aus  $0^\circ$  Waferrotation; Anregungsbedingungen:  $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 2.2$  mrad

Die Berechnungen aus Abb. 10.9 und 10.10 wurden allerdings unter  $0^\circ$  Waferrotation durchgeführt. Aufgrund des bereits beschriebenen winkelabhängigen Streuverhaltens des Si-Einkristalls mussten die Anordnungen unter  $37^\circ$  Waferrotation gemessen werden. Die Darstellung einer um diesen Winkel gedrehten *Single-Square* Geometrie ist in Abb. 10.11 gezeigt.



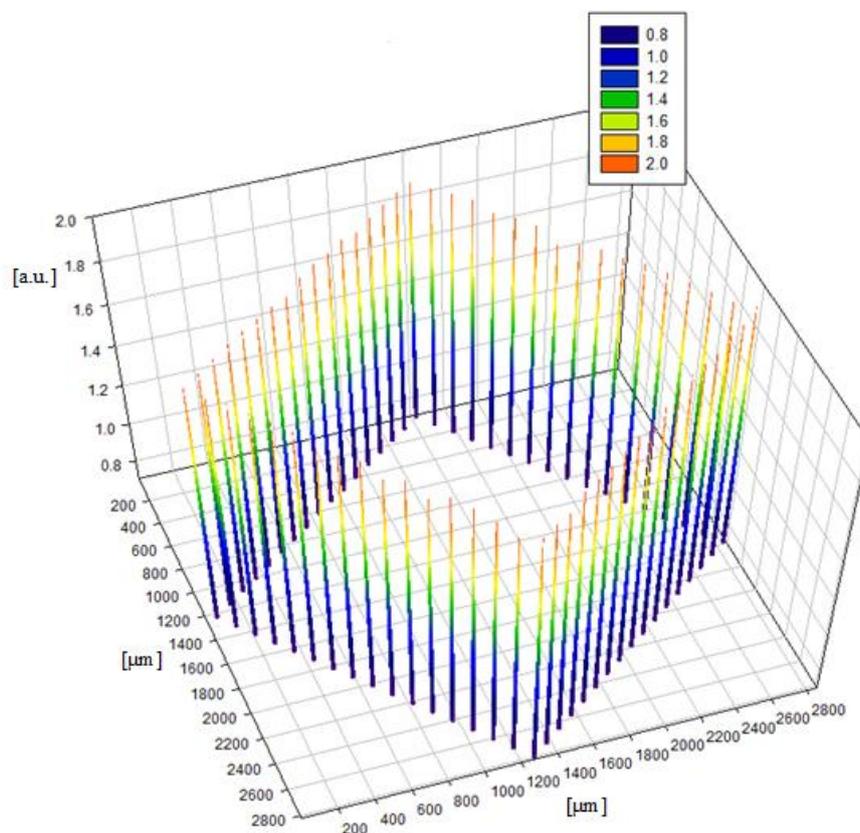
**Abb. 10.11:** Einfallende Strahlrichtung unter  $0^\circ$  (links)- und  $37^\circ$  (rechts)-Rotation der *Single-Square* Anordnung

Gemäß Abb. 10.11 war daher die Nummerierung der Droplets bezogen auf die einfallende Strahlrichtung unter  $37^\circ$  Probenrotation nicht mehr möglich. Um das experimentelle Ergebnis aus Abb. 10.8 durch Berechnungen zu verifizieren, wurde die Single-Square Geometrie unter dieser Rotation für beide Anregungsbedingungen ein weiteres Mal berechnet.

Die Berechnung unter diesem Rotationswinkel ergab für Mo-K $\alpha$  Anregungsbedingungen eine Gesamtabschwächung der Probe von weniger als 0.1 %, was die Linearität der experimentellen Ergebnisse aus Abb. 10.8 rechtfertigt.

$$\frac{\sum_{i=1}^{64} I_i}{64 \cdot I_1} = 99.9\% \quad (10.5)$$

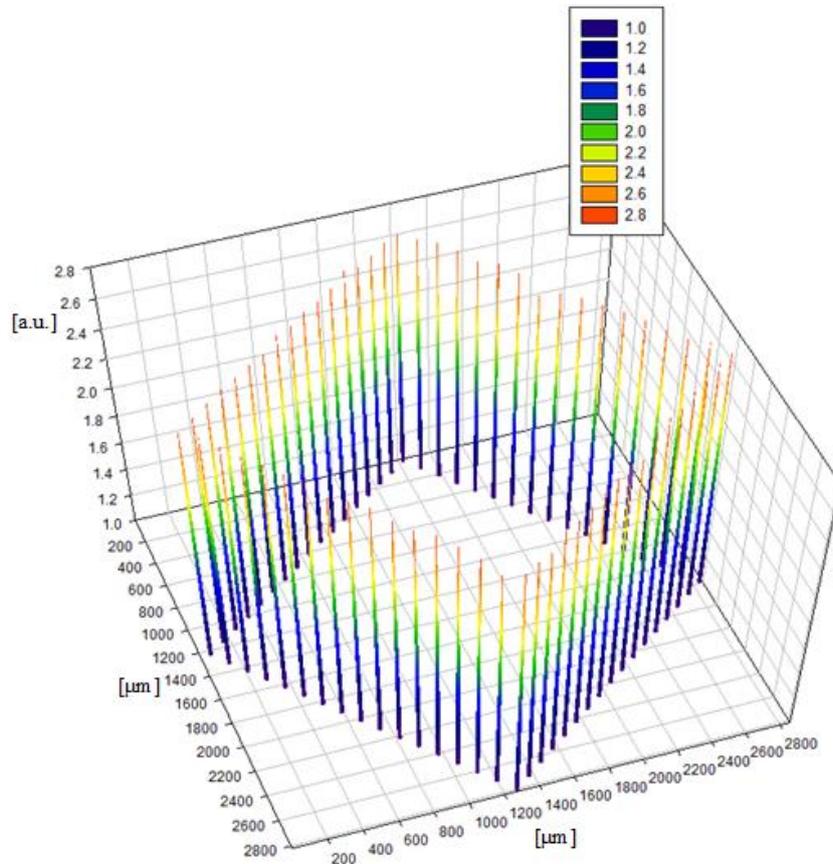
Die Darstellung des Ergebnisses ist in Abb. 10.12 gezeigt, in der kein nennenswerter Unterschied zwischen der von den einzelnen Droplets emittierten Intensität erkennbar ist.



**Abb. 10.12:** Emittierte Fluoreszenzintensität der *Single-Square* Geometrie unter  $37^\circ$  Waferrotation; Anregungsbedingungen:  $E = 17.48$  keV,  $\varphi = 1.2$  mrad

Bei einer Anregungsenergie von 9.67 keV und dem isokinetischen Anregungswinkel für W-L $\beta$  Strahlung von 2.2 mrad würde sich unter 37 ° Waferrotation eine Abschwächung der Gesamtintensität von 0.2% ergeben, was ebenfalls keinen signifikanten Wert in der experimentellen Situation darstellt. Das Simulationsergebnis ist in Abb. 10.13 gezeigt.

$$\frac{\sum_{i=1}^{64} I_i}{64 \cdot I_1} = 99.8\% \quad (10.6)$$



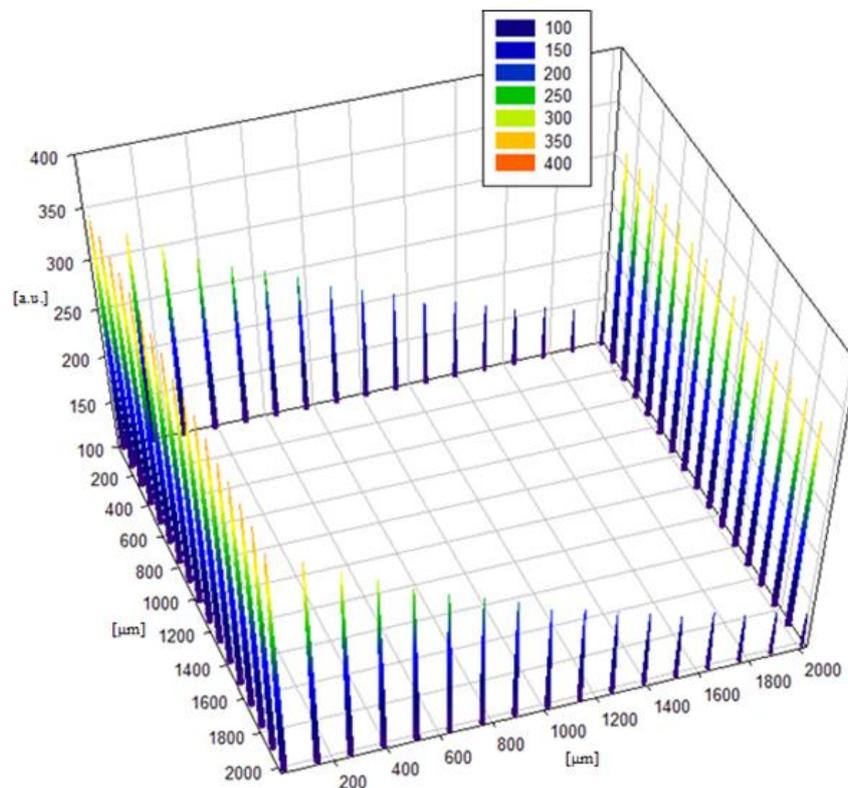
**Abb. 10.13:** Emittierte Fluoreszenzintensität der Single-Square Geometrie unter 37° Waferrotation; Anregungsbedingungen:  $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 2.2$  mrad

Anders stellte sich die Situation unter Synchrotronstrahlungsbedingungen dar. Es wurde eine weitere Berechnung für die Anregungsbedingungen gemäß Abschnitt 10.2 ( $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 0.0321$  mrad) unter  $0^\circ$  Waferrotation durchgeführt. Die zwei am stärksten von der Abschattung betroffenen Droplets (Nr. 17) emittierten dabei nur noch 41 % der Intensität der nicht abgeschatteten Droplets (Nr. 1) (siehe Abb. 10.14).

$$\frac{I_{17}}{I_1} = 41\% \quad (10.7)$$

Die Gesamtemission aller Droplets betrug 79.4 %, wenn man sie mit 64 nicht verdeckten Droplets in Relation setzt:

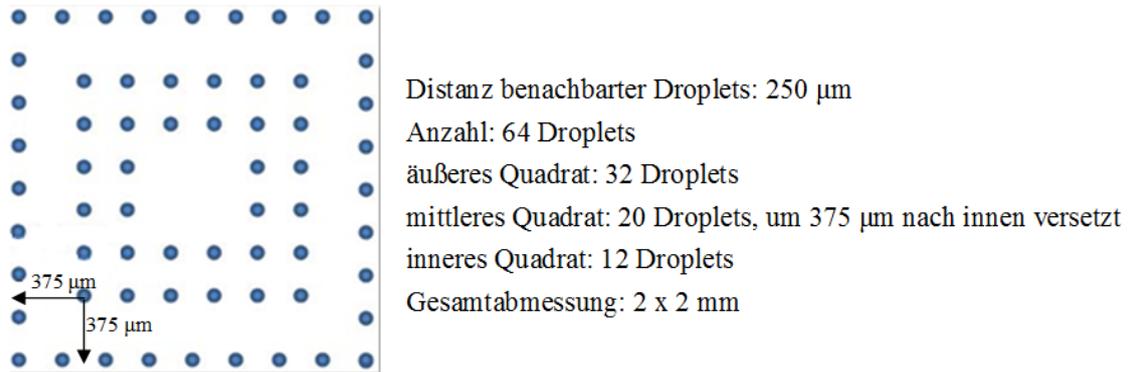
$$\frac{\sum_{i=1}^{64} I_i}{64 \cdot I_1} = 79.4\% \quad (10.8)$$



**Abb. 10.14:** Emittierte Fluoreszenzintensität der *Single-Square* Geometrie unter Synchrotronbedingungen ( $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 0.0321$  mrad) bei  $0^\circ$  Waferrotation

### Die Concentric-Squares Geometrie

Als Analogon zu drei Ringen wird in der *Concentric-Squares* Geometrie die Form von drei ineinander liegenden Quadraten durch Picoliter Droplets dargestellt. Die detaillierten Abmessungen sind in Abb. 10.15 dargestellt.



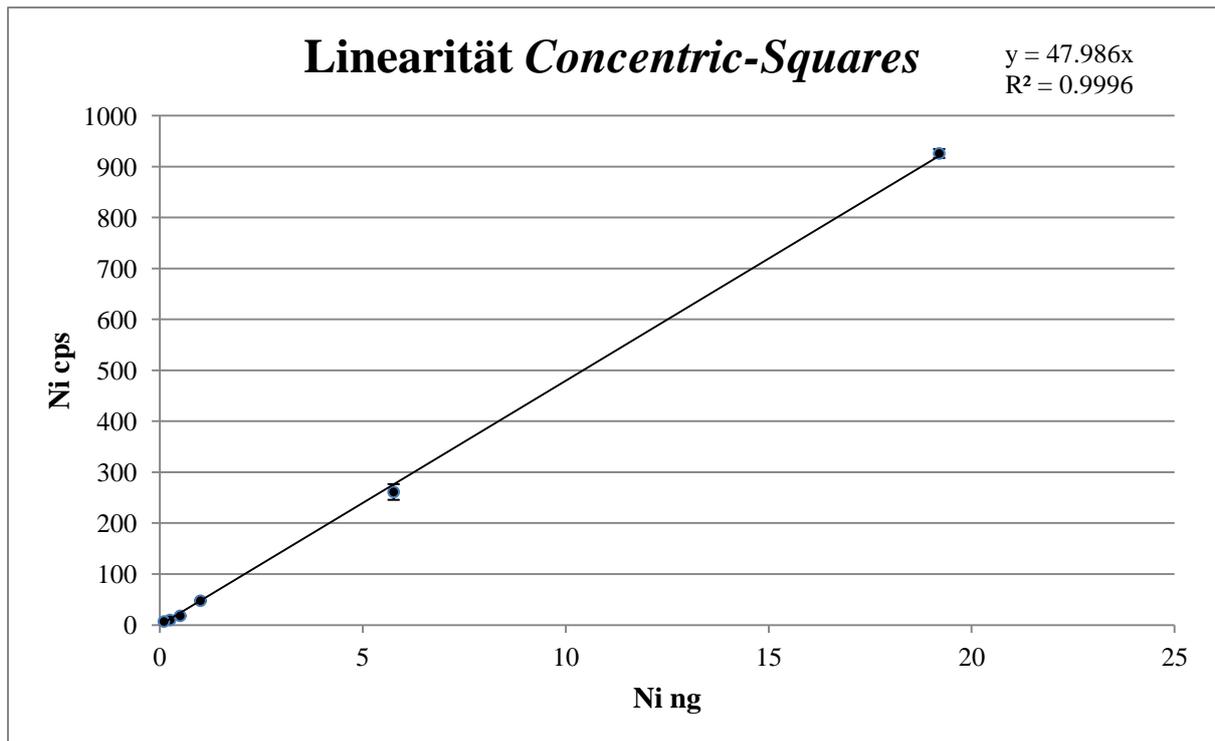
**Abb. 10.15:** *Concentric-Squares* Geometrie

Es ergab sich im Analogon zur *Single-Square* Geometrie ein lineares Signal bis zur höchsten Dropletmasse (siehe Abb. 10.16). Die Detailergebnisse sind in Tabelle 10.9 aufgelistet.

Masse [ng]	Ni [cps]	SD [cps]
19.2	926	8.73
5.76	261.4	15.4
1	47.96	1.07
0.5	18.28	1.7
0.25	10.18	0.3
0.1	7.18	0.32

**Tab. 10.9:** Messergebnisse der *Concentric-Squares* Geometrie mit Standardabweichung

Die Gültigkeit der Linearität und der damit verbundenen Gleichungen der TXRF war auch für diese Anordnung für höhere Massen vorstellbar.



**Abb. 10.16:** Lineares Ni-Signal der *Concentric-Squares* Geometrie

Für die Darstellung der Simulationsergebnisse werden die Droplets des äußersten Picodroplet-Quadrates von 1 bis 9 durchnummeriert, da hier die größte Abschwächung der Fluoreszenzintensität berechnet worden war.

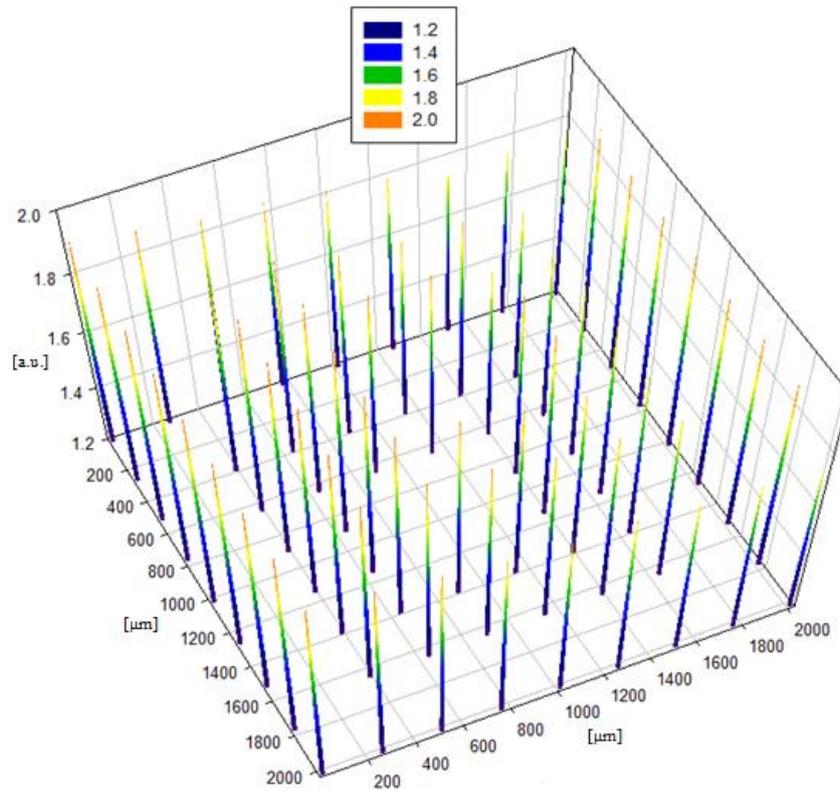
Für Mo-K $\alpha$  Anregungsbedingungen wurde eine 91.3 % Emission des 9. Droplets des äußersten Quadrates berechnet, was zu einer Abschwächung von 8.7 % führte.

$$\frac{I_9}{I_1} = 91.3\% \quad (10.9)$$

Die Gesamtintensität aller Droplets der *Concentric-Squares* Geometrie für Mo-K $\alpha$  Anregungsbedingungen gegenüber 64 nicht abgeschatteten Droplets betrug 97.3 %:

$$\frac{\sum_{i=1}^{64} I_i}{64 \cdot I_1} = 97.3\% \quad (10.10)$$

Die Ergebnisse sind in Abb. 10.17 gezeigt.



**Abb. 10.17:** Emission der einzelnen Droplets der *Concentric Squares*-Geometrie unter  $0^\circ$  Waferrotation bei Mo-K $\alpha$  Anregung ( $E = 17.48$  keV,  $\varphi = 1.2$  mrad)

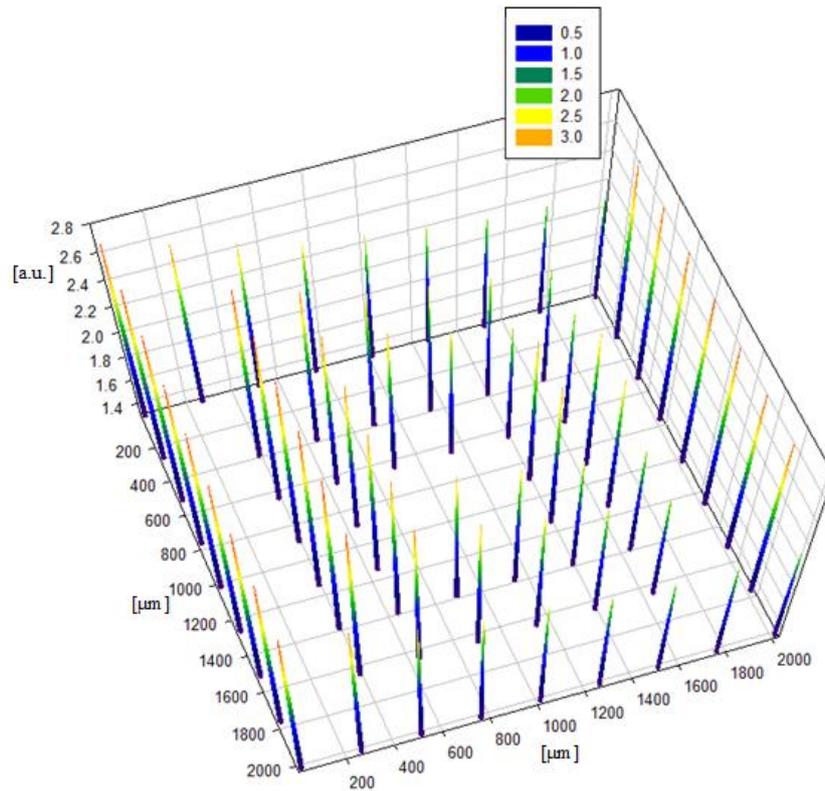
Eine größere Absorption konnte für W-L $\beta$ -Bedingungen ( $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 2.2$  mrad) berechnet werden. Die Daten zeigten eine Fluoreszenzintensität von 78.4 % für das 9. Droplet des äußersten Quadrates gegenüber der Intensität des 1. Droplets.

$$\frac{I_9}{I_1} = 78.4\% \quad (10.11)$$

Die Intensität aller Droplets der *Concentric-Squares* Geometrie betrug 91.5 % gegenüber 64 nicht abgeschatteten Droplets.

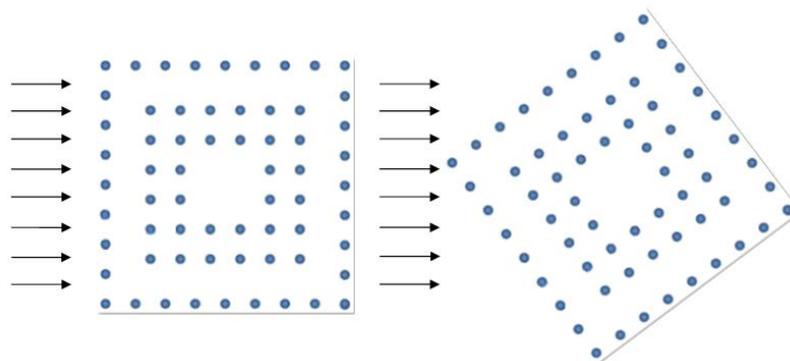
$$\frac{\sum_{i=1}^{64} I_i}{64 \cdot I_1} = 91.5\% \quad (10.12)$$

Das Simulationsergebnis ist in Abb. 10.18 dargestellt.



**Abb. 10.18:** *Concentric-Squares* Geometrie bei Strahleingang unter  $0^\circ$  Waferrotation und W-L $\beta$  Anregungsbedingungen ( $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 2.2$  mrad)

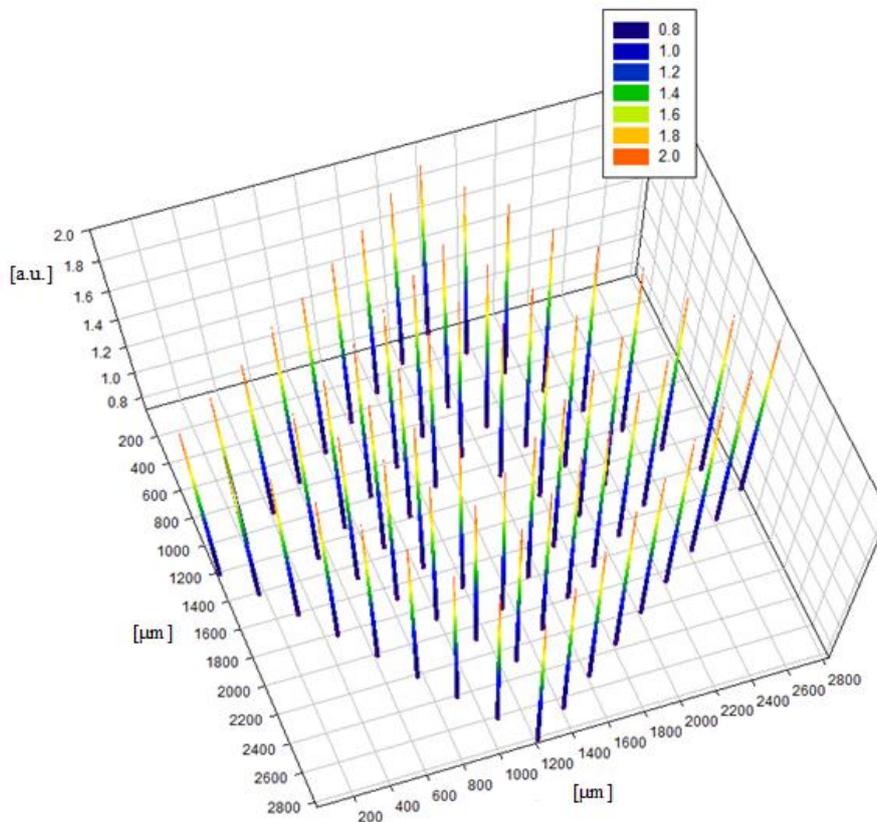
Um einen Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zu erzielen wurden auch Berechnungen für eine  $37^\circ$  rotierte Anordnung durchgeführt. Die veränderte Darstellung der Anordnung unter diesem Winkel ist in Abb. 10.19 gezeigt.



**Abb. 10.19:** Einfallende Strahlrichtung unter  $0^\circ$  (links)- und  $37^\circ$  (rechts) -Rotation der *Concentric-Squares* Anordnung

Analog zu den Ergebnissen der *Single-Square* Geometrie zeigte die berechnete Fluoreszenzintensität für Mo-K $\alpha$  Anregung keine nennenswerte Abschattung (Abb. 10.20), was mit den gemessenen Daten übereinstimmt (Abb. 10.16). Es ergab sich als Gesamtintensität aller Droplets im Gegensatz zu 64 nicht abgeschatteten Droplets:

$$\frac{\sum_{i=1}^{64} I_i}{64 \cdot I_1} = 99.8\% \quad (10.13)$$

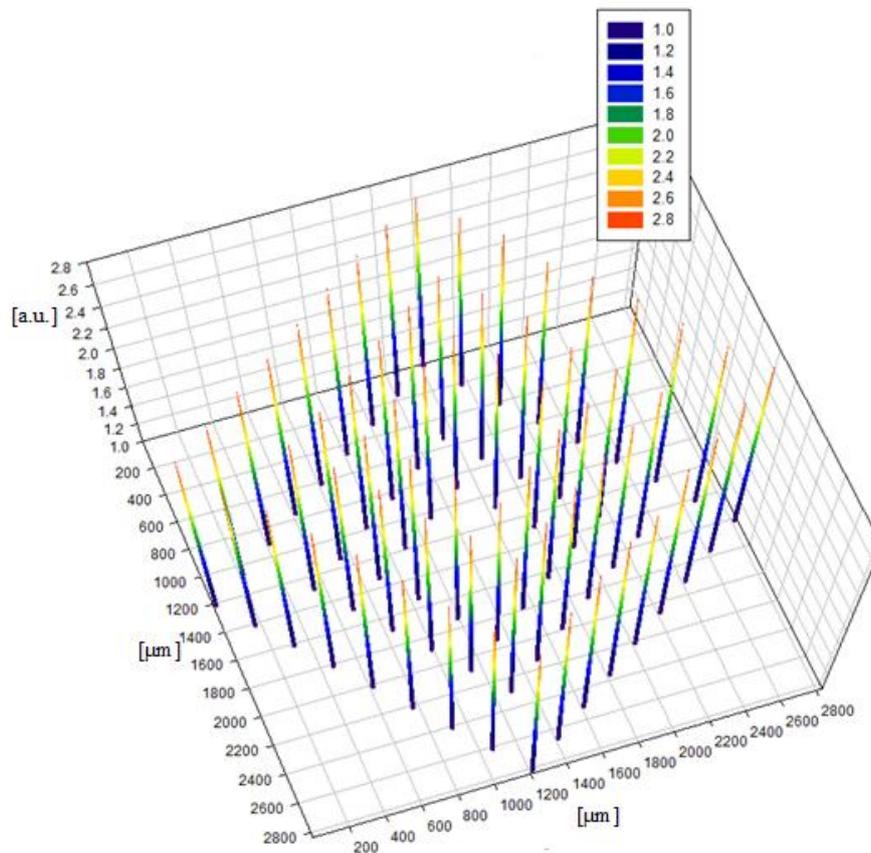


**Abb. 10.20:** Emittierte Fluoreszenzintensität der *Concentric-Squares* Geometrie unter 37° Waferrotation; Anregungsbedingungen:  $E = 17.48$  keV,  $\varphi = 1.2$  mrad

Für W-L $\beta$  Anregungsbedingungen ergab sich ebenfalls kaum eine Abschwächung des Gesamtsignals (siehe Abb. 10.21):

$$\frac{\sum_{i=1}^{64} I_i}{64 \cdot I_1} = 99.6\% \quad (10.14)$$

Die Geometrie stellt unter diesen Voraussetzungen für bis 19.2 ng eine geeignete TXRF Probe für Untersuchungen mit Laborspektrometern dar.



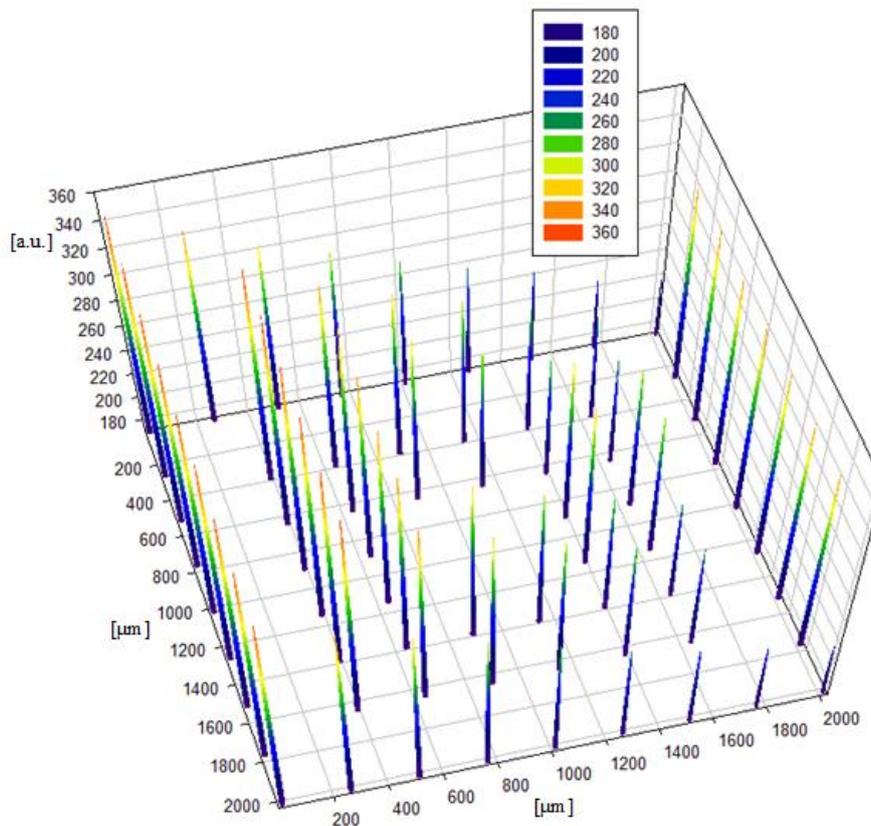
**Abb. 10.21:** Emittierte Fluoreszenzintensität der *Concentric-Square* Geometrie unter 37° Waferrotation; Anregungsbedingungen:  $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 2.2$  mrad

Die Berechnung der *Concentric-Squares* Geometrie unter Synchrotronstrahlungsbedingungen zeigten eine größere Abschattung ( $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 0.0321$  mrad) aufgrund des geringen Einfallswinkels. Es ergab sich:

$$\frac{I_9}{I_1} = 63\% \quad (10.15)$$

$$\frac{\sum_{i=1}^{64} I_i}{64 \cdot I_1} = 87.7\% \quad (10.16)$$

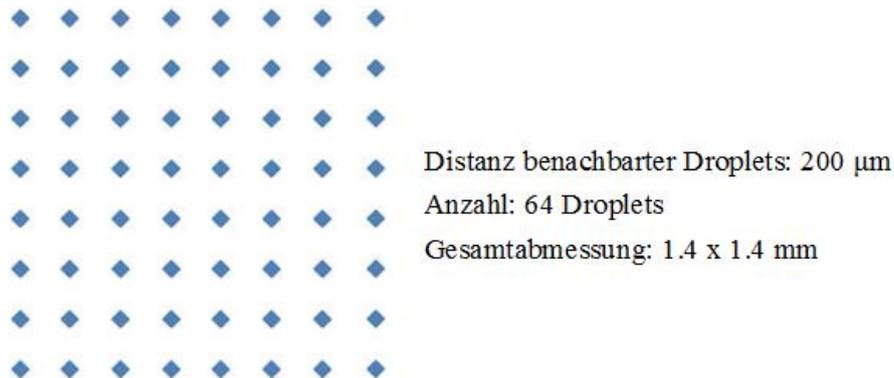
Die Darstellung des Fluoreszenzsignals ist in Abbildung 10.22 gezeigt.



**Abb. 10.22:** Fluoreszenzintensität der Concentric-Squares Geometrie unter Synchrotronstrahlbedingungen ( $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 0.0321$  mrad)

### Die 8x8-Array Geometrie

Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften von Picoliter Droplets als TXRF-Probe wurde auch ein regelmäßiges 8x8-Array aus Picoliter Droplets untersucht. Die Abmessungen finden sich in Abb. 10.23.

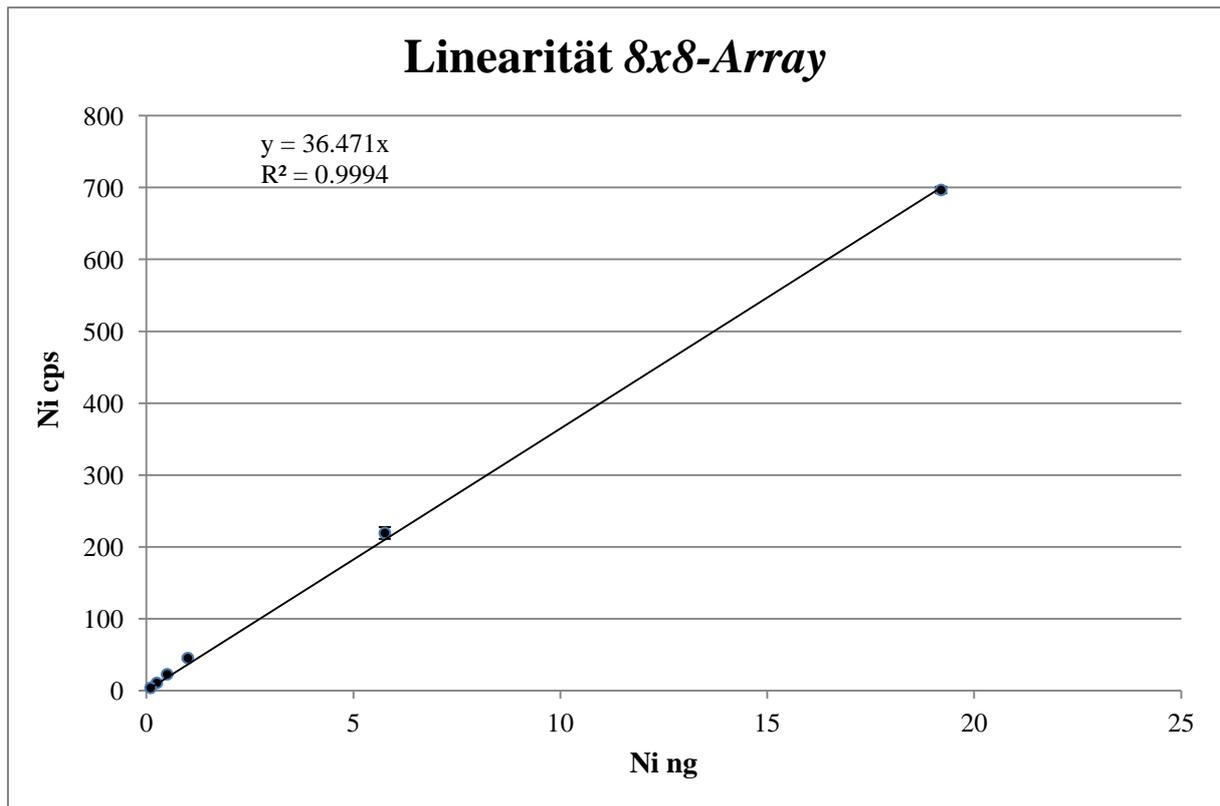


**Abb. 10.23:** Anordnung der Droplets der 8x8-Array Geometrie

Die Gesamtabmessung dieser Geometrie war deutlich kleiner als die vorherigen Strukturen. Dadurch könnte man Absorptionseffekte vermuten, da die Dropletanzahl pro Fläche größer war als in den vorherigen beiden Geometrien. Nichtsdestotrotz zeigte die Zählrate des Signals einen linearen Charakter bis zur größten Masse von 19.2 ng (Tab. 10.10 und Abb. 10.24).

Masse [ng]	Ni [cps]	SD [cps]
19.2	696.76	4.43
5.76	219.57	8.22
1	45.55	2.22
0.5	23	0.58
0.25	11	0.14
0.1	4.12	0.35

**Tab. 10.10:** Messergebnisse der 8x8 Array Geometrie



**Abb. 10.24:** Intensität des Ni-Signals der 8x8-Array Geometrie

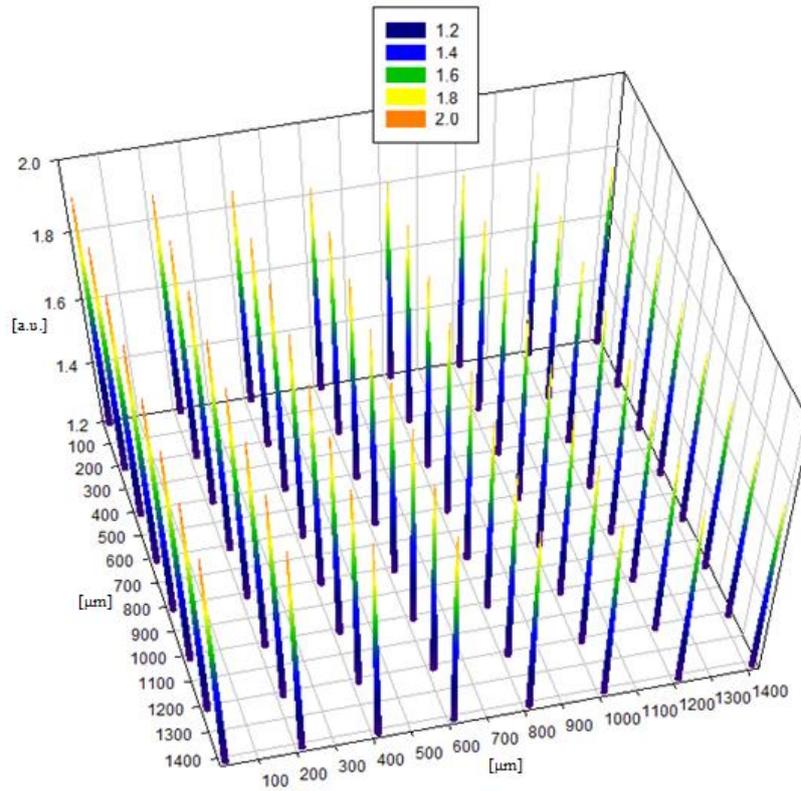
Trotz der höheren Droplettdichte pro Waferfläche war auch für diese Anordnung keine signifikante Abschattung gemessen worden.

Für die Darstellung der Simulationsergebnisse wurden die Droplets einer Dropletreihe von 1 bis 8 nummeriert. Dabei emittierten für beide Labor-Anregungsbedingungen die 8. Droplets jeder Reihe die geringste Fluoreszenzintensität.

Die Ergebnisse der 8x8-Array für Mo-K $\alpha$  Anregung sind in Abb 10.25 gezeigt und ergaben:

$$\frac{I_8}{I_1} = 92.2\% \quad (10.17)$$

$$\frac{\sum_{i=1}^{64} I_i}{64 \cdot I_1} = 96\% \quad (10.18)$$

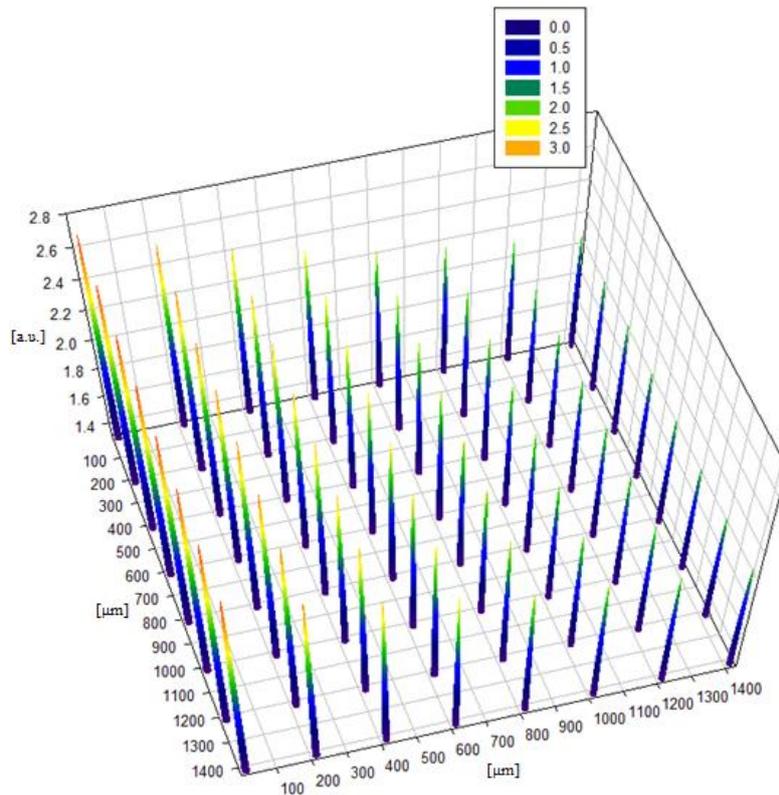


**Abb. 10.25:** Berechnete Fluoreszenzintensität der 8x8-Array Geometrie unter  $0^\circ$  Waferrotation ( $E = 17.48$  keV,  $\varphi = 1.2$  mrad)

Die berechneten Daten für W-L $\beta$  Anregung werden in Abb. 10.26 gezeigt und ergeben:

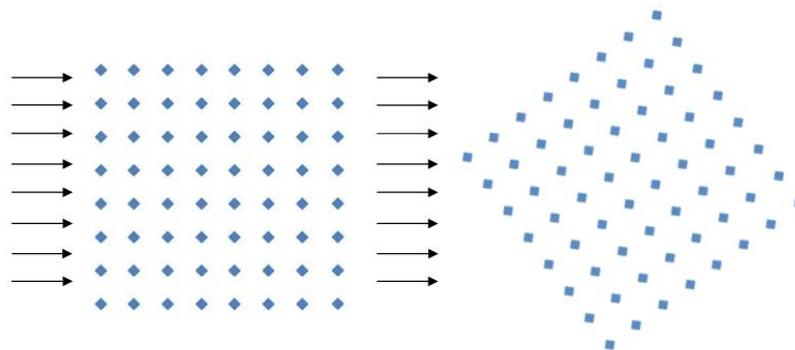
$$\frac{I_8}{I_1} = 84.3\% \quad (10.19)$$

$$\frac{\sum_{i=1}^{64} I_i}{64 \cdot I_1} = 77\% \quad (10.20)$$



**Abb. 10.26:** Berechnete Fluoreszenzintensität der 8x8-Array Geometrie unter  $0^\circ$  Waferrotation; ( $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 2.2$  mrad)

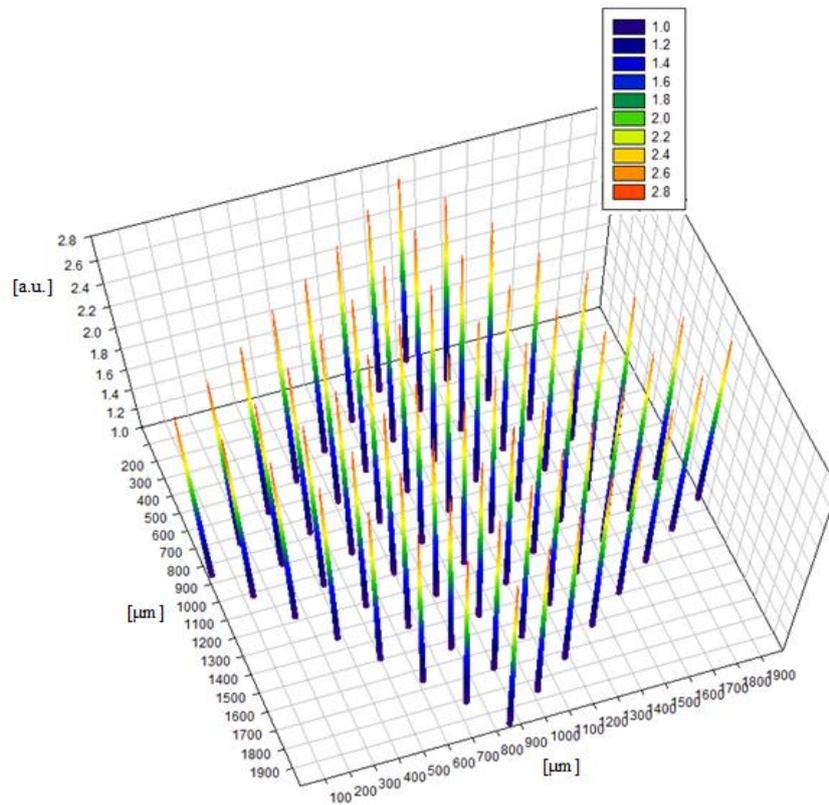
Da der Wafer in der experimentellen Situation unter  $37^\circ$  gemessen werden musste, um genaueste Daten zu generieren, wurden Berechnungen für eine um diesen Winkel rotierte Anordnung durchgeführt. Die gedrehte Geometrie ist in Abb. 10.27 rechts dargestellt.



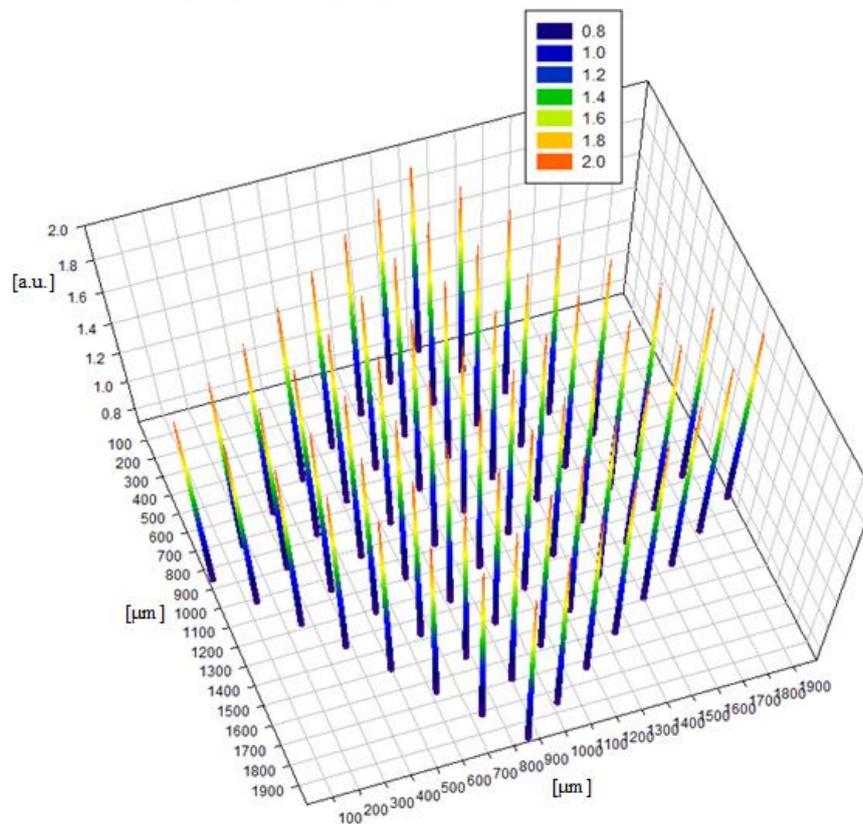
**Abb. 10.27:** Einfallende Strahlrichtung unter  $0^\circ$  (links)- und  $37^\circ$  (rechts)- Rotation der 8x8-Array Anordnung

Dabei ergab sich für Mo-K $\alpha$  Anregungsbedingungen eine Gesamtabschwächung von 0.3 % für die Geometrie, was innerhalb der experimentellen Schwankungen liegt (Abb.10.28). Damit kann das lineare Verhalten bis zur größten Masse aus Abb. 10.24 erklärt werden.

Ähnliche Verhältnisse konnten für die W-L $\beta$  Anregung ( $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 2.2$  mrad) berechnet werden. Dabei ergab sich eine Gesamtabschwächung von 1%, was ebenfalls innerhalb der zu keinem erkennbaren Intensitätsverlust führt (Abb.10.29).



**Abb. 10.28:** Emittierte Fluoreszenzintensität der  $8 \times 8$ -Array Geometrie unter  $37^\circ$  Waferrotation; Anregungsbedingungen:  $E = 17.48$  keV,  $\varphi = 1.2$  mrad



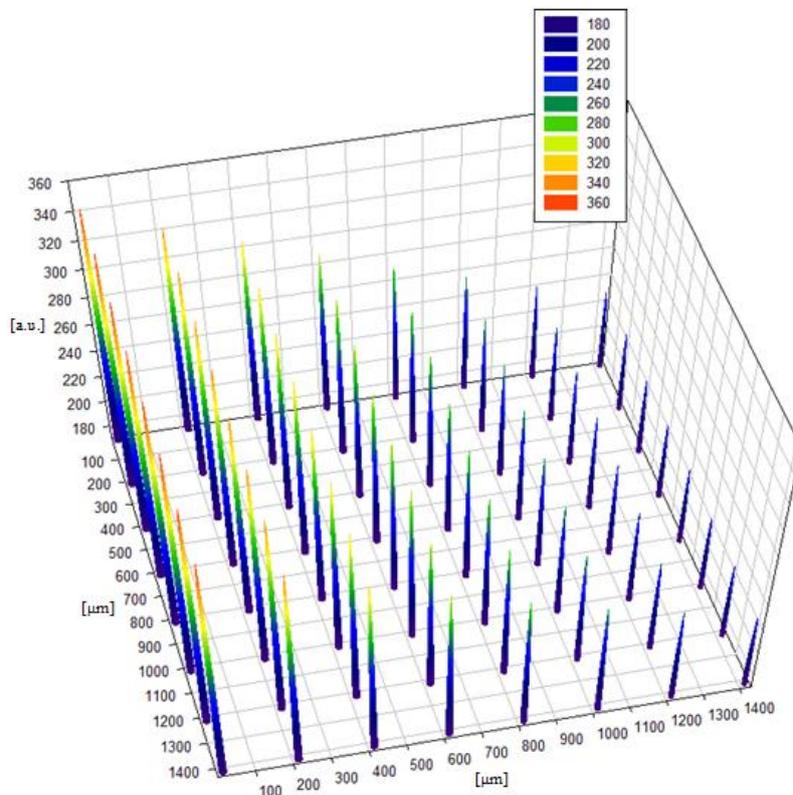
**Abb. 10.29:** Emittierte Fluoreszenzintensität der  $8 \times 8$ -Array Geometrie unter  $37^\circ$  Waferrotation; Anregungsbedingungen:  $E = 9.67$  keV,  $\varphi = 2.2$  mrad

Die Berechnung für Synchrotronstrahlbedingungen ( $E = 9.67 \text{ keV}$ ,  $\varphi = 0.0321 \text{ mrad}$ ) zeigte ein signifikantes Absorptionsverhalten und einen deutlichen Abschattungseffekt (Abb. 10.30). Die Daten ergaben:

$$\frac{I_8}{I_1} = 66.6\% \quad (10.21)$$

$$\frac{\sum_{i=1}^{64} I_i}{64 \cdot I_1} = 82.2\% \quad (10.22)$$

Der Intensitätsverlust aufgrund der Abschattung sollte sich als Abweichung der Linearität auswirken.



**Abb. 10.30:** Berechnete Fluoreszenzintensität unter Synchrotronstrahlbedingungen ( $E = 9.67 \text{ keV}$ ,  $\varphi = 0.0321 \text{ mrad}$ )

Für Laboruntersuchungen war also auch diese Probengeometrie gut als Referenz zur Kalibrierung geeignet. Messungen für höhere aufgetragene Massen sollten einen Grenzwert für die Linearität des Signals zeigen. Die Nichtlinearität könnte auch durch die Analyse aus unterschiedlichen Bestrahlungsrichtungen erweitert werden. Dazu müssten die vorgegebenen Picoliter Strukturen unter verschiedenen Winkeln hergestellt werden, da eine Laboruntersuchung nur unter einer vorgegebenen Waferrotation von  $37^\circ$  erfolgen kann.

Es ist allgemein zu erwarten, dass die berechneten Absorptionswerte in den Laboruntersuchungen etwas geringer ausfallen, da der Röntgenstrahl eine nichtverschwindende Divergenz besitzt, was zur Reduktion der Abschattung führt.

Da die unterschiedlichen Geometrien bis 19.2 ng ein lineares TXRF Signal generiert haben, lässt sich nicht eindeutig feststellen, welche Picoliter Struktur am geeignetsten wäre, um größere Probenmassen zu analysieren. Experimentelle Ergebnisse werden durch Synchrotronmessungen Aufschluss darüber geben, nachdem die Berechnungen unterschiedliche Werte für die Abschattung vorhersagen.

Eine etwas größere Unsicherheit für die Messungen stellt die aufgetragene Gesamtmasse dar, weil für die gleichen Probenmassen teilweise verschiedene Absolutwerte gemessen wurden. Die Forschung an der Präzession der tatsächlich aufpipettierten Massen von pl-Droplets wird die Genauigkeit der gemessenen Daten verbessern.

## 11 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ziel dieser Arbeit war es, Laboruntersuchungen von verschiedenen Picoliter Strukturen auf Siliziumwafern durchzuführen. Dazu wurde der Waferanalysator TXRF 8300W von Atomika in Betrieb genommen.

Die Anbindung des Spektrometers an den Ketek Siliziumdrift-detektor konnte leider nicht erfolgreich zu Ende gebracht werden, da eine Nickelkontamination gemessen wurde, die vom Detektor kam. Daher wurde anstelle des Siliziumdrift-detektors ein Si(Li)-Detektor eingesetzt, welcher zur Kontaminationsanalyse von Wafern geeignet ist. Für den neuen Detektor wurde eine spezielle Halterung entwickelt, um die Messung von der geometrisch optimalen Höhe zu ermöglichen.

Der Vergleich von pl- und  $\mu$ l-Proben derselben Masse zeigte die Abweichung der Absorption bei einer früheren Masse für die  $\mu$ l-Proben. Dies konnte aufgrund der Partikelcharakteristik der Proben erklärt werden, was die Absorption zwischen 3-10 ng erklärt.

Vor den Messungen der Picoliter Geometrien wurden bereits gemessene Abschattungseffekte von Synchrotronmessungen mit einem Simulationsmodell berechnet. Es zeigten sich vergleichbare Ergebnisse, was die Anwendung des Simulationsmodells für verschiedenen Geometrien rechtfertigte.

Drei unterschiedliche Picoliter Strukturen wurden mit einer Mo-K $\alpha$ -Anregungsenergie gemessen, Alle drei Anordnungen zeigten ein lineares Verhalten bis zur größten Probenmasse, das mit Berechnungen der Simulationen übereinstimmt. Da die einzelnen Strukturen unter 37 ° Waferrotation gemessen werden mussten, konnte die maximale Abschattung im Experiment nicht gezeigt werden. Unter diesen Rotationsbedingungen konnten die drei Strukturen als geeignete Referenzprobe für die Waferanalyse in Laboruntersuchungen identifiziert werden.

Zukünftige Untersuchungen von verschiedenen Picoliter Anordnungen werden zeigen, welche Probenstruktur die geringste Abweichung der Linearität zeigt. Zur Verstärkung der Absorption des Primärstrahls durch die Droplets müssten größere Gesamtmassen gedruckt werden. Außerdem könnte die Herstellung von Strukturen unter unterschiedlichen Rotationen auf dem Wafer zeigen, ob die in dieser Arbeit berechneten Unterschiede der Abschattung auch in der realen Situation auftreten. Die Bestimmung der Fluoreszenzintensitäten der bereits berechneten Anordnungen unter Synchrotronbedingungen werden gemäß den Resultaten dieser Arbeit eine signifikante Abweichung von der Linearität zeigen, was aufgrund des flachen Anregungswinkels erklärbar wäre.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Pemmer, Studien zur Quantifizierung: In vivo energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse von Blei im menschlichen Knochen. Diplomarbeit, TU Wien (2007).
- [2] C. Strelt, K. Poljanc, Strahlenphysik Vorlesungsunterlagen, TU Wien (2011).
- [3] W. Demtröder, Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle und Festkörper, 4. Auflage, Springer, (2009).
- [4] M.R. Pape, Experimentelle Methoden der Teilchenphysik, Universität Karlsruhe (1998) <http://fam-pape.de/raw/ralph/studium/teilchenphysik/> Aufruf: 21.1.2014.
- [5] A.H. Compton, A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements, Physical Review 21 (1923), Nr. 5, S. 483–502.
- [6] O. Klein, Y. Nishina, Über die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac, Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei 52 (1929), Nr. 11-12, 853-868.
- [7] A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. Version: Oktober 2001. <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm>, Aufruf: 2.10.2014.
- [8] J. H. Underwood, Multilayers and Crystals, X-Ray Data Booklet, Section 4.1, [http://xdb.lbl.gov/Section4/Sec\\_4-1.html](http://xdb.lbl.gov/Section4/Sec_4-1.html), Aufruf: 10.3.2014.
- [9] M. Schuster, H. Göbel, Parallel-beam coupling into channel-cut monochromators using curved graded multilayers, Journal of Physics D: Applied Physics 28 (1995), Nr. 4A, A270-A275.
- [10] U. Diebold, C. Strelt, W. Werner, Physikalische Analytik Vorlesungsunterlagen, TU Wien (2012).
- [11] R. Van Grieken, A. Markowicz, Handbook of X-ray Spectrometry, Second Edition, Marcel Dekker Inc. (2001).
- [12] S. Metz, Analytik von Kontaminationen auf Siliziumoberflächen Möglichkeiten und Grenzen des VPD-Verfahrens, Dissertation, Goethe Universität Frankfurt (2004).
- [13] G. L. Pollack, D. Stump, Electromagnetism, 1. Auflage, Addison Wesley (2002), 498-504

- [14] R. Klockenkämper, A. von Bohlen, Total-reflection X-ray fluorescence moving towards nanoanalysis: a survey, *Spectrochimica Acta B* 56 (2001), Nr. 11, 2005-2018.
- [15] I. Rink, P. Rostam-Khani, J. Knoth, H. Schwenke, S. De Gendt, R. Wortelboer, Calibration of straight total reflection X-ray fluorescence spectrometry-results of a European Round Robin test, *Spectrochimica Acta B*, 56 (2001), 2283-2292.
- [16] T.C. Miller, C.M. Sparks, G. J. Havrilla, M. R. Beebe, Semiconductor applications of nanoliter droplet methodology with total reflection X-ray fluorescence analysis, *Spectrochimica Acta B*, 59 (2004), 1117-1124.
- [17] E. Bauer, C. Eisenmenger-Sittner, J. Fidler, *Materialwissenschaften Vorlesungsunterlagen*, TU Wien (2011).
- [18] F. Meirer, Integration eines Silizium-Drift-Detektors in einen vollautomatischen Totalreflexionsröntgenfluoreszenz-Waferanalysator, Diplomarbeit, TU Wien (2005)
- [19] Y. Mori, TXRF for semiconductor applications, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, *Advances in X-ray Analysis*, 45 (2002), 523-532.
- [20] S. Pahlke, L. Fabry, L. Kotz, C. Mantler, T. Ehmman, Determination of ultra trace contaminants on silicon wafer surfaces using total-reflection X-ray fluorescence TXRF 'state-of-the-art', *Spectrochimica Acta B*, 56 (2001).
- [21] D. Hellin, S. De Gendt, N. Valckx, P.W. Mertens, C. Vinckier, Trends in total reflection X-ray fluorescence spectrometry for metallic contamination control in semiconductor nanotechnology, *Spectrochimica Acta B*, 61 (2006) 496-514.
- [22] *International Technology Roadmap for Semiconductors*, 2013 Edition, Metrology, S. 7
- [23] A. Shimazaki, H. Hiratsuka, Y. Matsushita, S. Yoshii, Chemical Analysis of Ultrace Impurities in SiO<sub>2</sub> Films, *Extended Abstracts of the 16th Conference on Solid State Devices and Materials*, Kobe (1984), 281-284.
- [24] D. Hellin, J. Rip, S. Arnauts, S. De Gendt, P.W. Mertens, C. Vinckier, Validation of vapor phase decomposition-droplet collection-total reflection X-ray fluorescence spectrometry for metallic contamination analysis of silicon wafers, *Spectrochimica Acta B*, 59 (2004) 1149-1157
- [25] G. Buhner, Application of vapor phase decomposition/total reflection X-ray fluorescence in the silicon semiconductor manufacturing environment
- [26] A. Shimazaki, S. Ito, K. Miyazaki, T. Matsumura, Analysis of Low Metallic Contamination on Silicon Wafer Surfaces by VPT-TXRF - Quantification of 10<sup>9</sup>

- atoms/cm<sup>2</sup> Level Contamination, IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing (2005), 456-459.
- [27] L. Fabry, S. Pahlke, L. Kotz, P. Wobrauschek, C. Strel, Novel methods of TXRF analysis for silicon wafer surface inspection, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363 (1999), 98-102.
- [28] D. Hellin, V. Geens, I. Teerlinck, J. Van Steenberghe, J. Rip, W. Laureyn, G. Raskin, P.W. Mertens, S. De Gendt, C. Vinckier, VPD-DC-TXRF for Metallic Contamination Analysis of Ge Wafers, *Solid State Phenomena*, 103-104 (2005), 213-216.
- [29] D. Hellin, W. Fyen, J. Rip, T. Deland, P.W. Mertens, S. De Gendt, C. Vinckier, Saturation effects in TXRF on microdroplet residue samples, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 (2004), 1517-1523.
- [30] D. Hellin, J. Rip, V. Geens, T. Deland, T. Conard, S. De Gendt, C. Vinckier, Remediation for TXRF saturation effects on microdroplet residues from preconcentration methods, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 (2005), 652-658.
- [31] C. Horntrich, F. Meirer, C. Strel, P. Kregsamer, G. Pepponi, N. Zoeger, P. Wobrauschek, Influence of the sample morphology on total reflection X-ray fluorescence analysis, *Powder Diffraction Journal*, 24(2) 2009, 140-144.
- [32] C. Horntrich, P. Kregsamer, J. Prost, A. Stadlbauer, P. Wobrauschek, C. Strel, Production of the ideal sample shape for Total Reflection X-ray Fluorescence analysis, *Spectrochimica Acta Part B*, 77 (2012), 31 - 34.
- [33] R. Klockenkämper, A. von Bohlen, Determination of the critical thickness and the sensitivity for thin-film analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta B*, 44 (1989), 461-469.
- [34] J. Knoth, P. Beaven, H. Schwenke, M. Dobler, U. Reus, Calibration of total-reflection X-ray fluorescence using a nickel bulk sample, *Spectrochimica Acta B*, 56 (2001), 2275-2281.
- [35] A.C. Diebold, Calibration issues for total reflection X-ray fluorescence analysis of surface metallic contamination on silicon, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 14 (1996), 1919-1923.
- [36] R. Hockett, A Review of Standardization Issues for Total Reflection X-Ray Fluorescence and Vapor Phase Decomposition/Total Reflection X-Ray Fluorescence, *Analytical Sciences*, 11(3) (1995), 511-513.

- [37] Y. Mori, K. Uemura, Error factors in Quantitative Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis, *X-Ray Spectrometry*, 28 (1999), 421-426.
- [38] Y. Mori, K. Shimano, Standard Sample Preparation for the Analysis of Several Metals on Silicon Wafer, *Analytical Sciences*, 12 (1996), 141-143.
- [39] H. Schwenke, J. Knoth, Depth Profiling in Surfaces Using Total Reflection X-Ray Fluorescence, *Analytical Sciences* 11 (1995), 533-537.
- [40] P. Lazzeri, A. Lui, L. Moro, L. Vanzetti, Use of spin-coated TXRF reference samples for ToF-SIMS metal contaminant quantification on silicon wafers, *Surface and Interface Analysis*, 29 (2000), 798-803.
- [41] C.M. Sparks, C.H. Gondran, G.J. Havrilla, E.P. Hastings, Automated nanoliter solution for deposition for total reflection X-ray fluorescence analysis of semiconductor samples, *Spectrochimica Acta B*, 61 (2006), 1091-1097.
- [42] T.C. Miller, G.J. Havrilla, Nanodroplets: a new method for dried spot preparation and analysis, *X-Ray Spectrometry*, 33 (2004), 101-106.
- [43] U.E.A. Fittschen, S. Hauschild, M.A. Amberger, G. Lammel, C. Strel, S. Förster, P. Wobrauschek, C. Jokubonis, G. Pepponi, G. Falkenberg, J.A.C. Broekaert, A new technique for the deposition of standard solutions in total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) using pico-droplets generated by inkjet printers and its applicability for aerosol analysis with SR-TXRF, *Spectrochimica Acta B*, 61 (2006), 1098-1104.
- [44] U.E.A. Fittschen, G.J. Havrilla, Picoliter Droplet Deposition Using a Prototype Picoliter Pipette: Control Parameters and Application in Micro X-ray Fluorescence, *Analytical Chemistry*, 82 (2010), 297-306.
- [45] U.E.A. Fittschen, N.H. Bings, S. Hauschild, S. Förster, A.F. Kiera, E. Karavani, A. Frömsdorf, J. Thiele, Characteristics of Picoliter Droplet Dried Residues as Standards for Direct Analysis Techniques, *Analytical Chemistry*, 80 (2008), 1967-1977.
- [46] C.M. Sparks, U.E.A. Fittschen, G.J. Havrilla, Picoliter solution deposition for total reflection X-ray fluorescence analysis of semiconductor samples, *Spectrochimica Acta B*, 65 (2010), 805-811.
- [47] C. Horntrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr, C. Strel, Influence of the excitation energy on absorption effects in Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27 (2012), Nr.2, 340-345.

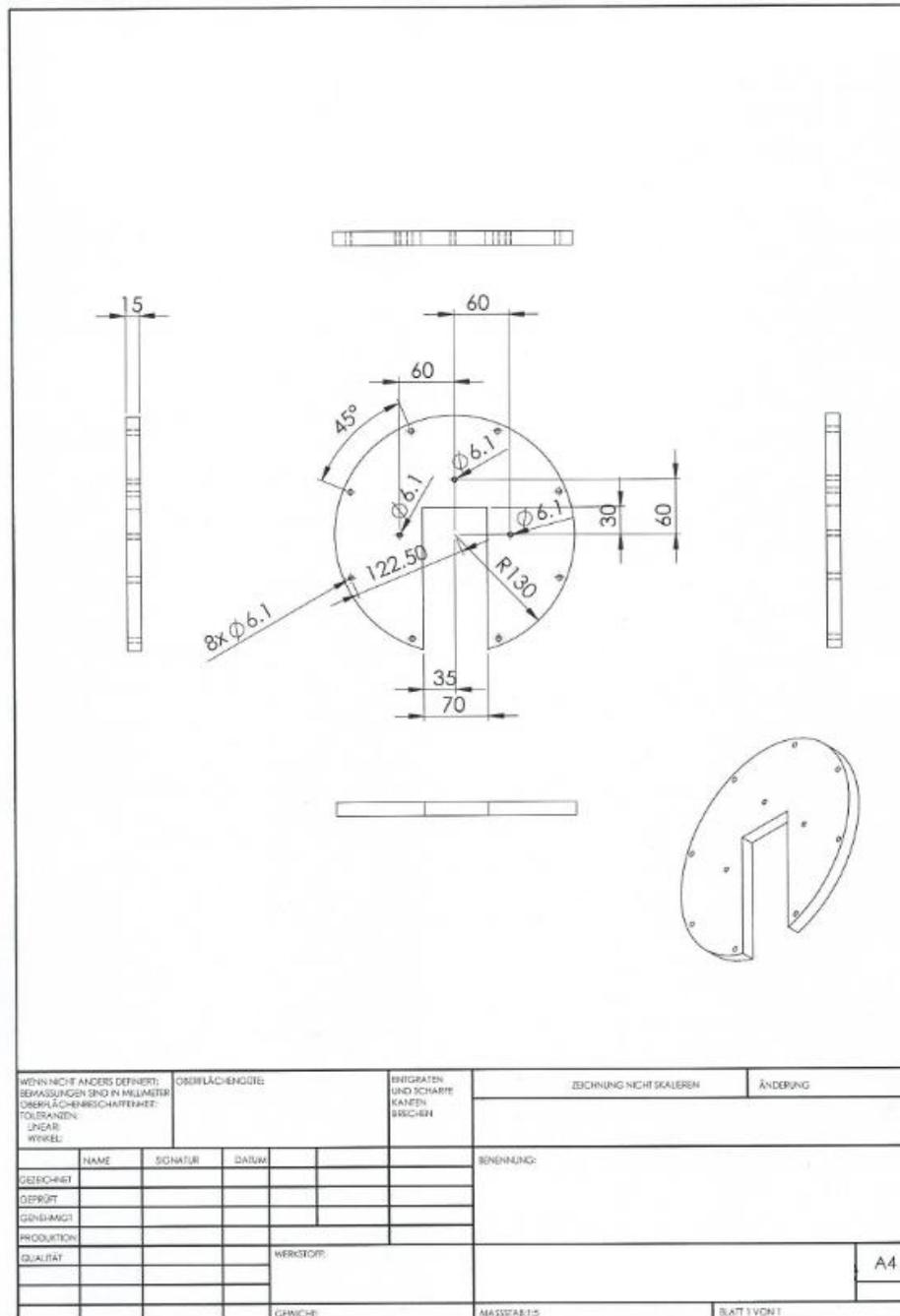
- [48] O. Scharf, S. Ihle, V. Arkadiev, A. Bjeoumikhov, S. Bjeoumikhov, G. Buzanich, R. Gubzhokov, A. Günther, R. Hartmann, M. Kühbacher, M. Lang, N. Langhoff, A. Liebel, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, H. Soltau, L. Strüder, A.F. Thünemann, R. Wedell, Compact pcCCD-Based X-ray Camera with High Spatial and Energy Resolution: A Color X-ray Camera, *Analytical Chemistry*, 83 (2011), 2532-2538.
- [49] U.E.A. Fittschen, M. Menzel, O. Scharf, M. Radtke, U. Reinholz, G. Buzanich, V.M. Lopez, K. McIntosh, C. Strelt, G.J. Havrilla, Observation of X-ray shadings in synchrotron radiation-total reflection X-ray fluorescence using a color X-ray camera, *Spectrochimica Acta Part B*, 99 (2014), 179–184.
- [50] FEI TXRF 8300W, Bedienungsanleitung, Version 1.0, 2003.
- [51] A. Wastl, F. Stadlbauer, J. Prost, C. Horntrich, P. Kregsamer, P. Wobrauschek, C. Strelt, Nanoliter deposition unit for pipetting droplets of small volumes for Total Reflection X-ray Fluorescence applications, *Spectrochimica Acta B*, 82 (2013), 71-75.
- [52] C. Horntrich, Characterization of the influence of the sample shape on accuracy, statistics and reproducibility in TXRF analysis of semiconductor surfaces, Dissertation, TU Wien (2011).
- [53] T. Shiraiwa, N. Fujino, Theoretical calculation of fluorescent x-ray intensities in fluorescent x-ray spectrochemical analysis, *Japanese Journal of Applied Physics*, 5 (1996), 886-899.
- [54] Information of M. Menzel, Institute für anorganische und angewandte Chemie, Universität Hamburg, 27.7. 2014.

## ANHANG A – KONFERENZBEITRÄGE

- [1] M. Menzel, U. Fittschen, O. Scharf, S. Nowak, M. Radke, U. Reinholz, G. Buzanich, V. Montoya, P. Hischenhuber, C. Streli, G. Havrilla, K. McIntosh:  
"Shading Effects in SR-TXRF: Calculations and experimental Visualization Using a Color X-Ray Camera"; Hauptvortrag: EXRS 2014, Bologna, Italy; 16.06.2014 - 20.06.2014.
- [2] M. Menzel, O. Scharf, S. Nowak, M. Radke, U. Reinholz, G. Buzanich, V. Montoya, K. McIntosh, P. Hischenhuber, C. Streli, G. Havrilla, U. Fittschen:  
"Shading Effects in SR-TXRF: Calculations and experimental Visualization Using a Color X-Ray Camera"; Hauptvortrag: Denver X-Ray Conference, Montana, USA; 28.07.2014 - 01.08.2014.

# ANHANG B – TECHNISCHE ZEICHNUNGEN

Befestigungstisch:





Dewarkessel:

