



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN**
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

KOMBINATION VON RÖNTGENFLUORESZENZ UND RÖNTGENREFLEXION BEI STREIFENDEM EINFALL ZUR VERBESSERTEN CHARAKTERISIERUNG VON DÜNNEN SCHICHTEN UND IMPLANTATEN AUF BZW. IN SILIZIUM- WAFERN

ausgeführt am

Atominstitut
der Technischen Universität Wien

unter Anleitung von
Ao.Univ.Prof.Dipl.Ing.Dr. Christina Streli

durch
Martin Schiebl, BSc
Wilhelminenstraße 11-17/2/24
A-1160 Wien

Wien, 23. Oktober 2013

DANKSAGUNG

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zur Entstehung dieser Diplomarbeit beigetragen haben:

Frau **Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christina Strel** für die hervorragende Betreuung während dieser Diplomarbeit

Herrn **Ao.Univ.Prof.i.R. Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Wobrauschek** für das Einbringen seines umfangreichen Wissens

Herrn **Dieter Ingerle** für die stets bereitwillige und freundliche Hilfe sowie die hervorragende Zusammenarbeit

Frau **Senior Scientist Dipl.-Min. Dr.rer.nat. Klaudia Hradil** für die rasche Hilfe und die zur Verfügung Stellung des Ersatz-Hochspannungsgenerators

der gesamten ROELAB-Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima

Besonders bedanken möchte ich mich bei **Sonja**, die mich während des Studiums vorbehaltlos unterstützt hat.

KURZFASSUNG

Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifenden Einfall (GIXRF) ist ein sehr gut geeignetes und vielseitiges Verfahren zur Tiefenprofil-Analyse von Spurenelementen im Bereich von ng/g (Konzentration) oder pg (absolut) bzw. zur Schichtdickenbestimmung von Schichtproben. Auch mittels Röntgenreflexionsanalyse (XRR) kann die Dicke sowie die Rauigkeit einer Schicht in bzw. auf einem Substrat, meist Silizium, bestimmt werden.

Beide Verfahren für sich können gute Ergebnisse liefern, die aber nicht eindeutig sind. Unterschiedliche Parameter können zum selben Endresultat führen. Erst die Kombination beider Methoden eliminiert diese Unsicherheiten und liefert ein eindeutiges Resultat

Kombiniert man beide Methoden und misst simultan die Fluoreszenz und die Reflexion, so erhält man bei Schichtproben die chemische Zusammensetzung der Schichtstruktur als Funktion der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung und minimiert die Messunsicherheiten der einzelnen Methoden.

Dies ist von Bedeutung, da in der heutigen modernen Technologie immer häufiger Dünnschichtmaterialien mit einer Dicke von wenigen Nanometern verwendet werden, um z.B. integrierte Schaltungen, Röntgenspiegel und Magnetköpfe bei Festplatten zu entwickeln. Um Solche dünnen Schichten zu analysieren, eignet sich die zuvor erwähnte Methode der Fluoreszenz- und Reflexionsmessung. Mit dieser Methode lassen sich also Dünnschichtmaterialien zerstörungsfrei auf ihre Zusammensetzung untersuchen.

In der vorliegenden Diplomarbeit wurden einige technische Verbesserungen vorgenommen, um simultan zur Röntgenfluoreszenz auch die Röntgenreflexion messen zu können. Zu diesem Zweck wurde eine neue Messeinheit konstruiert und an die vorhandene Messkammer installiert. Um ein für diese Zwecke normalerweise verwendetes Goniometer zu simulieren wurde mit zwei Linearmotoren erstens eine Höhenverstellung der gesamten Einheit durchgeführt und zweitens eine Linearbewegung in eine Winkelbewegung umgewandelt, um den neuen Reflexionsdetektor exakt in den reflektierten Röntgenstrahl positionieren zu können.

Nach der Justierung des gesamten Messaufbaues wurden die Eigenschaften bekannter Proben gemessen um das neue Setup genau überprüfen zu können. Nach erfolgter Überprüfung wurden mehrere Sets aus unterschiedlichen Proben gemessen und analysiert. Das Anpassen des theoretischen Modells an die Messergebnisse wurde mit einer am Institut im Rahmen einer Dissertation

entwickelten Software durchgeführt. Durch Vergleich einiger der Messergebnisse mit Messungen von ausländischen Partnern konnte die Funktionsweise der modifizierten Messkammer bestätigt werden.

ABSTRACT

Grazing incidence X-ray fluorescence analysis (GIXRF) is a very suitable and versatile method for the depth profile analysis of trace elements in the range of ng/g (concentration) or pg (absolute). Analysis by X-ray reflectivity (XRR) can determine a depth profile of implanted atoms or the thickness and the roughness of a layer in or on a substrate, usually silicon.

Combining both methods and simultaneously measuring the fluorescence and reflection, at layer samples we obtain the chemical composition of the layer structure as a function of the penetration depth of the X-rays.

This is important because in today's modern technology increasingly thin film materials are used with a thickness of a few nanometres to develop integrated circuits, X-ray mirrors and magnetic heads for hard drives. To analyse such thin layers the before mentioned method of fluorescence and reflectance measurements is suitable. By using this method thin film materials can non-destructively be examined on their composition.

In this thesis a number of technical improvements have been made, to be able to measure simultaneously the X-ray-reflectivity in addition to the X-ray fluorescence. A new measurement unit was constructed and installed on the existing measuring chamber to measure the X-ray reflectivity. To simulate a goniometer two linear movements are used to adjust the height of the reflection unit and to tilt the detector to position it exactly in the reflected X-ray beam.

After adjustment of the entire measurement setup samples of known structure were measured to be able to scrutinize the new setup. After that several sets of different samples were measured and analysed. Adjusting the theoretical model to the measurement results was performed with a at the Institute as part of a dissertation developed software. By comparing some of the results of the measurements with foreign partners, the functioning of the modified measuring chamber was confirmed.

INHALTSVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	x
TABELLENVERZEICHNIS.....	xvii
Kapitel 1.....	19
EINLEITUNG	19
Kapitel 2.....	21
RÖNTGENQUELLEN.....	21
2.1 Röntgenröhre	21
Kapitel 3.....	24
RÖNTGENSPEKTRUM.....	24
3.1 Bohr'sches Atommodell	26
3.2 Kontinuierliches Spektrum.....	30
3.3 Charakteristisches Spektrum.....	32
Kapitel 4.....	36
WECHSELWIRKUNG DER RÖNTGENSTRAHLEN MIT MATERIE	36
4.1 Kohärente Streuung	37
4.2 Inkohärente Streuung	39
4.3 Photoeffekt	42
4.4 Schwächung der Röntgenstrahlen.....	46
Kapitel 5.....	50
RÖNTGENOPTIK.....	50
5.1 Optische Theorie der Röntgenstrahlen	50
5.1.1 Totalreflexion	52
5.2 Röntgenreflexion	54
5.2.1 Multilayer-Optik	55
5.2.1.1 Einkristall-Monochromator	55
5.2.1.2 Multilayer-Monochromator	56
5.2.2 Spiegel-Optik	57
5.3 Röntgenbeugung.....	58
Kapitel 6.....	59
ENERGIEDISPERSIVE DETEKTOREN	59

6.1	Halbleiterdetektoren	59
6.1.1	Halbleiterdioden	61
6.1.1.1	p-n-Struktur.....	61
6.1.1.2	PIN- und PSN-Struktur.....	62
6.1.2	Silizium-Lithium-Detektor	63
6.1.3	Silizium-Drift-Detektor.....	65
6.1.4	Wirkungsgrad.....	68
6.1.5	Signalverarbeitung	69
6.1.6	Detektorartefakte	70
6.1.6.1	Escape-Peaks	70
6.1.6.2	Summen-Peaks	71
6.1.6.3	Compton-Kante.....	71
Kapitel 7	72
TOTALREFLEXION-RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE UND		
RÖNTGENREFLEXIONSANALYSE		
		72
7.1	Theorie der TXRF.....	74
7.1.1	Intensität der Fluoreszenzstrahlung	78
7.1.2	Grazing Incidence Röntgenfluoreszenzanalyse.....	86
7.1.2.1	unendlich dickes, ebenes Substrat	86
7.1.2.2	körnige Rückstände bzw. Schicht auf einem Substrat ..	88
7.1.2.3	Implantate in einem Substrat	91
7.2	Röntgenreflexionsanalyse.....	93
7.2.1	Zweistrahlint interferenz.....	94
7.2.2	Vielstrahlinterferenz.....	96
Kapitel 8	98
MESSAUFBAU UND MESSDATEN		
		98
8.1	Experimentelle Komponenten	98
8.1.1	Hochspannungsgenerator	98
8.1.2	Röntgenröhre	100
8.1.3	Detektor	103
8.1.3.1	Vortex-60EX	103
8.1.3.2	Amptek AXR	104

8.2	Funktionsweise und Aufbau	105
8.2.1	Vorgenommene Änderungen und Kalibrierung	108
8.3	Messungen und Ergebnisse.....	118
8.3.1	W/C-Multilayer ML519.....	121
8.3.2	Titan Schichten.....	123
8.3.3	Arsen Implantate ANNA	137
8.3.4	Hafnium-Oxid Schichten.....	149
8.3.5	Arsen Implantate Dxx	155
Kapitel 9	169
ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	169
LITERATURVERZEICHNIS	171

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1: Schematische Darstellung einer Coolidge Röhre [2].....	21
Abb. 2: Schematischer Schnitt durch eine Röntgenröhre [40]	22
Abb. 3: Prinzip einer Rotationsanode [3].....	23
Abb. 4: Wellenlängendarstellung (links) [13] und Frequenzdarstellung (rechts) [14] eines Bremsspektrums	24
Abb. 5: Überblick über das elektromagnetische Spektrum [7]	25
Abb. 6: Typische Röntgenspektrum bestehend aus der kontinuierlichen Bremsstrahlung und den scharfen charakteristischen Linien [15]	26
Abb. 7: Das Bohr'sche Atommodell [11]	29
Abb. 8: Entstehung der Bremsstrahlung [15]	31
Abb. 9: Niveauchema mit Emissionslinien und Serien [14].....	33
Abb. 10: Atommodell zur Entstehung der charakteristischen Strahlung [19] ...	34
Abb. 11: Mosleys Originaldiagramm der K und L Serien [20]	35
Abb. 12: Beiträge zum Absorptionskoeffizienten in Anhängigkeit der Photonenenergie [5]	36
Abb. 13: Prinzip der kohärenten Streuung [21]	38
Abb. 14: Illustration des Compton-Effekts [5].....	40
Abb. 15: Winkel- und Energieabhängigkeit des inkohärenten differentiellen Streuwirkungsquerschnittes [14]	41
Abb. 16: Darstellung des Photoeffektes [28].....	43
Abb. 17: Fluoreszenzausbeute (durchgezogene Linie) und Auger-Elektron- Ausbeute (gestrichelte Linie) als Funktion der Ordnungszahl Z [27].....	44
Abb. 18: Abhängigkeit der Fluoreszenz- und Auger-Elektron-Ausbeute bezogen auf die Ordnungszahl Z [18]	45
Abb. 19: Absorptionskanten [29]	45
Abb. 20: Schematische Darstellung der Intensitätsverringerung	47
Abb. 21: Prinzip der Schwächung eines kollimierten Röntgenstrahles unter Berücksichtigung von Streuprozessen [32].....	48

Abb. 22: dominierende Beiträge zum Massenschwächungskoeffizienten in Abhängigkeit von Energie und Ordnungszahl [27].....	48
Abb. 23: Massenabschwächungskoeffizienten als Funktion der Energie [30]	49
Abb. 24: Snellius'sche Brechungsgesetz im optischen Bereich [34]	51
Abb. 25: Snellius'sche Brechungsgesetz im Röntgenbereich [34]	52
Abb. 26: Reflexion in Abhängigkeit des Einfallswinkels [27].....	54
Abb. 27: Ableitung der Bragg-Gleichung [36]	55
Abb. 28: Illustration eines Multilayer [28].....	56
Abb. 29: Doppelspiegel-Anordnung nach Kirkpatrick und Baez [38]	57
Abb. 30: Einfache Röntgenlinse (a), CRL (b) zur Röntgenfokussierung [34] ...	58
Abb. 31: Vergleich der Bandstruktur von Leiter, Halbleiter und Isolator [32].	59
Abb. 32: n-Dotierung (links) und p-Dotierung (rechts) von Silizium [41].....	60
Abb. 33: p-n-Übergang in Durchlass- bzw. Sperrrichtung [42]	62
Abb. 34: Aufbau eines Si(Li)-Detektors [43]	63
Abb. 35: Schematische Darstellung des Si(Li)-Detektors [30]	64
Abb. 36: Prinzipieller Aufbau eines Sperrschichtdetektors [44].....	65
Abb. 37: Schematische Darstellung der Seitwärtsdepletion [32]	66
Abb. 38: Skizze eines SDD mit Spannungsteilerkette [32].....	66
Abb. 39: Potentialverlauf eines SDD [47]	67
Abb. 40: Darstellung eines ringförmigen SDD mit integriertem JFET Vorverstärker innerhalb der Anode [46].....	67
Abb. 41: Theoretische Wirkungsgrad eines Si(Li)- und Ge-Detektors für verschiedene Fenster- und Kristalldicken [39].....	68
Abb. 42: Signalverarbeitungskette [32]	69
Abb. 43: Schematische Darstellung der TXRF [53]	73
Abb. 44: Reflektivität von Si in Abhängigkeit vom Einfallswinkel Ψ für verschiedene Werte von β/δ [54]	75
Abb. 45: Reflektivität in Abhängigkeit vom Material [56]	76
Abb. 46: Brechungswinkel in Abhängigkeit vom Einfallswinkel [54].....	77
Abb. 47: Eindringtiefe in Si als Funktion des Einfallswinkels für unterschiedliche Energien [27].....	78
Abb. 48: Skizze zur Berechnung der Fluoreszenzintensität [32]	79

Abb. 49: Stehende Welle oberhalb der reflektierenden Grenzfläche [58]	83
Abb. 50: Intensität über einer Silizium-Oberfläche (links) und emittierte Intensität von einem Substrat in Abhängigkeit vom Einfallswinkel [59].....	84
Abb. 51: Intensität oberhalb und in einer Si-Schicht unendlicher Dicke [27]...	84
Abb. 52: Charakteristische Kurvenformen für verschiedene Arten der Atomposition.	85
(a) Probenmaterial (engl.: bulk), (b) Oberflächenrückstände und (c) Oberflächenschicht [27].....	85
Abb. 53: Intensität eines dicken, ebenen Si-Substrat [27].....	87
Abb. 54: Intensität für kleine Rückstände bzw. Schicht auf einem Si-Substrat [27]	88
Abb. 55: Fluoreszenz einer Ti-Schicht auf einem Si-Substrat	89
Abb. 56: Fluoreszenzintensität für unterschiedlich dicke Co-Schichten.....	90
Abb. 57: Intensität für „buried layers“ in einem Si-Substrat [27]	92
Abb. 58: schematische Darstellung der Zweistrahlint interferenz [27].....	94
Abb. 59: Reflektivität einer dünnen Schicht in Abhängigkeit vom Einfallswinkel [27]	95
Abb. 60: periodischen Multilayer [27].....	96
Abb. 61: Bragg-Reflexion am periodischen Multilayer [27]	97
Abb. 62: Reflektivität eines Multilayers in Abhängigkeit vom Einfallswinkel [27]	97
Abb. 63: Seifert Iso-Debyflex 3003	100
Abb. 64: Röhrenkennlinie LFF [61]	102
Abb. 65: Röhrenkennlinie FF [61]	102
Abb. 66: Amptek AXR PA-230 [62].....	104
Abb. 67: Aufbau der Messkammer.....	105
Abb. 68: Messkammer mit Probenhalter.....	106
Abb. 69: Messsoftware MCAGRAPH2	107
Abb. 70: 3D-Darstellung der neuen Messkonstruktion.....	108
Abb. 71: Aufbau zur Reflexionsmessung.....	109
Abb. 72: Skizze zur Höhenkorrektur durch Kippung	110
Abb. 73: Θ - 2Θ -Anordnung [63].....	111

Abb. 74: Darstellung eines p - h -Scans	112
Abb. 75: Motoren der Messkammer	113
Abb. 76: Fluoreszenz ML519.....	115
Abb. 77: Vakuumflansch mit Kaptonfolie 24 μ m.....	117
Abb. 78: Höhenscan zur Bestimmung der optimalen Höhe z	118
Abb. 79: Höhenscan zur Bestimmung der optimalen Höhe z – Darstellung in der Steuersoftware.....	119
Abb. 80: Winkelscan zur Bestimmung des zu Θ passenden Winkel Ω	120
Abb. 81: Winkelscan zur Bestimmung des zu Θ passenden Winkel Ω - Darstellung in der Steuersoftware	120
Abb. 82: Vergleich der Röntgenreflexion bei alter und neuer Messapparatur	121
Abb. 83: Röntgenreflexion vom Multilayer – unten Omega-Darstellung.....	122
Abb. 84: Schichtaufbau der Ti-Schichten	123
Abb. 85: XRF CEA-LETI-380 – 0nm Ti.....	123
Abb. 86: XRF CEA-LETI-381 – 2nm Ti.....	124
Abb. 87: XRF CEA-LETI-382 – 4nm Ti.....	124
Abb. 88: XRF CEA-LETI-383 – 6nm Ti.....	125
Abb. 89: XRF CEA-LETI-384 – 8nm Ti.....	125
Abb. 90: XRF CEA-LETI-385 – 10nm Ti	126
Abb. 91: XRF CEA-LETI-386 – 12nm Ti	126
Abb. 92: XRF CEA-LETI-387 – 14nm Ti	127
Abb. 93: XRF CEA-LETI-388 – 16nm Ti	127
Abb. 94: XRF CEA-LETI-389 – 18nm Ti	128
Abb. 95: XRF CEA-LETI-390 – 20nm Ti	128
Abb. 96: XRR CEA-LETI-380 – 0nm Ti.....	129
Abb. 97: XRR CEA-LETI-381 – 2nm Ti.....	130
Abb. 98: XRR CEA-LETI-382 – 4nm Ti.....	130
Abb. 99: XRR CEA-LETI-383 – 6nm Ti.....	131
Abb. 100: XRR CEA-LETI-384 – 8nm Ti.....	131
Abb. 101: XRR CEA-LETI-385 – 10nm Ti	132
Abb. 102: XRR CEA-LETI-386 – 12nm Ti	132
Abb. 103: XRR CEA-LETI-387 – 14nm Ti	133

Abb. 104: XRR CEA-LETI-388 – 16nm Ti	133
Abb. 105: XRR CEA-LETI-389 – 18nm Ti	134
Abb. 106: XRR CEA-LETI-390 – 20nm Ti	134
Abb. 107: Reflexion zweier Ti-Schichtproben – CEA-LETI-381 mit einer 2nm Ti-Schicht und CEA-LETI-390 mit einer 20nm Ti-Schicht.....	135
Abb. 108: implantierte As-Atome (blau) im Si-Substrat (violett).....	137
Abb. 109: XRF ANNA-Slot01 – 0keV.....	138
Abb. 110: XRF ANNA-Slot02 – 0.5keV, 1E15 Nominaldosis.....	138
Abb. 111: XRF ANNA-Slot03 – 1keV, 1E15 Nominaldosis	138
Abb. 112: XRF ANNA-Slot04 – 2keV, 1E15 Nominaldosis	139
Abb. 113: XRF ANNA-Slot05 – 3keV, 1E15 Nominaldosis	139
Abb. 114: XRF ANNA-Slot06 – 5keV, 1E15 Nominaldosis	140
Abb. 115: XRF ANNA-Slot07 – 2keV, 1E14 Nominaldosis	140
Abb. 116: XRF ANNA-Slot08 – 2keV, 5E14 Nominaldosis	141
Abb. 117: XRF ANNA-Slot09 – 2keV, 5E15 Nominaldosis	141
Abb. 118: XRR ANNA-Slot02 – 0.5keV, 1E15 Nominaldosis	142
Abb. 119: XRR ANNA-Slot09 – 2keV, 5E15 Nominaldosis	142
Abb. 120: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot01 – 0keV.....	143
Abb. 121: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot02 – 0,5keV, 1E15 Nominaldosis	143
Abb. 122: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot03 – 1keV, 1E15 Nominaldosis	144
Abb. 123: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot04 – 2keV, 1E15 Nominaldosis	144
Abb. 124: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot05 – 3keV, 1E15 Nominaldosis	145
Abb. 125: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot06 – 5keV, 1E15 Nominaldosis	145
Abb. 126: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot07 – 2keV, 1E14 Nominaldosis	146
Abb. 127: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot08 – 2keV, 5E15 Nominaldosis	146

Abb. 128: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot09 – 2keV, 5E15 Nominaldosis	147
Abb. 129: Reflexion zweier As-Implantat-Proben - „Omega“-Darstellung	148
Abb. 130: Schichtaufbau der Ti-Schichten.....	149
Abb. 131: XRF Hf-D04, 1nm SiO ₂ , 5nm HfO ₂	150
Abb. 132: XRF Hf-D05, 1nm SiO ₂ , 2nm HfO ₂	150
Abb. 133: XRF Hf-D07, 1nm SiO ₂ , 2nm HfSiO _x	151
Abb. 134: XRR Hf-D04, 1nm SiO ₂ , 5nm HfO ₂	152
Abb. 135: XRR Hf-D05, 1nm SiO ₂ , 2nm HfO ₂	152
Abb. 136: XRR Hf-D07, 1nm SiO ₂ , 2nm HfSiO _x	153
Abb. 137: Schichtaufbau der HF-D04 und Hf-D05	153
Abb. 138: Fluoreszenz verunreinigtes As-Implantat in Si-Substrat im Vergleich zur gleichen Probe nach „Säuberung“	156
Abb. 139: XRF As-D11, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt	156
Abb. 140: XRF As-D12, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si _x N _y	157
Abb. 141: XRF As-D13, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si _x N _y , LA Spike	157
Abb. 142: XRF As-D18, 1E15, standard Sauerstoffgehalt, LA 1 Puls	158
Abb. 143: XRF As-D40, 1E15, standard Sauerstoffgehalt, LA 64 Pulse	158
Abb. 144: XRF As-D52, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, LA 1 Puls	159
Abb. 145: XRF As-D74, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, LA 64 Pulse	159
Abb. 146: XRF As-D86, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si _x N _y , LA 1 Puls	160
Abb. 147: XRF As-D86, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si _x N _y , LA 64 Pulse	160
Abb. 148: XRR As-D10, 1E15, standard Sauerstoffgehalt	161
Abb. 149: XRR As-D11, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt	161
Abb. 150: XRR As-D12, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si _x N _y	162
Abb. 151: XRR As-D13, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si _x N _y , LA Spike	162
Abb. 152: XRR As-D18, 1E15, standard Sauerstoffgehalt, LA 1 Puls	163
Abb. 153: XRR As-D40, 1E15, standard Sauerstoffgehalt, LA 64 Pulse	163

Abb. 154: XRR As-D52, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, LA 1 Puls	164
Abb. 155: XRR As-D74, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, LA 64 Pulse.....	164
Abb. 156: XRR As-D86, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si _x N _y , LA 1 Puls	165
Abb. 157: XRR As-D108, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si _x N _y , LA 64 Pulse	165
Abb. 158: Reflexion zweier As-Implantat-Proben.....	166
Abb. 159: Reflexion zweier As-Implantat-Proben.....	167

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1: Die Quantenzahlen zur Beschreibung im Bohr'schen Atommodell [12]	30
Tab. 2: Reflektivität verschiedener Materialien beim Winkel für Totalreflexion [27]	77
Tab. 3: Referenzpunkte zur Umrechnung Position – Winkel (PET Kristall) .	113
Tab. 4: Referenzpunkte zur Umrechnung Position – Winkel (Multilayer ML519)	116
Tab. 5: Messergebnisse der CEA-LETI-Titan-Schichtproben	136
Tab. 6: Messergebnisse der ANNA-Arsen-Implantat-Proben.....	148
Tab. 7: Messergebnisse der Hafnium-Schicht-Proben	154
Tab. 8: Eigenschaften der Arsen-Implantate.....	155
Tab. 9: Messergebnisse der Dxx-Arsen-Implantat-Proben	168

Kapitel 1

EINLEITUNG

Durch die Reduzierung der Abmessungen von Transistoren in integrierten Schaltungen in den Nanometer-Bereich ist die Dielektrizitätskonstante von SiO_2 nicht mehr ausreichend für den zuverlässigen und effizienten Betrieb. Die Halbleiterindustrie stößt zunehmend an die physikalischen Grenzen und ist mit höheren Verlustströmen durch quantenmechanische Effekte konfrontiert. So steigt der Tunnelstrom mit der Verringerung der Gatedielektrikumsdicke unter 2 nm stark an. Vor allem für die Speicherherstellung sind große Kapazitäten (zur Speicherung des Zustandes zwischen den Refreshzyklen) mit niedrigen Leckströmen (Verlustleistung) wichtig. Demnach kann durch den Einsatz von High-k-Materialien wie HfO_2 die Dicke der Isolatorschicht bei gleichbleibender Kapazität erhöht werden, wobei Leckströme durch den dickeren Isolator drastisch verringert werden. Die Industrie erforscht auch neue Techniken zur Implantation von Arsen wie z.B. Plasma-Immersions-Ionen-Implantation (PIII). Das Herstellen dieser Materialien erfordert eine genaue Kontrolle der Schichtdicke und präzise Informationen über Implantationstiefe und Implantat-Verteilung.

GIXRF (Grazing Incidence X-Ray Fluorescence) – Röntgenfluoreszenz unter streifendem Einfall - ist eine leistungsfähige zerstörungsfreie Methode zur Charakterisierung von dünnen Schichten in Tiefen von bis zu wenigen hundert Nanometern. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) wird die Intensität des Wellenfeldes im Vakuum als konstant und als exponentiell abfallend im Festkörper angenommen (vgl. Abb. 51). Bei der GIXRF hingegen verhält sich der Primärstrahl wie ein stehendes Wellenfeld mit lokalen, ortsabhängigen Schwankungen des elektrischen Feldes (vgl. Abb. 49). Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung von Atomen, die durch diese Felder angeregt werden, ist direkt proportional zur Intensität des Wellenfeldes. Das Fluoreszenzsignal, welches von einer Probe ausgesandt wird, steht daher direkt in Beziehung zum sich ändernden Wellenfeld innerhalb dieser Probe. Darüber hinaus erhält man zusätzlich Auskunft über ihre elementare Zusammensetzung. Da die Verteilung der Knoten und Bäuche des stehenden Wellenfeldes innerhalb der Probe eine

Funktion des Einfallswinkels der primären Strahlung ist, kann das winkelabhängige Fluoreszenzsignal zur zerstörungsfreien Bestimmung von Tiefenprofilen und zur Bestimmung von Schichtstrukturen verwendet werden.

Auch XRR (X-Ray Reflectivity) – Röntgenreflexion – ist eine zerstörungsfreie Methode, um sehr genau die Dicke und Rauigkeit dünner Schichten mit einer Dicke von wenigen Nanometern bis hin zu einigen hundert Nanometern als auch die optischen Eigenschaften der reflektierenden Grenzflächen zu untersuchen. Diese Technik nutzt die mittlere Elektronendichte einer Schicht und kann daher keine Informationen über die elementare Zusammensetzung geben.

Beide Methoden verwenden ein ähnliches Messverfahren, nämlich die Erhöhung des Einfallswinkels der Röntgenstrahlung und Aufnehmen der Messdaten bei verschiedenen Winkeln. Nutzt man GIXRF oder XRR als alleinige Methode zur Charakterisierung einer Probe, wird ein Teil der erzeugten Strahlung und damit auch Information nicht genutzt. Jede Methode für sich hat daher einige Limitierungen bei der Charakterisierung einer Probe wie z.B. die Mehrdeutigkeit im Tiefenprofil bei GIXRF oder das Fehlen der Information zur Elementzusammensetzung oder Unsicherheiten für die Oberflächenrauigkeit und Dichte bei XRR [67].

So ist es beispielsweise möglich, dass unterschiedliche Werte für die Dicke und Dichte einer Schicht unter Verwendung von GIXRF auf das selbe Endresultat führt, d.h. es kommt trotz unterschiedlicher Werte zum exakt gleichen Kurvenverlauf für die Fluoreszenzintensität. Kombiniert man nun beide Methoden, kann die sonst verlorengangene Information genutzt werden, um die Unsicherheiten bzw. Mehrdeutigkeiten zu eliminieren. Durch die gleichzeitige Verwendung von GIXRF und XRR können somit eindeutige Werte für die Probenparameter bestimmt werden.

Kapitel 2

RÖNTGENQUELLEN

Röntgenstrahlen können auf verschiedene Art und Weise erzeugt werden. Am häufigsten Verwendung findet die Röntgenröhre, welche einen ausreichenden Photonenfluss für eine Vielzahl an Anwendungen liefert.

Eine weitere Röntgenquelle, welche heutzutage immer häufiger genutzt wird, ist die Synchrotronstrahlungsquelle, welche sich unter anderem durch den hohen Photonenfluss, einem breiten kontinuierlichen Spektrum und einem kleinen Öffnungswinkel der Strahlung auszeichnet. Da für diese Diplomarbeit nur die Röntgenröhre als Quelle verwendet wurde, möchte ich nicht näher auf das Synchrotron eingehen.

2.1 Röntgenröhre

Im wesentlichen besteht eine Röntgenröhre (oder Entladungsröhre) aus einem hochevakuiertem Glaskolben bzw. Glaszylinder, in dem sich auf einer Seite eine Glühkathode (meist aus Wolfram) und dieser gegenüber eine Anode befindet. Die Anode besteht dabei vorzugsweise aus einem schweren Element mit großer Ordnungszahl Z , abhängig von der zu untersuchenden Probe. Typisches Anodenmaterial ist Wolfram, Molybdän, Kupfer oder Rubidium.

Dieses Prinzip, welches auch heute noch Anwendung findet, wurde 1913 von W.D. Coolidge [1] vorgeschlagen.

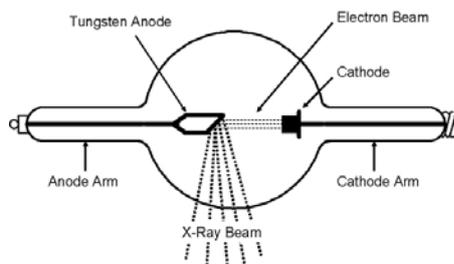


Abb. 1: Schematische Darstellung einer Coolidge Röhre [2]

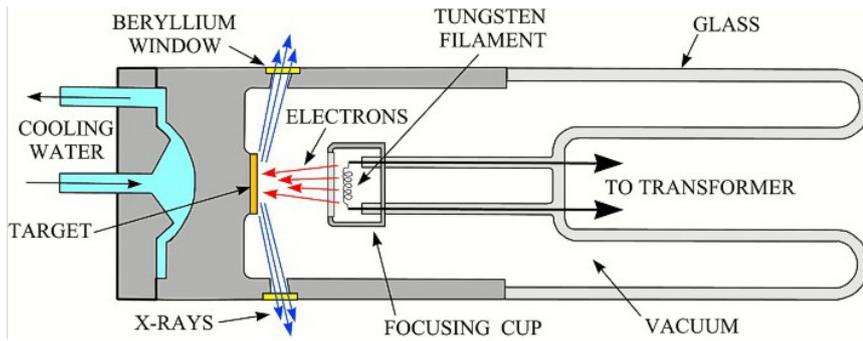


Abb. 2: Schematischer Schnitt durch eine Röntgenröhre [40]

Wird zwischen der Kathode und der Anode eine Hochspannung angelegt, welche sich im kV-Bereich bewegt, werden an der Kathode von einem Wolfram Glühfaden Elektronen freigesetzt, durch einen Wehnelt-Zylinder gebündelt und zur Anode hin beschleunigt.

Die Elektronenenergie ergibt sich aus der angelegten Beschleunigerspannung und der Elementarladung des Elektrons zu

$$E_{kin} = e \cdot U \quad (2.1)$$

Zum Fokussieren dieser Elektronen wird meist ein sogenannter Wehneltzylinder verwendet. Eine weitere Eigenschaft des Wehneltzylinders, der in unmittelbarer Nähe zur Kathode angebracht ist und gegenüber dieser ein negatives elektrisches Potential aufweist, ist die Möglichkeit, durch regeln dieser Potentialdifferenz (Spannung) die Intensität des Elektronenstrahles zu verändern.

Treffen die Elektronen nun auf die Anode, werden diese abgebremst und es kommt zur Aussendung von Bremsstrahlung (kontinuierliches Spektrum) und der sogenannten charakteristischen Röntgenstrahlung (diskretes Spektrum). In Kapitel 3.3 wird darauf näher eingegangen.

Um beim Austritt der Röntgenstrahlung aus der hochevakuierten Röhre diese möglichst wenig zu schwächen, verwendet man ein etwa 100 bis 300 μm dickes Austrittsfenster aus Beryllium. Dieses Material besitzt genug mechanische Stärke zur dauerhaften Trennung von Umgebung und Hochvakuum sowie eine ausreichend geringe Absorption der austretenden Röntgenstrahlung.

Röntgenröhren müssen im Betrieb meist durch eine aufwendige Wasserkühlung gekühlt werden, weil diese einen sehr schlechten Wirkungsgrad im Promille-Bereich haben. Das bedeutet, dass der größte Teil der aufgewendeten Energie in Wärme übergeht. Die Anode wird daher zur besseren Wärmeabfuhr aus einem hitzebeständigen und gut wärmeleitenden Grundmaterial gefertigt und an der zur Kathode gerichteten Seite mit dem eigentlichen Anodenmaterial beschichtet. Zusätzlich zur Wasserkühlung der Anode gibt es die Möglichkeit, diese als rotierende Anode auszuführen (bis zu 20000 min^{-1}). Dadurch wird erreicht, dass sich der Auftreffpunkt der Elektronen an der Anode ständig ändert und die punktuelle Hitzeentwicklung geringer ist. Bei Niederleistungsrontgenröhren kann man auf eine Wasserkühlung verzichten, sie werden einfach luftgekühlt.

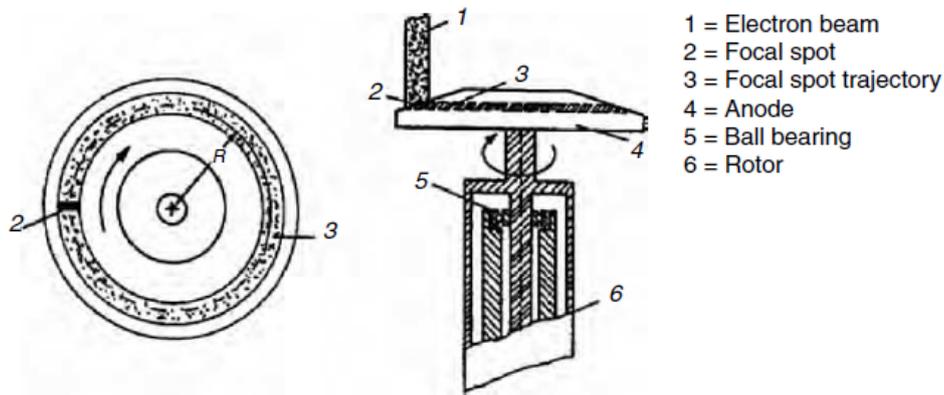


Abb. 3: Prinzip einer Rotationsanode [3]

Der Wirkungsgrad ist abhängig von der anliegenden Beschleunigerspannung, der Ordnungszahl Z des Anodenmaterials, aber unabhängig vom Röhrenstrom.

$$\eta = \frac{P_{\text{Strahlung}}}{P_{\text{elektrisch}}} = c \cdot Z \cdot U_a \quad \text{mit} \quad c = 1 \cdot 10^{-9} [\text{V}^{-1}] \quad (2.2)$$

Kapitel 3

RÖNTGENSPEKTRUM

Allgemein ist die Intensität eines Strahles von Teilchen oder elektromagnetischer Energie definiert durch folgenden Zusammenhang:

$$I \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right] = \frac{\text{Energie der Strahlung [J]}}{\text{Fläche [cm}^2] \cdot \text{Zeit [s]}} \quad (3.1)$$

In der Röntgenanalytik verwendet man oft für die Intensität die Anzahl der Photonen pro Zeiteinheit und bezeichnet diese als Zählrate (cps...counts per second):

$$I[\text{cps}] = \frac{\text{Teilchenzahl}}{\text{Zeit [s]}} \quad (3.2)$$

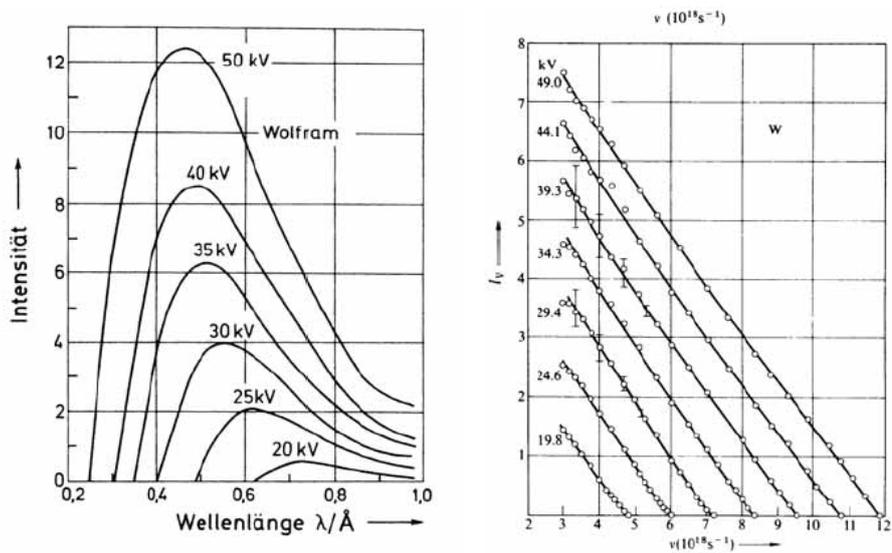


Abb. 4: Wellenlängendarstellung (links) [13] und Frequenzdarstellung (rechts) [14] eines Bremspektrums

Stellt man nun die Intensität I der Strahlung über der Wellenlänge λ oder der Frequenz ν bzw. der Energie E dar, wird dies als *Spektrum* bezeichnet. Beide Darstellungsformen liefern die gleiche Information, sehen dabei aber völlig unterschiedlich aus - siehe Abb. 4.

Röntgenstrahlung ist wie auch die γ -Strahlung, die Radiowellen und das sichtbare Licht ein Teil des gesamten elektromagnetischen Spektrums, wie in der folgenden Abbildung dargestellt.

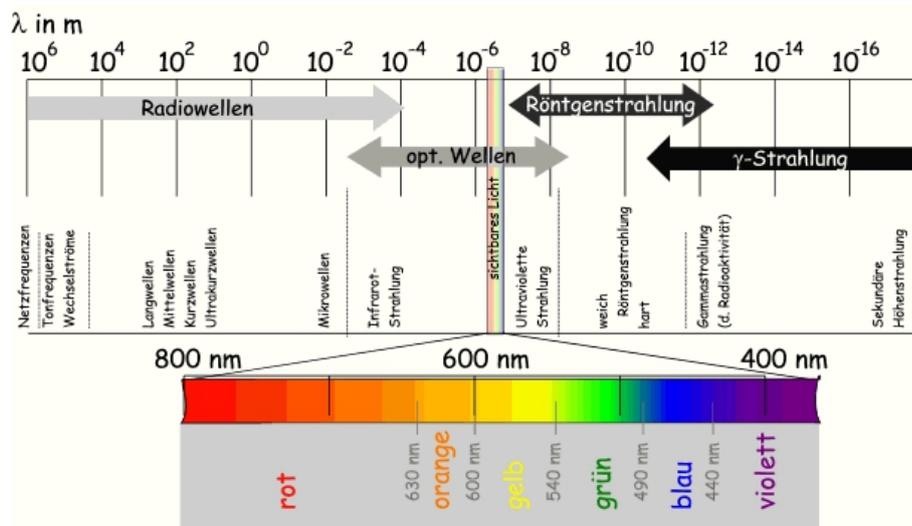


Abb. 5: Überblick über das elektromagnetische Spektrum [7]

Die Energie der Röntgenstrahlung reicht hierbei von etwa 0,1 keV bis zu über 100 keV und ist abhängig von der Wellenlänge λ bzw. der Frequenz ν :

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c_0}{\lambda} \quad \text{mit} \quad c_0 = \nu \cdot \lambda \quad (3.3)$$

Die Konstante h ist das Planck'sche Wirkungsquantum und c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Obige Formel (3.3) kann man in weiterer Folge schreiben als

$$E[\text{keV}] = \frac{1,239}{\lambda[\text{nm}]} \quad (3.4)$$

Aufgrund der von Albert Einstein 1905 [8] postulierten Dualität von elektromagnetischer Welle und Teilchen kann der Röntgenstrahlung, welche sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet, sowohl Teilchen- als auch Wellencharakter zugeschrieben und in 3 Teilbereiche unterteilt werden [9]:

weiche Röntgenstrahlung:	$E \approx 0,1-1 \text{ keV}$
„klassische“ Röntgenstrahlung:	$E \approx 1 - 60 \text{ keV}$
harte bzw. ultraharte Röntgenstrahlung:	$E > 60 \text{ keV}$

Abb. 6 zeigt ein typisches Röntgenspektrum. Es besteht aus einer kontinuierlichen Komponente mit relativ geringer Intensität und einem breiten Maximum (Bremsstrahlung, siehe Kapitel 3.2) und einem scharfen Peak mit sehr hoher Intensität (charakteristische Strahlung, siehe Kapitel 3.3).

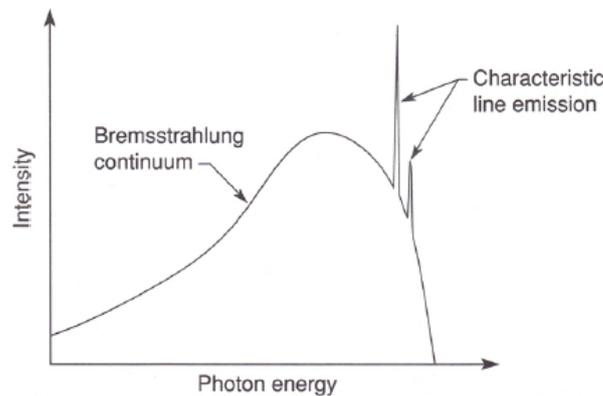


Abb. 6: Typische Röntgenspektrum bestehend aus der kontinuierlichen Bremsstrahlung und den scharfen charakteristischen Linien [15]

3.1 Bohr'sches Atommodell

Nachdem *Gustav Kirchhoff* (1824-1887) und *Robert Bunsen* (1811-1899) im Jahre 1859 feststellten, dass Atome nur Licht mit bestimmter, für das Atom charakteristischen Wellenlänge absorbieren oder emittieren können [5], erkannte *Johann Jakob Balmer* (1825-1888) anhand des Wasserstoffatoms, dass die Wellenzahlen ν des Emissionsspektrums einem einfachen Gesetz gehorchen:

$$\nu = Ry \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.5)$$

wobei nur *ganzzahlige* Werte $n_1=2$ und $n_2=3, 4, 5, \dots$ auftraten (Balmer-Serie; die Linienserien für $n_1=1$ und $n_2=3$ wurden später von *Layman* bzw. *Paschen* entdeckt, $Ry=109676 \text{ cm}^{-1}$ ist die sogenannte *Rydbergkonstante*). [5]

Mit dem Wissen über die Balmer-Serie war *Niels Bohr* der erste, der die experimentellen Ergebnisse (ausgehend vom Rutherford-Modell) exakt berechnen konnte und entwickelte hieraus im Jahr 1913 das nach ihm benannte *Bohr'sche Atommodell*.

In diesem Modell bewegt sich das Elektron mit der Masse m_e mit der Geschwindigkeit v auf einer Kreisbahn mit Radius r um den gemeinsamen Schwerpunkt von Elektron und Kern (Masse m_K , Ladung $+Z \cdot e$). Diese Bewegung von zwei Teilchen um einen (bewegenden) gemeinsamen Schwerpunkt lässt sich mit Hilfe der reduzierten Masse μ auf die Bewegung eines Teilchens um das Zentrum des Coulombpotentials im Kern beschreiben. Die reduzierte Masse μ berechnet sich wie folgt:

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_k}{m_e + m_k} \quad (3.6)$$

Aus der Bedingung Zentripetalkraft=Coulombkraft,

$$-\frac{\mu \cdot v^2}{r} = -\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot 4\epsilon_0} \cdot \frac{Z \cdot e^2}{r^2} \quad (3.7)$$

folgt für den Radius der Kreisbahn:

$$r = \frac{Z \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \mu \cdot v^2} \quad (3.8)$$

Betrachtet man das Elektron als Teilchen, existiert für dessen Energie keine Einschränkung und jeder Radius wäre erlaubt. Da man das Elektron aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus auch als Materiewelle ψ auffassen kann, muss

man es mit einer *stehenden* Welle beschreiben (führt zu einem *stationären* Zustand), da das Elektron andernfalls das Atom verlassen würde.

Dies hat zur Folge, dass der Kreisumfang der Elektronenbahn ein ganzzahliges Vielfaches der *de Broglie-Wellenlänge* λ sein muss, d. h. es muss gelten [5]:

$$2 \cdot \pi \cdot r = n \cdot \lambda_D \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.9)$$

Mit $\lambda_D = h / (\mu \cdot v)$ folgt für die Geschwindigkeit des Elektrons

$$v = n \cdot \frac{h}{2 \cdot \pi \cdot \mu \cdot r} \quad (3.10)$$

Setzt man obige Gleichung (3.10) in die Gleichung für den Bahnradius (3.8) ein, erhält man eine Bedingung für die möglichen Radien der Elektronenbahn:

$$r = \frac{n^2 \cdot h^2 \cdot \varepsilon_0}{\pi \cdot \mu \cdot Z \cdot e^2} = \frac{n^2}{Z} \cdot a_0 \quad (3.11)$$

Für $n = 1$ beim Wasserstoffatom mit $Z = 1$ ist a_0 der sogenannte Bohr'sche Radius, der kleinstmögliche Radius der Elektronenbahn. [5]

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot h^2}{\pi \cdot \mu \cdot e^2} = 5,2917 \cdot 10^{-11} \text{ m} \approx 0,5 \text{ \AA} \quad (3.12)$$

Gleichung (3.11) beschränkt somit die möglichen Bahnradien auf diskrete Werte, sie werden *gequantelt*. Dies führt zu einer Gesamtenergie E_n , welche ebenfalls nur diskrete Werte annehmen kann [5]

$$E_n = -Ry \cdot h \cdot c \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (3.13)$$

die durch die *Quantenzahl* n festgelegt ist.

Da jede kreisförmige Bewegung einer beschleunigten Bewegung entspricht, müsste nach der Theorie der klassischen Elektrodynamik das Elektron auf seiner Bahn um den Kern ständig Energie abstrahlen und dadurch in den Kern Stürzen. Dies würde bedeuten, dass stabile Atome nicht möglich wären, sie

würden nicht existieren. Mit Hilfe der *Bohr'schen Postulaten* umging Niels Bohr diesen Widerspruch [10]:

- Die Elektronen umkreisen den Atomkern strahlungsfrei auf stabilen Bahnen mit diskreten Energien E_n , für die die klassische Elektrodynamik nicht gültig ist - dies bezeichnet man als stationären Zustand.
- Der Übergang zwischen zwei stationären Zuständen $E_n \rightarrow E_m$ erfolgt unter Emission bzw. Absorption von elektromagnetischer Strahlung mit genau definierter Energie ΔE ($h \dots$ Plank'sches Wirkungsquantum).

$$\Delta E = h \cdot \nu = |E_n - E_m| \quad (3.14)$$

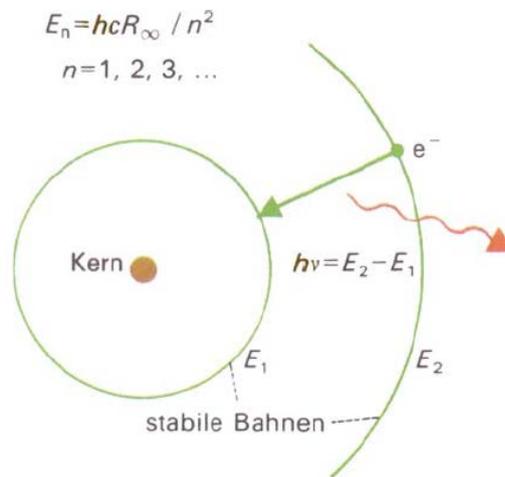


Abb. 7: Das Bohr'sche Atommodell [11]

Die von Bohr postulierten Elektronenbahnen werden auch Schalen genannt und nach Barkla mit K, L, M, N, ... gekennzeichnet. Zur vollständigen Beschreibung der Elektronenzustände eines Atoms werden noch weitere Parameter, sogenannte Quantenzahlen, benötigt. Diese sind in Tab. 1 aufgelistet und beschrieben.

Kommt es zu einem Übergang zwischen zwei Bahnen wird dieser nach der Schale des Endzustandes benannt, d.h. alle Übergänge, deren Endzustand in der K-Schale liegt, werden als K-Serie bezeichnet. Abhängig vom Anfangszustand wird dieser Übergang dann K_α , K_β , ... und so weiter mit abnehmender Übergangsintensität bezeichnet.

Aufgrund quantenmechanischer Effekte spaltet ein Zustand mit der Quantenzahl n auf in $(2n-1)$ Unterschalen mit geringfügig anderen Energien. Die Schalen und Unterschalen bezeichnet man dann mit $K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}, K_{\beta_1}, K_{\beta_2}, \dots$

Zu berücksichtigen ist, dass aufgrund des Pauli-Verbotes nicht alle Quantenzahlen für zwei Elektronen gleich sein dürfen. Dies führt dazu, dass sich in jeder Schale mit der Hauptquantenzahl n maximal $2n^2$ Elektronen befinden dürfen und jede Schale in $(2n-1)$ Unterschalen unterteilt ist. Diese werden mit den Quantenzahlen l und j charakterisiert.

Bezeichnung	Formelzeichen	Wertebereich	Bemerkung
Hauptquantenzahl	n	$1, 2, 3, 4, \dots; n \in \mathbb{N}$	Beschreibt die Schalen K, L, M, N, \dots
Eigendrehimpuls (Spin)	\vec{s}	$\pm \frac{1}{2}$	
Bahndrehimpuls	\vec{l}	$1, 2, 3, \dots, (n-1)$	Beschreibt die Bahnform (Orbitale) s, p, d, f, \dots
Magnetquantenzahl	m_l	$-l \leq m_l \leq l;$ $m_l \in [-l, l]$	Beschreibt die Projektion auf die Richtung eines äußeren Magnetfeldes.
Gesamtdrehimpuls	\vec{j}	$\vec{j} = \vec{s} + \vec{l};$ $ \vec{l} - \vec{s} \leq \vec{j} \leq \vec{l} + \vec{s} $	

Tab. 1: Die Quantenzahlen zur Beschreibung im Bohr'schen Atommodell [12]

3.2 Kontinuierliches Spektrum

Eine Konsequenz der fundamentalen Maxwellgleichungen ist die Tatsache, dass elektrisch geladene Teilchen – hier Elektronen – bei Beschleunigung elektromagnetische Strahlung abgeben. Bewegen sich nun die Elektronen im Coulombfeld des Atomkerns mit der Ladung $+Z$, werden diese inelastisch gestreut und abgelenkt. Dies entspricht einer Beschleunigung und es kommt somit zum Aussenden von Strahlung mit der Energie E_{ph} (Photonenenergie), die maximal so groß wie die Primärenergie sein kann und abhängt von der Stärke der Streuung der geladenen Teilchen. Diese wiederum ist abhängig von der Massendifferenz der streuenden Teilchen und der Ladung dieser. Daher finden bei der Erzeugung von Röntgenstrahlung meistens Elektronen als Projektil und Atome mit hoher Ordnungszahl als Target Verwendung.

Durch das Aussenden von Strahlung der Elektronen durch die Ablenkung am Kern werden diese „gebremst“, daher bezeichnet man das kontinuierliche Spektrum auch als *Bremsspektrum* bzw. den kontinuierlichen Teil der Röntgenstrahlung als *Bremsstrahlung*.

Der Energieverlust der nicht quantisierten, freien Elektronen beim Stoß kann jeden beliebigen Wert, bis zu einem Maximalwert, annehmen. Da in der Röntgenröhre eine Vielzahl an Elektronen mit unterschiedlichen Energien erzeugt werden ist das dadurch erzeugte Spektrum kontinuierlich – es entsteht das kontinuierliche Bremsspektrum.

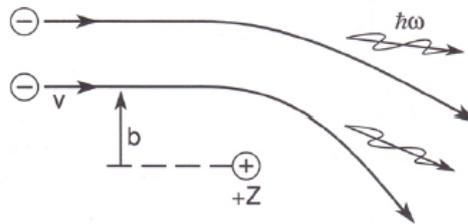


Abb. 8: Entstehung der Bremsstrahlung [15]

Die Energie der Photonen setzt sich zusammen aus der Energie vor dem Stoß (E_{kin}^i) und der Energie nach dem Stoß (E_{kin}^f):

$$E_{ph} = h \cdot \nu = E_{kin}^i - E_{kin}^f \quad (3.15)$$

Die Elektronenenergie (E_{kin}^i) vor dem ersten Stoß wird durch die angelegte Hochspannung U an der Röntgenröhre festgelegt:

$$E_{kin}^i = e \cdot U \quad (3.16)$$

Die Intensität der Bremsstrahlung ist, wie in Abb. 4 (links) Seite 24 dargestellt, abhängig von der Wellenlänge λ bzw. von der Frequenz ν .

Kulenkampff und *Kramers* waren die ersten, die genauere Untersuchungen zur Spektralverteilung der Bremsstrahlung durchführten und dabei die folgende Beziehung der Intensität der Spektralverteilung fanden: [16], [17]

$$I(\nu) = C \cdot \left(Z \cdot (\nu_{\max} - \nu) + b \cdot Z^2 \right) \quad (3.17)$$

Die Konstanten C und b sind weder von der Kernladungszahl Z noch von der Beschleunigerspannung U abhängig und da der Stoßparameter b sehr klein ist, kann der quadratische Term in obiger Formel (3.17) vernachlässigt werden.

Die Gesamtintensität errechnet sich dann durch Integration über das gesamte Spektrum

$$I_{ges} = \int_0^{\nu_{max}} I(\nu) \quad (3.18)$$

und lässt sich näherungsweise schreiben als [9]

$$I_{ges} = \tilde{C} \cdot i \cdot U^2 \cdot Z \quad (3.19)$$

Der experimentell bestimmte Wert - U in Volt und i in Ampere - beträgt für $\tilde{C} \approx 1,4 \cdot 10^{-9} \left[\frac{1}{V} \right]$.

3.3 Charakteristisches Spektrum

Wie in Kapitel 3.1 bereits erläutert, bewegen sich die Elektronen im Bohr'schen Atommodell auf wohl definierten Bahnen um den Kern. Wird durch ionisierende Strahlung (Elektronen oder hochenergetische Photonen) ein Elektron aus einer inneren Schale „herausgeschlagen“ - dies geschieht, wenn die Bindungsenergie des gebundenen Elektrons geringer ist als die Energie der ionisierenden Strahlung - befindet sich dieses Atom für kurze Zeit, etwa 10^{-14} bis 10^{-12} Sekunden, in einem angeregten Zustand. Dieser Zustand ist aber energetisch ungünstiger und das vorher entstandene Loch wird von einem Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt.

Durch das Nachrücken des Elektrons wird, dem zweiten Bohr'schen Postulat zufolge, elektromagnetische Strahlung mit der Energie E_{ph} emittiert:

$$E_{ph} = h \cdot \nu = E_i - E_f \quad \text{mit} \quad E_i > E_f \quad (3.20)$$

In weiterer Folge kommt es zu weiteren Übergängen, die das soeben entstandene Loch durch ein Elektron einer noch höheren Schale auffüllen usw. Es entsteht somit eine Photonen-Kaskade mit unterschiedlichen charakteristischen Energien, d.h. bei der Ionisation der K-Schale entsteht nicht nur eine Linie, sondern eine ganze Linienfamilie. In Abb. 9 ist eine Aufstellung der möglichen Emissionslinien zu sehen.

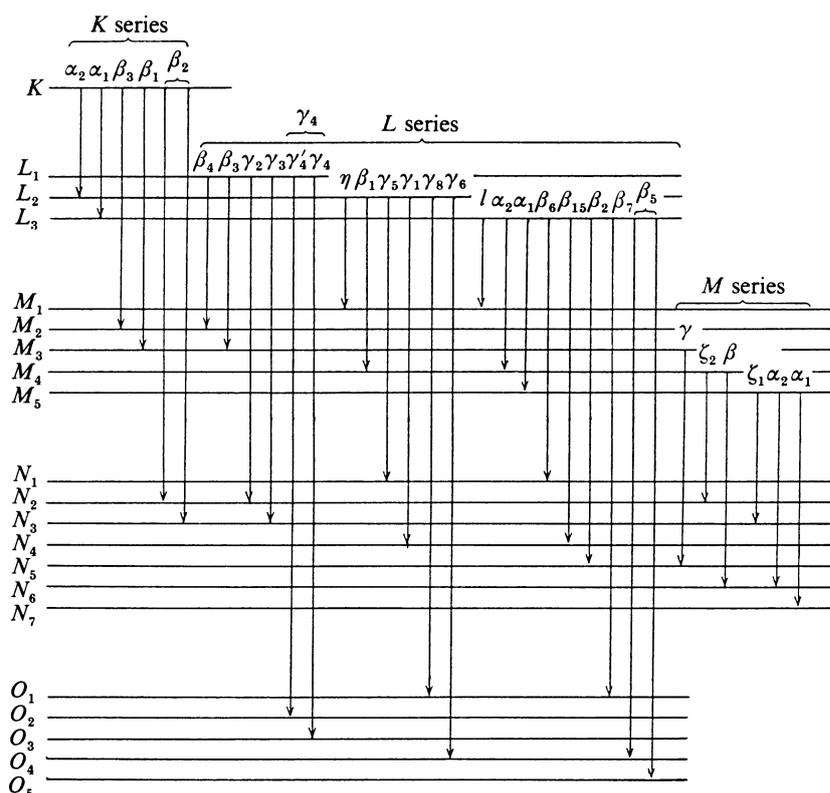


Abb. 9: Niveauchema mit Emissionslinien und Serien [14]

Da die Elemente Wasserstoff H und Helium He nur eine einzige Elektronenschale haben und es daher nicht zu den eben beschriebenen Übergängen kommen kann, haben sie auch keine Röntgenpeaks, kein charakteristisches Spektrum. [18]

Die bei den Übergängen emittierte Strahlung wird auch als *Fluoreszenzstrahlung* bezeichnet, und da die Energiezustände der Atomelektronen aufgrund des Bohr'schen Atommodells quantisiert sind, ist diese Strahlung charakteristisch für die einzelnen Elemente.

Diese charakteristischen Peaks haben aufgrund der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes infolge der *Heisenberg'schen Unschärferelation* [5]

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.21)$$

eine Linienbreite von etwa 10^{-3} bis 10^{-1} eV.

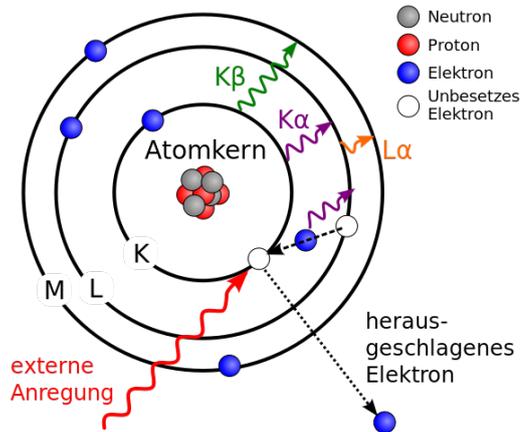


Abb. 10: Atommodell zur Entstehung der charakteristischen Strahlung [19]

Nun stellt sich die Frage, ob jeder beliebige Übergang in der Schalenstruktur möglich ist. Aufgrund der Auswahlregeln für elektromagnetische Dipolstrahlung ist dies nicht der Fall. Folgende Bedingungen für den Gesamtdrehimpuls j und den Bahndrehimpuls l müssen beachtet werden (vgl. [11]):

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0 \text{ bzw. } \pm 1 \end{aligned}$$

Die bei den Schalen-Übergängen unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für den Drehimpuls erhaltenen Linienfamilien sind, wie bereits kurz erwähnt, charakteristisch für die einzelnen Elemente, man kann sie daher zur Bestimmung unbekannter Materialien verwenden.

Henry Mosley war der erste, der den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ bzw. der Frequenz ν der charakteristischen Strahlung und der Ordnungszahl Z genauer untersuchte und beschrieb dies mit dem nach ihm benannten *Mosley'schen Gesetz* [20]:

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = k \cdot (Z - \sigma) \quad k, c \text{ const.} \quad (3.22)$$

k ist abhängig von dem am Übergang beteiligten Quantenzahlen und σ beschreibt die Abschirmwirkung der inneren Elektronen bezüglich des Atomkerns auf die weiter außen liegenden Elektronen. Abb. 11 ist aus seiner Originalarbeit und zeigt den linearen Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl Z und $\sqrt{\nu}$.

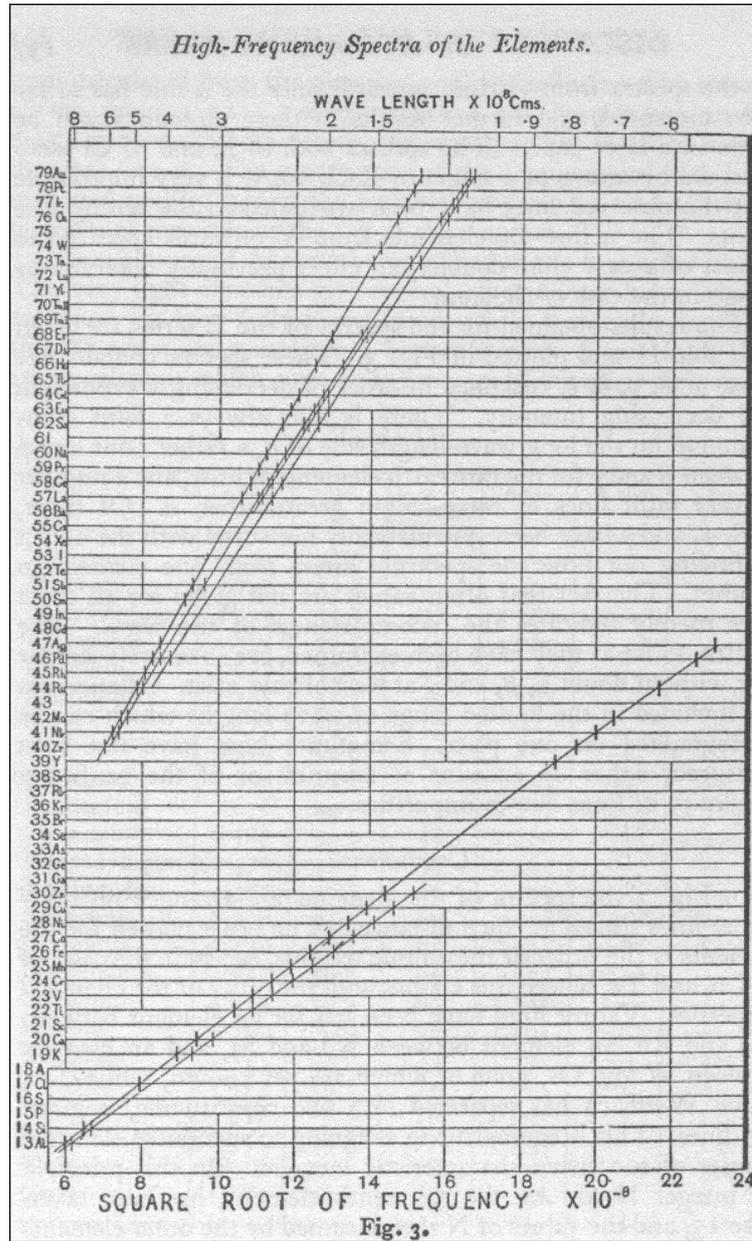


Abb. 11: Mosleys Originaldiagramm der K und L Serien [20]

Kapitel 4

WECHSELWIRKUNG DER RÖNTGENSTRAHLEN MIT MATERIE

Das Auftreffen eines Photonen-Strahls auf eine Probenoberfläche führt zu verschiedenen Prozessen der Photonenabsorption und daher zu einem Energieverlust in der Probe. Die Wahrscheinlichkeit für die einzelnen Prozesse der Absorption hängt ab von der Probenzusammensetzung und der Primärenergie der Photonen (Abb. 12).

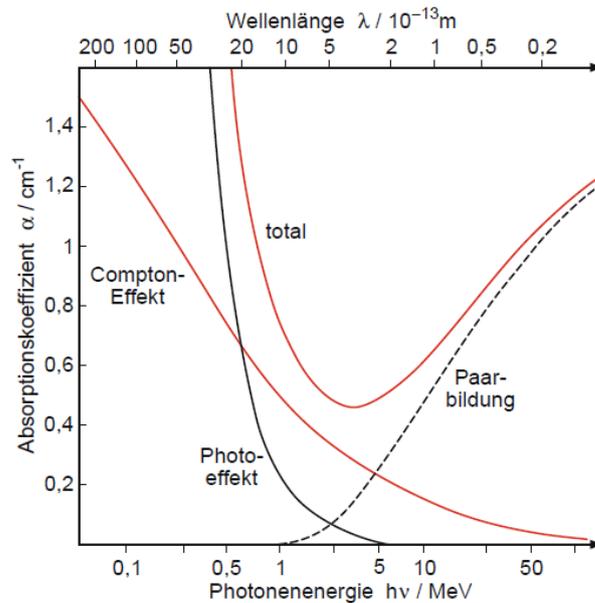


Abb. 12: Beiträge zum Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit der Photonenenergie [5]

Bei geringer Photonenenergie dominiert der *Photoeffekt*, der mit steigender Photonenenergie rasch abnimmt, zum dominierenden Effekt der Absorption wird in weiterer Folge die inkohärente Streuung (*Compton-Effekt*). Oberhalb von mindestens 1,022 MeV kommt es auch zur *Paar-Bildung*, die aber im

Rahmen dieser Diplomarbeit nicht relevant ist und daher ist eine nähere Betrachtung dieses Prozesses nicht vorgesehen.

Zur Beschreibung der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Wechselwirkungsprozesses (Photoeffekt, kohärente & inkohärente Streuung) muss der sogenannte *atomare Wirkungsquerschnitt* σ_a eingeführt werden. Dieser ist allgemein definiert durch (vgl. [12])

$$\sigma_a = \frac{\text{Teichenstrom vom Streuzentrum} \left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{s}} \right]}{\text{einfallende Teichenstrom} \left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{s}\cdot\text{cm}^2} \right]}, \quad (4.1)$$

hat die Dimension einer Fläche und wird in *barn*= 10^{-24} cm² angegeben. Bei Wechselwirkungsprozessen in Zusammenhang mit Röntgenstrahlung benutzt man normalerweise den linearen Schwächungskoeffizient σ , der über

$$\sigma = \sigma_a \cdot \frac{\rho \cdot N_A}{A} \quad (4.2)$$

mit dem atomaren Wirkungsquerschnitt σ_a verknüpft ist.

4.1 Kohärente Streuung

Kohärente Streuung, auch als *Rayleigh-* oder *Thompson-*Streuung bezeichnet, beschreibt den Intensitätsverlust des primären Photonenstrahls durch die Wechselwirkung mit Materie, die Photonenenergie wird dabei als unverändert angenommen. Sie wird auch als *elastische* oder *klassische (Thompson)* Streuung bezeichnet:

Kohärent, da die Phase zwischen einlaufender und gestreuter Welle konstant bleibt.

Elastisch, da sich beim Stoßprozess nur die Intensität, nicht aber die Energie ändert.

Klassisch, da mit Hilfe der von Thompson entwickelten klassischen Streutheorie die Interaktion elektromagnetischer Strahlung mit den Hüllenelektronen beschrieben werden kann.

Rayleigh-Streuung von gebundenen Elektronen wird also durch die klassische Streutheorie beschrieben, in der Elektronen als elektromagnetische Welle angesehen werden. Sie tritt hauptsächlich in Materialien mit hoher Ordnungszahl Z bei relativ geringen Energien im Vergleich zur Bindungsenergie der Elektronen auf.

Das oszillierende elektromagnetische Feld wechselwirkt mit dem System von geladenen Elektronen in den Schalen der Atome. Die Elektronen beginnen nun mit der gleichen Frequenz senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle zu schwingen. Dieses oszillieren des Elektrons lässt sich gemäß der Theorie der klassischen Elektrodynamik als *Herz'scher Dipol* betrachten, welcher nun selbst als Quelle elektromagnetischer Strahlung fungiert. Es kommt nun zu Interferenzerscheinungen von primärer und gestreuter elektromagnetischer Welle, da beide die gleiche Frequenz haben und die Phasen in einer festen Beziehung zueinander stehen. Ist die Phasendifferenz kleiner als die halbe Wellenlänge, kommt es zu konstruktiver Interferenz.

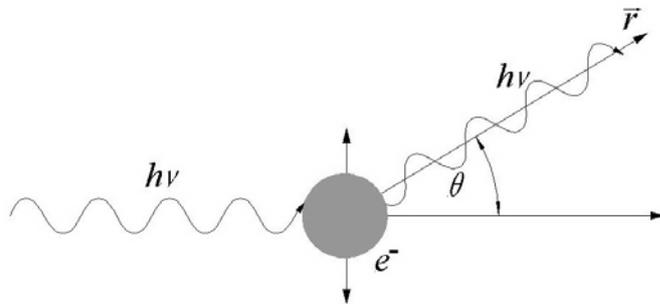


Abb. 13: Prinzip der kohärenten Streuung [21]

Der differentielle elastische Streukoeffizient für ein Elektron bei der Rayleigh-Streuung - Formel (4.3) - beschreibt die Winkelabhängigkeit der gestreuten Welle.

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \frac{1}{2} \cdot r_0^2 \cdot \left(1 + \cos^2(\vartheta) \cdot |F(x, Z)|^2 \right) \quad (4.3)$$

$F(x,Z)$ ist der sogenannte Atomformfaktor, der berücksichtigt, dass die Elektronen nicht frei sondern an die Atome gebunden sind während der Polarisationsfaktor $P(\vartheta) = (1 + \cos^2(\vartheta))$ angibt, wie stark die Polarisation der in den Winkel ϑ gestreuten Strahlung ist. Ist ϑ gleich $\pi/2$, so ist die gestreute Strahlung komplett linear polarisiert. Mit einem geeigneten experimentellen Setup kann diese lineare Polarisation bei der Röntgen-Fluoreszenzanalyse verwendet werden um die Intensität der Streustrahlung, die einen Detektor erreicht, stark zu verringern.

Die Werte des zuvor erwähnten Atomformfaktors sind in Tabellenwerken wie zum Beispiel in [22] angegeben oder können unter [23] im Internet abgerufen werden.

4.2 Inkohärente Streuung

Bei Experimenten mit Röntgenstrahlung in Materie durch *Arthur Holly Compton* [24] zeigte sich, dass die gestreute Strahlung nicht nur aus einem kohärenten Anteil ($\lambda_s = \lambda_0$), sondern auch aus einem Anteil mit geringerer Energie ($\lambda_s > \lambda_0$) besteht. Im Gegensatz zur kohärenten Streuung wird bei der inkohärenten Streuung die Wechselwirkung zwischen einem Photon und einem schwach gebunden Elektron, welches als „quasi frei“ angesehen werden kann, beschrieben. Solche schwach gebundenen Elektronen befinden sich im Leitungsband von Metallen oder in den äußeren Schalen der Atome (Valenzelektronen). Aufgrund der schwachen Bindungsenergie dieser Elektronen im Vergleich zu der Photonenenergie ($E_B \ll h \cdot \nu_0$) kann das Elektron als freies stationäres Teilchen angesehen werden. In diesem Fall verwendet man den korpuskularen Charakter (Teilchencharakter) der Photonen um eine Kollision mit einem Elektron mit dem Impuls $p = \hbar \cdot k_0$ und der Energie $E = h \cdot \nu$ zu beschreiben. Abb. 14 zeigt den elastischen Prozess, bei dem das Elektron, auch *Compton-Elektron* genannt, aus der Atomhülle herausgeschlagen wird - das Photon ändert seine Richtung und verliert Energie.

$$h\nu_0 + e^- \Rightarrow h\nu_s + e^- (E_{kin}) \quad (4.4)$$

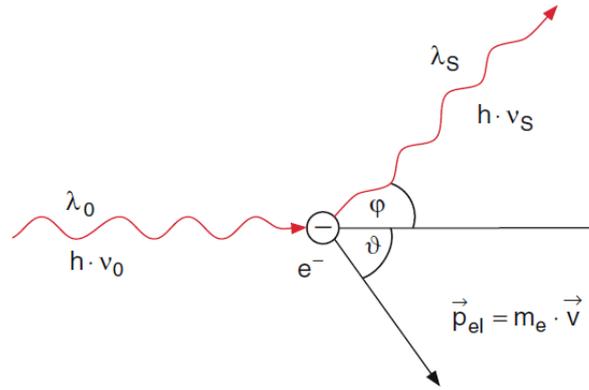


Abb. 14: Illustration des Compton-Effekts [5]

Nach [24] ergibt sich die Energie des gestreuten Photons zu

$$E_{Ph_f} = \frac{E_{Ph_i}}{1 + \alpha \cdot (1 - \cos \varphi)} \quad (4.5)$$

mit

$$\alpha = \frac{E_{Ph_i}}{m_e \cdot c_0^2}. \quad (4.6)$$

E_{Ph_i} bzw. E_{Ph_f} ist dabei die Energie des einfallenden bzw. gestreuten Photons. Für die Winkelbeziehung zwischen gestreutem Photon und Compton-Elektron erhält man

$$\tan \phi = \frac{1}{1 + \alpha} \cdot \cot \frac{\varphi}{2} \quad (4.7)$$

Dies führt bei einem Streuwinkel von $\varphi=180^\circ$ zur größtmöglichen Energieänderung des Photons, bei $\varphi=0^\circ$ zur kleinsten, nämlich keiner. Bei $\varphi=90^\circ$ hat die Intensität der Compton-Streuung ein lokales Minimum (siehe Abb. 15).

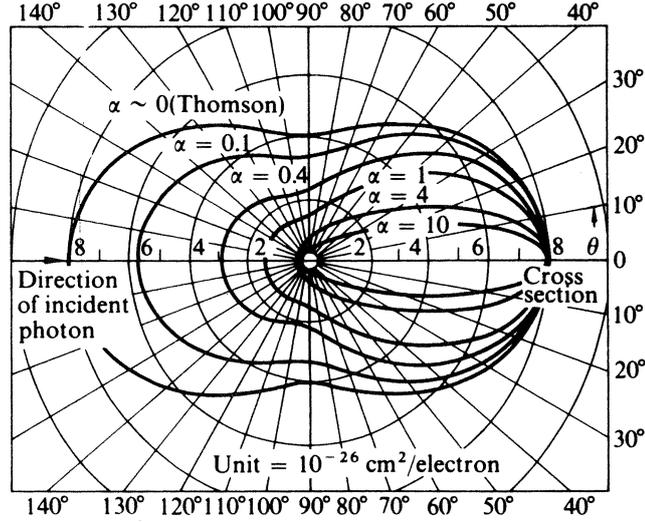


Abb. 15: Winkel- und Energieabhängigkeit des inkohärenten differentiellen Streuwirkungsquerschnittes [14]

Klein und *Nishina* haben für ein einzelnes freies Elektron aus der Dirac-Gleichung den Wirkungsquerschnitt für inkohärente Streuung errechnet (vgl. [25]):

$$\frac{d\sigma_C}{d\Omega} = r_0^2 \cdot P(\varphi, E_{ph_i}) \quad (4.8)$$

mit

$$P(\varphi, E_{ph_i}) = \frac{1}{2 \cdot (1 + \alpha \cdot (1 - \cos \varphi))^2} \cdot \left(1 + \cos^2 \varphi + \frac{\alpha^2 \cdot (1 - \cos \varphi)^2}{1 + \alpha \cdot (1 - \cos \varphi)} \right) \quad (4.9)$$

Gleichung (4.8) gilt für ein freies Elektron. Berücksichtigt man nun, dass die Elektronen nicht frei, sondern lose gebunden sind und dass das Atom nach der Streuung in einem angeregten, ionisierten Zustand ist, erhält man nach Einführung der *inkohärenten Streufunktion* $S(E_0, \varphi; Z)$ den tatsächlichen Wirkungsquerschnitt für die inkohärente Streuung. Aus Gleichung (4.8) folgt:

$$\frac{d\sigma_C}{d\Omega} = r_0^2 \cdot P(\varphi, E_{ph_i}) \cdot S(E_{ph_i}, \varphi; Z) \quad (4.10)$$

Für kleine Energien mit $\alpha \ll 1$ geht der inkohärente Streukoeffizient in den kohärenten (4.3) über.

4.3 Photoeffekt

Die Erklärung des Photoelektrischen Effekts - kurz Photoeffekt – durch *Albert Einstein* [8] war der Beweis für den Teilchencharakter der Photonen. Für die Entdeckung und mathematische Beschreibung bekam er 1921 den Nobelpreis für Physik [26].

Photonen mit der Energie $E = h \cdot \nu = \hbar \cdot \omega$ können ihre Energie beim Stoß auf ein Elektron der inneren Schale übertragen. Wenn diese Energie größer ist als die Ionisationsenergie solch eines Elektrons, kann dieses die Potentialbarriere des Kerns überwinden und sich aus dem Atom völlig entfernen – das Atom ist ionisiert. Hierfür braucht man Energien in der Größenordnung von keV (Röntgenbereich des elektromagnetischen Spektrums). Der Prozess des Ionisierens führt also zu einem sogenannten Photoelektron mit der Energie

$$E_{el} = h \cdot \nu - (E_B + W_A). \quad (4.11)$$

E_B ist die Bindungsenergie und W_A die Austrittsarbeit des Elektrons.

Das durch Ionisation entstandene Loch in der inneren Schale (K- oder L-Schale) bedeutet für das Atom einen energetisch ungünstigen angeregten Zustand. Der Übergang in einen neuen energetischen Grundzustand kann auf zwei Arten erfolgen:

1.) Emission eines Fluoreszenz-Photons (Abb. 16b)

Das Loch in der K-Schale wird durch ein Elektron der L-Schale oder einer noch höheren Schale unter Berücksichtigung der Übergangsbedingungen für Dipol-Strahlung (Kapitel 3.3 Charakteristisches Spektrum) aufgefüllt. Die Elektronen ändern sukzessive ihr Energielevel um die Gesamtenergie des Atoms zu minimieren. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben kommt es zur

Emission eines *Fluoreszenz-Photons* mit wohl definierter Energie, welche zur Elementanalyse der Probe verwendet werden kann. Für Materialien mit hoher Ordnungszahl Z ist die Emission eines Photoelektrons der übliche Prozess nach einer Ionisation einer inneren Schale (vgl. Abb. 17).

2.) Emission eines Auger-Elektrons (Abb. 16c)

Nach der Photoionisation in einer inneren Schale kommt es auch hier zum Übergang eines Elektrons in die K-Schale. Dieses mal wird die dabei frei werdende Energie aber nicht verwendet, um ein Fluoreszenz-Photon zu erzeugen, sondern um ein anderes Elektron aus dem Atom zu emittieren. Dieses Elektron besitzt eine charakteristische Energie und wird *Auger-Elektron* genannt. Beim Auger-Prozess ist kein Photon beteiligt, daher gehorcht er auch nicht den Regeln der Dipol-Strahlung – der Übergang zwischen den Schalen erfolgt strahlungslos. Auger-Elektronen treten häufig bei Materialien mit geringer Ordnungszahl Z auf.

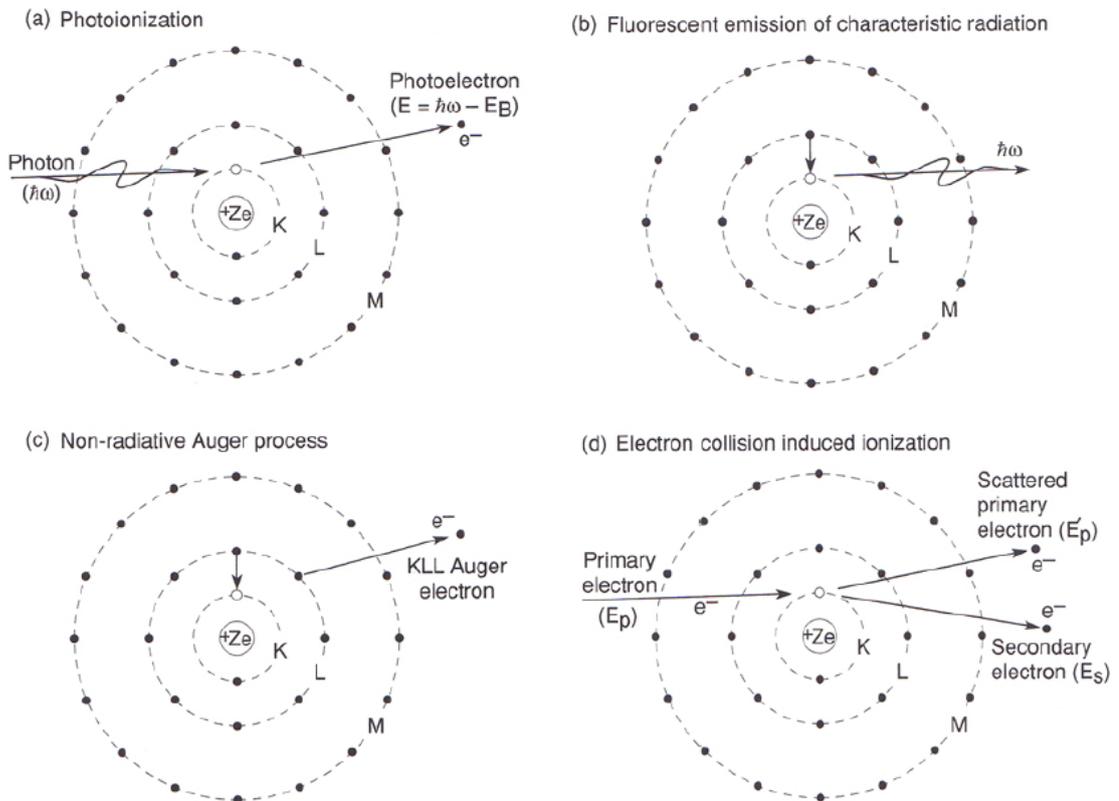


Abb. 16: Darstellung des Photoeffektes [28]

Die *Fluoreszenzausbeute* ω_{X_i} ist ein Maß für die Anzahl der Fluoreszenzphotonen pro vorhandenem „Ionisationsloch“ (vgl. [31]):

$$\omega_{X_i} = \frac{I_{X_i}}{n_{X_i}} \quad (4.12)$$

wobei I_{X_i} die Intensität der emittierten Fluoreszenzstrahlung und n_{X_i} die Anzahl der „Löcher“ in der i -ten Unterschale der X -ten Schale ist ($X = K, L, M, \dots$ und $i = 1, 2, 3, \dots$).

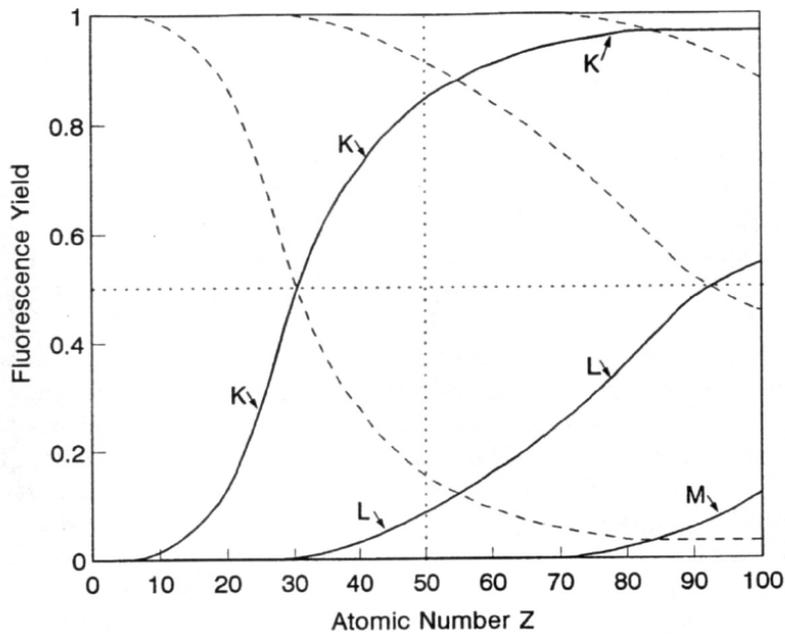


Abb. 17: Fluoreszenzausbeute (durchgezogene Linie) und Auger-Elektron-Ausbeute (gestrichelte Linie) als Funktion der Ordnungszahl Z [27]

Die Z -Abhängigkeit der Fluoreszenz- und Auger-Ausbeute ist ein wichtiger Faktor in der Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie. Wie in Abb. 18 dargestellt, ist für leichte Elemente ($Z < 10$) eine Fluoreszenzanalyse aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit für Photoemission schwierig (aber nicht unmöglich). Für Materialien mit $Z < 34$ dominiert der Auger-Effekt, während für $Z > 34$ der Photoeffekt dominiert.

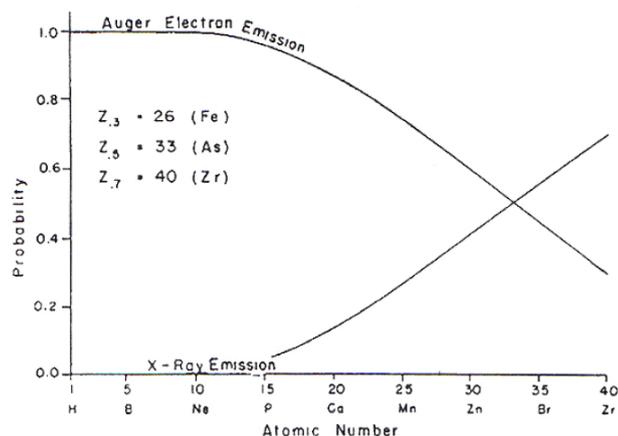


Abb. 18: Abhängigkeit der Fluoreszenz- und Auger-Elektron-Ausbeute bezogen auf die Ordnungszahl Z [18]

Mit dem Photoabsorptionskoeffizienten τ ($\hat{=}$ photoelektrischer Wirkungsquerschnitt) wird die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Photoeffekts angegeben. Der gesamte Photoabsorptionskoeffizient setzt sich aus den Einzelbeiträgen der Schalen zusammen:

$$\tau = \sum \tau_i = \tau_K + \underbrace{\tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}}}_{\tau_L} + \underbrace{\tau_{M_I} + \dots + \tau_{M_V}}_{\tau_M} + \dots \tau_{\text{höhere Schalen}} \quad (4.13)$$

Betrachtet man den Verlauf dieser Koeffizienten über der Energie der einfallenden Photonen, so erkennt man bei bestimmten Energien Unstetigkeiten. Dies sind die sogenannten Absorptionskanten.

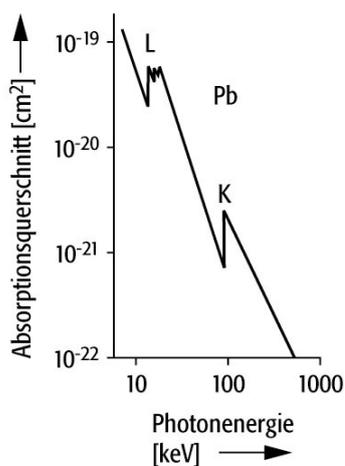


Abb. 19: Absorptionskanten [29]

Als Absorptionskante bzw. Absorptionsenergie bezeichnet man jene Energie, bei der die Photonenenergie unter die Ionisationsenergie der jeweiligen inneren Schale sinkt.

Der *Absorptionskantensprung* S_i ist folgendermaßen definiert:

$$S_i = \frac{\tau_{o_i}}{\tau_{u_i}} \quad (4.14)$$

mit dem Photoabschwächungskoeffizient τ_{o_i} knapp vor dem Sprung und τ_{u_i} knapp nach dem Sprung.

4.4 Schwächung der Röntgenstrahlen

Wie wirken sich nun die im vorigen Abschnitt besprochenen Wechselwirkungen auf den Röntgenstrahl aus?

Sowohl durch kohärente Streuung, inkohärente Streuung und durch den Photoeffekt kommt es zur Abschwächung des Primärstrahles. All die im vorigen Abschnitt genannten Wechselwirkungen treten immer gleichzeitig auf, der Anteil dieser variiert aber in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Photonen und von der Ordnungszahl des Absorbers. Der lineare Schwächungskoeffizient $\mu(E, Z)$ setzt sich zusammen aus einem Beitrag τ für den photoelektrischen, σ_{coh} für den kohärenten und σ_{inc} für den inkohärenten Streukoeffizienten und lässt sich allgemein angeben:

$$\mu(E, Z) = \tau(E, Z) + \sigma_{coh}(E, Z) + \sigma_{inc}(E, Z) \quad (4.15)$$

Trifft ein Röntgenstrahl der Intensität I_0 senkrecht auf eine Probe (Absorber) der Dicke x [cm], so ist die Intensität hinter diesem „Hindernis“ verringert, es wird nur mehr die Intensität $I(x)$ gemessen (vgl. Abb. 20).

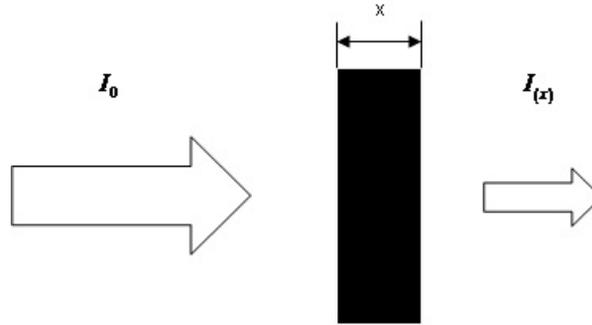


Abb. 20: Schematische Darstellung der Intensitätsverringering

Die Abnahme der Intensität ist gegeben durch

$$\frac{dI}{I_0} = \mu(E, Z) \cdot dx \quad (4.16)$$

Der lineare Schwächungskoeffizient $\mu(E, Z)$ ist somit ein Proportionalitätsfaktor zwischen Abschwächung der Strahlung und der Dicke der Probe. Für die gesamte Dicke x folgt aus (4.16) das *Beert-Lambert'sche Absorptionsgesetz* [4]:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (4.17)$$

Dies gilt allerdings nur für einen kollimierten Strahl, der senkrecht auf den Absorber trifft. Um zu berücksichtigen, dass der Strahl ausgedehnt ist und dieser im Messvolumen gestreut wird, führt man den sogenannten *Aufbaufaktor* B ein (Abb. 21). Dieser ist abhängig von der Geometrie des Messaufbaus, daher kann er nicht wie der lineare Schwächungskoeffizient in Tabellenwerken angegeben werden. Das korrigierte Absorptionsgesetz lautet nun:

$$I(x) = B \cdot I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (4.18)$$

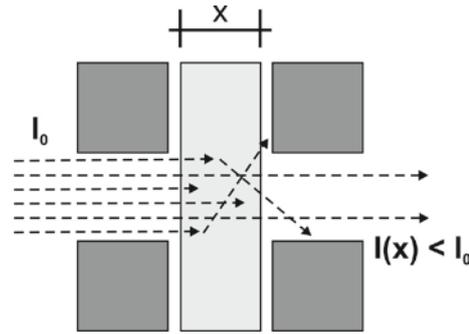


Abb. 21: Prinzip der Schwächung eines kollimierten Röntgenstrahles unter Berücksichtigung von Streuprozessen [32]

Im Energiebereich der Röntgenstrahlung ist dieser Aufbaufaktor nahe bei 1, weil der Photoeffekt gegenüber den Streueffekten stark dominiert (siehe Abb. 23).

Statt dem linearen Schwächungskoeffizient μ wird meistens der *Massenschwächungskoeffizient* μ_m [g/cm^2] und statt der Dicke x die Massenbelegung $m/F = \rho \cdot x$ [cm^2/g] verwendet, um die Absorption eines Materials zu charakterisieren (F ist die Fläche, ρ die Dichte und m die Masse). Aus Gleichung (4.17) wird dann:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu_m \cdot \rho \cdot x} = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\rho} \frac{m}{F}} \quad (4.19)$$

In Tabellenwerken (Hubbell et al. 1975 [22]) und Datenbanken (National Institute of Standards and Technology - NIST [33]) sind die Werte der Absorptionskoeffizienten für die verschiedenen chemischen Elemente angegeben.

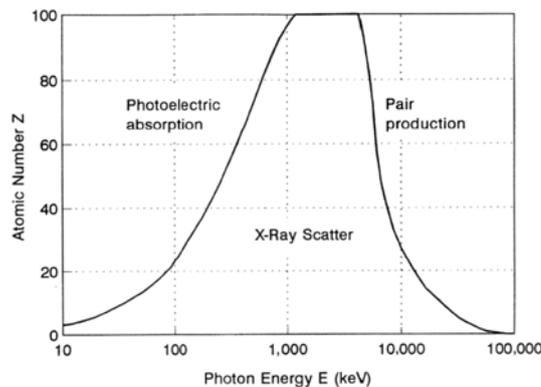


Abb. 22: dominierende Beiträge zum Massenschwächungskoeffizienten in Abhängigkeit von Energie und Ordnungszahl [27]

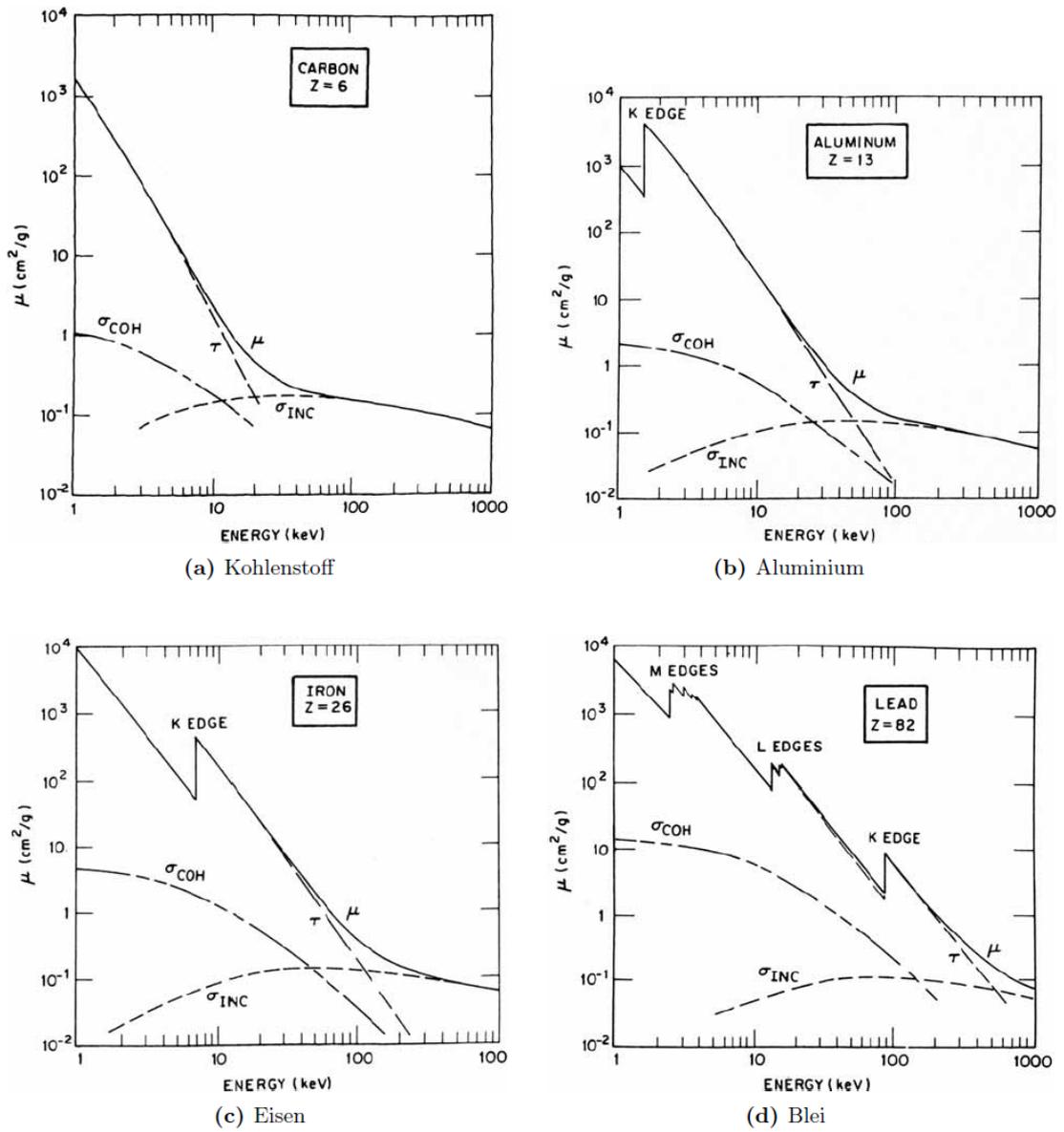


Abb. 23: Massenabschwächungskoeffizienten als Funktion der Energie [30]

Kapitel 5

RÖNTGENOPTIK

Im Vergleich zu einem Elektronen- oder Protonenstrahl ist es allgemein wesentlich schwieriger, einen Röntgenstrahl abzulenken oder ihn zu fokussieren. Die Effizienz eines optischen Systems für den Röntgenbereich ist immer noch wesentlich geringer im Vergleich zu Optiken für geladene Teilchen, daher wird in der Weiterentwicklung der Röntgenoptiken großer Aufwand betrieben. Aufgrund des Arbeitsprinzips der Röntgenoptiken kann man diese in Gruppen unterteilen, welche in weiterer Folge kurz erläutert werden.

5.1 Optische Theorie der Röntgenstrahlen

Die Ausbreitung von Röntgenstrahlen in einem strahlenbrechenden Medium wird durch den gleichen klassischen Formalismus beschrieben wie beim sichtbaren Licht. Das Basiskonzept dieser optischen Theorie ist, dass jedes Medium mit einem *Brechungsindex* n beschrieben werden kann, welcher mit seinen dielektrischen Eigenschaften verknüpft ist – bei Röntgenstrahlen ist n eine komplexe Zahl.

Sei E ein elektromagnetisches Feld und D die dielektrische Verschiebung, welche von E bei der Wechselwirkung mit den Atomen eines Mediums erzeugt wird. Nach der Maxwell-Theorie kann D geschrieben werden als (P ist die dielektrische Polarisation) [34]

$$D = \varepsilon_r \cdot E = E + 4\pi \cdot P \quad (5.1)$$

mit

$$\varepsilon_r = 1 + 4\pi \cdot \frac{P}{E} \quad (5.2)$$

Aus der Wellengleichung erhält man folgenden Zusammenhang zwischen n und ε_r :

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (5.3)$$

v ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellenfront (Phasengeschwindigkeit). Für die meisten Materialien ist $\varepsilon > 0$ sodass n größer als 1 und in weiterer Folge die Geschwindigkeit v kleiner als im Vakuum ist. Diese geänderte Geschwindigkeit ist eine Auswirkung der Strahlbrechung in Materie und wird durch das *Snellius'sche Brechungsgesetz* beschrieben (Abb. 24) [34]:

$$\frac{\cos \Theta_1}{\cos \Theta_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (5.4)$$

Der Brechungsindex n wie auch die Geschwindigkeit v sind dabei abhängig von der Wellenlänge λ der einfallenden elektromagnetischen Welle.

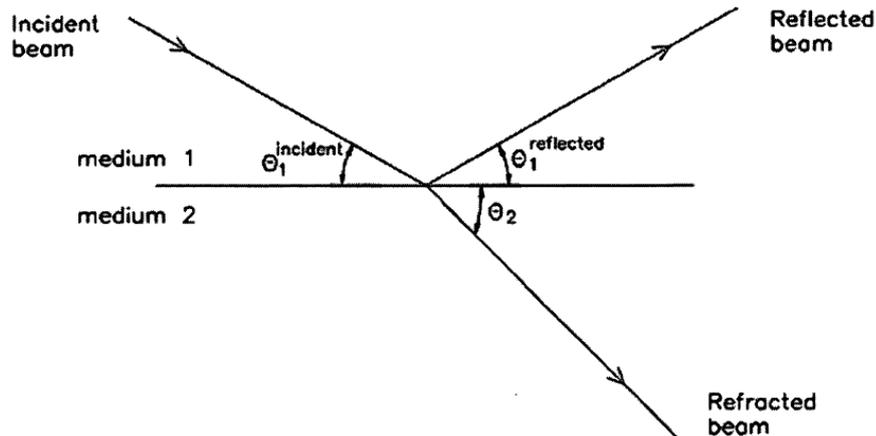


Abb. 24: Snellius'sche Brechungsgesetz im optischen Bereich [34]

Für Röntgenstrahlen ist der Brechungsindex n kleiner als 1. Dies hat zur Folge, dass die Phasengeschwindigkeit größer als die Lichtgeschwindigkeit wird und der gebeugte (refracted) Strahl näher an der Oberfläche ist als der reflektierte (reflected) Strahl. Wie bereits in Abschnitt 4.4 erläutert, werden

Röntgenstrahlen auch in Materie absorbiert. Um diese Geschwindigkeitsänderung und Abschwächung zu berücksichtigen, wird der Brechungsindex wie folgt modifiziert [27]

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (5.5)$$

mit

$$\delta = \frac{N \cdot e^2 \cdot \lambda^2}{2\pi \cdot m \cdot c^2} \quad (5.6)$$

$$\beta = \frac{\lambda \cdot \mu}{4\pi} \quad (5.7)$$

δ beschreibt die Dispersion, β die Absorption des Mediums und N ist die Anzahl an Elektronen pro Volumen des Materials.

5.1.1 Totalreflexion

Stellen wir uns eine ebene Welle vor, die sich im Medium 1 ausbreitet und unter dem Grenzwinkel Θ_1^i auf eine glatte Fläche eines homogenen isotropen Mediums 2 trifft (Abb. 25).

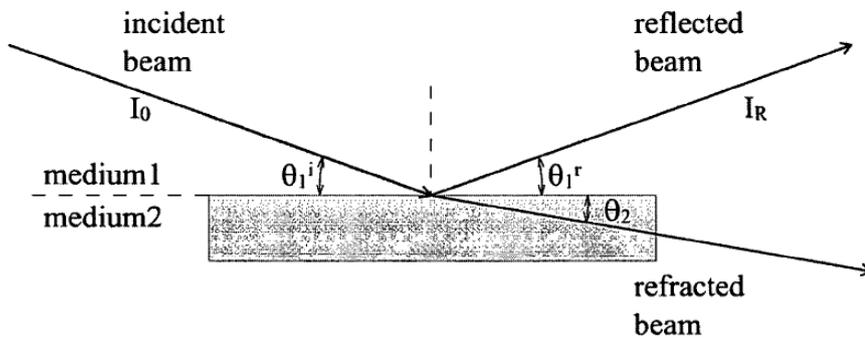


Abb. 25: Snelliussche Brechungsgesetz im Röntgenbereich [34]

Unter der Annahme von Vakuum für Medium 1 ($n_1=1$) und der Verwendung der komplexen Form des Brechungsindex, wie durch Gleichung (5.5) beschrieben, lässt sich das Snellius'sche Brechungsgesetz schreiben als

$$\frac{\cos \Theta_1}{\cos \Theta_2} = 1 - \delta_2 - i\beta_2 \quad (5.8)$$

Wenn der Winkel des streifend einfallenden Strahls Θ_1^i kleiner ist als der *kritische Winkel* Θ_c - der Winkel, bei dem $\Theta_2 = 0$ ist - kommt es zur Totalreflexion.

Im Bereich der harten Röntgenstrahlung kann man den imaginären Teil des Brechungsindex vernachlässigen (β ist um etwa zwei Größenordnungen kleiner als δ) und der kritische Winkel Θ_c wird beschrieben durch

$$\cos \Theta_c = 1 - \delta \quad (5.9)$$

Die Näherung für kleine Winkel führt in weiterer Folge zu (vgl. [35])

$$\Theta_c = \sqrt{2 \cdot \delta} \propto \frac{1}{E} \quad (5.10)$$

mit der Photonenenergie E . Nimmt man nun an, dass jedes Atom im Medium nur ein freies Elektron hat, kann der kritische Winkel als Funktion der Ordnungszahl Z beschrieben werden:

$$\Theta_c = 28,8 \cdot \frac{1}{E} \cdot \sqrt{\frac{Z \cdot \rho}{A}} \quad (5.11)$$

mit ρ als Dichte des Materials in $[\text{g}/\text{cm}^3]$, Θ_c in Minuten des Winkels und A der atomaren Masse.

5.2 Röntgenreflexion

Grundsätzlich lassen sich reflektierende Röntgenoptiken in zwei Bereiche unterteilen, nämlich in total reflektierende (Spiegel-)Optik und in Bragg-reflektierende Kristalle. Der Unterschied zwischen beiden Arten ist die Bandbreite des Röntgenspektrums, in dem eine Reflexion stattfindet. Während die total reflektierende Optik eine breite Bandbreite hat und sie daher über große Energiebereiche funktionieren, können Kristalle nur einen kleinen Bruchteil des Röntgenspektrums reflektieren. Der Nachteil der Röntgenoptiken bei streifendem Einfall der Strahlung ist der geringe Winkelbereich, in dem es zur Reflexion kommt, da diese um den kritischen Winkel sehr stark abnimmt (vgl. Abb. 26). Um diesen Effekt zu kompensieren und den Winkelbereich zu erhöhen wurden sogenannte Multilayer bzw. Monochromatoren entwickelt, welche quasi eine Kombination von reflektierenden Spiegel und „Bragg-Kristallen“ sind.

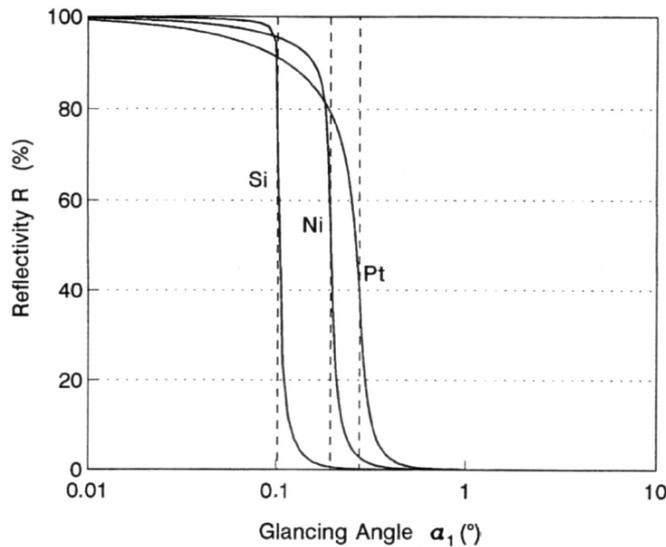


Abb. 26: Reflexion in Abhängigkeit des Einfallswinkels [27]

5.2.1 Multilayer-Optik

5.2.1.1 Einkristall-Monochromator

Ein Einkristall mit kubischer Struktur ist der einfachste Monochromator. Abb. 27 zeigt das Prinzip der Bragg-Reflexion. Konstruktive Interferenz des reflektierten mit dem einfallenden Strahl kommt zu Stande, wenn die Strecke $\overline{AC} + \overline{CB}$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist. In diesem Fall kommt es zur kohärenten Superposition der beiden Strahlen und als Ergebnis erhält man einen scharfen Peak mit wohl definierter Wellenlänge. Da α in der Abbildung der Winkel des einfallenden Strahles ist, ist die Strecke $\overline{AB} + \overline{AC} = \sin \alpha$ genau die Hälfte des zusätzlichen Weges. Dieser Umstand führt uns zu der einfachen *Bragg-Bedingung* für konstruktive Interferenz:

$$m \cdot \lambda \approx 2 \cdot d \cdot \sin \alpha \quad (5.12)$$

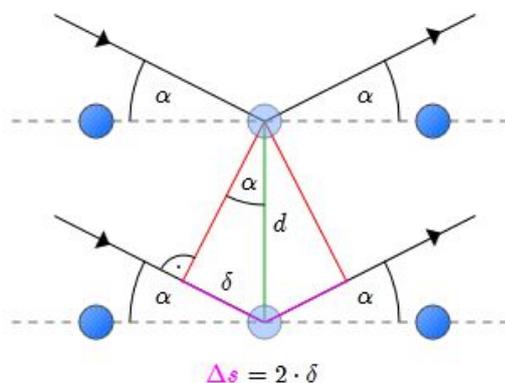


Abb. 27: Ableitung der Bragg-Gleichung [36]

Durch Kippen des Kristalls variiert der Winkel α und man kann damit die Wellenlänge λ und die Energie ($E = \frac{h \cdot c_0}{\lambda}$) des reflektierten Strahles ändern. Für kleine Wellenlängen sind solche Monochromatoren eine einfache Möglichkeit, um eine gewünschte Wellenlänge aus dem „weißen“ Röntgenspektrum zu selektieren. Andererseits kann durch Messen der α -Abhängigkeit des Bragg-Peaks bei bekannter Primärstrahlung der Kristallgittertyp einer unbekannt Probe bestimmt werden.

5.2.1.2 Multilayer-Monochromator

Wird zwecks Reflexion ein Einkristall-Monochromator verwendet, muss für immer kleinere Einfallswinkel die Energie der Röntgenstrahlung verringert werden – die Wellenlänge wird dadurch größer. Übersteigt nun die Wellenlänge der gewünschten reflektierten Strahlung bei weitem die Größe der Gitterkonstante, sind Einkristall-Monochromatoren nicht mehr sinnvoll – das Reflexionsvermögen geht gegen Null. An Stelle von Einkristallen verwendet man nun Multilayer-Monochromatoren. Wieder wird die Bragg-Bedingung genutzt, um eine gewünschte Wellenlänge aus dem gesamten Spektrum zu selektieren.

Multilayer bestehen aus einem Substrat-Material, auf dem abwechselnd dünne Schichten zweier verschiedener Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex aufgebracht sind. Typischerweise bestehen Multilayer aus etwa 100 Schichtpaaren – meist aus Mo/Si, Rh/C oder Ni/C. In der Bragg-Gleichung (5.12) ist der Abstand d nun die Dicke eines Schichtpaares, welche im Bereich von 15 Å bis mehreren hundert Å liegt. Wie in Abb. 28 dargestellt interferieren alle reflektierten Strahlenbündel – zur konstruktiven Interferenz kommt es, wenn wie beim Einkristall-Monochromator die Bragg-Bedingung erfüllt ist.

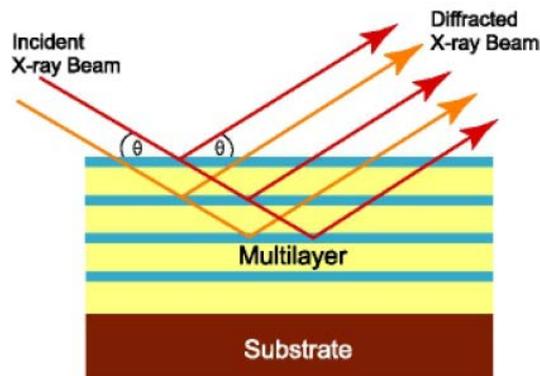


Abb. 28: Illustration eines Multilayer [28]

Im Vergleich zum Standard-Einkristall, welcher eine ziemlich hohe Energieauflösung aufweist, haben Multilayer eine relativ große Energiebandbreite von $\Delta E/E$ bis zu 10%. Es ist somit möglich, quasi-monochromatische Strahlung aus dem gesamten kontinuierlichen Röntgenspektrum zu erzeugen, ohne dass es zu einem dramatischen Abfall der Photonenzahl durch den Multilayer kommt.

5.2.2 Spiegel-Optik

Erste Experimente zur Fokussierung von Röntgenstrahlen durch Totalreflexion an der Oberfläche von gebogenen Spiegeln wurden in den späten 1940er-Jahren von *Kirkpatrick* und *Baez* durchgeführt [37]. Die einfachste Möglichkeit, um einen kleinen Strahlenpunkt zu erhalten, ist die Reflexion an einer elliptisch geformten Oberfläche. Platziert man die Röntgenquelle in einem Fokuspunkt des Ellipsoid wird im anderen Fokuspunkt ein verkleinertes Bild erzeugt. Da es bei Röntgenstrahlen nur bei kleinen Einfallswinkeln zur Totalreflexion kommt, ist es sehr schwer, Optiken mit brauchbaren Oberflächeneigenschaften herzustellen. Um dies zu umgehen, verwendet man Systeme mit der sogenannten *Kirkpatrick-Baez-Geometrie*. Sie besteht aus zwei gekreuzten sphärischen oder zylindrischen Spiegeln (Abb. 29), welche wesentlich einfacher zu realisieren ist. Ein großer Vorteil der K-B-Geometrie ist die Kompensation von Abbildungsfehlern im zweiten Spiegel, die durch den ersten erzeugt werden.

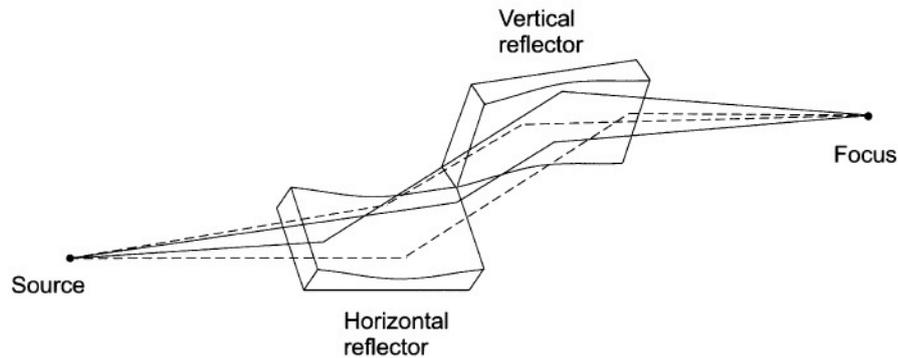


Abb. 29: Doppelspiegel-Anordnung nach Kirkpatrick und Baez [38]

5.3 Röntgenbeugung

Röntgenbeugung nutzt die Tatsache, dass der Realteil des komplexen Brechungsindex von Gleichung (5.5)

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (5.13)$$

in Materie kleiner ist als 1, während er für Vakuum und Luft genau 1 ist. Aus diesem Grund ($n < 1$) wurde Röntgenfokussierung durch Beugung in der Vergangenheit als nicht praktikabel betrachtet. Ein anderes Argument gegen beugende Röntgenoptiken ist, dass die Absorption (β in Gleichung (5.13)) in jedem zur Linsenerzeugung verwendbaren Material dominiert. Im Gegensatz zu fokussierenden Linsen für sichtbares Licht müssen Röntgenlinsen wegen ihrem Brechungsindex kleiner als 1 eine konkave Form haben.

Neben dem Linsenradius R hängt die Fokusslänge auch ab von der Photonenenergie und dem Linsenmaterial (berücksichtigt in δ). Dies führt zu einer Fokusslänge von 54m für eine Aluminium-Linse bei 14keV Strahlungsenergie. Um die Länge zu verringern werden mehrere Linsenelemente hintereinander angebracht (compound refractive lense, CRL). Beim Beispiel von vorher verringert sich durch eine Sequenz von 30 Linsen nach der Formel in Abb. 30b die Fokusslänge auf akzeptable 1,8m.

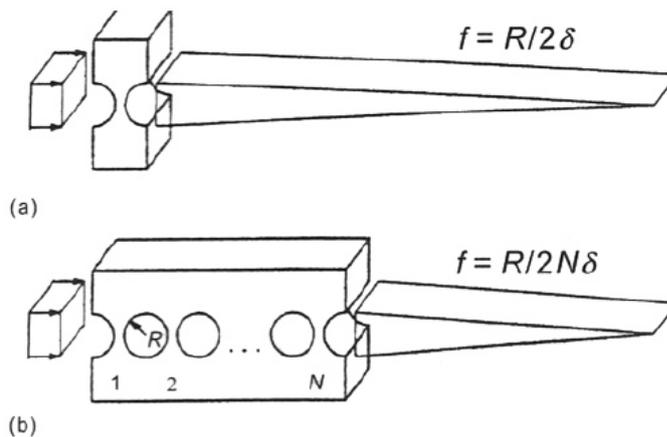


Abb. 30: Einfache Röntgenlinse (a), CRL (b) zur Röntgenfokussierung [34]

Kapitel 6

ENERGIEDISPERSIVE DETEKTOREN

Die Detektion von Röntgenstrahlen erfolgt durch Transformation der Energie der Röntgenphotonen in elektrische Impulse. Im Fall von energiedispersiven (ED) Detektoren ist dieser elektrische Impuls proportional zur Energie des eintreffenden Photons im aktiven Volumen des Detektors. Grundsätzlich unterscheidet man zwei Arten von ED-Detektoren, nämlich Halbleiterdetektoren und sogenannte Drift-Detektoren.

6.1 Halbleiterdetektoren

Halbleiter sind nichtmetallische, kristalline Festkörper, deren elektrische Leitfähigkeit stark von der Temperatur abhängt. Je höher die Temperatur, desto höher ist die Leitfähigkeit. Das Bändermodell mit Leitungs- und Valenzband liefert dafür eine Anschauliche Erklärung. (siehe Abb. 31).

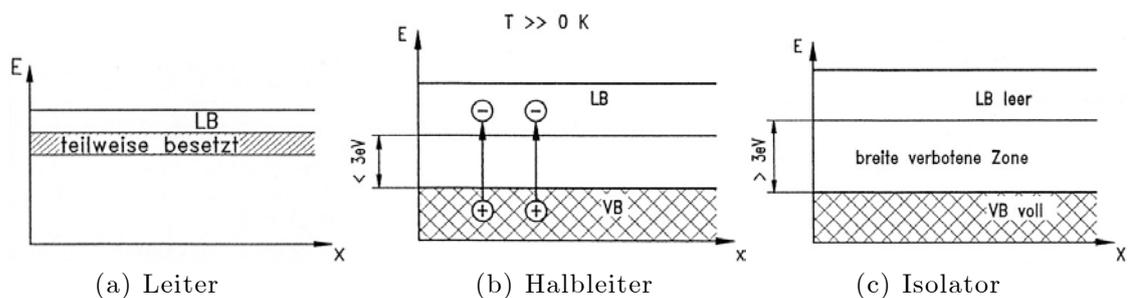


Abb. 31: Vergleich der Bandstruktur von Leiter, Halbleiter und Isolator [32]

Leiter: Überlagern sich das Leitungs- und Valenzband, dann liegt ein Leiter vor. Die Leitfähigkeit wird erzeugt durch Elektronen des Valenzbandes welche durch die Überlappung auch immer im Leitungsband sind.

Halbleiter: Keine Überlappung von Leitungs- und Valenzband. Der Abstand beider Bänder zueinander beträgt bei Raumtemperatur $\sim 1\text{eV}$ – Selbstleitung ist daher nicht möglich. Werden jedoch Elektronen durch äußere Energiezufuhr, z.B. Temperaturerhöhung, vom Valenz- ins Leitungsband gehoben, wird der Halbleiter leitfähig.

Isolator: Bei Raumtemperatur beträgt der Abstand zwischen Leitungs- und Valenzband $\sim 3\text{eV}$. Es ist sehr schwer, diesen Abstand zu überbrücken und es ist daher nicht möglich, Leitfähigkeit herzustellen.

Die Herstellung eines hochreinen Halbleiters ist sehr aufwendig, da der geforderte Reinheitsgrad vor allem bei Silizium schwer zu realisieren ist. Der einfachste Weg ist nun die gezielte Verunreinigung des Si-Kristalls mit anderen Atomen, z.B. Li. Dieser als *Dotieren* bezeichnete Vorgang führt zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit des Halbleiters. Hierbei gibt es zwei Varianten:

n-Leiter: Zur Herstellung eines n-Leiters (Überschussleiter) verwendet man als Dotierungsatome meist Phosphor. Diese als *Donator* bezeichneten Fremdatome haben ein Valenzelektron mehr als Silizium. Dies führt zu einem Elektron im Leitungsband pro Dotierungsatom ohne ein Loch im Valenzband erzeugen zu müssen. Diese Elektronen können sich nun frei im Kristallgitter bewegen.

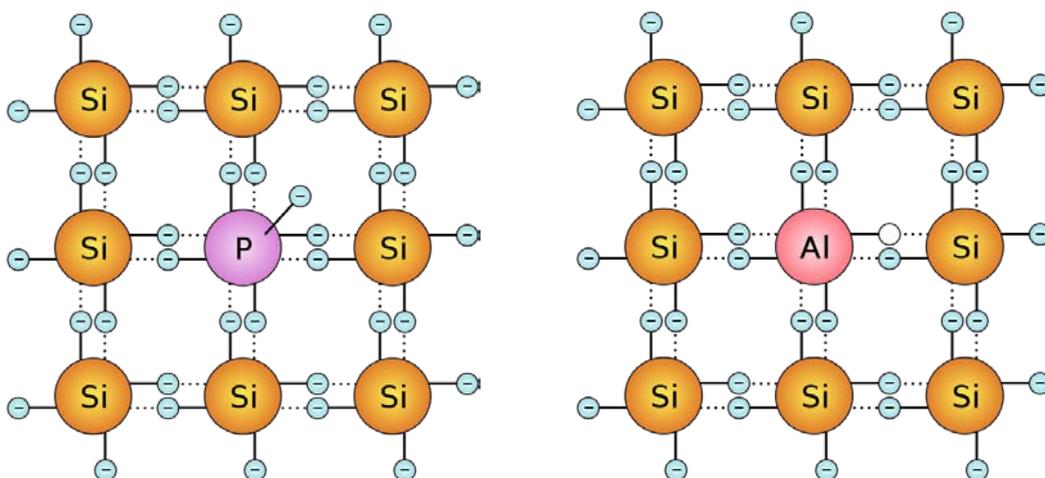


Abb. 32: n-Dotierung (links) und p-Dotierung (rechts) von Silizium [41]

p-Leiter: Die beim p-Leiter verwendeten Dotierungsatome, meist Bor oder Aluminium, haben um ein Valenzelektron weniger als Silizium und werden *Akzeptoren* genannt. Die entstandene Elektronenlücke wird durch ein Elektron der im Gitter benachbarten Atome aufgefüllt und die “Lücke” kann so durch Platzwechsel wandern.

6.1.1 Halbleiterdioden

Prinzipiell sind alle Halbleiterdetektoren aus Dioden aufgebaut. Die einzige Ausnahme ist der sogenannte HPGe-Detektor (High Purity Germanium), der aus hochreinem Germanium aufgebaut ist. Die Sperrschicht am Übergang zwischen zwei Halbleiterarten bestimmt die Funktionsweise der Dioden und ist deren charakteristisches Merkmal.

6.1.1.1 p-n-Struktur

Wird ein p- und n-dotierter Halbleiter des selben Grundgitters, üblicherweise Silizium, in Kontakt gebracht, so entsteht dort ein p-n-Übergang. Die Elektronen aus dem n-Leiter beginnen nun aufgrund der unterschiedlichen Ladungsträgerdichten in den p-Leiter zu wandern, die “Löcher” des p-Leiters bewegen sich folglich in die entgegengesetzte Richtung. In der Kontaktzone rekombinieren nun die Elektronen und “Löcher” mit den vorhandenen Ladungsträgern, wodurch ein elektrisches Feld entsteht, welches vom n- zum p-Leiter gerichtet ist und einen weiteren Ladungsträgeraustausch verhindert – der Bereich in dem dies stattfindet begrenzt sich also von selbst, ist frei von beweglichen Ladungsträgern und besitzt daher keine elektrische Leitfähigkeit. Sie hat die Bezeichnungen Raumladungs-, Sperr-, Verarmungs- oder Depletionszone.

Anlegen einer äußeren Spannung kann die Raumladungszone vergrößern (Sperrrichtung) oder verkleinern (Durchlassrichtung), vgl. Abb. 33.

Wird die Spannung in Sperrrichtung zu hoch, kommt es zum sogenannten Durchbruch der Diode und sie wird leitend. In den meisten Fällen wird sie dadurch zerstört

Bei p-n-Dioden ist diese Sperrschicht gleichzeitig das strahlungsempfindliche Volumen. Dieses ist sehr klein und der Wunsch nach einem größeren Detektionsvolumen favorisiert die Nutzung anderer Strukturen.

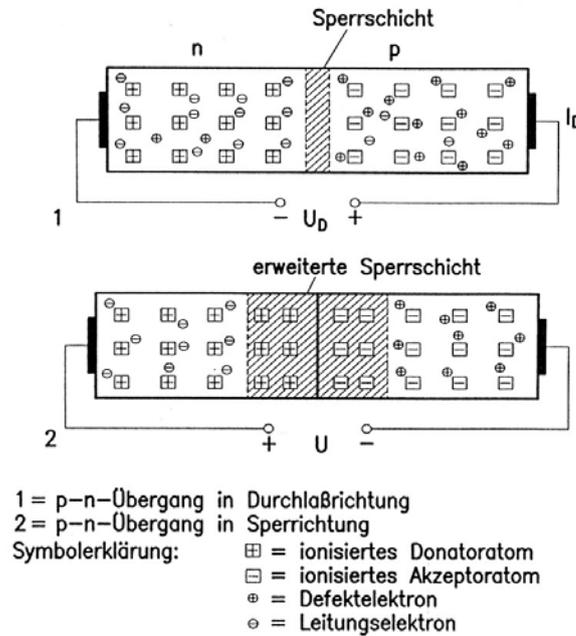


Abb. 33: p-n-Übergang in Durchlass- bzw. Sperrrichtung [42]

6.1.1.2 PIN- und PSN-Struktur

Die PIN-Diode findet Verwendung beim Silizium-Lithium-Detektor (Si(Li)-Detektor), während beim Silizium-Drift-Detektor (SDD) das Prinzip einer PSN-Diode verwendet wird.

Eine Diode, die mit einem einfachen p-n-Übergang arbeitet, weist entweder eine geringe Sperrspannung (bei hoher Dotierung), oder einen hohen Durchlasswiderstand (bei niedriger Dotierung) auf. Die gleichzeitige Realisierung der beiden positiven Eigenschaften - geringer Durchlasswiderstand und möglichst hohe Sperrspannung - wird mit einer PSN-Diode erreicht.

Bei dieser befindet sich zwischen dem p- und n-Bereich eine extrem schwach dotierte sogenannte s-Zone. Diese Dotierung wird z.B. so gewählt, dass die s-Zone gerade noch als p-Leiter auftritt. Bei Polung der Diode in Sperrrichtung breitet sich die Sperrschicht über den ganzen s-Bereich aus. Durch die große Dicke der Sperrschicht ist die Feldstärke niedrig und bewirkt einen Durchbruch

erst bei sehr hohen äußeren Sperrspannungen. Bei Polung der PSN-Diode in Durchlassrichtung wird die s-Zone vollständig durch die Ladungsträger der normal dotierten n- und p-Zonen überschwemmt, wodurch sich ein niedriger Durchlasswiderstand einstellt.

Die PIN-Diode unterscheidet sich von der PSN-Diode nur dadurch, dass anstelle der schwach dotierten s-Zone eine vollkommen undotierte eigenleitende Zone (intrinsic region) angeordnet wird. Sie wird erzeugt durch geeignete Fremdatome, z.B. Lithium, die in einem p-Leiter eindiffundiert werden. Ist die Anzahl dieser Fremdatome in einem Bereich gleich der Anzahl der Dotierungsatome, werden die durch die Dotierung eingebrachten Ladungsträger kompensiert. Wird die PIN-Diode in Sperrrichtung betrieben, breitet sich die Raumladungszone über den ganzen intrinsischen Bereich aus und vergrößert somit das empfindliche Volumen. Die eigenleitende i-Zone ist bei niedrigen Durchlassspannungen relativ hochohmig. Mit zunehmender Spannung nimmt aber der Widerstand in Flussrichtung durch die wachsende Injektion freier Ladungsträger um mehrere Zehnerpotenzen ab.

6.1.2 Silizium-Lithium-Detektor

Der Si(Li)-Detektor, ein Lithium gedrifteter Silizium-Detektor, besteht aus der vorhin erwähnten PIN-Struktur. Über aufgedampfte Goldschichten erfolgt die Kontaktierung am p- und n-dotierten Silizium. An diese etwa 200\AA dicken Kontakte wird in Sperrrichtung eine Hochspannung von 500-1000V angelegt.

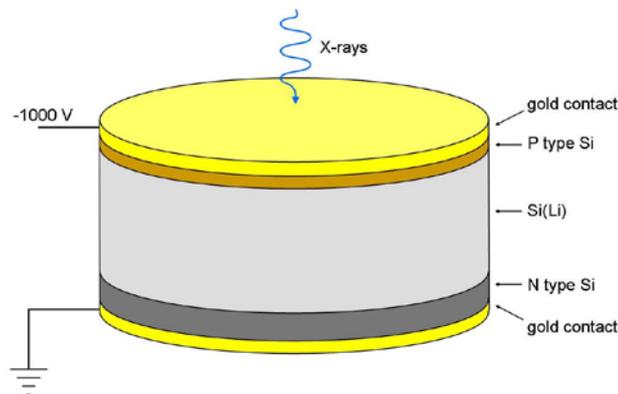


Abb. 34: Aufbau eines Si(Li)-Detektors [43]

Um Photonen zu detektieren, muss die Strahlung, welche an der p-dotierten Schicht in den Detektor eintritt, zuerst die Goldschicht durchdringen, um in das sensitive Volumen zu gelangen. Niederenergetische Strahlung wird hierbei größtenteils absorbiert. Erreichen die Photonen das sensitive Volumen, werden n Elektron-Loch-Paare erzeugt, deren Anzahl proportional zur Photonenenergie E_{ph} ist.

$$n = \frac{E_{ph}}{\varepsilon} \tag{6.1}$$

ε ist jene Energie, die zur Erzeugung des Elektron-Loch-Paares benötigt wird. Für auf 77K gekühltes Si – um den Leckstrom und das Rauschen des Detektors zu reduzieren – ist $\varepsilon \approx 3,7\text{eV}$. Mit der Gesamtladung $Q_{ges} = -n \cdot e$ folgt für die Spannung, die an der Eingangskapazität C des Vorverstärkers entsteht

$$V = \frac{Q}{C} = \frac{-n \cdot e}{C} = \frac{-E_{ph} \cdot e}{\varepsilon \cdot C} \tag{6.2}$$

Das Fenster des im Vakuum betriebenen Detektors besteht wie bei der Röntgenröhre aus Beryllium. Als Nachteil wäre die Größe und der Umstand, dass regelmäßig flüssiger Stickstoff nachzufüllen ist, zu erwähnen.

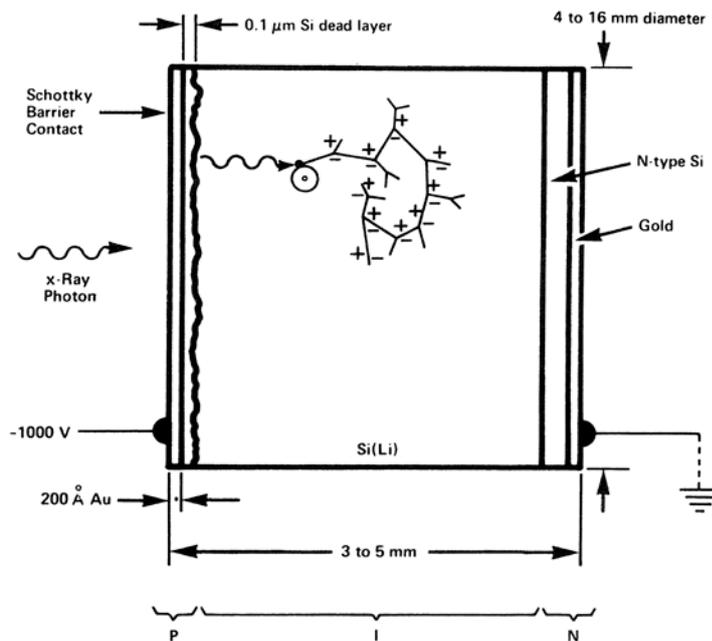


Abb. 35: Schematische Darstellung des Si(Li)-Detektors [30]

6.1.3 Silizium-Drift-Detektor

Wie in Abschnitt 6.1.1 kurz erwähnt, basiert diese Art des Halbleiterdetektors auf der PSN-Struktur. Die kurz SDD genannten Detektoren haben den Vorteil, dass sie nicht auf 77K gekühlt werden müssen und bei gleicher Fläche in gleicher Zeit mehr Photonen detektieren können als Si(Li)-Detektoren.

Hergestellt werden diese Detektoren aus etwa 300 μm dünnen Siliziumwafern. Wie in Abb. 36 dargestellt, wird auf einer Seite eine hoch p-dotierte (p^+) und auf der anderen Seite des schwach n-dotierten s-Bereiches eine hoch n-dotierte (n^+) Siliziumschicht erzeugt.

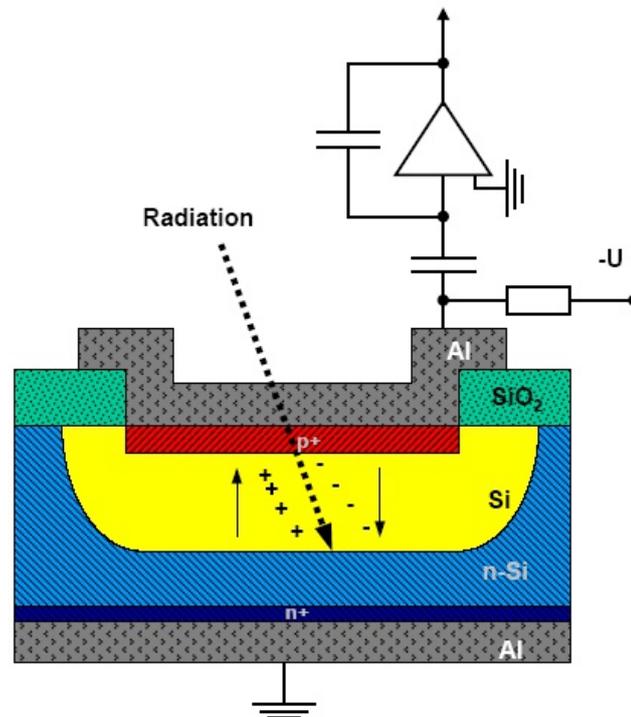


Abb. 36: Prinzipieller Aufbau eines Sperrschichtdetektors [44]

Bei Polung in Sperrrichtung bildet sich die gesamte s-Zone zum sensitiven Volumen aus. Durch den dünnen Aufbau des Detektors reichen schon 70V in Sperrrichtung, um ihn zu betreiben. Dies ist der Grund, warum hier auf flüssigen Stickstoff zur Kühlung verzichtet werden kann, es reicht bereits eine Aluminium-Kontaktierung und ein Peltier-Element zur Kühlung.

Um die zur Erzeugung der Depletionszone erforderliche Spannung weiter zu verringern, entwickelte man das Prinzip der Seitwärtsdepletion [45]

Die Grundidee ist, dass der Detektor nicht mit einem großflächigen n^+ und p^+ Kontakt bestückt ist, sondern dass eine große Fläche aus n-Silizium von einem kleinen n^+ Kontakt aus vollständig verarmt werden kann, wenn eine negative Spannung an großen p^+ Kontakten an der Ober- und Unterseite anliegt. Die Spannung wird soweit erhöht, bis sich die Verarmungszonen einander in der Mitte berühren. Weil die Verarmung gleichzeitig von beiden Seiten erfolgt, wird dieser Vorgang Seitwärtsdepletion genannt. Durch diese beidseitige Verarmung ist die Depletionstiefe nur halb so groß und die benötigte Spannung beträgt nur ein Viertel im Vergleich zur Depletion von einer Seite. Abb. 37 zeigt schematisch das Prinzip der Seitwärtsdepletion.

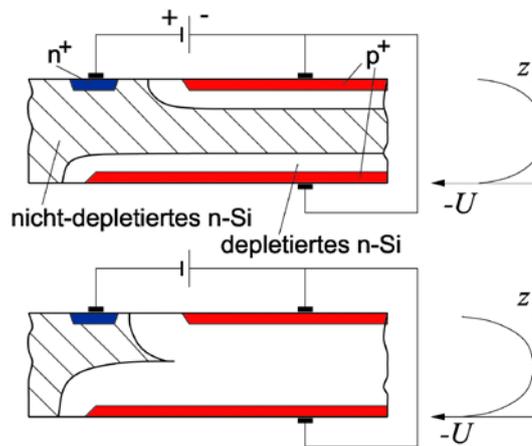


Abb. 37: Schematische Darstellung der Seitwärtsdepletion [32]

Der obere p^+ Kontakt ist beim SDD ringförmig - den sogenannten Driftringen - ausgebildet, damit die durch die auftreffende Strahlung erzeugten Elektronen zur Anode wandern. Dies wird erreicht, indem an den Ringen ein Driftfeld angelegt wird, welches parallel zur Oberfläche läuft. Das positivste Potential dieses Feldes liegt am innersten Ring, das dazu negativste am äußersten und dazwischen wird das Potential an den Ringen durch Spannungsteiler geregelt.

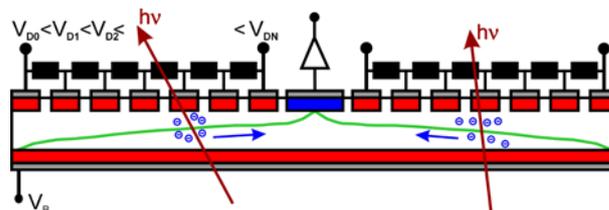


Abb. 38: Skizze eines SDD mit Spannungsteilerkette [32]

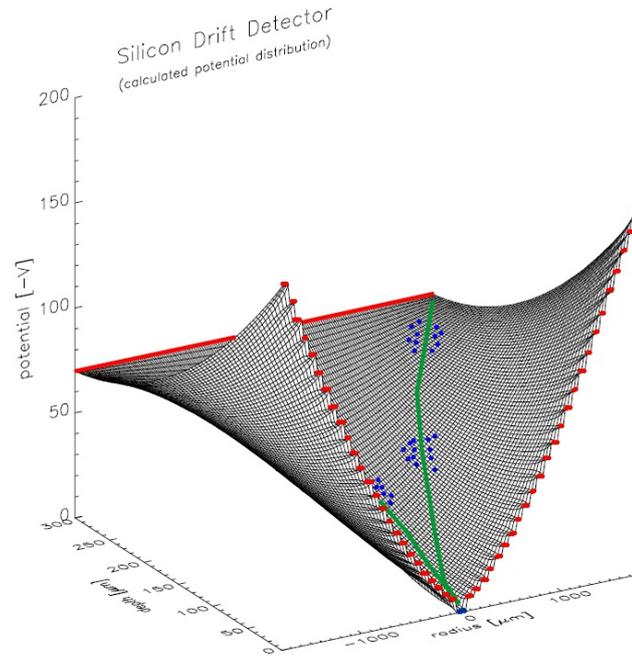


Abb. 39: Potentialverlauf eines SDD [47]

Durch die homogene Rückseite gelangen die Photonen in das sensitive Volumen und erzeugen dort Elektron-Loch-Paare. Durch die angelegte Spannung und das Driftfeld wandern die Elektronen nach innen zur Anode, die Löcher zum Rückseitenkontakt. Die Anode ist an die Basis eines JFET (Junktion Field Effect Transistor) gekoppelt, der als erste Verstärkerstufe dient. Da die Anodengröße unabhängig von der Größe des sensitiven Volumens ist, wird diese sehr klein gehalten, um eine möglichst geringe Kapazität und somit geringes elektronisches Rauschen zu erhalten.

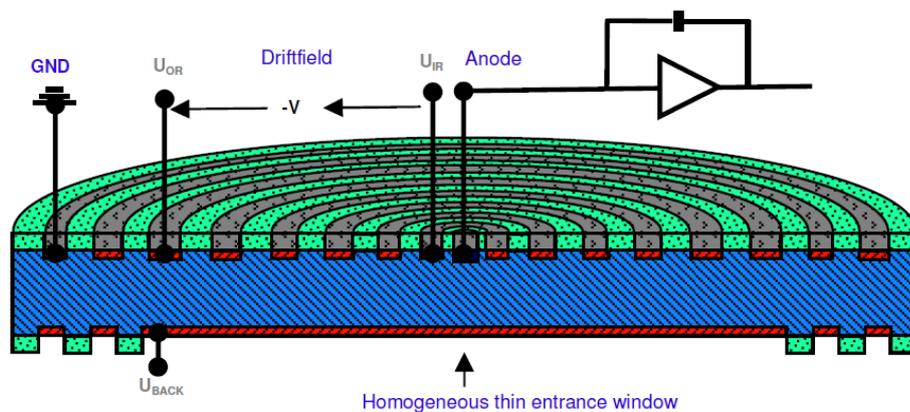


Abb. 40: Darstellung eines ringförmigen SDD mit integriertem JFET Vorverstärker innerhalb der Anode [46]

6.1.4 Wirkungsgrad

Unter dem Wirkungsgrad (engl. „efficiency“) eines Detektors versteht man das Verhältnis zwischen den zu zählenden und den tatsächlich gezählten Photonen. Er ist abhängig von der aktiven Fläche des sensitiven Volumens, der Distanz zwischen Probe und Detektor und vom photoelektrischen Absorptionskoeffizienten. Durch eine Verringerung des Abstandes bzw. durch Vergrößerung der aktiven Fläche kann der Wirkungsgrad erhöht werden.

Der sogenannte intrinsische Wirkungsgrad ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon im sensitiven Volumen ein Signal liefert. Aufgrund der starken Absorption von niederenergetischen Photonen an Luft, an der metallischen Kontaktschicht und in der Totschicht ist hier diese Wahrscheinlichkeit gering. Für hochenergetische Photonen sind die Dicke des sensitiven Volumens und damit das Absorptionsvermögen die limitierenden Faktoren für den Wirkungsgrad - je dicker das Volumen, desto besser die Detektion der Photonen.

Abb. 41 zeigt den theoretischen Wirkungsgrad für einen Si(Li)- und einen Ge-Detektor für verschiedene Fenster- und Kristalldicken. Wie man sieht, ist der Wirkungsgrad im niederenergetischen Bereich hauptsächlich von der Dicke des Eintrittsfensters abhängig, während im hochenergetischen Bereich die Kristalldicke der bestimmende Faktor ist.

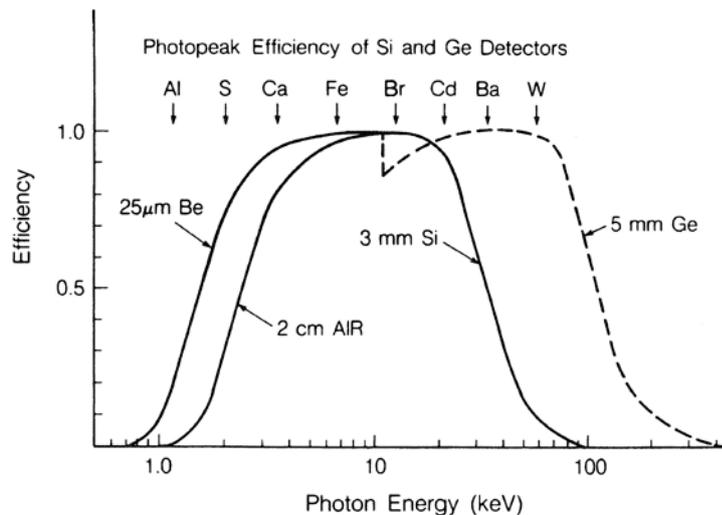


Abb. 41: Theoretische Wirkungsgrad eines Si(Li)- und Ge-Detektors für verschiedene Fenster- und Kristalldicken [39]

Zu erkennen ist auch die Unstetigkeit im Verlauf des Wirkungsgrades im Bereich der Absorptionskanten der Detektormaterialien.

6.1.5 Signalverarbeitung

Um nach einer Messung ein darstellbares Spektrum zu bekommen ist es notwendig, die am Detektorausgang gesammelten Ladungsträger in geeigneter Weise zu verarbeiten. Dies geschieht in einer Signalverarbeitungskette wie in folgender Abbildung dargestellt.

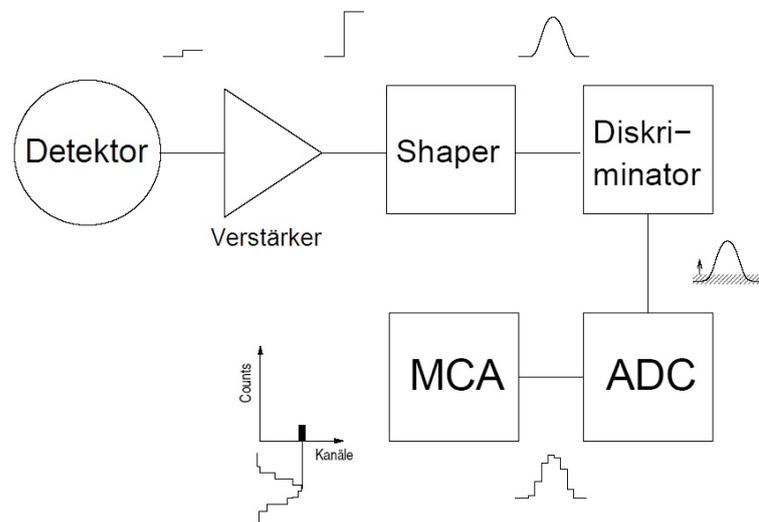


Abb. 42: Signalverarbeitungskette [32]

Im Vorverstärker werden zunächst die, der Energie proportionalen Ladungsimpulse, in Spannungsimpulse umgewandelt und gleichzeitig verstärkt. Um das elektronische Rauschen zu reduzieren, ist er meistens in den Detektor integriert. Nach der eigentlichen Verstärkung des Signals im Verstärker wird im Pulsformer (meist eine Einheit mit dem Detektor) das bis dahin stufenförmige in ein gaußförmiges Signal umgewandelt. Der nachfolgende sogenannte „Puls-Pileup-Rejector“ hat die Aufgabe, zwei zu knapp aufeinander folgende Pulse nicht zu verarbeiten, da dies zu Summen-Peaks (siehe Kapitel 6.1.6.2) führen würde. Die dadurch zustande kommende Totzeit des Detektors wird meist automatisch durch eine längere Messzeit korrigiert. Um störendes rauschen zu entfernen folgt nun der Diskriminator, der nur Signale ab einer

gewissen Amplitude passieren lässt. Mit dem Analog/Digital-Wandler (ADC) werden die analogen Signale in digitale umgewandelt und dem Vielkanalanalysator (MCA) zugeführt. In diesem werden sie entsprechend ihrer Amplitude in verschiedene Kanäle gespeichert. Ein daraus erzeugtes Pulshöhenspektrum ist nur nach den Kanalnummern sortiert. Um diesen Kanalnummern eine Energie zuordnen zu können, muss daher noch eine Energiekalibrierung gemacht werden. Das vom MCA erzeugte Spektrum wird nun zur weiteren Verarbeitung in einem Computer eingelesen und gespeichert.

6.1.6 Detektorartefakte

Aufgrund physikalischer Prozesse im Detektor entstehen Peaks im Spektrum, die den absorbierten Photonen nicht direkt zugewiesen werden können. Solche Peaks fasst man als Detektorartefakte zusammen und es besteht die Gefahr der Falschinterpretation des gemessenen Spektrums. Die wichtigsten Detektorartefakte sind die Escape-Peaks, der Summen-Peak und die Compton-Kante, welche im folgenden kurz erläutert werden.

6.1.6.1 Escape-Peaks

Treffen Photonen auf das sensitive Volumen des Detektors, treten sie über den Photoeffekt in Wechselwirkung mit den Detektoratomen, welche in weiterer Folge Fluoreszenzphotonen emittieren. Werden diese wieder im Detektor absorbiert, so bleibt die Proportionalität zwischen der Energie des Primärphotons und der Amplitude des resultierenden Pulses erhalten. Verlässt aber das Fluoreszenzphoton das aktive Detektormaterial, entsteht ein um die K_α -Energie des Detektormaterials zu niedrigeren Energien verschobener Peak. Bei einem aus Silizium gefertigten Detektor ist die Energie der Escape-Peaks um die $Si-K_\alpha$ -Energie (1,74keV) kleiner als die ursprünglichen Peaks.

Durch diese Escape-Peaks kann es zur Überlagerung von Fluoreszenzlinien im Spektrum kommen. Der Escape-Peak von Kupfer liegt beispielsweise auf der selben Energie wie die K_α -Linie von Eisen.

Dieser Effekt wird umso kleiner, je größer die Energie der einfallenden Photonen wird, da diese weiter in den Detektorkristall eindringen können und die Wahrscheinlichkeit diesen wieder zu verlassen geringer wird.

6.1.6.2 Summen-Peaks

Bei sehr hohen Zählraten kann es passieren, dass zwei Signale, die innerhalb der Breite eines Pulses kommen, vom Pile-Rejector akzeptiert und in weiterer Folge als einziges Signal registriert werden. Es entsteht ein Peak im Spektrum, welcher der Summenenergie der beiden Photonen entspricht.

6.1.6.3 Compton-Kante

Werden hochenergetische Photonen inkohärent um 180° an der Vorderseite des Detektorkristalls gestreut, gelangen die dadurch entstandenen Compton-Elektronen in das sensitive Detektorvolumen und geben dort ihre Energie ab. Durch Mehrfachstreuung, begrenzter Detektorauflösung und Compton-Streuung um andere Winkel als 180° ist die Compton-Kante verschmiert und liegt im niederenergetischen Bereich des Spektrums.

Kapitel 7

TOTALREFLEXION- RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE UND RÖNTGENREFLEXIONSANALYSE

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA oder engl. XRF) handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die zu untersuchende Probe durch ionisierende Strahlung angeregt wird und es in weiterer Folge zur Emission von Fluoreszenzstrahlung kommt (vgl. Kapitel 4.3).

Im Jahre 1914 erkannte *H. Moseley*, dass es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der ausgesandten charakteristischen Strahlung und der Ordnungszahl des jeweiligen Elements gibt (siehe Kapitel 3.3 bzw. Formel (7.1)) und legte damit den Grundstein für die RFA.

$$E = K \cdot (Z - \sigma)^2 \quad (7.1)$$

K ist eine von der betrachteten Linie abhängige Konstante und σ ist eine Abschirmkonstante, welche von der Ordnungszahl der betrachteten Linie abhängt.

Das Phänomen der Totalreflexion von Röntgenstrahlen wurde durch Experimente in den 1920er Jahren durch *Compton* [48] entdeckt, welcher feststellte, dass sich die Reflektivität einer glatten Probe unterhalb eines Winkels von $\sim 0,1^\circ$ stark vergrößerte. Es dauerte fast 50 Jahre, bis dieser Effekt durch *Yoneda* und *Horiuchi* [49] im Jahr 1971 Anwendung in der XRF fand. Verfeinert wurde diese Technik dann durch *Wobrauschek* in seiner Doktorarbeit [50] und bekam den Namen „Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis“ (TXRF). Im Jahr 1983 wurde von *Becker et al.* [51] die Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzintensität für Bereiche um den kritischen Winkel der Totalreflexion entdeckt (*Parrat* verwendete bereits 1954 die Winkelabhängigkeit der

(total)reflektierten Röntgenstrahlen zur Untersuchung von Probenoberflächen [52]).

Der Effekt der Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzintensität wird heute verwendet, um Oberflächenverunreinigungen, dünne Oberflächenschichten und Multilayer-Strukturen zu untersuchen. Dies bezeichnet man dann als „Grazing Incidence“ oder „Glancing Incidence“ (GI) XRF.

TXRF wird hauptsächlich bei der Analyse verunreinigter (gewollt oder ungewollt) Oberflächen in der Halbleiterindustrie bzw. bei der Analyse chemischer Spuren verwendet. Der Grund hierfür ist eine Nachweisgrenze im pg-Bereich für Röntgenröhren bzw. ng-Bereich für Synchrotronstrahlung.

Wie in Abb. 43 dargestellt, wird die Probe von der streifenden Röntgenstrahlung angeregt (unterhalb bzw. um den Winkel für Totalreflexion bei GIXRF) und die dadurch resultierende Fluoreszenzstrahlung wird mit einem energiedispersiven Detektor gemessen.

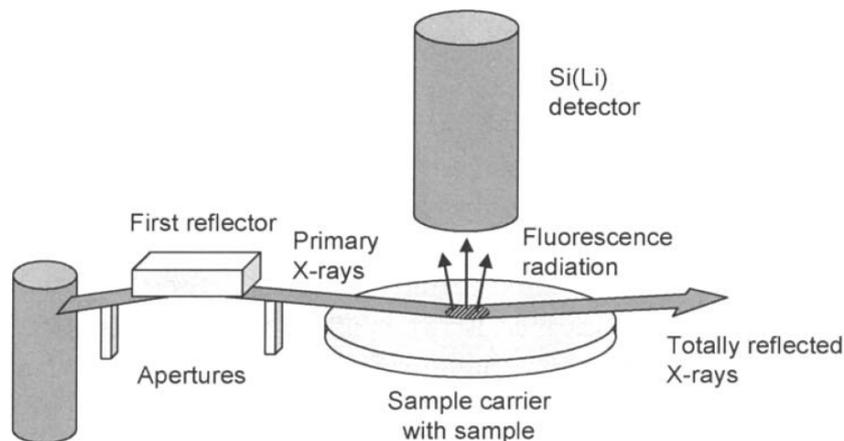


Abb. 43: Schematische Darstellung der TXRF [53]

Folgende Punkte sind die fundamentalen Vorteile der TXRF-Analyse:

- Wegen der Totalreflexion der einfallenden Photonen gelangt nur ein sehr kleiner Teil der Primärstrahlung in die Probe. Dies führt zu einer drastischen Verminderung des spektralen Hintergrunds.
- Da der einfallende Strahl an den oberen Schichten totalreflektiert wird, wird die zu untersuchende Probe sowohl vom Primärstrahl als auch vom reflektierten Strahl zur Fluoreszenz angeregt und es verdoppelt sich somit die Fluoreszenzintensität.

- Der extrem flache Einfallswinkel der Primärstrahlung erlaubt die Positionierung des Fluoreszenzdetektors sehr nahe an der Probenoberfläche. Dies führt zu einem großen detektierbaren Raumwinkel des Fluoreszenzsignals.

7.1 Theorie der TXRF

Wie bereits in Kapitel 5.1 erläutert, ist der Brechungsindex eine komplexe Größe der Form

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (7.2)$$

Die Faktoren δ und β beschreiben die Dispersion bzw. die Absorption im Medium. Beschreibt man den Brechungsindex mit Hilfe der atomaren Streufaktoren f_1 und f_2 , so lässt er sich schreiben als [57]

$$n = 1 - N_A \cdot \frac{r_0 \cdot \lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{\rho}{A} \cdot (f_1 + if_2) \quad (7.3)$$

mit $r_0 = \frac{e^2}{m_0 \cdot c^2}$ als klassischer Elektronenradius.

Hier ist N_A die Avogadro-Konstante, e und m_0 sind die elektrische Ladung und die Ruhemasse des Elektrons, c ist die Lichtgeschwindigkeit, λ ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, ρ ist die Dichte des Mediums und A ist die Massenzahl.

Aus Formel (7.2) lässt sich mit Hilfe der folgenden Definitionen für δ und β die Darstellung des Brechungsindex mittels Streufaktoren wie in Formel (7.3) ableiten.

$$\begin{aligned} \delta &= K \cdot f_1 \\ \beta &= K \cdot f_2 \end{aligned} \quad (7.4)$$

mit

$$K = \frac{r_0 \cdot \lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{N_A}{A} \cdot \rho \quad (7.5)$$

Die Streufaktoren f_1 und f_2 sind Funktionen der Atommasse und der Energie der einfallenden Strahlung - tabellierte Werte findet man z.B. in [55].

Für den kritischen Winkel der Totalreflexion lässt sich wie in Kapitel 5.1.1 gezeigt, folgender Ausdruck ableiten

$$\varphi_c = \sqrt{2 \cdot \delta} \quad (7.6)$$

Berechnet man nun mit Hilfe der *Fresnel*-Formeln die Reflektivität - welche das Verhältnis von einfallendem und reflektiertem Strahl angibt - in Abhängigkeit vom Einfallswinkel, erhält man die in Abb. 44 dargestellte Kurve.

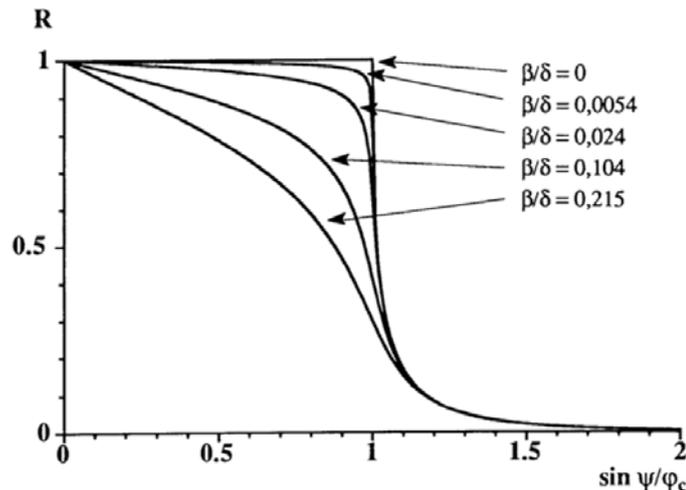


Abb. 44: Reflektivität von Si in Abhängigkeit vom Einfallswinkel Ψ für verschiedene Werte von β/δ [54]

Der Winkel der Totalreflexion wird durch den steilen Abfall der Kurve definiert. Die Reflektivität steigt unterhalb dieses Winkels nahezu auf Eins.

Sie ist aber nicht nur vom Verhältnis β/δ abhängig, sondern auch vom Material, an dem der Röntgenstrahl reflektiert wird. In Abb. 45 ist dieser Zusammenhang dargestellt.

Mit Hilfe der *Fresnel*-Formeln kann auch der Brechungswinkel Θ_2 bei Totalreflexion ermittelt und als Funktion des Einfallswinkels dargestellt werden. Nach längerer Rechnung [54] erhält man aus

$$D' = \Theta_c \cdot D \quad (7.7)$$

mit

$$D = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{(\xi^2 - 1) + \sqrt{(\xi^2 - 1)^2 + \varsigma^2}} \quad (7.8)$$

und

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\sin \Theta_1^i}{\Theta_c} \\ \varsigma &= \frac{\beta}{\delta} \end{aligned} \quad (7.9)$$

für den Brechungswinkel Θ_2 :

$$\sin \Theta_2 = \frac{D'}{\sqrt{\cos^2 \Theta_1^i + D'^2}} \quad (7.10)$$

Für $\Theta_1^i \ll 1$ und $D' \ll 1$ folgt aus Formel (7.10)

$$\sin \Theta_2 \cong D' \quad (7.11)$$

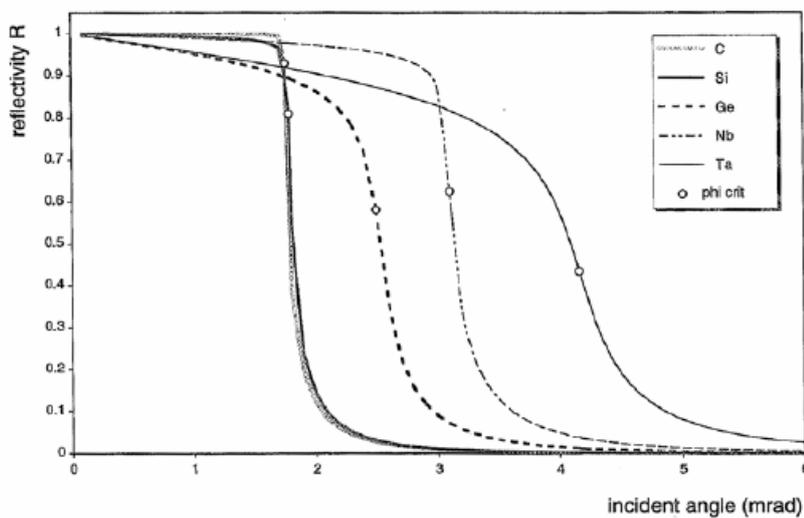


Abb. 45: Reflektivität in Abhängigkeit vom Material [56]

Medium	R_{crit} at Photon Energy of:		
	8.4 keV (%)	17.44 keV (%)	35 keV (%)
Plexiglas	87.9	93.2	94.8
Glassy carbon	88.4	93.9	95.0
Boron nitride	87.6	93.3	94.6
Quartz glass	73.4	85.5	91.4
Aluminum	69.7	82.9	90.3
Silicon	67.3	81.5	89.5
Cobalt	37.4	59.1	75.2
Nickel	37.0	58.1	74.9
Copper	66.9	56.1	82.7
Germanium	62.3	51.2	69.7
Gallium arsenide	62.4	51.1	69.5
Tantalum	49.3	42.9	63.4
Platinum	45.3	39.4	60.2
Gold	44.8	38.7	59.5

Tab. 2: Reflektivität verschiedener Materialien beim Winkel für Totalreflexion [27]

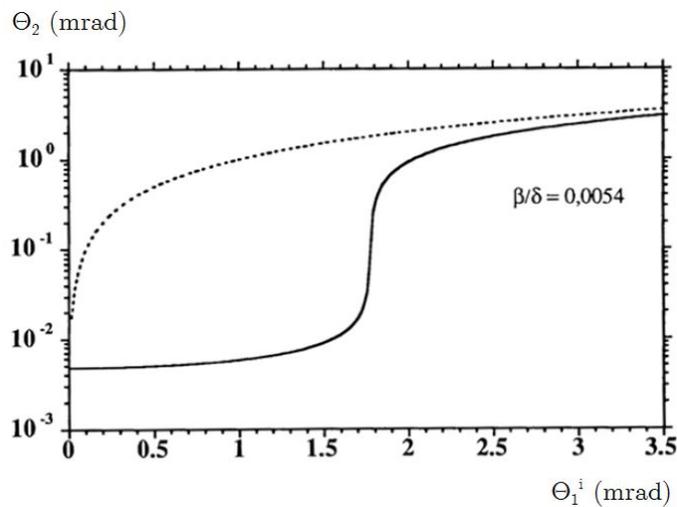


Abb. 46: Brechungswinkel in Abhängigkeit vom Einfallswinkel [54]

Die strichlierte Linie in Abb. 46 zeigt den Verlauf für $\Theta_2 = \Theta_1^i$. Man erkennt, dass selbst für den Einfallswinkel $\Theta_1^i = 0$ der Brechungswinkel endlich ist.

Aus dem *Beer-Lambert'schen Schwächungsgesetz* (Formel (4.17)) lässt sich nun die Eindringtiefe z_p normal zur Oberfläche bestimmen. Sie ist jene Tiefe, in der

die Intensität des Primärstrahles auf $1/e$ abgeklungen ist. In der TXRF ist die Eindringtiefe direkt proportional zum Brechungswinkel ($\sin \Theta_2 \approx \Theta_2$) [57].

$$z_p = \frac{1}{\mu(E)} \cdot \Theta_2 \quad (7.12)$$

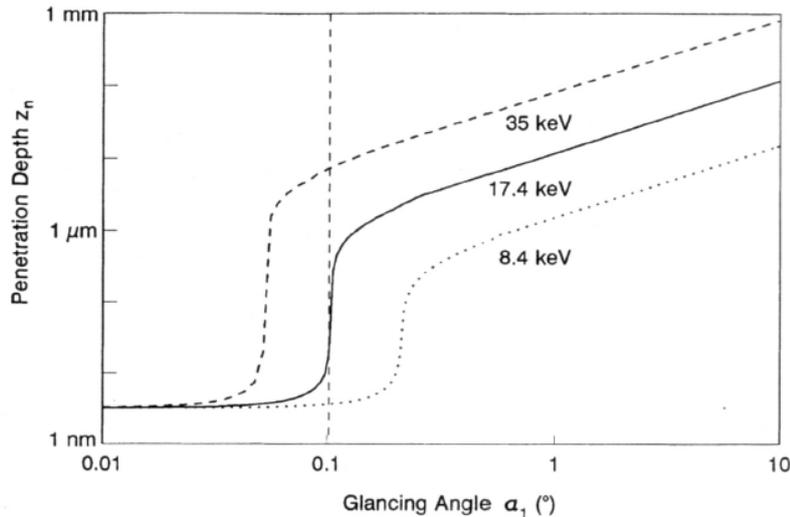


Abb. 47: Eindringtiefe in Si als Funktion des Einfallswinkels für unterschiedliche Energien [27]

Man erkennt aus obiger Abbildung, dass die Eindringtiefe des gebrochenen Strahls für Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels nur wenige Nanometer beträgt. Beim kritischen Winkel steigt die Eindringtiefe sprunghaft um mehrere Größenordnungen an.

7.1.1 Intensität der Fluoreszenzstrahlung

Eine qualitative Probenauswertung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ist verhältnismäßig einfach: Anhand der Energien zweier bekannter Elemente lässt sich das erhaltene Spektrum kalibrieren und durch Vergleich der Energien der unbekannt Peaks mit tabellierten Werten kann man die unbekannt Elemente bestimmen.

Ungleich schwieriger ist die quantitative Analyse, da der Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration im allgemeinen nicht linear ist. Berücksichtigt werden müssen auch abschwächende und eventuell verstärkende Einflüsse durch die Probenmatrix und der Messgeometrie.

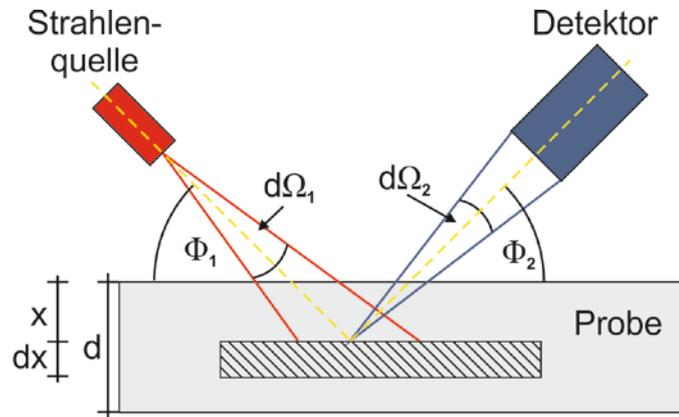


Abb. 48: Skizze zur Berechnung der Fluoreszenzintensität [32]

Für eine homogene Probe mit glatter Oberfläche sind exemplarisch für $K\alpha$ -Strahlung folgende Punkte zu berücksichtigen:

1. von der Quelle emittierte Photonen im Energieintervall dE und Raumwinkel $d\Omega_1$
2. Abschwächung auf dem Weg zum Probeelement dx
3. Photoeffekt in der Schicht dx mit Elementkonzentration c_i
4. Berücksichtigung für Wechselwirkung nur mit K -Schale
5. Wahrscheinlichkeit für Fluoreszenzstrahlung
6. Emissionswahrscheinlichkeit für K_α -Strahlung
7. vom Detektor erfassbarer Raumwinkel für die Fluoreszenzphotonen
8. Abschwächung auf dem Rückweg vom Probeelement dx
9. Absorption zwischen Probenoberfläche und Detektor
10. Detektorwirkungsgrad

Für die Intensität der Fluoreszenzstrahlung erhält man unter Berücksichtigung der eben genannten Punkte (vgl. [32]):

$$\begin{aligned}
 \tilde{I}(E_{K_{\alpha,i}}) = & \overbrace{I_p(E) \cdot dE \cdot d\Omega_1}^1 \cdot \overbrace{e^{-\mu(E) \frac{x}{\sin \Phi_1}} \cdot c_i \cdot \tau_i(E)}^2 \cdot \overbrace{\frac{x}{\sin \Phi_1}}^3 \cdot \overbrace{\left(1 - \frac{1}{S_{K,i}}\right)}^4 \cdot \\
 & \underbrace{\omega_{K,i}}_5 \cdot \underbrace{p_{K_{\alpha,i}}}_{6} \cdot \underbrace{\frac{d\Omega_2}{4\pi}}_7 \cdot \underbrace{e^{-\mu(E_{K_{\alpha,i}}) \frac{x}{\sin \Phi_2}}}_{8} \cdot \underbrace{f}_{9} \cdot \underbrace{\varepsilon(E_{K_{\alpha,i}})}_{10}
 \end{aligned} \tag{7.13}$$

$I_p(E)$	Gesamtzahl der in der Quelle erzeugten Photonen
dE	Energieintervall
$d\Omega_1, d\Omega_2$	Raumwinkelelement
$\mu(E)$	lineare Schwächungskoeffizient
c_i	Konzentration
τ_i	lineare Massenabschwächungskoeffizient
$S_{K,i}$	Absorptionskantensprung
$\omega_{K,i}$	Fluoreszenzausbeute
$p_{K_{\alpha,i}}$	Emissionswahrscheinlichkeit K_{α} -Strahlung
f	Absorption
$\varepsilon(E_{K_{\alpha,i}})$	Detektorwirkungsgrad

Die Gesamtintensität der K_{α} -Strahlung erhält man nun durch Integration über die Schichtdicke dx und die Energieintervalle dE , wobei die Energieintegration von der Absorptionskante des i -ten Elementes bis zum Maximum der Bremsstrahlung erfolgt.

$$\begin{aligned}
 I(E_{K_{\alpha,i}}) &= \int_{E_{Kante,i}}^{E_{max}} \int_0^d \tilde{I}(E_{K_{\alpha,i}}) \\
 &= G \cdot \varepsilon(E_{K_{\alpha,i}}) \cdot \int_{E_{Kante,i}}^{E_{max}} I_p(E) \cdot Q_{f,i}(E) \cdot A(d, E, E_{K_{\alpha,i}}) \cdot c_i \cdot dE
 \end{aligned} \tag{7.14}$$

In Formel (7.14) wurden alle Parameter, die nur die Geometrie des Messaufbaues betreffen, im Geometriefaktor G , alle Werte, die nur von den physikalischen Grundeigenschaften abhängen, in $Q_{f,i}(E)$ und alle Absorptionsterme nach der Integration über die Probendicke in $A(d, E, E_{K_{\alpha,i}})$ zusammengefasst.

$$G = \frac{d\Omega_1 \cdot d\Omega_2}{4\pi \cdot \sin \Phi_1} \cdot f \quad (7.15)$$

$$Q_{f,i}(E) = \tau_i(E) \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{K,i}}\right) \cdot \omega_{K,i} \cdot p_{K_{\alpha},i} \quad (7.16)$$

$$A(d, E, E_{K_{\alpha},i}) = \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu(E)}{\sin \Phi_1} + \frac{\mu(E_{K_{\alpha},i})}{\sin \Phi_2}\right) \cdot d}}{\left(\frac{\mu(E)}{\sin \Phi_1} + \frac{\mu(E_{K_{\alpha},i})}{\sin \Phi_2}\right)} \quad (7.17)$$

Für die folgenden Sonderfälle lässt sich Formel (7.14) erheblich vereinfachen:

- **Monochromatische Anregung**

Bei monochromatischer Strahlung entfällt die Integration über die Energie und man erhält:

$$I(E_{K_{\alpha},i}) = G \cdot \varepsilon(E_{K_{\alpha},i}) \cdot I_p(E) \cdot Q_{f,i}(E) \cdot A(d, E, E_{K_{\alpha},i}) \cdot c_i \quad (7.18)$$

- **Unendlich dicke Probe**

Wenn die Intensität durch eine Steigerung der Dicke nicht weiter zunimmt, spricht man von einer unendlich dicken Probe. Es gilt dann:

$$\lim_{d \rightarrow \infty} e^{-\mu \cdot d} = 0 \quad (7.19)$$

und für den Absorptionsfaktor $A(d, E, E_{K_{\alpha},i})$ folgt

$$A(d, E, E_{K_{\alpha},i}) = \frac{1}{\left(\frac{\mu(E)}{\sin \Phi_1} + \frac{\mu(E_{K_{\alpha},i})}{\sin \Phi_2}\right)} \quad (7.20)$$

- **Unendlich dünne Probe**

Für eine hinreichend dünn angenommene Probe ($x \rightarrow 0$) kommt es zu keiner Absorption und der Absorptionsfaktor wird definiert als $A(d, E, E_{K_{\alpha},i}) = 1$. Die Intensität wird dann zu:

$$I(E_{K_{\alpha,i}}) = G \cdot \varepsilon(E_{K_{\alpha,i}}) \cdot I_p(E) \cdot Q_{f,i}(E) \cdot c_i \quad (7.21)$$

In diesem Fall kommt es zu einer direkten Proportionalität zwischen Intensität der Fluoreszenzstrahlung und der Konzentration, welche als *Sensitivität* S_i bezeichnet wird.

$$S_i = \frac{I_i}{c_i} \quad (7.22)$$

Die so definierte Sensitivität kann für ein bestimmtes Spektrometer als konstant angenommen werden, da sie nur von den fundamentalen Parametern und den Messbedingungen abhängt. Mit der Hilfe von Kalibrierstandards und eines internen Standards kann sie für ein Element i bestimmt werden. Unter Zugabe des internen Standards wird dann eine unbekannte Probe hinsichtlich des Elementes i analysiert. Kennt man also die Konzentration eines Standardelementes in der Probe, so kann die Konzentration c_i über eine Messung der Intensität I_i bestimmt werden [32].

$$c_i = \frac{S_{Std}}{S_i} \cdot \frac{I_i}{I_{Std}} \cdot c_{Std} \quad (7.23)$$

Ein wichtiger Punkt in der TXRF-Analyse ist die Interferenz des einfallenden und des reflektierten Strahles oberhalb der Probenoberfläche. Die Superposition dieser ebenen elektromagnetischen Wellen hat zur Folge, dass sich oberhalb der reflektierenden Fläche eine stehende Welle (engl.: standing wave field) ausbildet und sich die Intensität abhängig vom Abstand zur Oberfläche ändert. Abb. 49 zeigt schematisch diesen Sachverhalt. Die Länge D ist der Abstand zwischen zwei Maxima (oder Minima) dieser stehenden Welle mit der Wellenlänge λ und ist durch

$$D = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (7.24)$$

gegeben. Die Intensität der stehenden Welle ist eine Funktion des einfallenden Winkels und der Höhe z über der Grenzfläche (Abb. 50 links):

$$I(\theta, z) = I_0 \cdot \left[1 + R(\theta) + 2 \cdot \sqrt{R(\theta)} \cdot \cos \left(2\pi \cdot \frac{z}{D(\theta)} - \Phi(\theta) \right) \right] \quad (7.25)$$

Φ ist hier ein von Bedzyk et al. [58] eingeführter Phasenfaktor für $\beta=0$ (Absorption vernachlässigt) und $R(\theta) = \left| E_R / E_0 \right|^2$. Nur im Bereich der Totalreflexion kommt es zu diesem Phasenfaktor – er ist bestimmt durch [27]

$$\Phi(\theta) = \arccos \left(2 \cdot \left(\frac{\theta}{\theta_{crit}} \right)^2 - 1 \right) \quad (7.26)$$

Im Substrat sinkt die Intensität exponentiell mit der Tiefe z gemäß [27]

$$I(\theta, z) = I_0 \cdot \left[1 + R(\theta) + 2 \cdot \sqrt{R(\theta)} \cdot \cos \Phi(\theta) \right] \cdot e^{\left(\frac{-z}{z_p} \right)} \quad (7.27)$$

mit z_p als Eindringtiefe ins Substrat. Formel (7.25) und (7.26) stimmen bei $z=0$ aufgrund der geforderten Kontinuität überein. Die Abhängigkeit der Intensität oberhalb bzw. unterhalb der Oberfläche ist in Abb. 51 dargestellt.

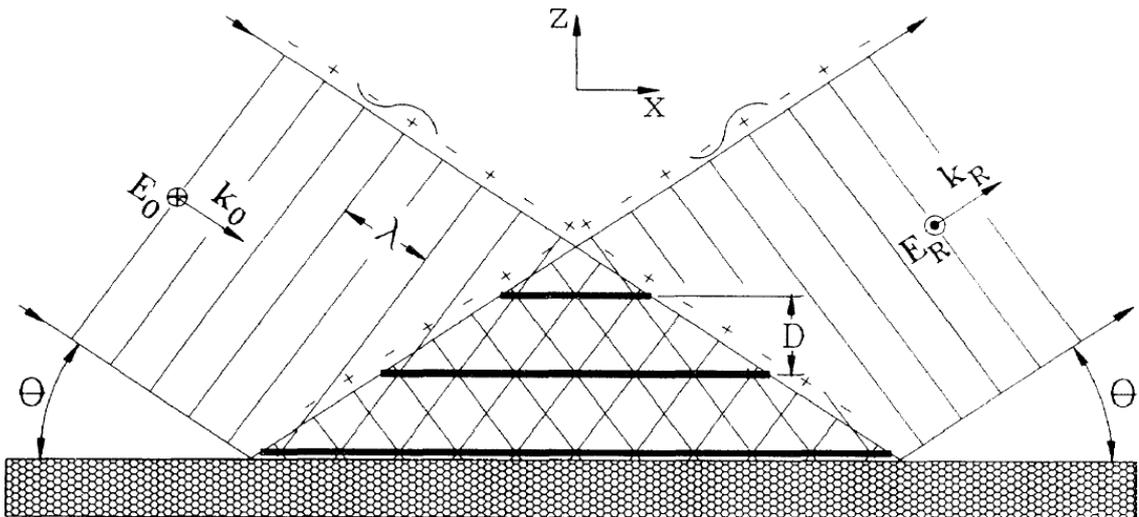


Abb. 49: Stehende Welle oberhalb der reflektierenden Grenzfläche [58]

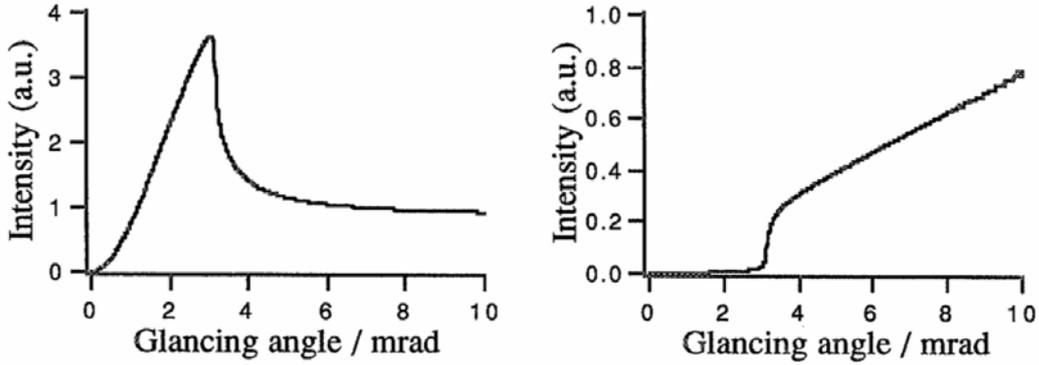


Abb. 50: Intensität über einer Silizium-Oberfläche (links) und emittierte Intensität von einem Substrat in Abhängigkeit vom Einfallswinkel [59]

Die Intensitätsverteilung der Röntgenfluoreszenz vom (z.B. Silizium-) Substrat (Abb. 50 rechts) ist das Produkt aus der Intensität oberhalb der Oberfläche (Abb. 50 links) und der Eindringtiefe der Strahlung. Bei einem Winkel kleiner als der kritische Winkel der Totalreflexion ist die Fluoreszenzintensität nahe Null, bei größer werdenden Winkeln steigt die Intensität aufgrund größer werdender Eindringtiefe der Primärstrahlung in das Substrat. Wie man in Gleichung (7.24) leicht erkennt, ist die Form der stehenden Welle abhängig vom Einfallswinkel θ . Das bedeutet aber, dass man durch ändern des Einfallswinkel die Lage der Intensitätsmaxima (und alle Werte dazwischen) an der Grenzfläche ändern kann und sich damit unterschiedliche Intensitätsverhältnisse unterhalb der Oberfläche ergeben (vgl. Abb. 51).

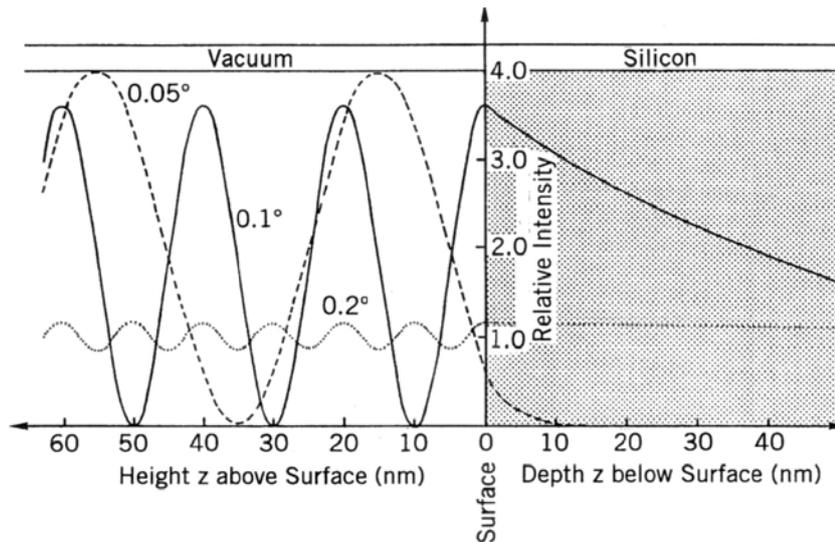


Abb. 51: Intensität oberhalb und in einer Si-Schicht unendlicher Dicke [27]

Da sich also die Intensität mit dem Einfallswinkel ändert (Durchführung eines sog. „Winkel-scans“), ist es möglich, den Ort der angeregten Atome zu bestimmen, welche die Fluoreszenzstrahlung aussenden. Die Form der gemessenen Kurve erlaubt eine Unterscheidung zwischen drei verschiedenen Probenarten (vgl. Abb. 52):

- Rückstände auf der Oberfläche (engl.: residue on surface)
- Implantate in der Oberfläche (engl.: buried layer)
- dünne Oberflächenschicht (engl.: surface layer)

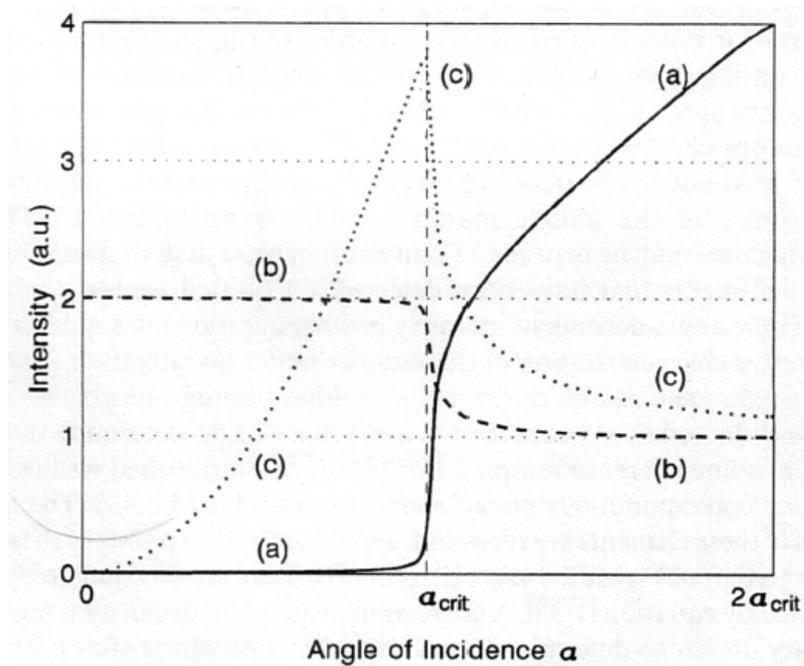


Abb. 52: Charakteristische Kurvenformen für verschiedene Arten der Atomposition.

(a) Probenmaterial (engl.: bulk), (b) Oberflächenrückstände und (c) Oberflächenschicht [27]

7.1.2 Grazing Incidence Röntgenfluoreszenzanalyse

Der streifend einfallende Primärstrahl sei monoenergetisch mit der Intensität I_0 , welcher die Oberfläche unter dem Winkel θ trifft.

7.1.2.1 unendlich dickes, ebenes Substrat

Das einfachste System besteht aus einem unendlich dicken und ebenen Substrat, an dem es zur Totalreflexion der Röntgenstrahlung kommt. Die Intensität in solch einem Substrat beschreibt die Gleichung (7.26). In einer Tiefe z des Substrates kann die primäre Röntgenstrahlung die im Substrat befindlichen Elemente zum Aussenden von Fluoreszenzstrahlung anregen. Die Fluoreszenzintensität ist dabei proportional zur Energie der einfallenden Strahlung und zur Eindringtiefe. Die Summe aller Signale, die vom gesamten Substrat emittiert wird erhält man durch Integration der Formel (7.26) von Null bis Unendlich. Vernachlässigt man die Selbstabsorption, wird die totale Intensität des Substrates zu [27]

$$I_B(\theta) = I_n \cdot \left[1 + R(\theta) + 2 \cdot \sqrt{R(\theta)} \cdot \cos \Phi(\theta) \right] \cdot z_p(\theta) \quad (7.28)$$

mit $R(\theta)$ als Reflexion aus den Fresnel-Formeln, z_p der Eindringtiefe, Φ ist der von Bedzyk et al. [58] eingeführter Phasenfaktor und I_n ist eine Norm/Referenz für die vom Detektor registrierbare Fluoreszenzintensität die proportional zur Primärintensität I_0 ist.

Gleichung (7.27) kann durch Approximation auf eine einfachere Form gebracht werden und lautet dann [27]

$$I_B(\theta) = I_n \cdot C \cdot \left[1 - R(\theta) \right] \cdot \theta \quad (7.29)$$

C ist eine vom Substrat abhängige Größe, die durch den Faktor $1/\beta$ bestimmt wird. Gleichung (7.29) kann folgendermaßen interpretiert werden:

Ist der Einfallswinkel θ viel größer als der kritische Winkel θ_c der Totalreflexion, dringt der Röntgenstrahl tief in das Substrat ein. Eine Schicht

mit einer Dicke proportional zum Winkel θ bzw. zu $\sin(\theta)$ für größere Winkel wird vollkommen vom Strahl durchdrungen. Das Fluoreszenzsignal kommt daher nur von dieser Schicht und ist proportional zu θ , da der Primärstrahl quasi nicht reflektiert wird ($R \approx 0$). Im Bereich der Totalreflexion dringt der Strahl nur schwindend gering in das Substrat ein. Der größte Teil der Strahlung wird Reflektiert ($R \gg 0$) und nur der Bruchteil $(1-R)$ ist ausschlaggebend für das Fluoreszenzsignal. Die Größe $(1-R)\alpha$ wird als Energietransfer bezeichnet und bestimmt den Teil der auftreffenden Energie, die ins Substrat eindringt.

Abb. 53 zeigt den Verlauf von Formel (7.29) für Mo-K α -Strahlung, welche auf ein dickes und Flaches Substrat trifft. Die Signal-Intensität sinkt normalerweise linear mit kleiner werdenden Einfallswinkel θ . Im Bereich des kritischen Winkels kommt es aber zu einem sprunghaften Abfall in der Intensität um den Faktor $\approx 10^{-4}$.

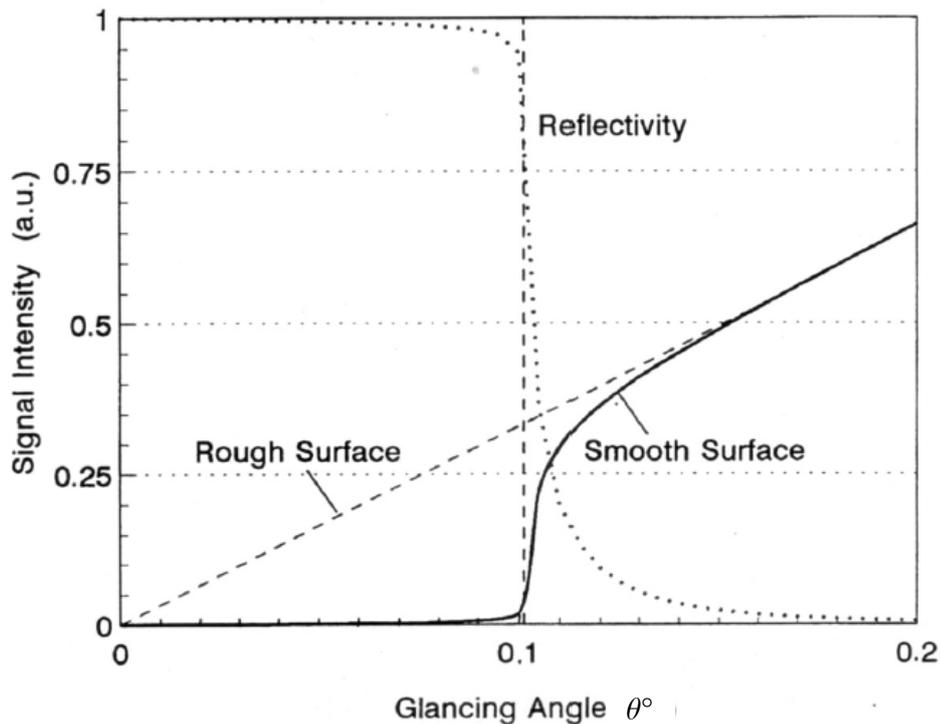


Abb. 53: Intensität eines dicken, ebenen Si-Substrat [27]

7.1.2.2 körnige Rückstände bzw. Schicht auf einem Substrat

Nehmen wir an, die Rückstände haben alle die gleiche Korngröße s und befinden sich, einer neben dem anderen, auf dem Substrat – dies entspricht einer begrenzten Schicht auf dem Substrat mit der Dicke s . Die von diesen Rückständen bzw. dieser Schicht ausgesendete Intensität erhält man durch Integration von Gleichung (7.25) zwischen $z=0$ und $z=s$. Das Ergebnis ist grafisch in Abb. 54 dargestellt.

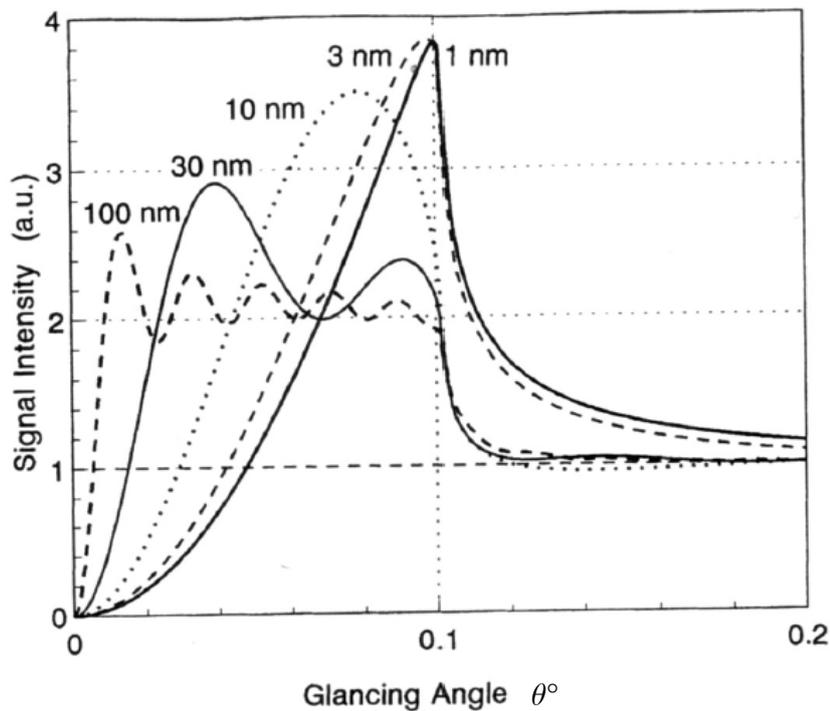


Abb. 54: Intensität für kleine Rückstände bzw. Schicht auf einem Si-Substrat [27]

Die Fluoreszenzintensität ist unabhängig vom Einfallswinkel θ , wenn dieser viel größer ist als der kritische Winkel der Totalreflexion. Im Winkelbereich der Totalreflexion kommt es aber zu Oszillationen für körnige oder schichtähnliche Rückstände mit einer Größe kleiner als 100nm. Sie werden schwächer mit zunehmender Korngröße bzw. -dicke und erreichen dann einen konstanten Wert (vgl. auch Abb. 52b). Dies resultiert aus der Näherung

$$I_x(\theta) = I_n \cdot m_x \cdot [1 + R(\theta)] \quad (7.30)$$

mit m_x als der Masse von Element x auf der Substratoberfläche. Der konstante Wert der Intensität ist etwa doppelt so groß wie für Einfallswinkel größer als der Bereich der Totalreflexion. Diese Verdopplung kann recht einfach dadurch erklärt werden, dass die Partikel/Rückstände auf dem Substrat sowohl von der einfallenden, als auch von der reflektierten Strahlung angeregt werden und daher die Fluoreszenzintensität auf den doppelten Wert steigt.

Die Fluoreszenzintensität für ein dickes, ebenes Substrates, auf dem eine dünne Schicht aufgebracht ist, zeigt die folgende Abbildung (vgl. Kap. 8.3.2). Dies ist de facto eine Kombination von Abb. 53 und Abb. 54.

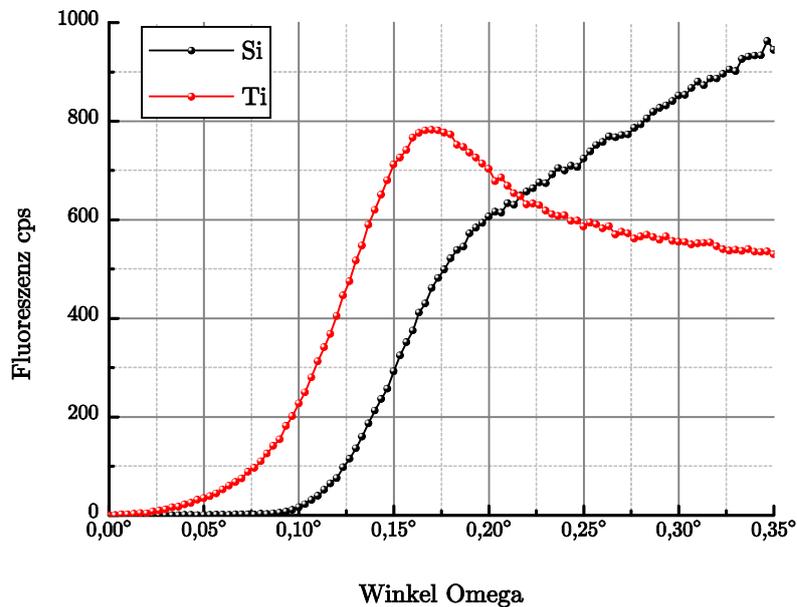


Abb. 55: Fluoreszenz einer Ti-Schicht auf einem Si-Substrat

Bei ganz kleinen Winkeln wird der Röntgenstrahl vollständig von bzw. in der Ti-Schicht reflektiert und man erhält nur von dieser ein Fluoreszenzsignal. Das Signal von Ti steigt, weil bei zunehmenden Winkel der Weg des Röntgenstrahles im Ti durch die größere Eindringtiefe zunimmt. Gleichzeitig verringert sich dieser Weg proportional zum Einfallswinkel Ω weil durch das steilere Auftreffen des Strahles der zurückgelegte Weg in der Ti-Schicht abnimmt. Dies führt zu einem Maximum in der Fluoreszenzausbeute für Titan. Bei größer werdenden Winkeln dringt der Strahl auch bis zum Silizium durch und es kommt zur Fluoreszenzstrahlung auch von Si. Wird der Einfallswinkel weiter erhöht, durchdringt der Röntgenstrahl die Ti-Schicht zur Gänze, der Strahlweg in der Schicht wird kleiner und es kommt zur Abnahme des

Fluoreszenzsignals für Ti während für Si dieses weiter steigt - der Röntgenstrahl dringt immer weiter ins Si ein und kann daher immer mehr Atome zur Fluoreszenz anregen.

Die Dicke einer Schicht hat auch Einfluss auf den kritischen Winkel der Totalreflexion. In Abb. 56 ist die winkelabhängige Fluoreszenz für unterschiedlich dicke Co-Schichten dargestellt. Bei der sehr dünnen Co-Schicht kommt es erst beim Si-Substrat zur Totalreflexion. Daher liegt das Intensitätsmaximum beim kritischen Winkel für Si. Für dicker werdende Schichten ab etwa 10nm verschiebt sich das Maximum zum kritischen Winkel für Co, weil die Totalreflexion in der Co-Schicht stattfindet.

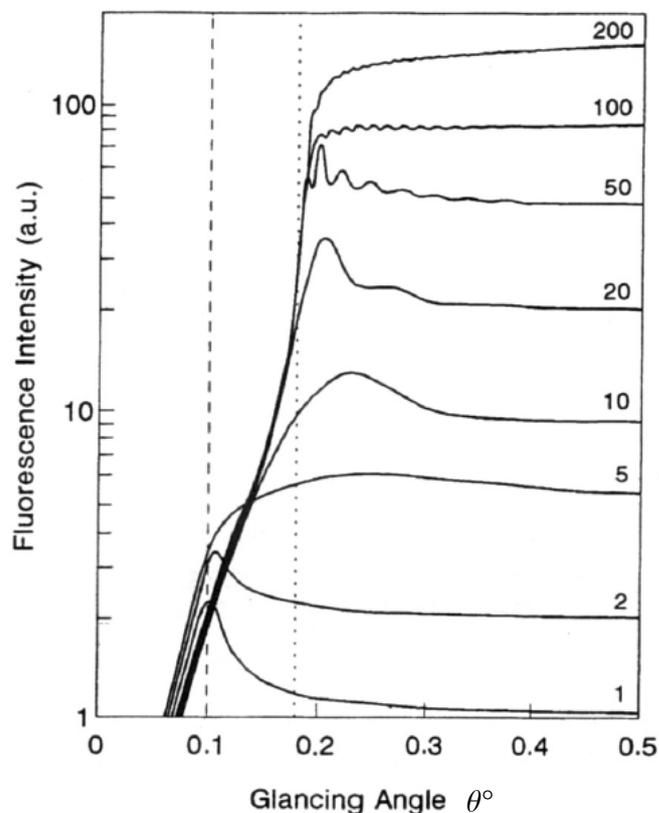


Abb. 56: Fluoreszenzintensität für unterschiedlich dicke Co-Schichten

7.1.2.3 Implantate in einem Substrat

Werden Fremdatome mit konstanter Energie in ein Substrat implantiert, entstehen in diesem sogenannte „buried layers“, also Schichten unter der Oberfläche des Substrats mit der Dicke d . Der Brechungsindex des Substrates ändert sich dadurch nicht und die entstandene Schicht kann als nichtreflektierend angenommen werden. Weiters soll die Konzentration der implantierten Atome im Substrat konstant sein.

Das Fluoreszenzsignal kann nun durch Integration von Gleichung (7.26) im Bereich von z und $z+d$ bei Vernachlässigung der Absorption im Substrat berechnet werden und ist gegeben durch [27]

$$I_{BL}(\theta, z) = I_n \cdot c_A \cdot C \cdot [1 - R(\theta)] \cdot \frac{\theta}{d} \cdot e^{\left(\frac{-z}{z_p}\right)} \cdot \left[1 - e^{\left(\frac{-d}{z_p}\right)}\right] \quad (7.31)$$

c_A ist eine flächenbezogene Masse oder Dichte des implantierten Elementes, C ist eine vom Substrat abhängige Größe, R ist die Reflektivität vom Substrat und z_p ist die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung normal auf die Oberfläche. Für ultradünne Schichten direkt unter der Oberfläche ($z=0$ und $d=0$) wird aus Gleichung (7.31)

$$I_{BL}(\theta) = I_n \cdot c_A \cdot C \cdot [1 - R(\theta)] \cdot \frac{\theta}{z_p} \quad (7.32)$$

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Einfallswinkel θ ist in Abb. 57 für unterschiedliches d aber gleicher Flächendichte c_A dargestellt. Für extrem dünne Schichten von 1nm ist die Kurve identisch mit der in Abb. 54. Diese Übereinstimmung kommt daher, dass selbst bei Totalreflexion an der Oberfläche der Strahl in diese eindringen kann.

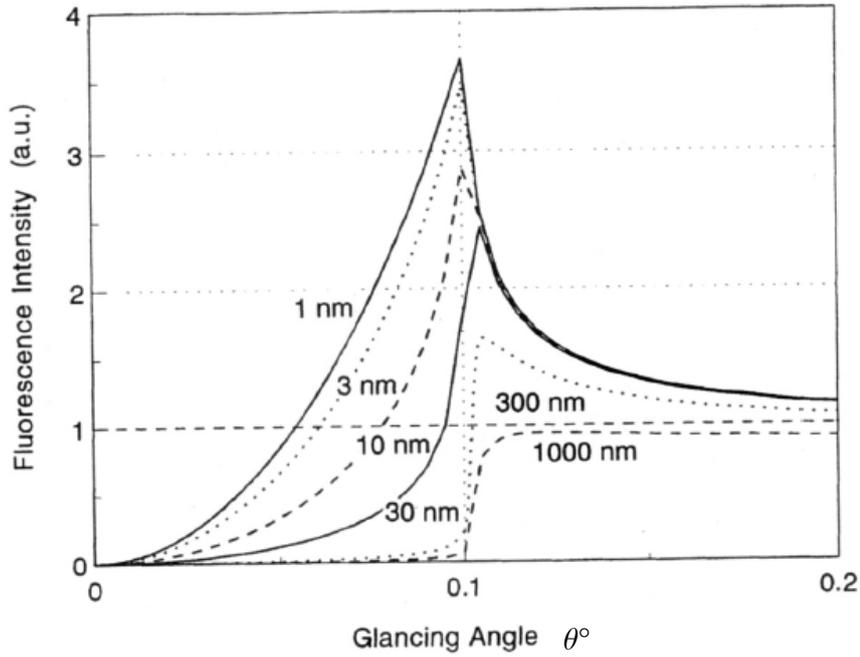


Abb. 57: Intensität für „buried layers“ in einem Si-Substrat [27]

Daher kann man eine einzige Funktion für ultradünne Schichten *oberhalb* und *unterhalb* einer Substratoberfläche erwarten. Diese kann man mit den Formeln (7.26), (7.29) und (7.29) aus (7.32) ableiten:

$$I_{BL}(\theta) \simeq I_n \cdot c_A \cdot 4 \cdot \sqrt{R(\theta)} \cdot \left(\frac{\theta}{\theta_{crit}} \right)^2 \quad (7.33)$$

für den Bereich der Totalreflexion $\theta \leq \theta_{crit}$ und

$$I_{BL}(\theta) \simeq I_n \cdot c_A \cdot \left(1 + \sqrt{R(\theta)} \right)^2 \quad (7.34)$$

für den Bereich $\theta > \theta_{crit}$

Gleichung (7.33) beschreibt eine Parabel mit maximaler Intensität von $4 \cdot \sqrt{R}$ beim kritischen Winkel, während Formel (7.34) ein asymptotisches annähern an einen konstanten Wert beschreibt – vgl. Abb. 57.

7.2 Röntgenreflexionsanalyse

Die Röntgenreflexionsanalyse basiert auf dem Phänomen der Interferenz durch Superposition von zwei (engl.: double-beam interference) oder mehreren (engl.: multi-beam interference) Strahlen durch Reflexion, welche zu Maxima oder Minima in der Röntgenintensität führt.

Der einfachste Weg um Interferenz zu erzeugen, ist die Superposition von zwei Strahlen, die sich auf einer gedachten gemeinsamen Geraden fort bewegen. Diese Zweistrahlinterferenz kann durch Reflexion an der oberen und unteren Grenzfläche einer dünnen Schicht, welche auf einem dicken Substrat aufgebracht ist, erzeugt werden. Kommt es zur Reflexion an vielen Grenzflächen wie bei einem Multilayer, kommt es zur sogenannten Vielstrahlinterferenz.

Nehmen wir an, wir haben eine unendlich lange Schichtprobe mit einer Schichtdicke d auf einem unendlich dicken Substrat, dann ist die Reflexion gegeben durch (siehe [64]):

$$R = \frac{r_{12}^2 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot a + r_{23}^2}{1 + a \cdot r_{12} \cdot r_{23} + r_{23}^2 \cdot r_{12}^2} \quad (7.35)$$

mit

$$a = 2 \cdot \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} \cdot f_2 \cdot d\right) \quad (7.36)$$

und den Amplituden an den Grenzflächen

$$r_{12} = \frac{f_1 - f_2}{f_1 + f_2} \quad \text{und} \quad r_{23} = \frac{f_2 - f_3}{f_2 + f_3} \quad (7.37)$$

mit

$$f_i = \left(\Theta^2 - \Theta_c^2(i)\right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.38)$$

$\Theta_c(i)$ ist der kritische Winkel für die Schicht i . Absorptionseffekte wurden in Formel (7.29) vernachlässigt. Für Winkel $\Theta \gg \Theta_c$ folgt weiters:

$$r_{12} = \frac{\Theta_c(2)^2}{4 \cdot \Theta^2} \quad \text{und} \quad r_{23} = \frac{\Theta_c(3)^2 - \Theta_c(2)^2}{4 \cdot \Theta^2} \quad (7.39)$$

Setzt man nun die beiden Ausdrücke von (7.30) in die Formel (7.26) ein, ergibt sich ein Term, welcher proportional zu Θ^4 ist. Dies ist der Grund, warum später in Kapitel 8.3 die Reflexionsintensität mit der vierten Potenz des Einfallswinkel zur besseren Darstellung der Reflexionskurve multipliziert wird.

7.2.1 Zweistrahlinterferenz

Eine dünne Schicht sei auf einem Substrat aufgebracht (engl.: Singlelayer). Trifft Monochromatische Strahlung unter streifendem Einfall auf diese Schicht, kann Zweistrahlinterferenz beobachtet werden. Solche Experimente benötigen einen Einfallswinkel bis etwa 1° und Schichtdicken bis max. $1\mu\text{m}$. Abb. 58 zeigt den Ausbreitungsweg von Röntgenstrahlen in drei verschiedenen Medien. Die Strahlen kommen vom Medium 1 (Luft oder Vakuum), treffen auf Medium 2 (dünne Schicht der Dicke d) und werden teilweise reflektiert. Der transmittierte Anteil trifft auf Medium 3 (Substrat) und wird nun an dieser Grenzfläche teilweise reflektiert. Für genügend kleine Einfallswinkel kommt es also zur Reflexion an beiden Grenzflächen und zur Interferenz der beiden Strahlen im Punkt C.

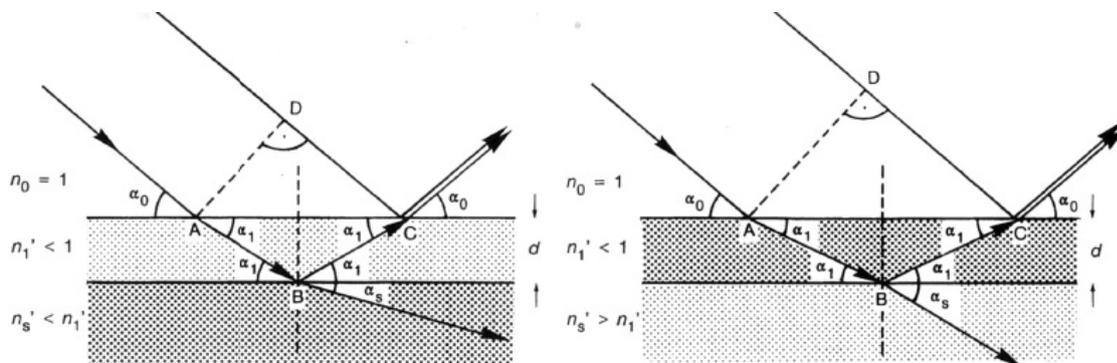


Abb. 58: schematische Darstellung der Zweistrahlinterferenz [27]

Wie man aus obiger Abbildung entnehmen kann, ist die Reflexion also eine Funktion des Einfallswinkels. Misst man die Reflexion unter verschiedenen Einfallswinkeln und trägt dies in einem Diagramm auf, erhält man eine Kurve wie in Abb. 59 dargestellt. Die berechnete Reflektivität einer 30nm Co-Schicht auf einem Si-Substrat für die Mo-K_α-Energie ist hier aufgetragen. Die gepunktete Kurve ist die Reflektivität der Co-Schicht, während die strichlierte Kurve die Reflektivität des Substratmaterials Silizium ist. Die gepunktete und strichlierte vertikale Linie zeigen den kritischen Winkel der Totalreflexion für die beiden Materialien.

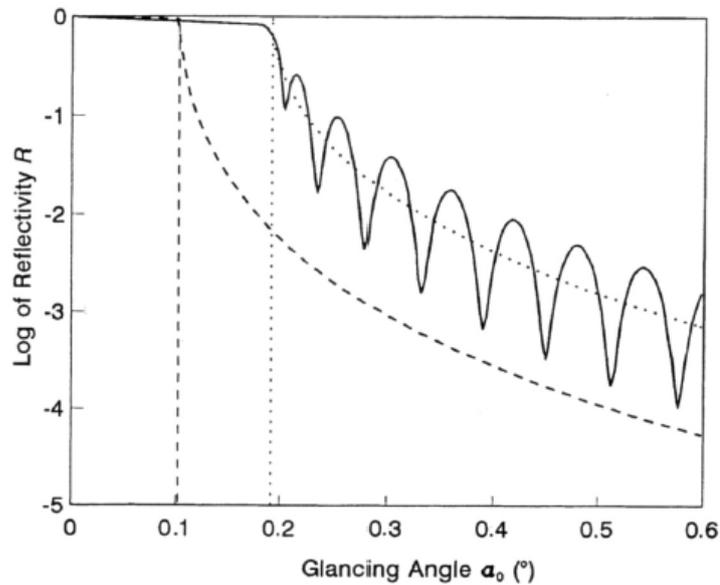


Abb. 59: Reflektivität einer dünnen Schicht in Abhängigkeit vom Einfallswinkel [27]

Der Abstand zwischen zwei Maxima oder Minima ist gegeben durch

$$\Delta\alpha = \frac{\lambda}{2d} \quad (7.40)$$

Das bedeutet, dass die Extrema einer dünneren Probe eine größere Periode haben, also größeren Abstand und es lässt sich so aus der Form der Kurve auf die Schichtdicke schließen.

7.2.2 Vielstrahlinterferenz

Von großem Interesse ist auch die Untersuchung mehrerer bzw. vieler Schichten auf einem Substrat. Dies ist bei einem sogenannten Multilayer gegeben. Hier sind, wie in Kapitel 5.2.1.2 bereits erwähnt, viele homogene Schichten mit parallelen Grenzflächen auf einem Substrat aufgebracht. Die wichtigste Struktur ist hier eine periodische Abfolge von Schichtpaaren mit alternierenden Brechungsindizes wie in Abb. 60 dargestellt. Röntgenstrahlen treffen unter streifenden Winkel auf den Multilayer und werden an jeder Grenzfläche teilweise reflektiert. Diese reflektierten Teilstrahlen überlagern sich und es kommt zur Interferenz. Wird hierbei die Bragg'sche Gleichung erfüllt (siehe Kapitel 5.2.1.1), kommt es zur konstruktiven Interferenz und die Intensität der Reflexion ist ein Maximum.

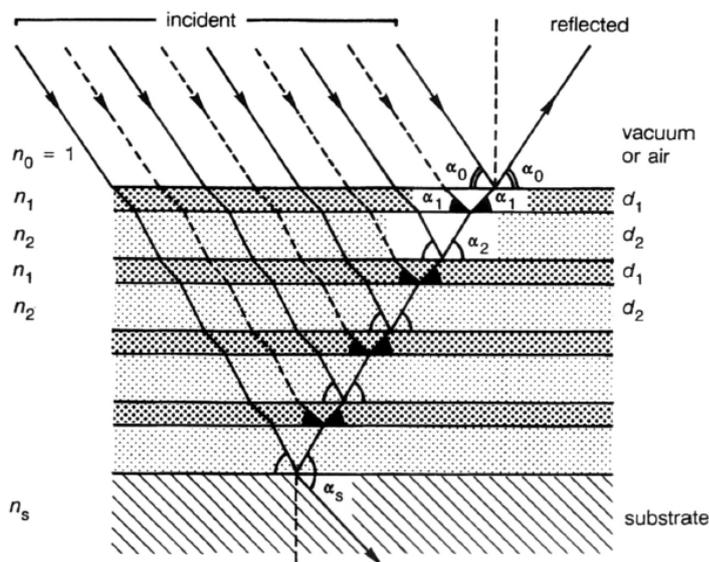


Abb. 60: periodischen Multilayer [27]

Aus der Bragg'schen Gleichung ist auch ersichtlich, dass diese für eine gegebene Wellenlänge λ bzw. Energie bei mehreren Einfallswinkeln erfüllt ist, wie dies in Abb. 61 dargestellt ist.

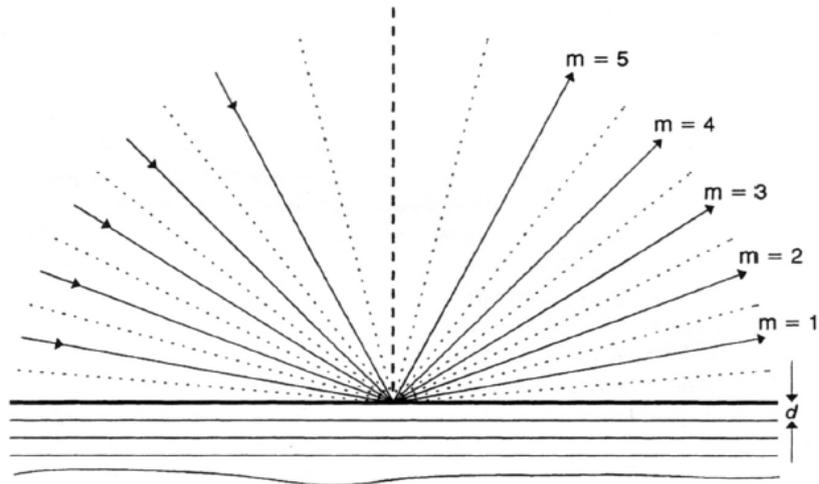


Abb. 61: Bragg-Reflexion am periodischen Multilayer [27]

Wird nun, wie auch beim Singlelayer, ein Winkelscan durchgeführt und die Reflektivität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel in einem Diagramm aufgetragen, erhält man die in Abb. 62 dargestellte Kurve mit Maxima der Reflexion bei $m=1$ und $m=2$ - hier ist die Bragg'sche Gleichung erfüllt. Die mit k bezeichneten Zwischenmaxima sind die sogenannten *Kiessing*-Maxima, welche nach *Huang* und *Parrish* [60] berechnet werden können.

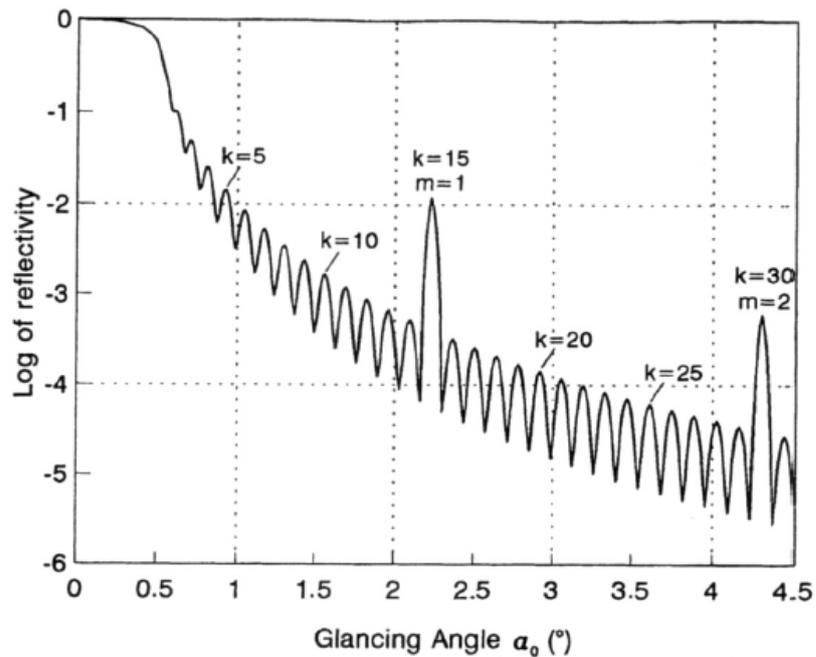


Abb. 62: Reflektivität eines Multilayers in Abhängigkeit vom Einfallswinkel [27]

Kapitel 8

MESSAUFBAU UND MESSDATEN

Um die für diese Diplomarbeit nötigen Messungen durchführen zu können, musste eine im Röntgenlabor vorhandene GIXRF-Anlage [65] modifiziert werden, um in einem Messvorgang zusätzlich zur Fluoreszenz auch die Reflexion des Primärstrahls an der Probenoberfläche in Abhängigkeit vom Einfallswinkel messen zu können.

8.1 Experimentelle Komponenten

Die wichtigsten technischen Parameter und Informationen der eingesetzten Geräte (Hochspannungsgenerator, Röntgenröhre, Detektoren) der im Kapitel 8.2 erläuterten Messanordnung sollen im Folgenden aufgelistet werden.

8.1.1 Hochspannungsgenerator

Bei dem verwendeten Generator handelt es sich um das hochstabilisierte Röntgengeneratorgerät SEIFERT ISO-DEBYEFLEX 3000, welches im Verlauf der Messungen durch das modernere SEIFERT ISO-DEBYEFLEX 3003 ersetzt werden musste.

Technische Daten des ID 3003:

Hochspannungserzeuger

Max. Ausgangsspannung:	60 kV Gleichspannung
Max. Ausgangsstrom:	80 mA
Max. Ausgangsleistung:	3,5 kW

Mess- und Entladewiderstand: $600 \text{ M}\Omega \pm 1\%$ TK25

Röhrenspannung

Vorwahl und Einstellung: digital oder quasikontinuierlich von 2 bis 60 kV
in Stufen von 1 kV

Sollwertanzeige: digital, 2-stellig

Istwertanzeige: digital, 2-stellig

Absolutgenauigkeit: $\pm 2\%$ (min. ± 1 digit)

Stabilität: $\pm 0.01\%$ bei $\pm 10\%$ Netzspannungsschwankungen

Welligkeit: $< 1\%$

Röhrenstrom

Vorwahl und Einstellung: digital oder quasikontinuierlich von 2 bis 80 mA
in Stufen von 1 mA

Sollwertanzeige: digital, 2-stellig

Istwertanzeige: digital, 2-stellig

Absolutgenauigkeit: $\pm 1\%$ (min. ± 1 digit)

Stabilität: $\pm 0,01\%$ bei $\pm 10\%$ Netzspannungsschwankungen

Röhrenverschluss-Öffnungszeiten

Vorwahl und Einstellung: Stunden von 0 bis 99, Minuten von 0 bis 59, Sekunden von 0 bis 59, digital einstellbar, individuell für 1 bis 2 (4) Fensterverschlüsse.

Sollwertanzeige: digital, 6-stellig

Istwertanzeige: digital, 6-stellig

Technik

20 kHz IGBT-Technik für Hochspannungs- und Heizkreis

Störaussendung: nach EN 55011A, Klasse A

Störfestigkeit: nach IEC 801-2/1991, 801-3/1984, 801-4/1988

Anschlusswerte und mechanische Abmessungen

Elektr. Anschluss: 1/N~ 230 V $\pm 10\%$, 50/60 Hz

Aufnahmeleistung: 4150 W bei 60 kV, 58 mA

Max. Stromaufnahme: 24 A

Netzsicherung: 32 A (nach VDE)

Schutzleiteranschluss:	6 mm ² Cu
Schutzart:	nach EN 60529, IP00 (Einschub), IP32 (Einschub im Tisch/Gehäuse)
Kühlwasseranschluss:	3/4"
Kühlwasserverbrauch:	min. 3,5 l/min., min 4,5 bar, max. 7 bar, Auslauf druckfrei
Kühlwassertemperatur:	>Taupunkt < 35°C
Abmessungen ü.A.:	483 mm x 266 mm x 680 mm (BxHxT), 19" (48cm)-Einschub
Gewicht:	ca. 57 kg



Abb. 63: Seifert Iso-Debyflex 3003

8.1.2 Röntgenröhre

Auch die Röntgenröhre wurde im Verlauf der Messungen ein mal getauscht, da die zuerst verwendete 3kW-Röhre an Intensität verlor.

Röntgenröhre 1

Hersteller:	PANalytical
Art:	LFF 0,4x12mm (long fine focus)
Anodenmaterial:	Molybdän
Röhrenleistung:	3000W
Röhrenspannung:	max. 60 kV
Röhrenstrom:	max. 55 mA

Austrittsfenster: 300 μm Beryllium

Röntgenröhre 2

Hersteller: Siemens
 Art: FF 0,4x8mm (fine focus)
 Anodenmaterial: Molybdän
 Röhrenleistung: 2000W
 Röhrenspannung: max. 60 kV
 Röhrenstrom: max. 40 mA
 Austrittsfenster: 300 μm Beryllium

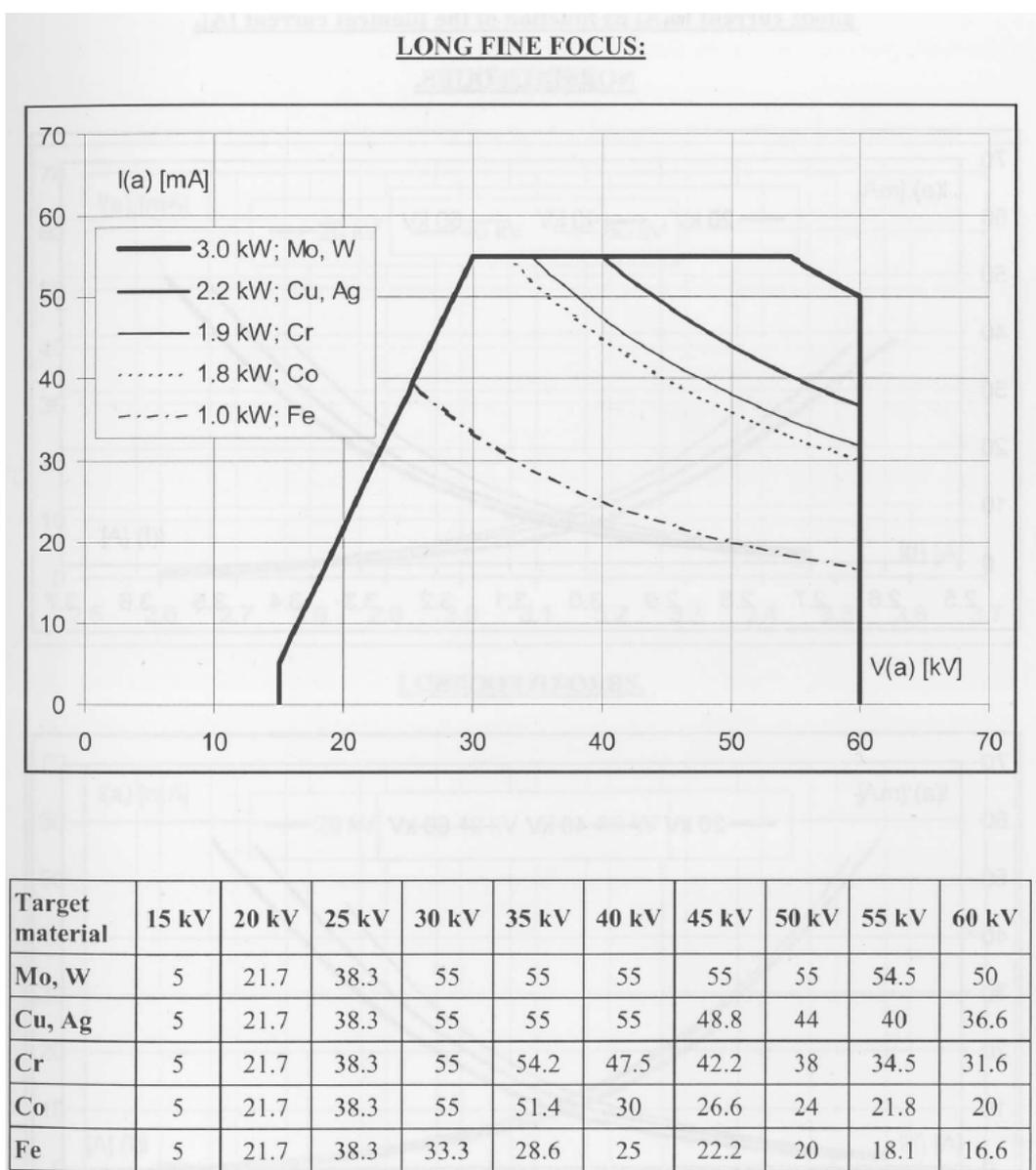


Abb. 64: Röhrenkennlinie LFF [61]

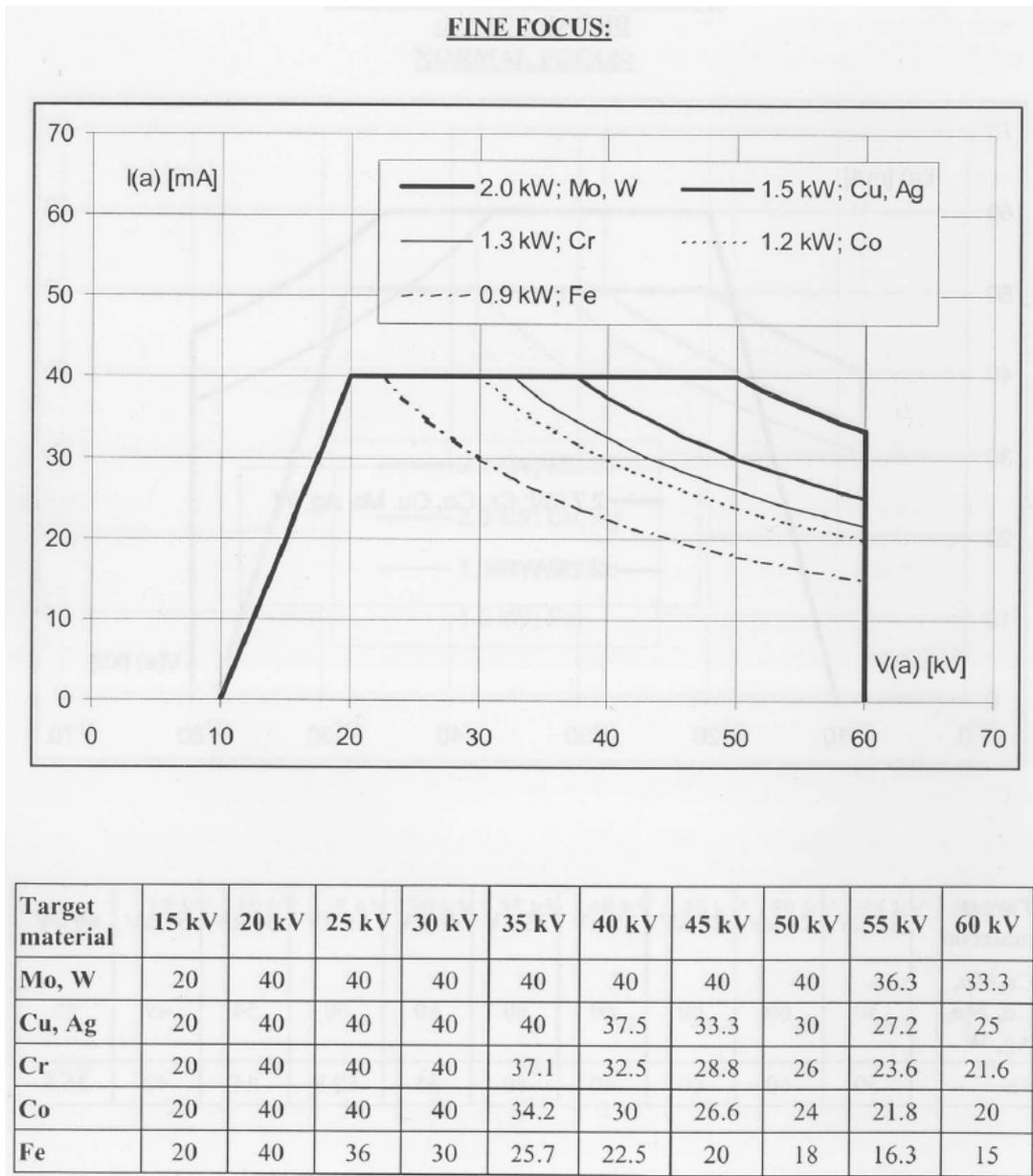


Abb. 65: Röhrenkennlinie FF [61]

8.1.3 Detektor

Zur Messung der Fluoreszenzstrahlung wird ein Silizium-Drift-Detektor vom Typ Vortex-60EX von Hitachi (ehemals SII Nano Technology, davor Radiant Detector Technologies) verwendet, zur Messung der Röntgenreflexion wird ebenfalls ein Silizium-Drift-Detektor verwendet, hier aber ein AXR PA-230 der Firma Amptek.

8.1.3.1 Vortex-60EX

Hersteller:	Radiant Detector Technologies (jetzt Hitachi High-Technologies Science America, Inc.)
Modell:	Vortex™-60EX
Kristallmaterial:	Silizium
Aktive Fläche:	50 mm ² (nominal)
Kristalldicke:	350 µm (nominal)
Fenstermaterial:	Beryllium
Fensterdicke:	12 µm
Energieauflösung:	132 - 135 eV bei 12 µs Peaking-Time
(bei 5,9 keV)	138 - 142 eV bei 4 µs Peaking-Time
	156 - 162 eV bei 1 µs Peaking-Time
	206 - 213 eV bei 0,25 µs Peaking-Time
Kühlung:	3-stufiger Peltierkühler
Detektortemperatur:	≈ -70 °C bei Raumtemperatur
Digitaler Puls Prozessor	
Peaking-Time:	0,25 - 64 µs
Messzeit (max.):	1717 s „Lifetime“
Totzeitkorrektur:	besser als 0,5 % bei 0 - 120000 cps und 4 µs Peaking-Time

Elektr. Anschluss: $\sim 230 \text{ V AC } 50 \text{ Hz}$
 Leistungsaufnahme (max.): $\approx 45 \text{ W}$

8.1.3.2 Amptek AXR

Hersteller: Amptek
 Modell: AXR PA-230 PX5

Kristallmaterial: Silizium
 Aktive Fläche: 25 mm^2 (nominal)
 Kristalldicke: $500 \text{ }\mu\text{m}$ (nominal)
 Fenstermaterial: Beryllium
 Fensterdicke: $12,5 \text{ }\mu\text{m}$

Energieauflösung: $125 - 140 \text{ eV}$ bei $11,2 \text{ }\mu\text{s}$ Peaking-Time
 (bei $5,9 \text{ keV}$)

Stabilität: $<20 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$

Kühlung: Peltierkühler
 Detektortemperatur: $\approx -70 \text{ }^\circ\text{C}$ bei Raumtemperatur

Leistungsaufnahme: $<2 \text{ W}$



Abb. 66: Amptek AXR PA-230 [62]

8.2 Funktionsweise und Aufbau

In der folgenden 3D-Abbildung ist der Aufbau der gesamten Messkammer nach deren Adaption zum gleichzeitigen Messen von Röntgenfluoreszenz und Röntgenreflexion gezeigt, die für die nötigen Messungen diverser Proben verwendet wurde. Anhand dieser Abbildung soll nun erläutert werden, wie diese Messapparatur funktioniert.

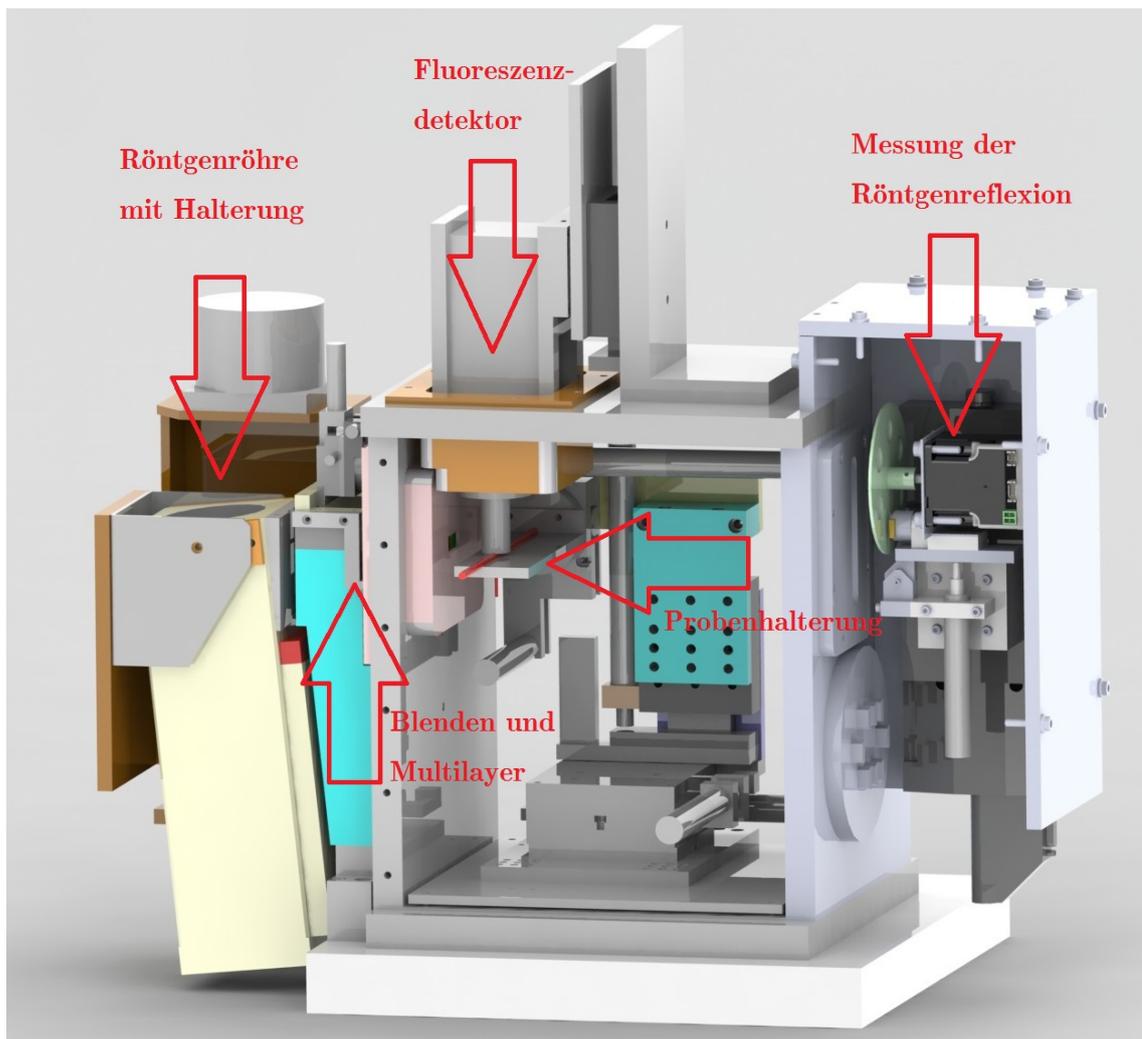


Abb. 67: Aufbau der Messkammer

Die mit dem Hochspannungsgenerator verbundene und wassergekühlte Röntgenröhre erzeugt ein kontinuierliches Röntgenspektrum, welches von der Anode in alle Raumrichtungen (360°) ausgestrahlt wird. Nach dem Öffnen des Fensters der Röntgenröhre - wird am Generator gesteuert - wird das

Röntgennutzstrahlbündel durch eine $50\mu\text{m}$ Schlitzblende definiert. Als Monochromator dient der Multilayer ML519. Dieser wird zur Selektion einer bestimmten Energie (genauer gesagt eines kleinen Energiebereichs von $\Delta E \cong 200\text{eV}$), welche in weiterer Folge für die Probenanregung gewünscht wird - hier die Mo- K_α -Energie von 17.480keV . Nicht nur die Mo- K_α -Linie erfüllt die Bragg-Bedingung am Multilayer, sondern auch die niederenergetische Röntgenstrahlung, welche die Bragg-Bedingung nicht erfüllt, wird am Multilayer totalreflektiert (z.B. Bremsspektrum und Mo-L-Linien), weil der Bragg-Winkel für Mo- K_α klein ist und daher $\varphi < \varphi_{\text{krit}}$ für niedrigere Energien erfüllt ist. Um diese Energien abzuschirmen, wurde ein $500\mu\text{m}$ dickes Aluminium-Plättchen am Eintrittsfenster zur Messkammer angebracht.

Der nun etwa 50μ mal 8mm große Röntgenstahl trifft unter kleinem Winkel auf die Probe, die auf einem dreh- bzw. kippbaren Probenhalter so platziert wird, dass sie sich mittig unter dem Fluoreszenzdetektor befindet. Ein Teil der Röntgenstrahlen dringt wenige Nanometer in die Probe ein, regt die Probenatome an und es kommt zur Aussendung von Fluoreszenzstrahlung, welche vom Detektor gemessen wird.

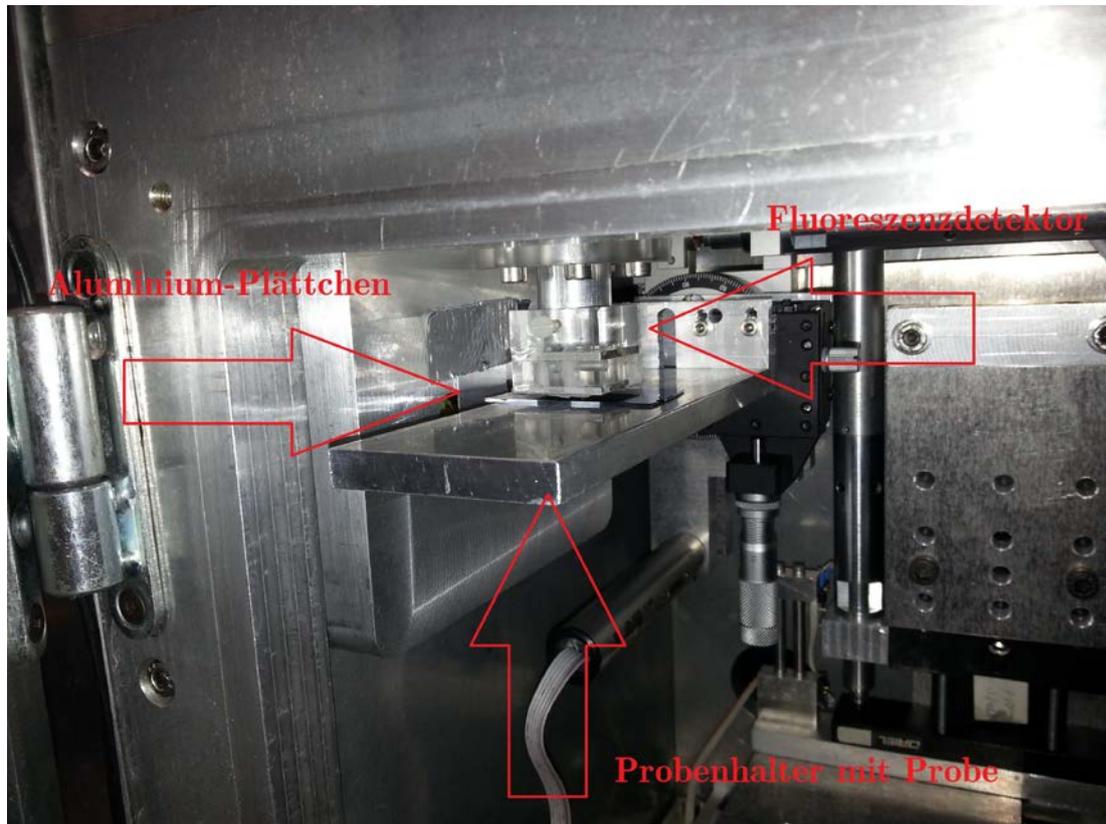


Abb. 68: Messkammer mit Probenhalter

Der reflektierte Teil des Röntgenstrahles gelangt in weiterer Folge zum neu konstruierten Teil der Messkammer zwecks Messung der Röntgenreflexion. Hier wird der Strahl durch verschiedene, an einem drehbaren Filterrad befestigten Filterplättchen in geeigneter Weise abgeschwächt (die Zählrate wäre bei sehr kleinen Einfallswinkeln an der Probe zu hoch, nämlich $> 10^6$ cps) und gelangt nach einer $100\mu\text{m}$ dünnen Schlitzblende zum Detektor. Dieser ist in der Höhe und im Kippwinkel verstellbar. Um die Messkammer vakuumtauglich zu machen, sind der Strahleintritt und Strahlaustritt in die Kammer mit einer $24\mu\text{m}$ dicken Kapton-Folie abgedichtet.

Gesteuert werden sämtliche Geräte der Messkammer mit einer intern in der Arbeitsgruppe für Strahlenphysik von D. Ingerle [69] am Atominstitut der TU Wien entwickelten Software - zu sehen in der folgenden Abbildung.

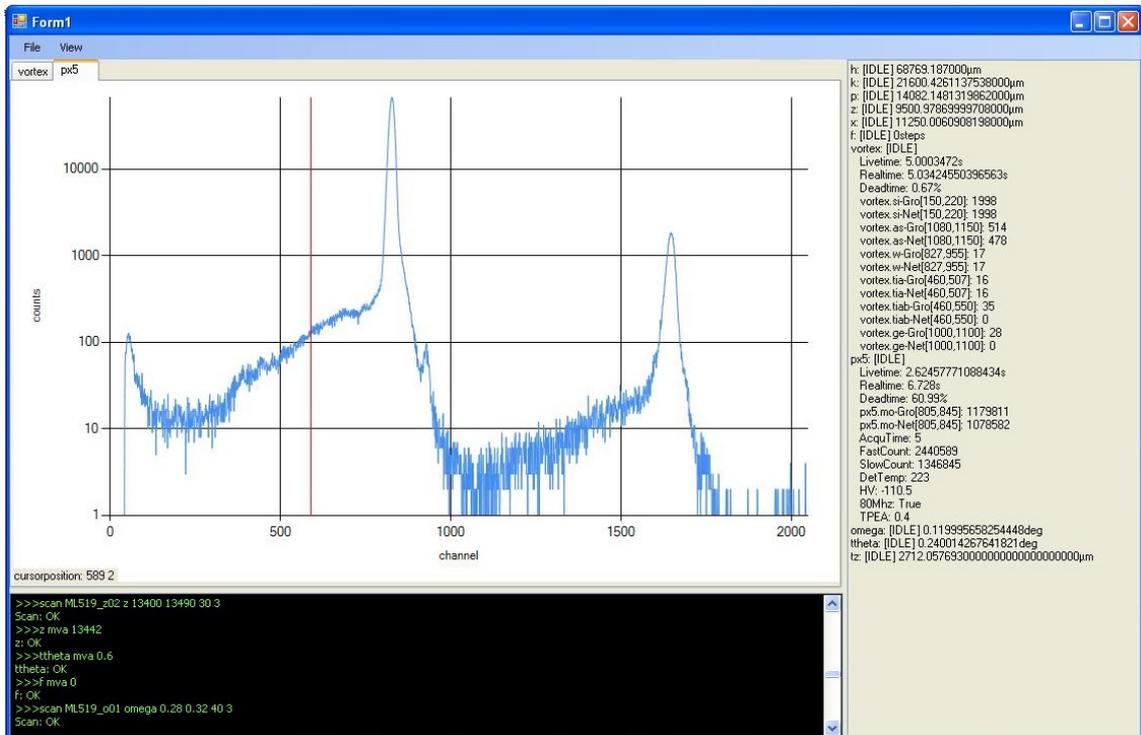


Abb. 69: Messsoftware MCAGRAPH2

8.2.1 Vorgenommene Änderungen und Kalibrierung

Ziel des Umbaus bzw. der Neukonstruktion war die Forderung, gleichzeitig zur Röntgenfluoreszenz auch möglichst präzise die Röntgenreflexion in einem Messvorgang zu messen. Dass dies im Nachhinein betrachtet nicht ganz so einfach war lag daran, dass die vorhandene vakuumfähige Messkammer nicht modifiziert werden sollte, d.h. der neue Teil zu Reflexionsmessung sollte außen an die Kammer angebaut werden.

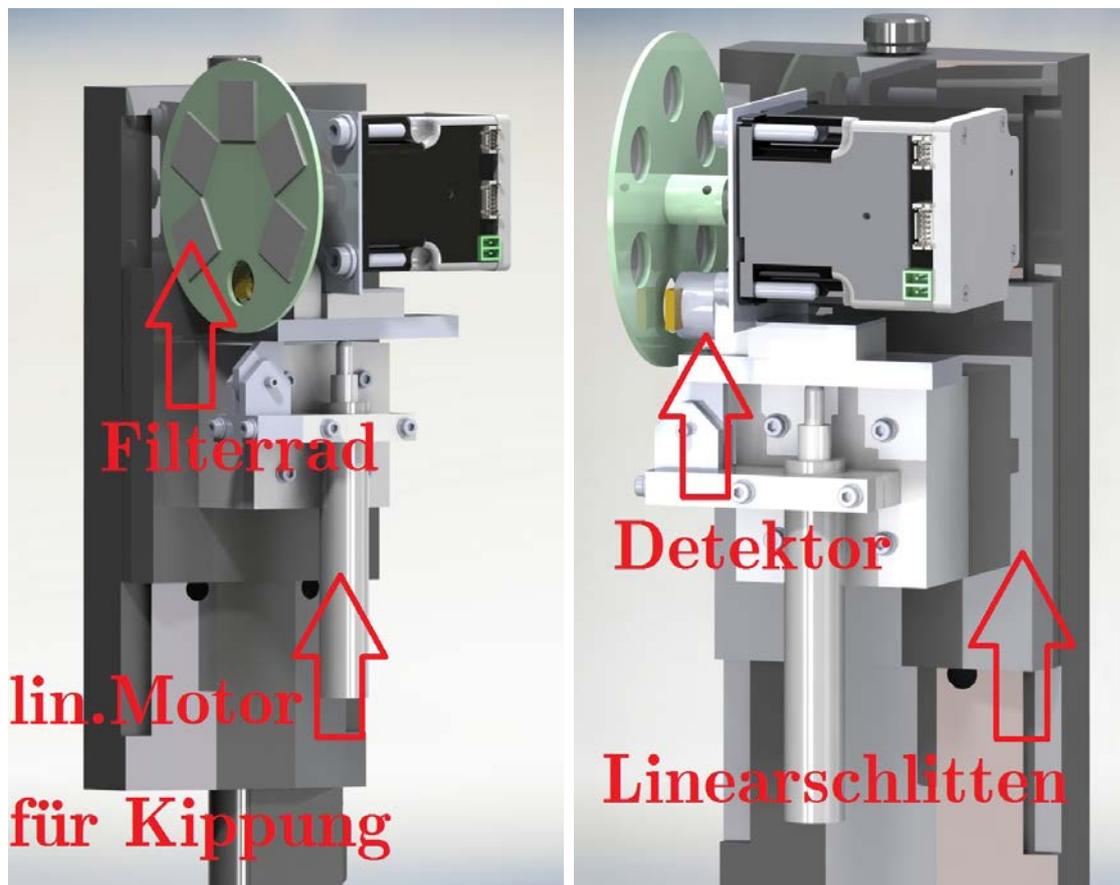


Abb. 70: 3D-Darstellung der neuen Messkonstruktion

Vor dem Umbau wurde die Reflexion mit einer einfachen PIN-Diode vom Typ Siemens SFH 00206K mit einer sensitiven Fläche von 2x2mm gemessen. Diese ist extrem temperaturabhängig und lichtempfindlich, daher für präzise Messungen nicht geeignet. Die Diode war höhenverstellbar an einem Linearmotor befestigt, welcher in der neuen Konstruktion den Kippmechanismus des Detektor steuert [68]. Der neu gekaufte Detektor (siehe

Abschnitt 8.1.3.2) hat diese Nachteile der Diode natürlich nicht. Er ist gekühlt, nicht lichtempfindlich und er hat eine sehr kurze peaking time, d.h. er kann sehr hohe Zählraten bis etwa 300.000 cps verarbeiten.

Auf einem Linearschlitten vom Typ M-410.CG der Firma PI (Physikinstrumente) ist der kugelgelagerte Kippmechanismus befestigt. Eingestellt wird der Kippwinkel von einem bereits vorhandenem PI-Linearmotor. Auf diesem Kippmechanismus ist der Amptek-Detektor mit aufgesetzter Schlitzblende angebracht. Auf dem Kippmechanismus sitzt elektrisch isoliert vom Detektor die Aufnahme für den Filtrerrad-Motor vom Typ PD4-N5918X4204 der Firma Nanotech. Dieser rotiert das einfach konstruierte Filtrerrad, auf dem Zirkonium-Plättchen der Firma Goodfellow mit Dicken von $250\mu\text{m}$, $500\mu\text{m}$ und $750\mu\text{m}$ angeklebt sind, um den ankommenden Strahl nach Bedarf vor dem Detektor abzuschwächen und die intensive Bragg-reflektierte Mo-K α -Strahlung zu absorbieren. Abb. 71 zeigt die fertig konstruierte und zusammengesetzte Konstruktion. Mit dieser wird de facto ein Röntgengoniometer simuliert und stets die perfekte θ - 2θ Positionierung erzielt.

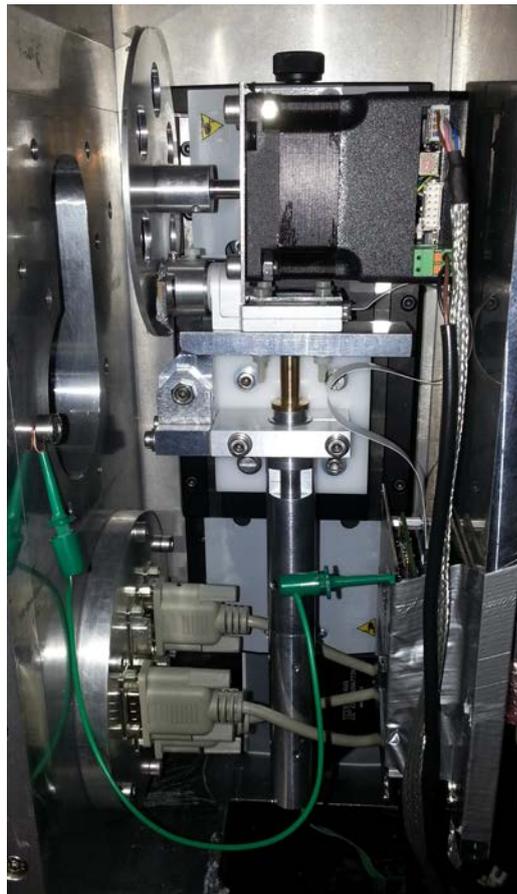


Abb. 71: Aufbau zur Reflexionsmessung

Simulation eines 2θ-Goniometer:

Die Höhenverstellung der gesamten Einheit mit zusätzlicher Kippung des Detektors samt Filterradeinheit sorgt dafür, dass das sensitive Detektorvolumen immer in optimaler Position zum reflektierten Röntgenstrahl steht, er also immer im rechten Winkel auf den Detektor trifft.

Da die Messkammer wie bereits erwähnt nicht verändert werden sollte und somit der Kippmechanismus außerhalb dieser befestigt ist, kommt es zu zwei unterschiedlichen Drehpunkten von Probenhalter und dem Drehpunkt des Kippmechanismus. Dies führt dazu, dass es zu einer Höhenänderung in Abhängigkeit vom Kippwinkel kommt, der in der Steuersoftware berücksichtigt werden muss. Diese Korrektur ist proportional zum Einfallswinkel des Röntgenstrahls und den geometrischen Abmessungen der Anlage und ergibt sich zu (vgl. Abb. 72):

$$\Delta h = \frac{\sqrt{(y \cdot \sin \alpha)^2 + (y - y \cdot \cos \alpha)^2} \cdot \sin \left[\alpha - \arctan \left(\frac{y - y \cdot \cos \alpha}{y \cdot \sin \alpha} \right) \right]}{\cos \alpha} \quad (8.1)$$

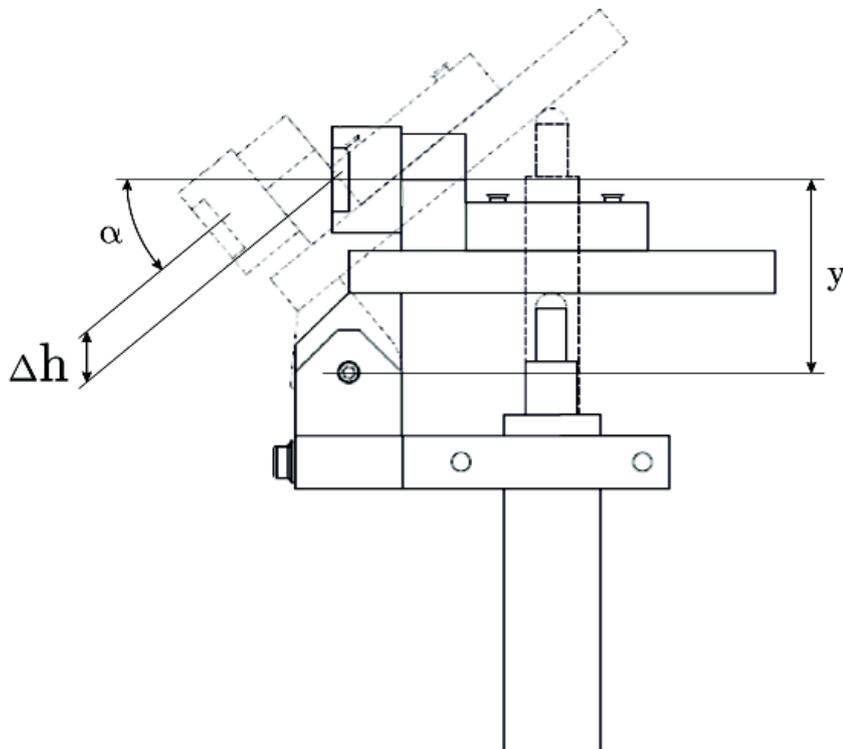


Abb. 72: Skizze zur Höhenkorrektur durch Kippung

Nach dem Fertigstellen der mechanischen Änderungen folgte eine „Kalibrierung“ der neuen Messanordnung mit dem Ziel, einen sogenannten Θ - 2Θ -Scan wie bei der Röntgendiffraktometrie zu simulieren, vgl. Abb. 73.

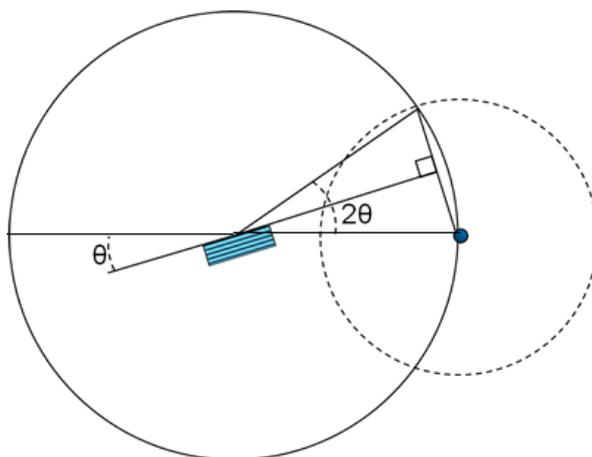


Abb. 73: Θ - 2Θ -Anordnung [63]

Aus praktischen Gründen entspricht der Winkel Θ (Theta) in der Mess- und Steuerungssoftware dem Winkel Ω mit der Bezeichnung „omega“, der doppelte Winkel 2Θ jener mit „ttheta“. Ω ist somit der Einfallswinkel der Röntgenstrahlen auf die Probenoberfläche.

Es war daher nötig, die Linearbewegung der Stellmotoren mit einer Drehbewegung der Probenaufnahme und des Reflexionsdetektors über eine Winkelbeziehung zu verknüpfen. Diese lautet:

$$\tan \alpha = \frac{\text{linear gefahrener Weg}}{\text{Abstand Linearmotor-Drehpunkt}} \quad (8.2)$$

Um nun den linearen Weg in einen Winkel umzurechnen, braucht man noch einen Startpunkt für den Linearmotor. Dieser ist jene Position der Motoren, an dem der Probenhalter und der Kippmechanismus des Reflexionsdetektors horizontal positioniert sind. Diese Horizontalbestimmung wurde mit einer kleinen Wasserwaage durchgeführt. Eine erste Referenzposition war somit gefunden.

Eine weitere einfach zu bestimmende Referenzposition ist jene, an der der primäre Röntgenstrahl ohne Ablenkung an einer Probe den Reflexionsdetektor trifft. Hierzu wird einfach die Höhe z des Probenhalters so gewählt, dass der Primärstrahl ungehindert zum Detektor gelangt. Man muss dann, eine hier „h-

k-Scan“ genannte Messung durchführen (*h* für Höhe, *k* für Kippung), um die Höhen- und Kippwinkel-Position zu bestimmen. Als Ergebnis dieser Messung erhält man eine 3D-Kurve mit den Achsen *h* für die Detektorhöhe, *k* für die Kipp-Position und der Intensität als Achse *z*. Das *z*-Maximum bestimmt die korrekten Positionen für *h* und *k*. Abb. 74 veranschaulicht einen *p*-*h*-3D-Scan, welcher zu Testzwecken durchgeführt wurde.

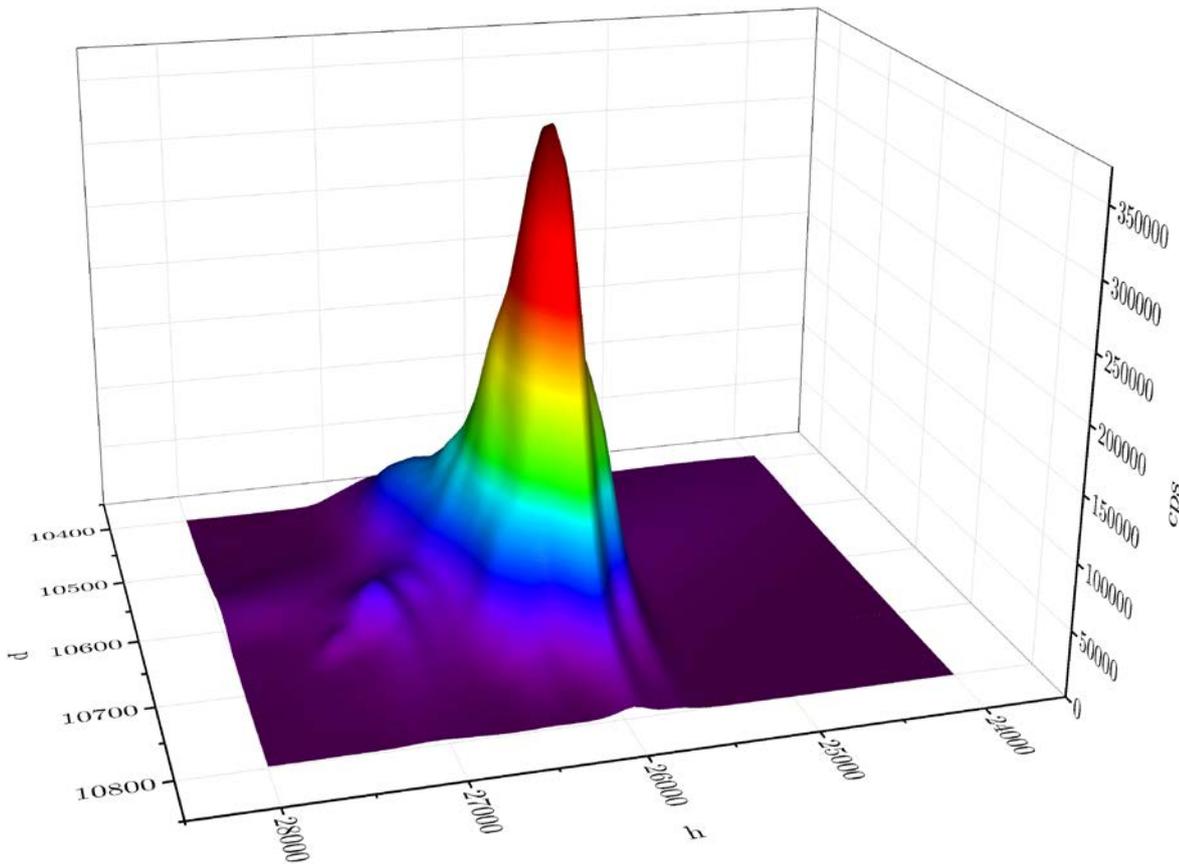


Abb. 74: Darstellung eines *p*-*h*-Scans

Weitere Punkte zur „Kalibrierung“ wurden mit Hilfe eines PET-Kristalls vom Typ PW 1535/IO ermittelt, bei dem man weiß, bei welchen Einfallswinkeln auf diesen Kristall es zur Bragg-Reflexion der Mo-K α -Strahlung kommt. Ein W/C-Multilayer (ML519) wurde in weiterer Folge zur Bestimmung weiterer Referenzpunkte verwendet, der ebenfalls bei bestimmten Winkeln die Bragg-Bedingung (vgl. (5.12)) erfüllt.

Beim Kristall PW 1535/IO sind die Winkel des 1.- und 2. Bragg-Reflex gegeben durch $\Omega_1=4,65^\circ$ und $\Omega_2=2,406^\circ$. Nach mehreren Messungen erhielt man als Ergebnis die Werte der folgenden Tabelle.

Ω	p	h	k
$4,65^\circ$	10590	26030	15600
2.406°	12300	47550	18700
Horizontal $\triangleq \approx 0,6^\circ$	13750	66935	21100
Primärstrahl $\triangleq 0^\circ$	14376	69900	22220

Tab. 3: Referenzpunkte zur Umrechnung Position – Winkel (PET Kristall)

p ist die Bezeichnung für die Position vom Linearmotor, der über einen Rotator den Probenhalter dreht (zum Einstellen vom Winkel Ω), h ist die Höhenposition des Linearschlittens und k gibt die Position des Linearmotors für den Kippmechanismus des Reflexionsdetektors an (siehe Abb. 75).

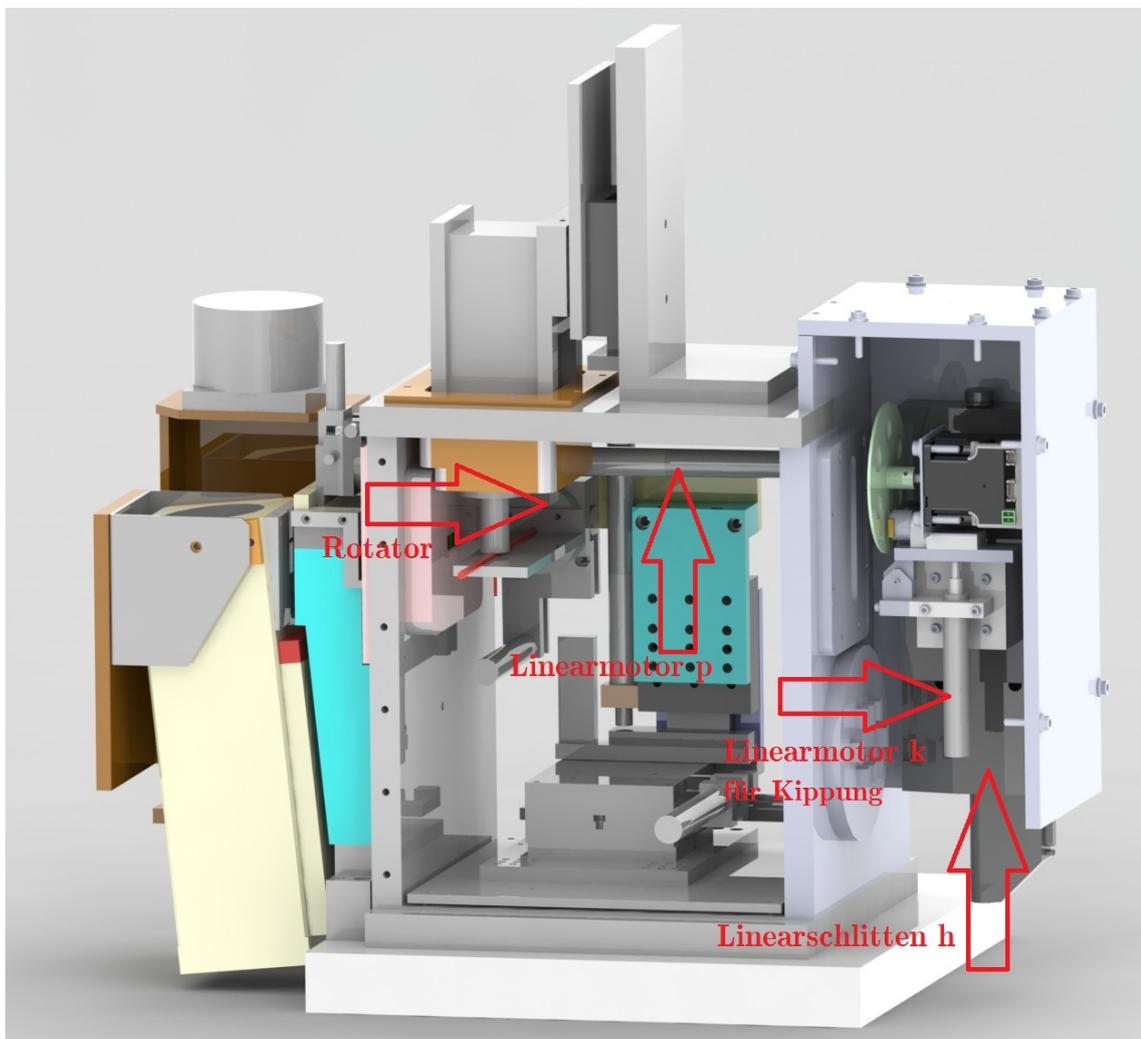


Abb. 75: Motoren der Messkammer

Mit Hilfe dieser Referenzpositionen konnten nun die Motorpositionen in Beziehung zum Einfallswinkel Ω gebracht werden - bei vorgegebenen Ω muss die Motorposition h , k und p diesem angepasst werden. Dies wurde über folgende Formeln im Steuer- und Messprogramm realisiert.

$$\omega_{offset} = \arctan\left(\frac{h_{primär} - h_{horizontal}}{d}\right) \quad (8.3)$$

$$h_{\Omega} = h_{horizontal} - \left[d \cdot \tan(2\Omega - \omega_{offset})\right] \quad (8.4)$$

$$\Delta h = \frac{\sqrt{\left(h_D \cdot \sin(2\Omega - \omega_{offset})\right)^2 + \left(h_D - h_D \cdot \cos(2\Omega - \omega_{offset})\right)^2}}{\cos(2\Omega - \omega_{offset})} \cdot \sin\left[2\Omega - \omega_{offset} - \arctan\left(\frac{h_D - h_D \cdot \cos(2\Omega - \omega_{offset})}{h_D \cdot \sin(2\Omega - \omega_{offset})}\right)\right] \quad (8.5)$$

$$h_{korrigiert} = h_{\Omega} + \Delta h \quad (8.6)$$

$$k_{\Omega} = k_{horizontal} - x_D \cdot \tan(2\Omega - \omega) \quad (8.7)$$

$$p_{\Omega} = p_{horizontal} - \left[r_0 \cdot \tan(\Omega - \omega)\right] \quad (8.8)$$

mit ω_{offset} als dem Winkel zwischen dem Primärstrahl und der horizontalen, d ist der horizontale Abstand zwischen der Probe und dem Reflexionsdetektor, h_D ist der vertikale Abstand zwischen Detektor und Drehpunkt des Kippmechanismus, x_D ist der horizontale Abstand zwischen Drehpunkt des Kippmechanismus und Linearmotor k und r_0 ist der Abstand zwischen dem Drehpunkt der Probenhalterung und Linearmotor p (vgl. Abb. 72).

Durch umformen der Gleichungen (8.7) und (8.8) erhält man einen Ausdruck für den Winkel Ω in Abhängigkeit der Position von Motor k bzw. Motor p .

$$\Omega = \frac{\omega + \arctan\left(\frac{k_{horizontal} - k_{\Omega}}{x_D}\right)}{2} \quad \text{bzw.} \quad (8.9)$$

$$\Omega = \omega + \arctan\left(\frac{p_{horizontal} - p_{\Omega}}{r_0}\right)$$

Mit diesen Formeln lässt sich nun für einen bestimmten Einfallswinkel Ω die Positionen der drei Linearmotoren p , h und k bestimmen. Jetzt muss man noch sicher stellen, dass zu einem bestimmten Winkel Ω bzw. zum doppelten Winkel $\Theta=2\Omega$ die mit obigen Formeln berechneten drei Motorpositionen mit den gemessenen Werten der Referenzpunkte (vgl. Tab. 3) übereinstimmen. Denn die einzige Variable, die nicht exakt bestimmbar ist, ist der horizontale Abstand d vom Mittelpunkt des Probenhalters und dem Reflexionsdetektor. Dieser Abstand ist in der 3D-Konstruktion selbstverständlich messbar, an der Messkammer real lässt sich aber nicht exakt verifizieren, ob er mit der Konstruktion übereinstimmt. Hier macht ein Millimeter große Unterschiede in den berechneten Werten der Motorpositionen.

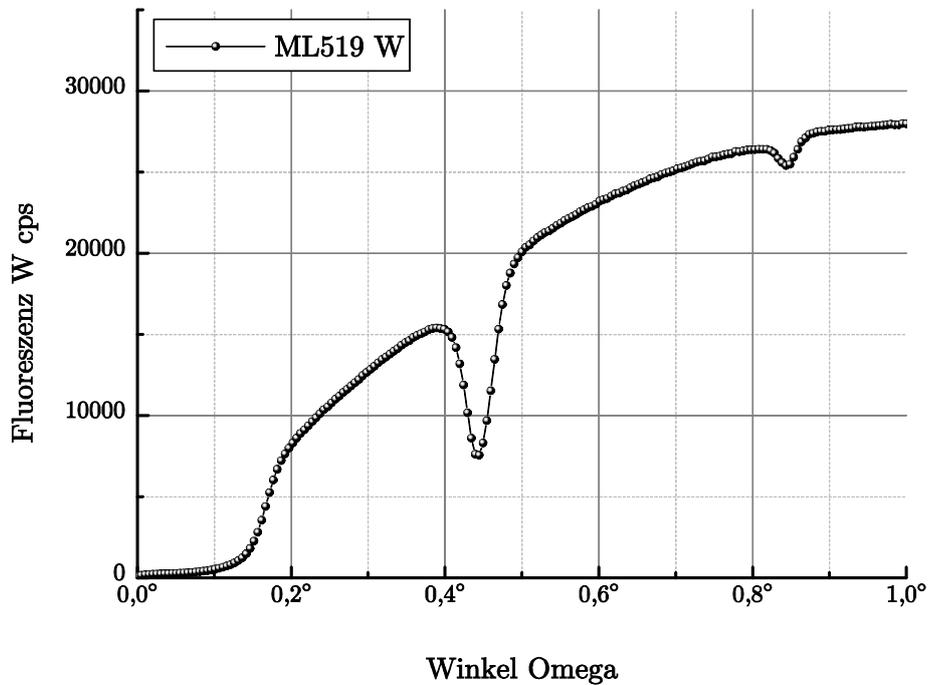


Abb. 76: Fluoreszenz ML519

Wieder wurde die Reflexion des PET-Kristalls PW 1535/IO gemessen und der Parameter d in kleinen Schritten so korrigiert, dass für gegebenen Einfallswinkel Ω die drei gemessenen Referenzpunkte von den Linearmotoren angefahren wurden. Mit dem Multilayer ML519 wurden dann weitere Kontrollmessungen durchgeführt. Hier lässt sich über eine Fluoreszenzmessung die Winkel Ω bestimmen, welche die Bragg-Bedingung erfüllen, weil bei diesen Winkeln die Reflexion ein Maximum und somit die Fluoreszenz ein Minimum aufweist - siehe Abb. 76. Schön zu sehen sind hier der 1. und der 2. Bragg-Reflex bei einem Winkel Ω von $0,43^\circ$ und $0,82^\circ$. Der 3. Bragg-Reflex ist in der Abbildung nicht mehr zu sehen und befindet sich bei $\Omega=1,22^\circ$. Nach einer Messung der Röntgenreflexion für diese Einfallswinkel ergaben sich die folgenden Positionswerte der Linearmotoren, welche letztendlich auch mit den berechneten Werten der Formeln (8.6) bis (8.8) überein stimmten. Die neue Anordnung war somit erfolgreich „kalibriert“.

Ω	p	h	k
0,423°	13902	65763	21240
0,82°	13590	61950	20700
1,22°	13278	58130	20164

Tab. 4: Referenzpunkte zur Umrechnung Position – Winkel (Multilayer ML519)

Da die Absorption der von der Mo-Röntgenröhre erzeugten Photonen in Luft sehr gering ist, war es nicht notwendig, die Messkammer zu evakuieren. Um bei Bedarf die Kammer dennoch evakuieren zu können, wenn z.B. eine Chrom- oder Kupfer-Röntgenröhre verwendet werden soll/muss, wurde nach Abschluss der Messungen ein neuer Vakuumflansch installiert. Dieser hat ein großes Austrittsfenster, um auch große Winkel Ω messen zu können. Abgedichtet wurde diese Öffnung mit einer Kapton-Folie, welche mit 2-Komponenten-Kleber an den Aluminiumflansch geklebt wurde. Die nachfolgende Abbildung zeigt diesen Vakuumflansch.

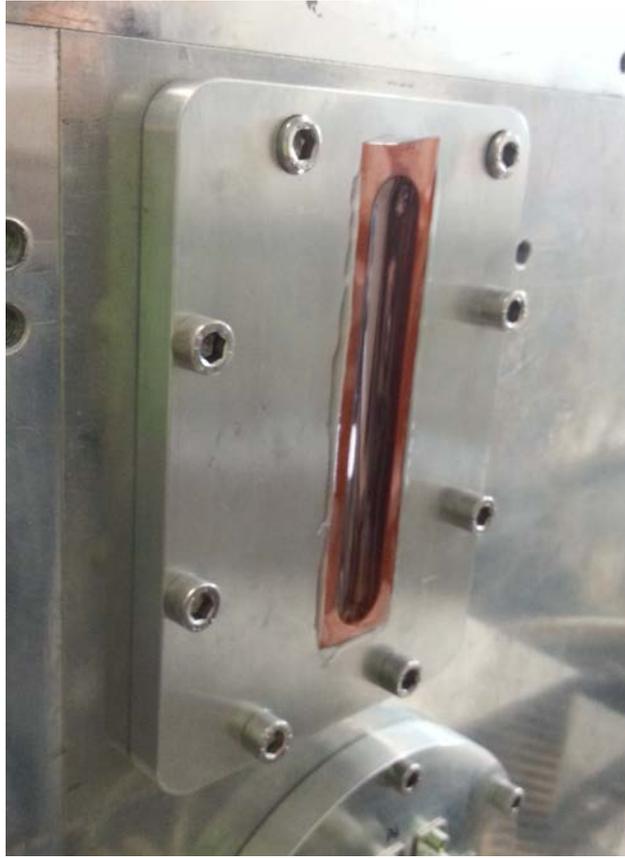


Abb. 77: Vakuumflansch mit Kaptonfolie 24 μ m

8.3 Messungen und Ergebnisse

Im Anschluss an die Kalibrierung der Messkammer wurde ihre Funktion mit vielen Messungen verschiedenster Proben kontrolliert. Diese Proben waren z.B. ein reiner Si-Wafer und ein Ge-Wafer, Schichtproben mit unterschiedlich dicken Ti-Schichten auf einem Si-Substrat oder auch Proben, bei denen mit unterschiedlich hoher Energie As-Atome in das Si-Substrat implantiert wurden. Auch der Multilayer ML519 wurde über einen „weiten“ Winkelbereich gemessen. Anhand einer beliebigen Probe wird der eigentlichen Messvorgang näher erläutern.

Wie man aus Tab. 3 erkennt, ist der primäre Röntgenstrahl um etwa $0,6^\circ$ zur Horizontalen nach unten geneigt. Um sicher zu gehen, dass der Strahl die Probe genau unter dem Fluoreszenzdetektor trifft, muss man die Höhe z des Probenhalters so einstellen, dass es zu einem Maximum der Intensität der gemessenen Fluoreszenz kommt. Ist die Höhe zu gering, ist der Strahlauftreffpunkt auf der Probe zu weit rechts, bei zu großer Höhe ist er zu weit links. Bei korrekter Höhe bleibt der Auftreffpunkt der Röntgenstrahlung auch beim Verändern des Winkels Ω immer zentral unter dem Fluoreszenzdetektor. Abb. 78 und Abb. 79 zeigen den Intensitätsverlauf bei Änderung der Höhenposition z .

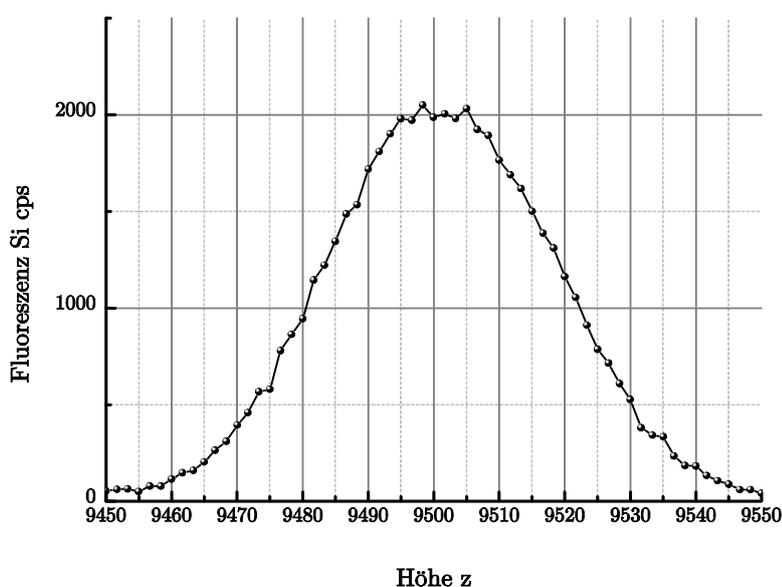


Abb. 78: Höhenscan zur Bestimmung der optimalen Höhe z

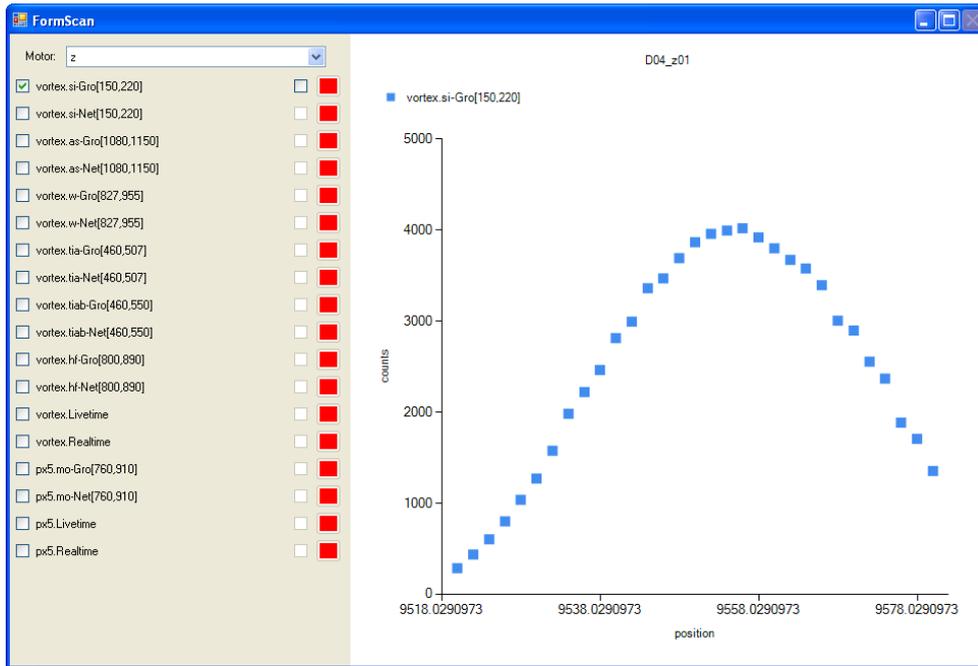


Abb. 79: Höhenscan zur Bestimmung der optimalen Höhe z – Darstellung in der Steuersoftware

Ist die Höhe z auf den optimalen Wert eingestellt, ist der nächste Schritt das Anpassen des Winkels Ω an einen fest eingestellten, aber beliebigen Winkel Θ (wurde bei allen Messungen auf 0.6° eingestellt). Warum muss dies gemacht werden?

Die beiden Winkel Ω und Θ wurden zwar über die Motorpositionen korrekt kalibriert, da aber bei den Proben durch Unebenheiten oder kleine Staubkörner nicht gewährleistet ist, dass sie exakt parallel zur Probenaufnahme liegen, kann der Winkel Ω um den halben, beliebig eingestellten Winkel Θ , schwanken. D.h. für einen eingestellten Winkel $\Theta=0,6^\circ$ erwartet man für Ω einen Wert um $0,3^\circ$. Mit einer Messung der Reflexion wird der optimale Winkel Ω (Maximum der Reflexion) gesucht, welcher zu $\Theta=0,6^\circ$ passt. Sei beispielsweise das Maximum bei einem Wert $\Omega=0,279^\circ$, so wird für diese Position in der Steuer- und Messsoftware $\Omega=0,3^\circ$ gesetzt. Diese Vorgangsweise ist möglich, weil der Winkel Θ nur von der Position des Primärstrahls abhängig ist und somit als konstant angenommen werden kann. Abb. 80 und Abb. 81 zeigen den Intensitätsverlauf bei Änderung des Winkels Ω . Die in den eckigen Klammern stehenden Werte in Abb. 79 sind die roi's (region of interest) der einzelnen Elemente und entsprechen der charakteristischen Energie dieses Elements.

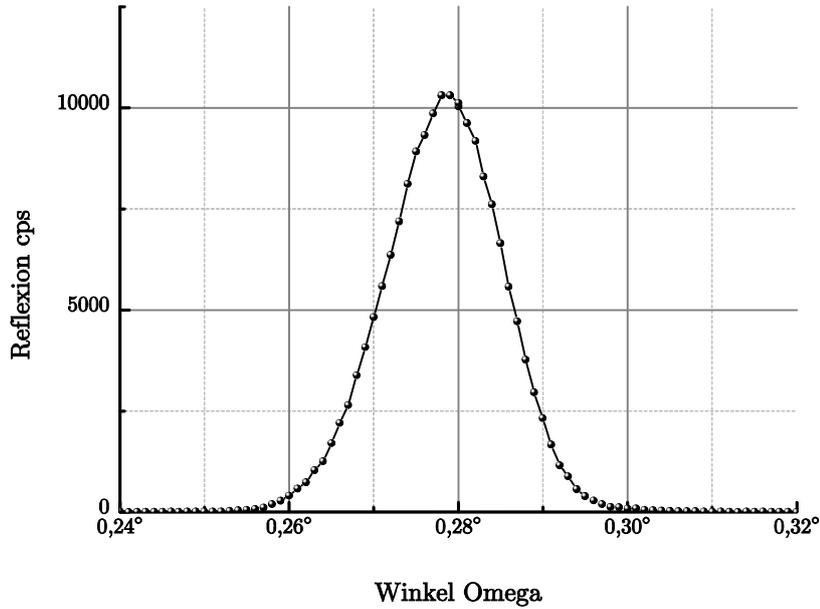


Abb. 80: Winkelscan zur Bestimmung des zu Θ passenden Winkel Ω

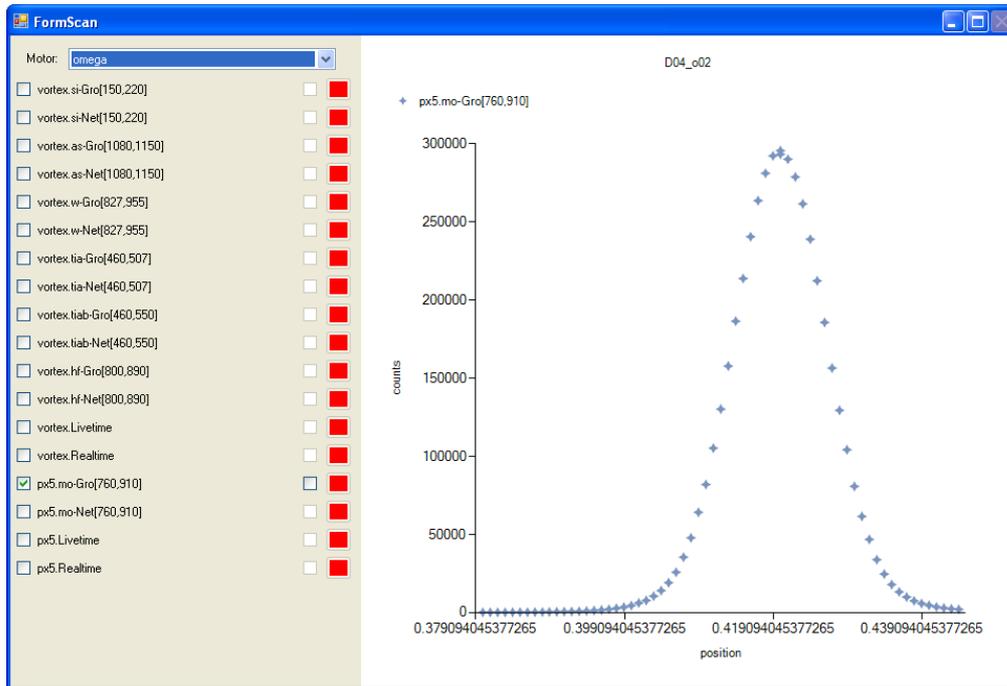


Abb. 81: Winkelscan zur Bestimmung des zu Θ passenden Winkel Ω - Darstellung in der Steuersoftware

Sind die Höhe z und der Winkel Ω für die Probe eingestellt, kann mit der eigentlichen Messung begonnen werden. Alle Proben wurden mit zwei

Einzelmessungen über einen Winkelbereich von 0° bis 1° gemessen. Der erste Teil bis 0.35° wurde mit dem $250\mu\text{m}$ dicken Zirkoniumfilter gemessen um die hohe Intensität abzuschwächen. Der nachfolgende zweite Teil der Messung von $0,2^\circ$ bis 1° (Überlapp im Winkel) wurde dann ohne Absorptionsfilter durchgeführt und beide Messungen über einen festen Faktor verknüpft. Damit kann man den gesamten Winkelbereich in einem Diagramm darstellen.

8.3.1 W/C-Multilayer ML519

Die erste Probe, die zeigen sollte, ob bzw. wie viel besser der neue Aufbau im Vergleich zur alten Reflexionsmessung ist, war der bereits öfters erwähnte Multilayer ML519. Dieser besteht aus abwechselnden Wolfram- und Kohlenstoff-Schichten und war eine beliebte Probe, um die neue Messapparatur gründlich zu testen. Der Verlauf der Fluoreszenzkurve für W ist bereits in Abb. 76 dargestellt. Da der Teil der Messkammer zur XRF-Messung unverändert geblieben ist, gibt es hier auch keinen Unterschied zu älteren Messungen. Interessant ist das Ergebnis der Reflexionsmessung, welche für den alten und den neuen Messaufbau in der folgenden Abbildung dargestellt ist.

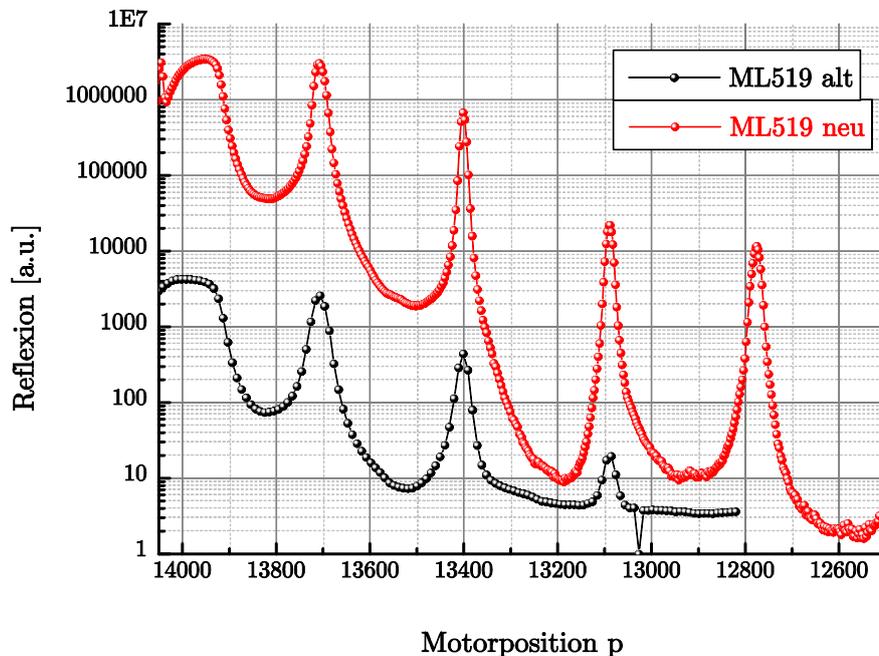


Abb. 82: Vergleich der Röntgenreflexion bei alter und neuer Messapparatur

Vergleicht man die beiden Kurven in Abb. 82 sieht man, dass erstens höhere Bragg-Peaks messbar sind und zweitens die Intensität um zwei Größenordnungen genauer gemessen werden kann.

Eine weitere Art der Darstellung einer Reflexionsmessung ist jene, bei der die Intensität mit der vierten Potenz des Einfallswinkels multipliziert wird. Der Grund hierfür ist kurz in Kapitel 7.2 erläutert. In dieser Darstellung sind kleine Details besser ersichtlich, auch der kritische Winkel der Totalreflexion ist sehr gut sichtbar.

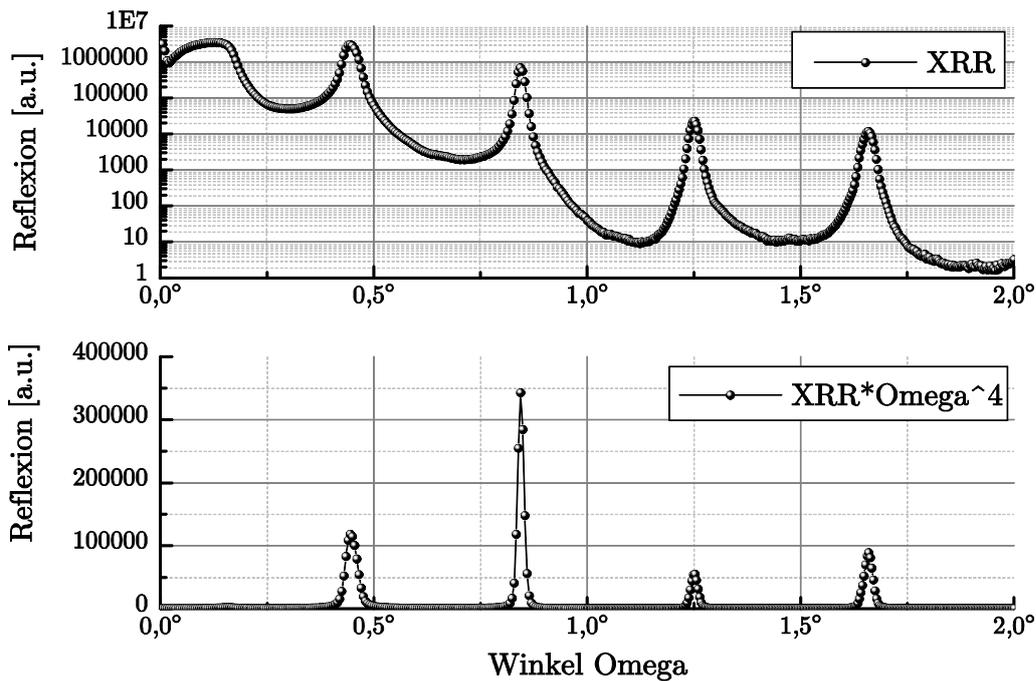


Abb. 83: Röntgenreflexion vom Multilayer – unten Omega-Darstellung

Zu Beginn dieser Diplomarbeit erwartete man eine um zwei Größenordnungen höhere Messbarkeit der Röntgenreflexion durch die geplanten Umbauarbeiten. Wie Abb. 82 eindrucksvoll zeigt, wurde diese Erwartung somit erreicht und dem Messen der weiteren Schicht- und Implantat-Proben stand nichts mehr im Weg.

8.3.2 Titan Schichten

Die erste Messserie bestand aus neun Titan-Schichtproben auf einem Silizium-Substrat, welche von der französischen Organisation CEA-LETI stammen. Bei den vorhandenen Proben waren auf dem Si-Substrat eine 300nm dicke SiO₂-Schicht und auf dieser dann Ti-Schichten von nominal 2nm bis 20nm in 2nm Schritten aufgebracht. Auf der Ti-Schicht bildet sich durch den Luft-Sauerstoff eine dünne TiO₂-Schicht, die bei den Modellberechnungen berücksichtigt werden muss. Abb. 84 zeigt diesen Schichtaufbau:

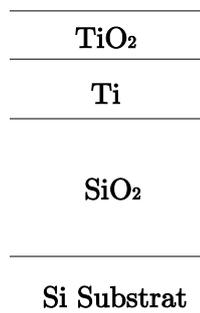


Abb. 84: Schichtaufbau der Ti-Schichten

Die folgenden Abbildungen zeigen die Fluoreszenzkurven für Ti und Si dieser Proben.

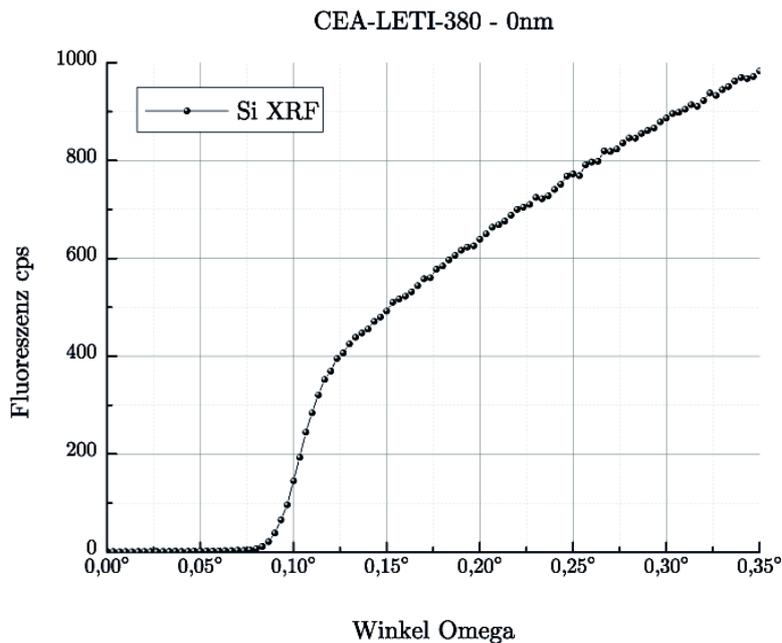


Abb. 85: XRF CEA-LETI-380 – 0nm Ti

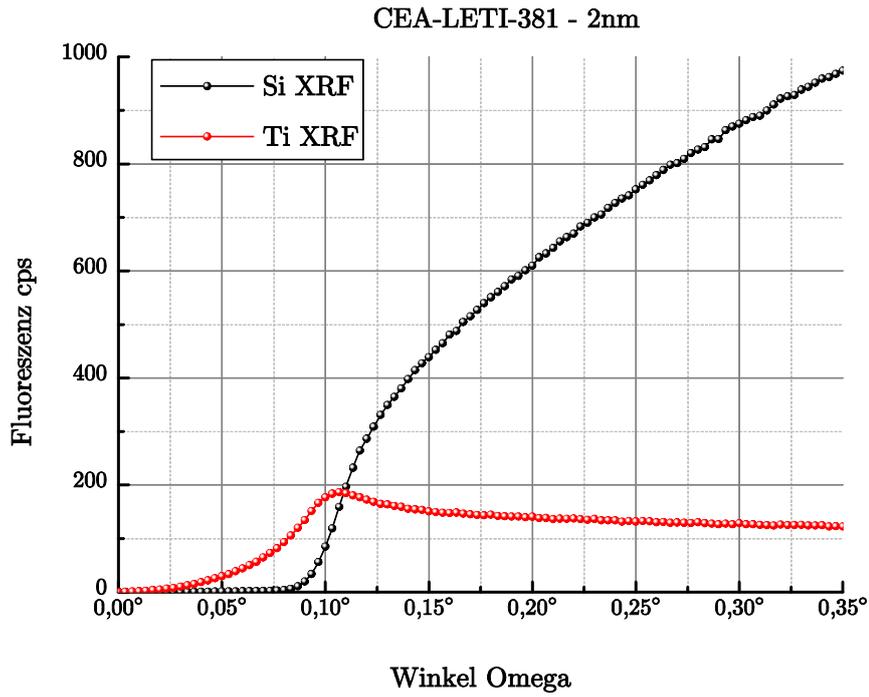


Abb. 86: XRF CEA-LETI-381 - 2nm Ti

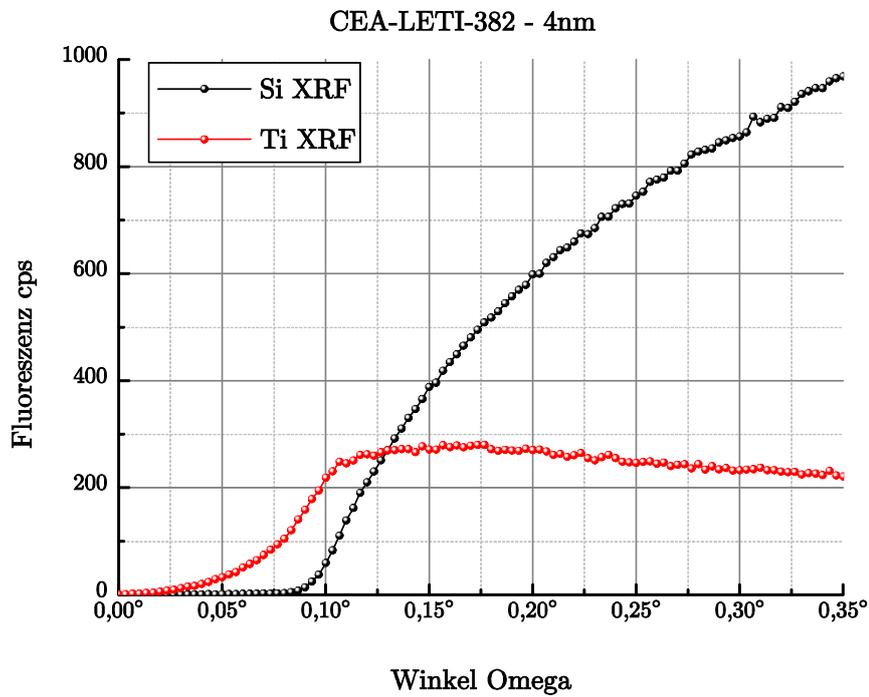


Abb. 87: XRF CEA-LETI-382 - 4nm Ti

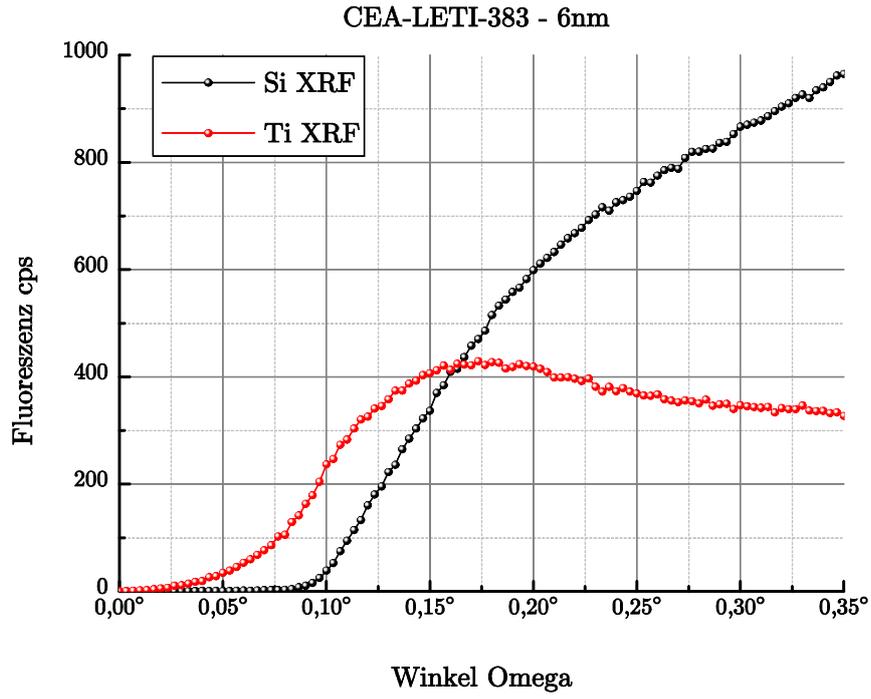


Abb. 88: XRF CEA-LETI-383 – 6nm Ti

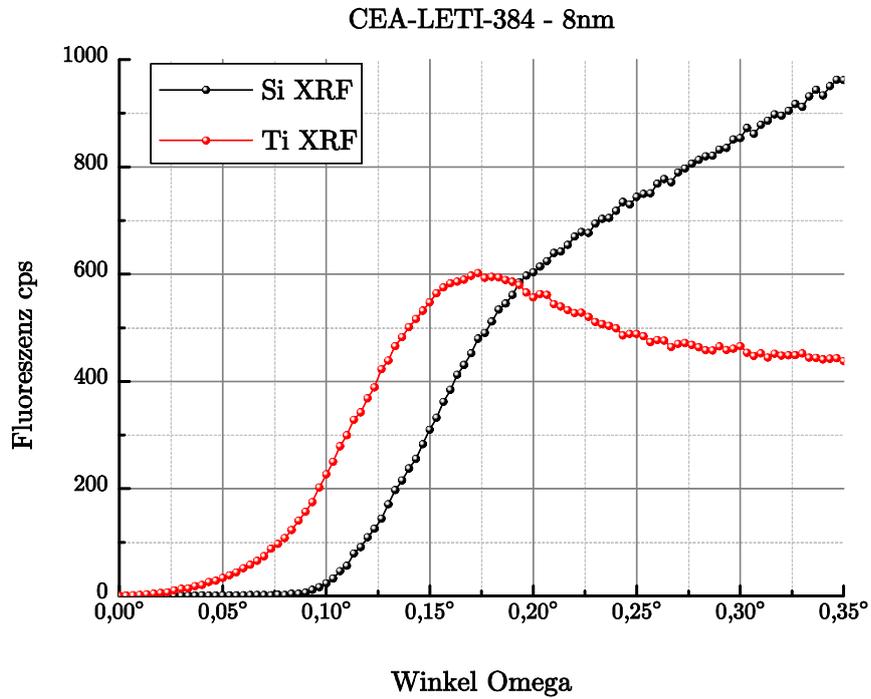


Abb. 89: XRF CEA-LETI-384 – 8nm Ti

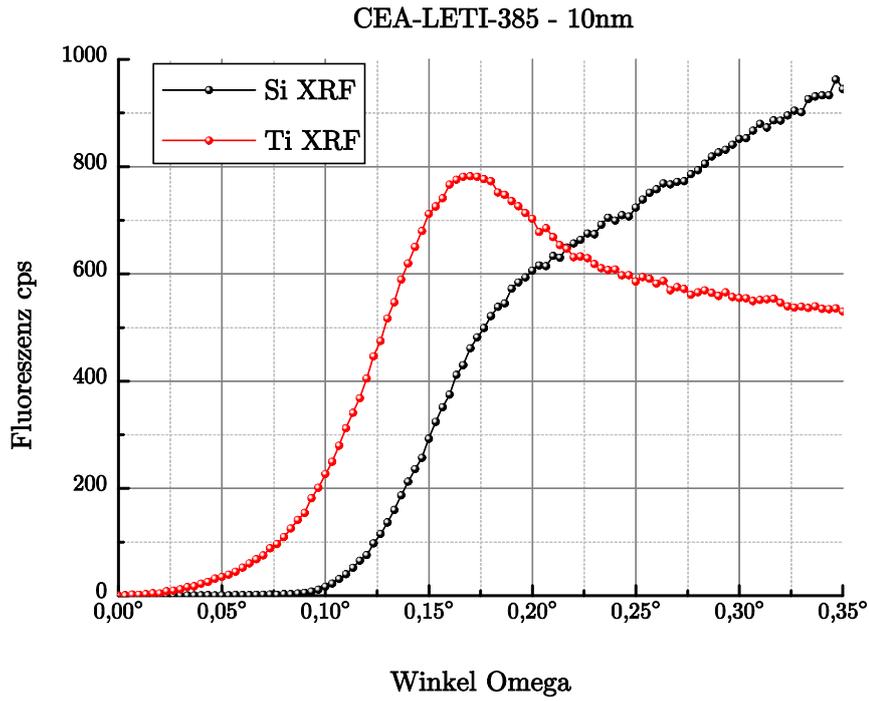


Abb. 90: XRF CEA-LETI-385 – 10nm Ti

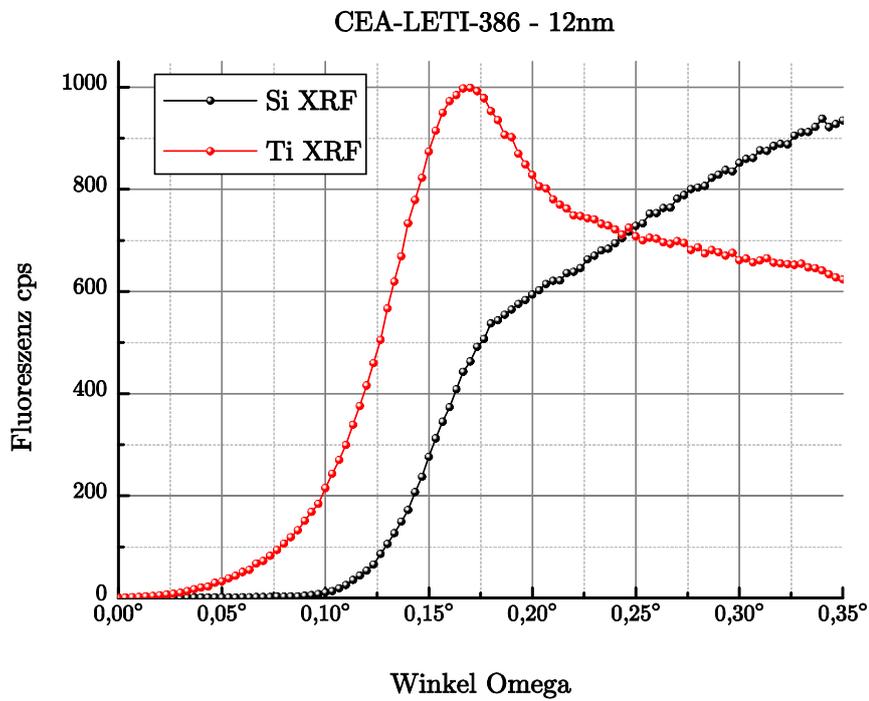


Abb. 91: XRF CEA-LETI-386 – 12nm Ti

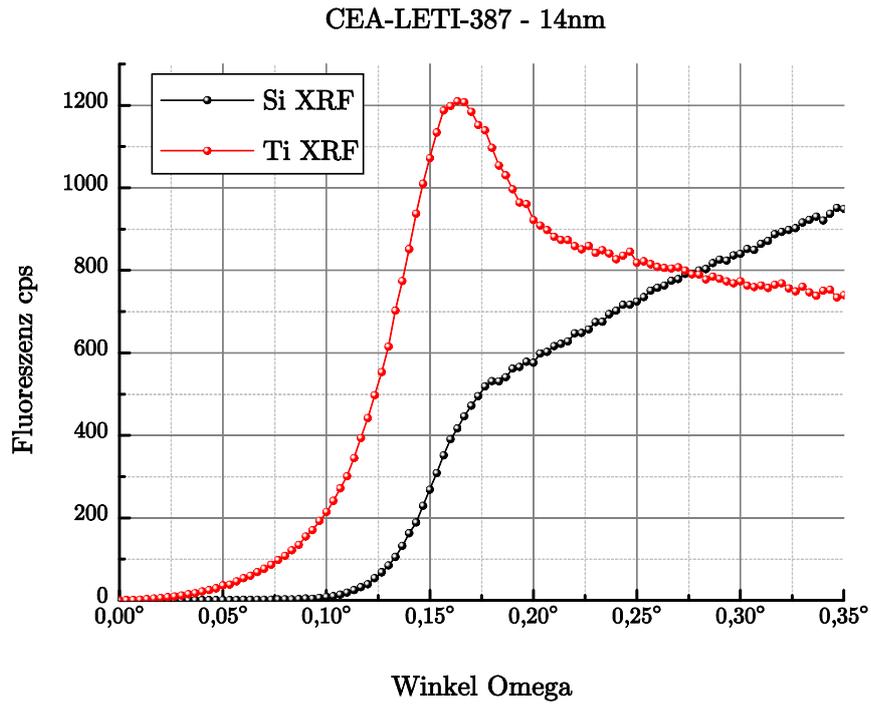


Abb. 92: XRF CEA-LETI-387 – 14nm Ti

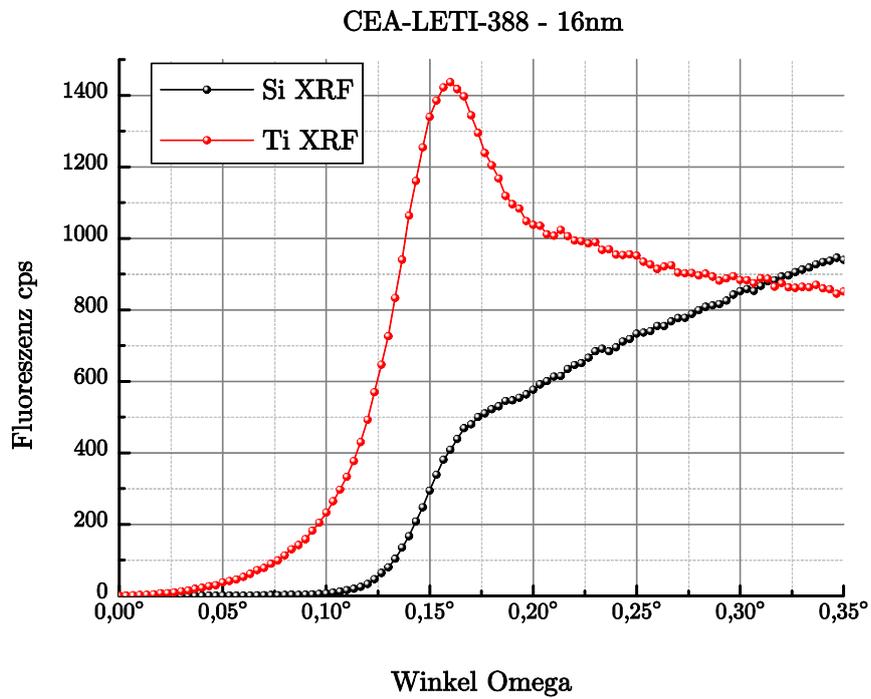


Abb. 93: XRF CEA-LETI-388 – 16nm Ti

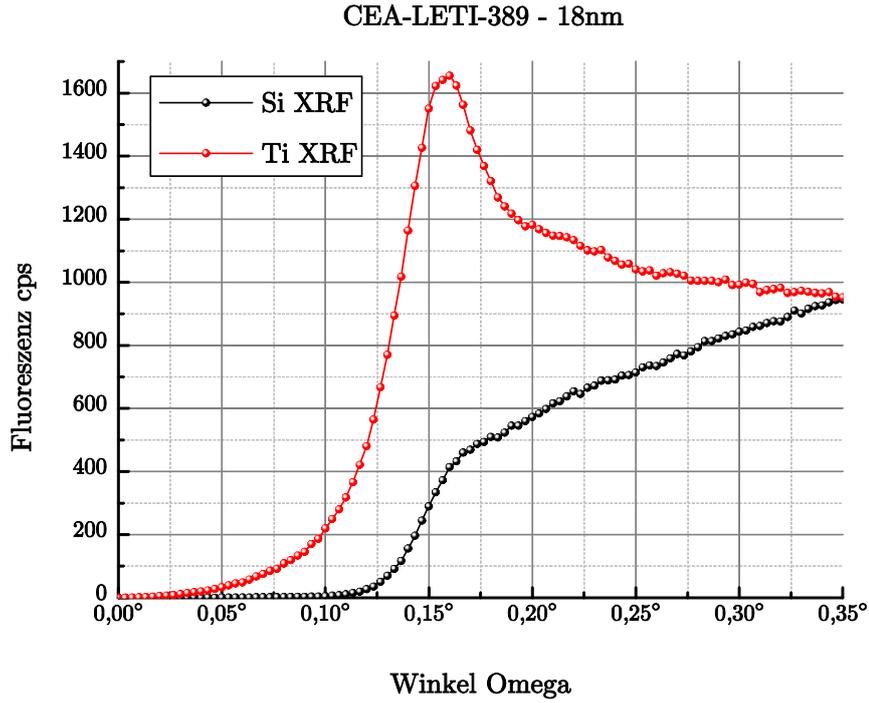


Abb. 94: XRF CEA-LETI-389 – 18nm Ti

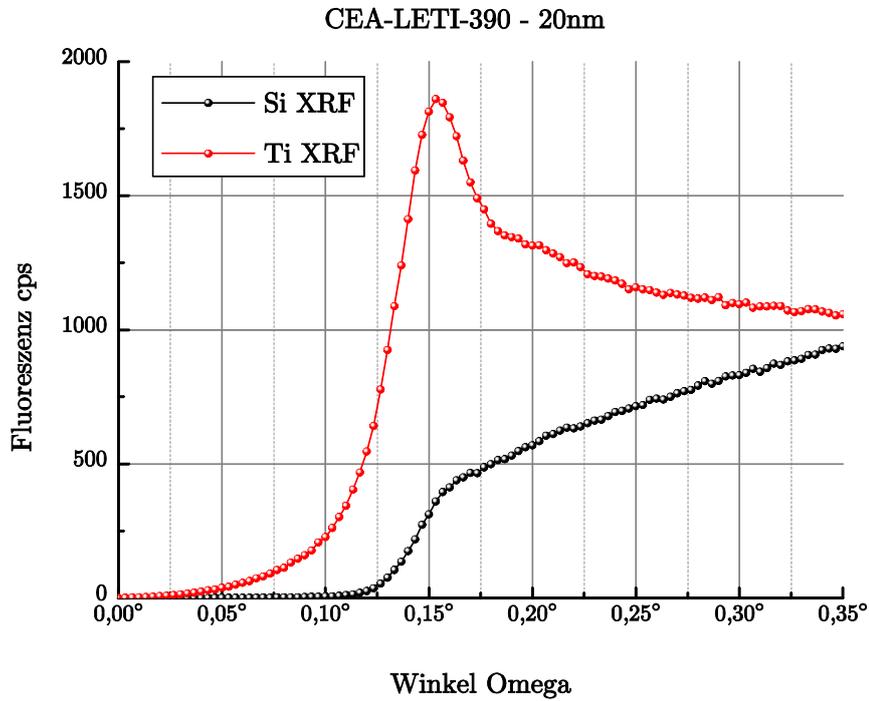


Abb. 95: XRF CEA-LETI-390 – 20nm Ti

Durch die Zunahme der Ti-Schichtdicke steigt auch die Intensität des Fluoreszenzsignals mit dieser – in den vorangegangenen Abbildungen ist dies Anhand der roten Kurven schön zu sehen.

Der Kurvenverlauf der gemessenen Reflektivität ist für die Bestimmung der Schichtdicke wesentlich interessanter. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den Intensitätsverlauf der Röntgenreflexion der einzelnen Proben, beginnend mit Probe „CEA-LETI-380“ mit einer nominalen Schichtdicke von 0nm bis zur 20nm Schicht der Probe „CEA-LETI 390“. Schön zu sehen ist die Tatsache, dass mit zunehmender Dicke der Schicht die Anzahl der Maxima (und Minima) im Kurvenverlauf ebenfalls steigt.

Abb. 107 zeigt nochmals den Kurvenverlauf der zwei Proben mit der dünnsten und der dicksten Ti-Schicht, um diese besser vergleichen zu können.

Der kleine schwankende Kurvenverlauf im Bereich 0° bis etwa $0,03^\circ$ kommt zu Stande, weil hier zur beginnenden Reflexion auf der Probe auch noch ein Teil des Primärstrahles über die Probe ungehindert zum Detektor gelangt. Erst bei größeren Winkeln wird dieser Primärstrahlanteil von der Probe bzw. vom Probenhalter abgedeckt und nur mehr der reflektierte Röntgenstrahl wird am Detektor gemessen.

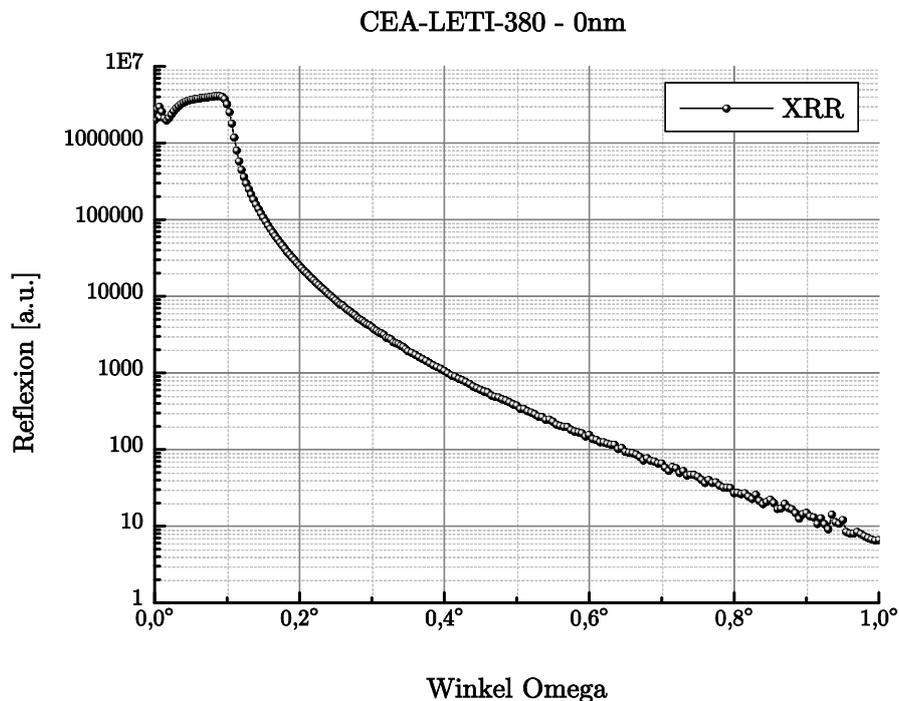


Abb. 96: XRR CEA-LETI-380 – 0nm Ti

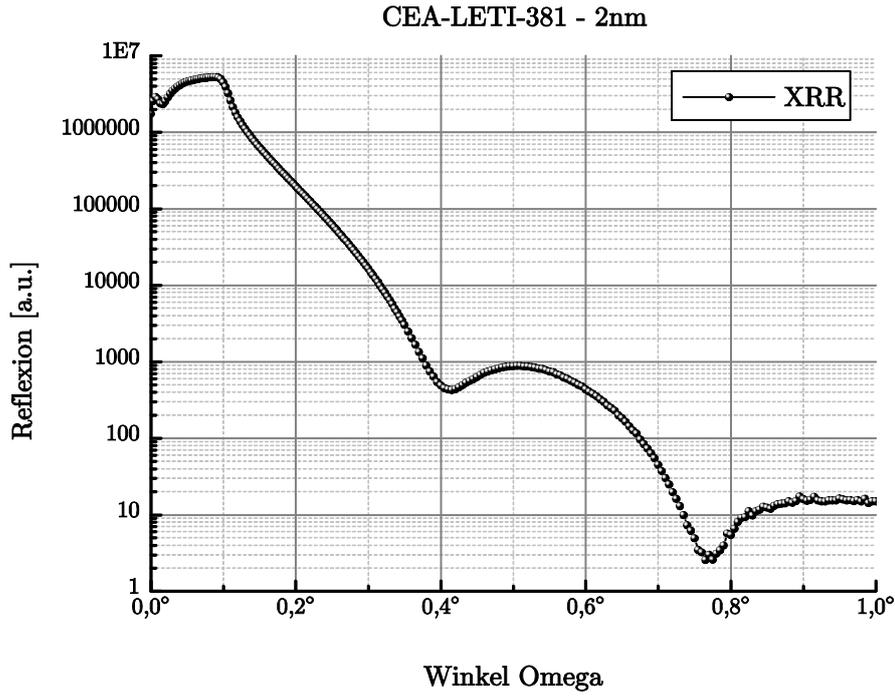


Abb. 97: XRR CEA-LETI-381 - 2nm Ti

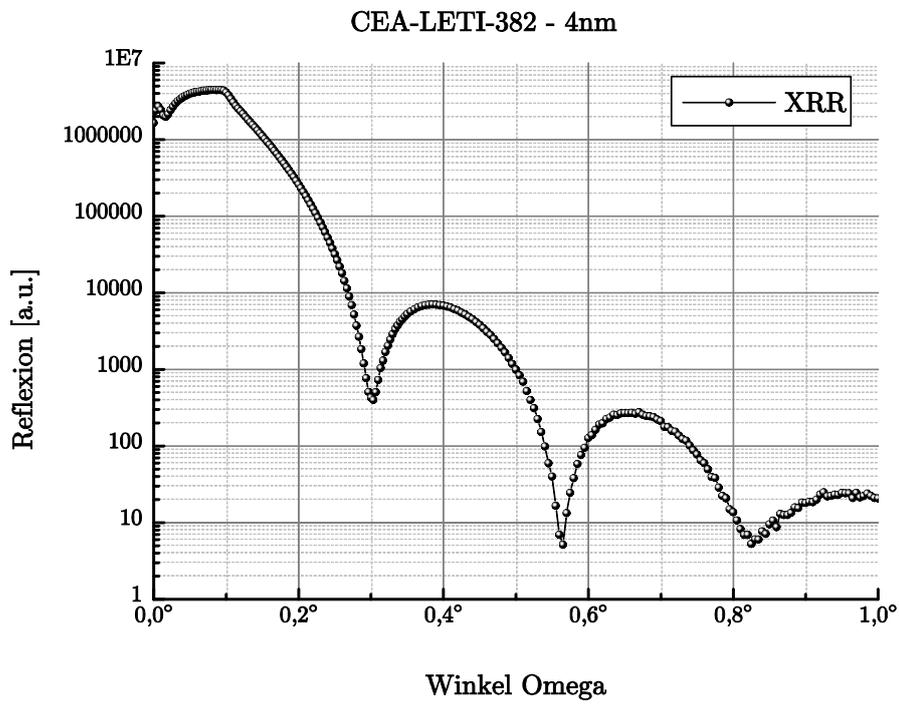


Abb. 98: XRR CEA-LETI-382 - 4nm Ti

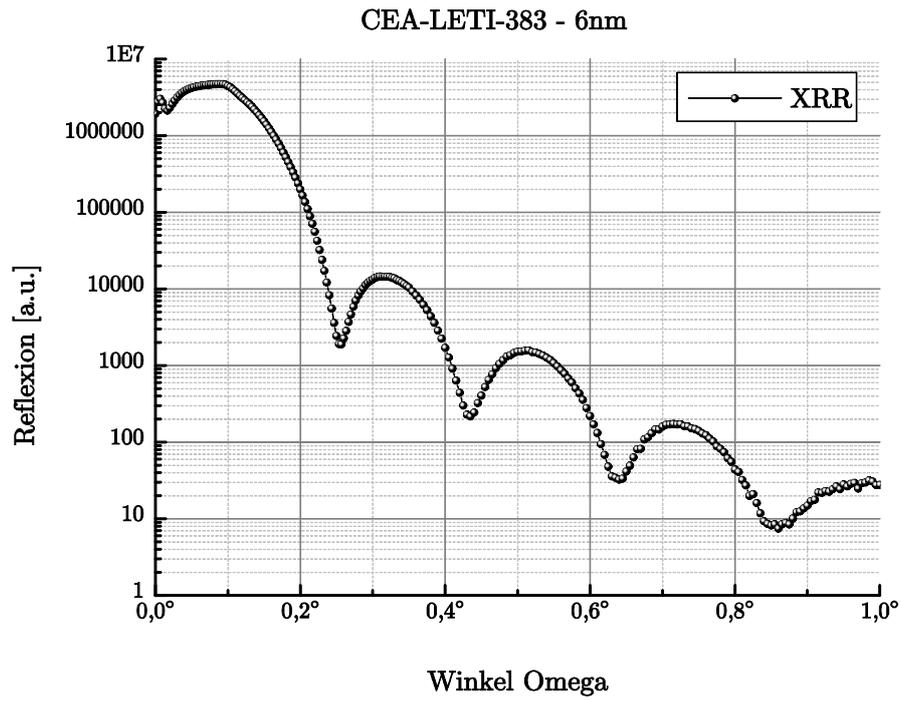


Abb. 99: XRR CEA-LETI-383 – 6nm Ti

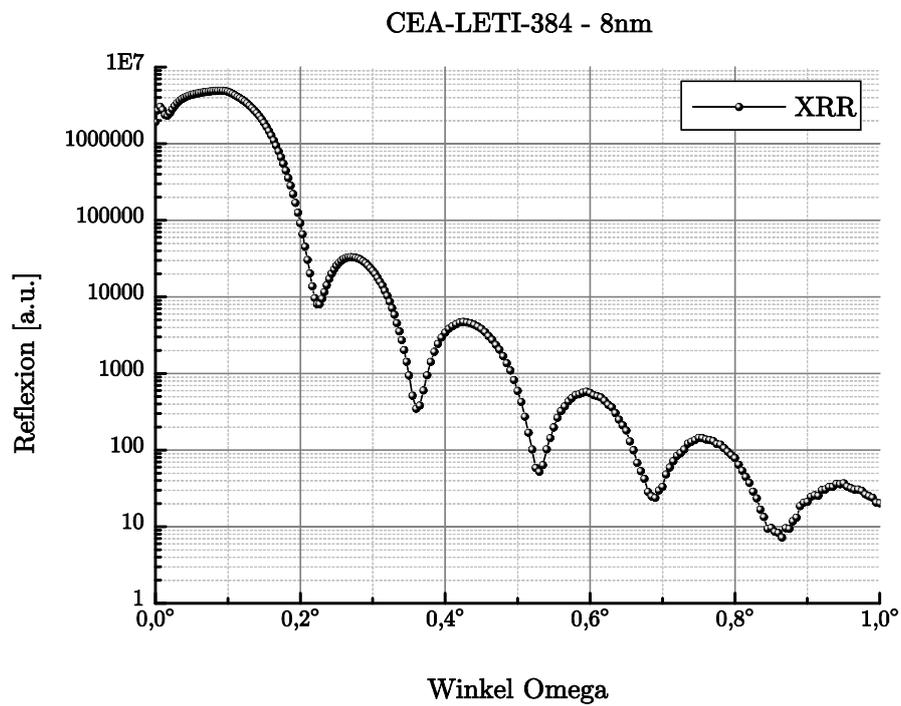


Abb. 100: XRR CEA-LETI-384 – 8nm Ti

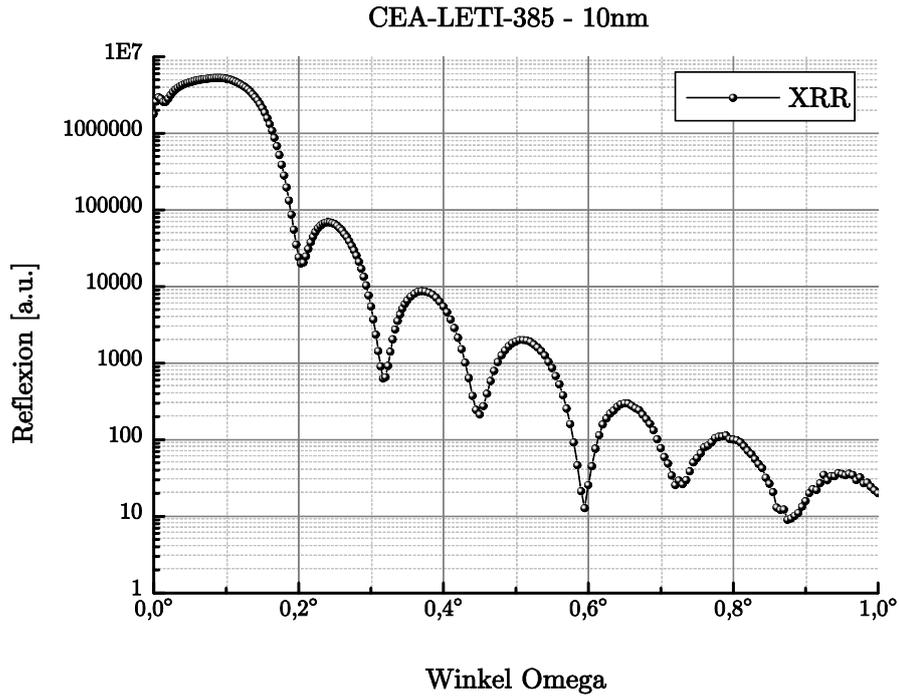


Abb. 101: XRR CEA-LETI-385 – 10nm Ti

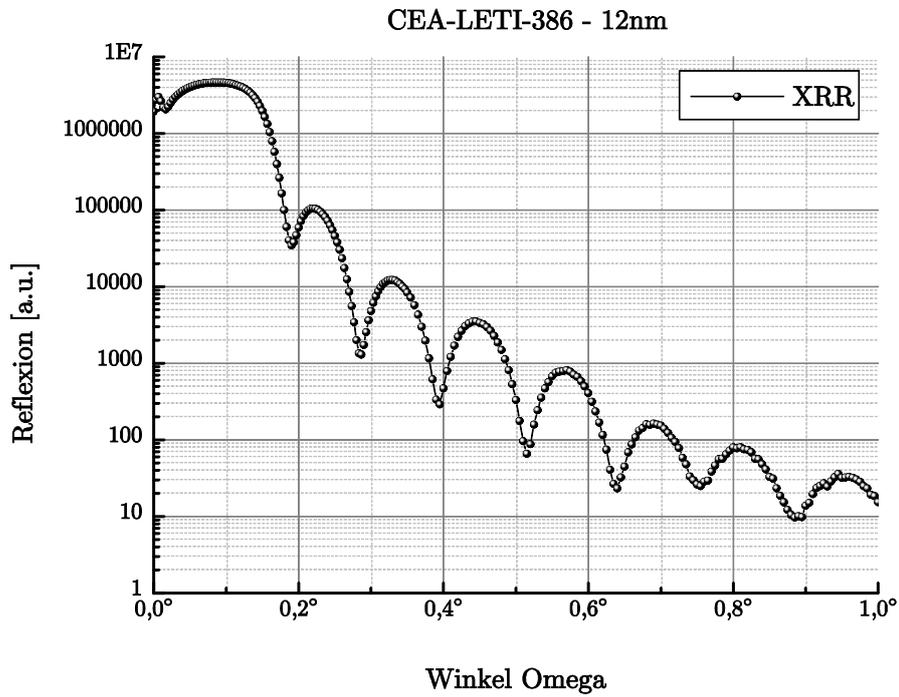


Abb. 102: XRR CEA-LETI-386 – 12nm Ti

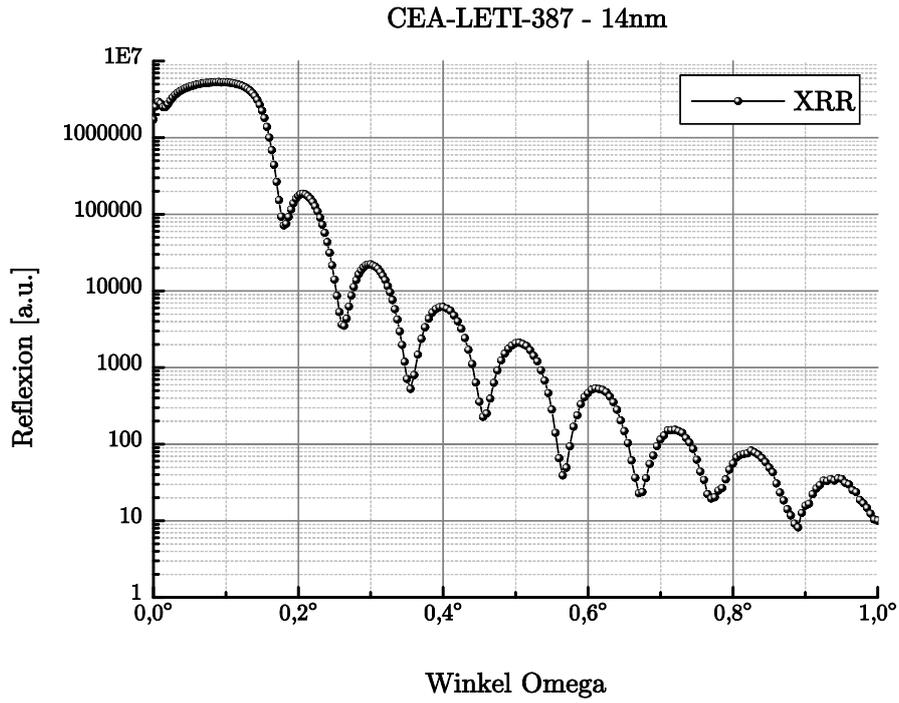


Abb. 103: XRR CEA-LETI-387 - 14nm Ti

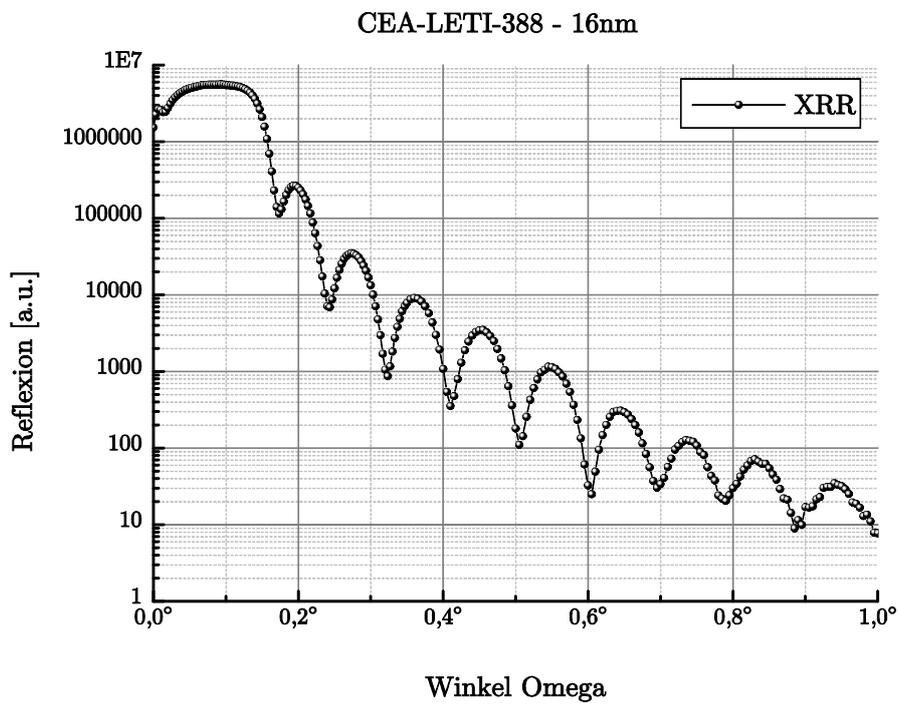


Abb. 104: XRR CEA-LETI-388 - 16nm Ti

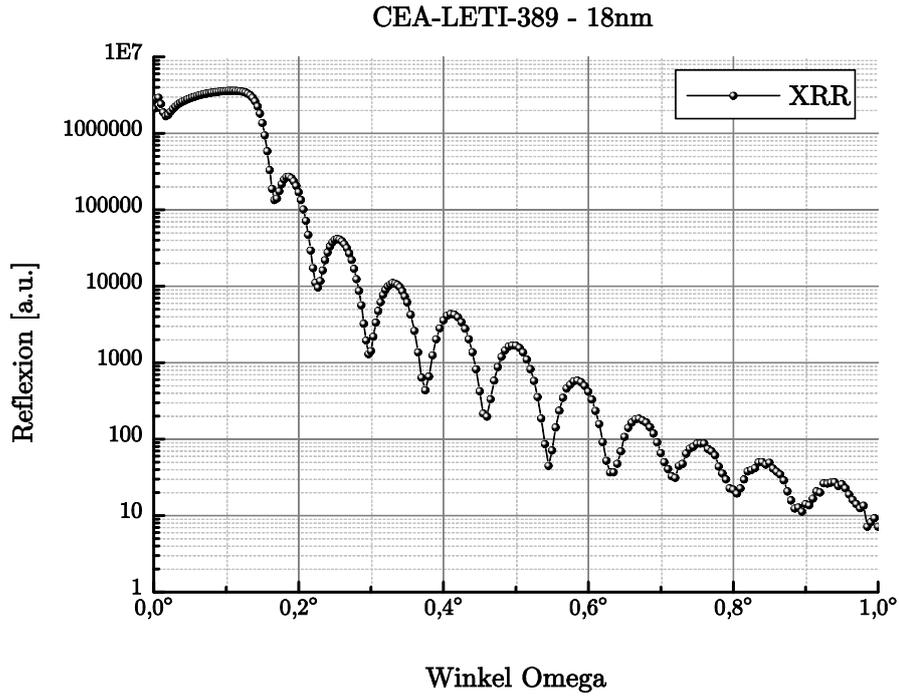


Abb. 105: XRR CEA-LETI-389 - 18nm Ti

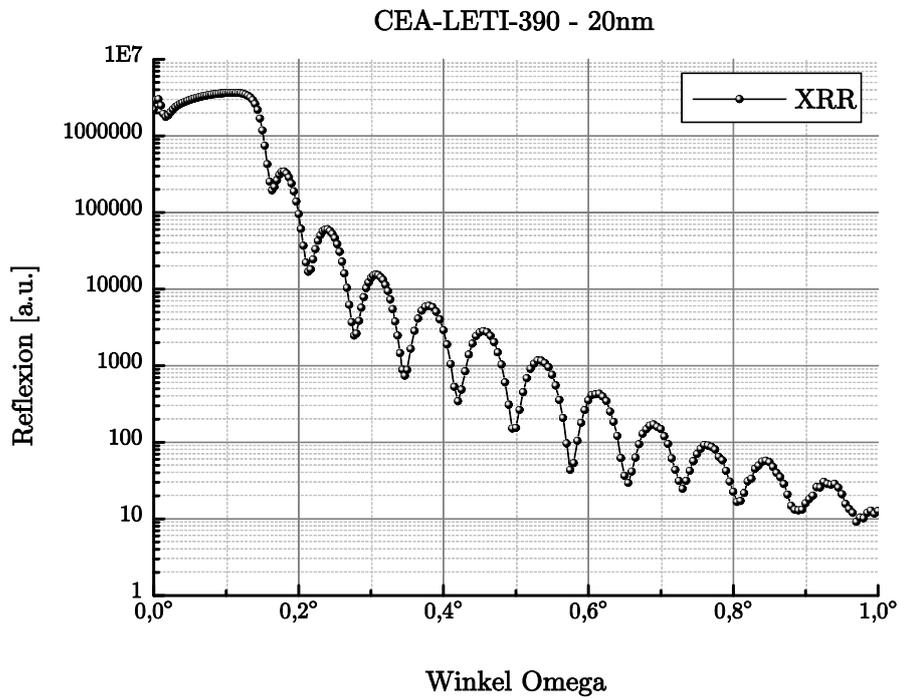


Abb. 106: XRR CEA-LETI-390 - 20nm Ti

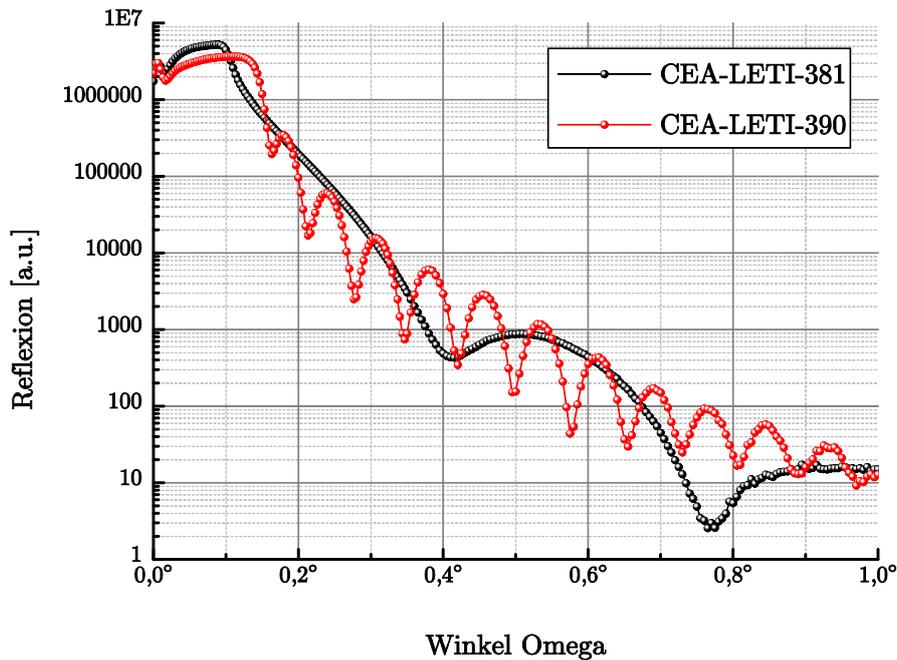


Abb. 107: Reflexion zweier Ti-Schichtproben – CEA-LETI-381 mit einer 2nm Ti-Schicht und CEA-LETI-390 mit einer 20nm Ti-Schicht

Zum jetzigen Zeitpunkt weiß man zwar welche Probe dünner bzw. dicker als die jeweils andere ist, über die tatsächliche Schichtdicke lässt sich aber nichts sagen. Hierfür muss man die Messdaten mit einem theoretischen Modell vergleichen und die theoretische an die gemessene Kurve angleichen (engl. fit). Dies wurde mit einer neu in der Arbeitsgruppe am Atominstiut im Rahmen einer Dissertation von D. Ingerle [69] entwickelten Software durchgeführt. Die Berechnung der theoretischen Werte erfolgt grundsätzlich nach de Boer [66, Formel 17]. In dieser Gleichung werden Parameter, welche die Probe betreffen, berücksichtigt. Dies sind die Dicke, die Dichte und die Rauigkeit einer Schicht auf einem Substrat. Parameter, die das Setup der Messanordnung betreffen, werden in dieser Abhandlung aber nicht berücksichtigt. So geht man in [66] von einem unendlich breiten, homogenen Strahl aus, der auf die Probe trifft. In der Praxis ist dies nicht zutreffend. Der monochromatische Röntgenstrahl hat eine sehr begrenzte Ausdehnung, das Strahlbündel hat daher näherungsweise eine gaußförmige Verteilung, außerdem ist das Strahlbündel nicht exakt parallel, was zu einer Divergenz in Abhängigkeit vom Einfallswinkel führt. In der Berechnung von D. Ingerle [69] werden diese Eigenschaften zusätzlich zu den Probeneigenschaften berücksichtigt.

Nach dem Auswerten der Messungen ergaben sich die in der Tab. 5 aufgelisteten Werte.

	Gesamt- dicke (nm)	Dicke TiO₂ (nm)	Dicke Ti (nm)	Dichte TiO₂	Dichte Ti	Oberflächen- rauigkeit (nm)
Ti 2nm	5.39	5	0.39	4.01	4.54	0.68
Ti 4nm	7.53	4.53	3.0	3.83	4.59	0.70
Ti 6nm	11.86	4.2	5.66	3.68	4.7	0.70
Ti 8nm	12.1	5	7.1	3.64	4.8	0.72
Ti 10nm	14.26	4.39	9.87	4.08	4.59	0.73
Ti 12nm	16.44	4.09	12.35	3.92	4.7	0.82
Ti 14nm	18.65	4.1	14.55	3.8	4.5	0.78
Ti 16nm	20.93	4.1	16.83	3.8	4.51	0.8
Ti 18nm	23.14	4.15	18.99	3.98	4.7	0.8
Ti 20nm	25.45	3.97	21.48	3.88	4.51	0.75

Tab. 5: Messergebnisse der CEA-LETI-Titan-Schichtproben

Aus obiger Tabelle ist zu sehen, dass die Gesamtdicke der Schicht auf dem Si-Substrat um etwa 4 bis 5nm zu groß ist. Die Schichtdicke des reinen Titan passt aber dennoch gut zu der nominal angegebenen Dicke.

8.3.3 Arsen Implantate ANNA

Bei den Proben dieser Messserie handelt es sich um As-Implantate im Si-Substrat. Die As-Atome wurden hierbei mit unterschiedlicher Energie und Dosis ins Substrat implantiert, wodurch sich eine unterschiedliche Intensitätsverteilung der As-Atome aufgrund ihrer unterschiedlichen Tiefe im Substrat ergibt, welche sowohl die Fluoreszenz als auch die Reflexion beeinflusst. Abb. 108 zeigt schematisch solch implantierte Atome in einem Substrat.

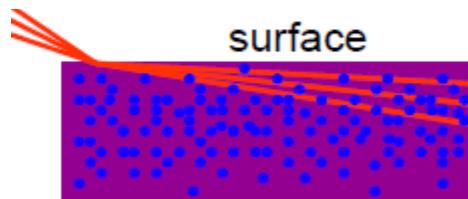


Abb. 108: implantierte As-Atome (blau) im Si-Substrat (violett)

In den folgenden Abbildungen ist wieder der Fluoreszenzverlauf für As und Si der einzelnen Proben dargestellt. Dieser unterscheidet sich grundsätzlich wenig von den in Kap. 8.3.2 gezeigten Fluoreszenzkurven, obwohl man sich im Substrat befindet.

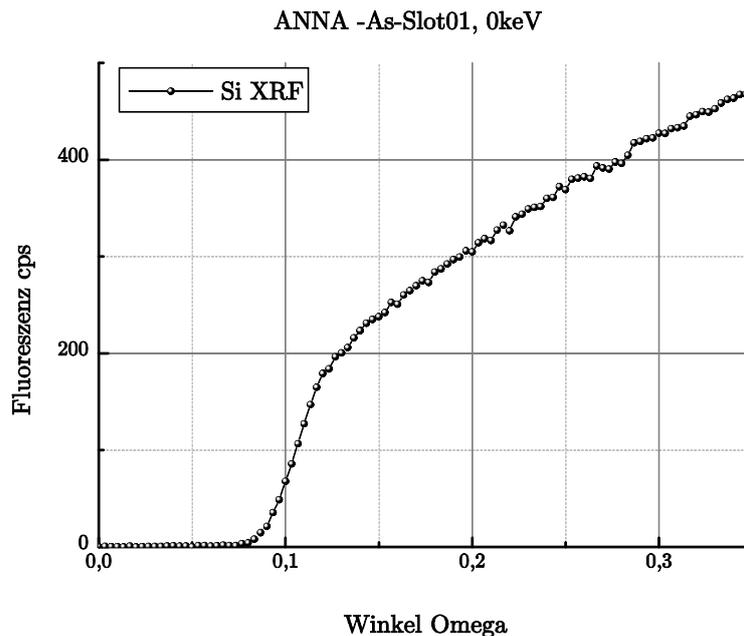


Abb. 109: XRF ANNA-Slot01 – 0keV

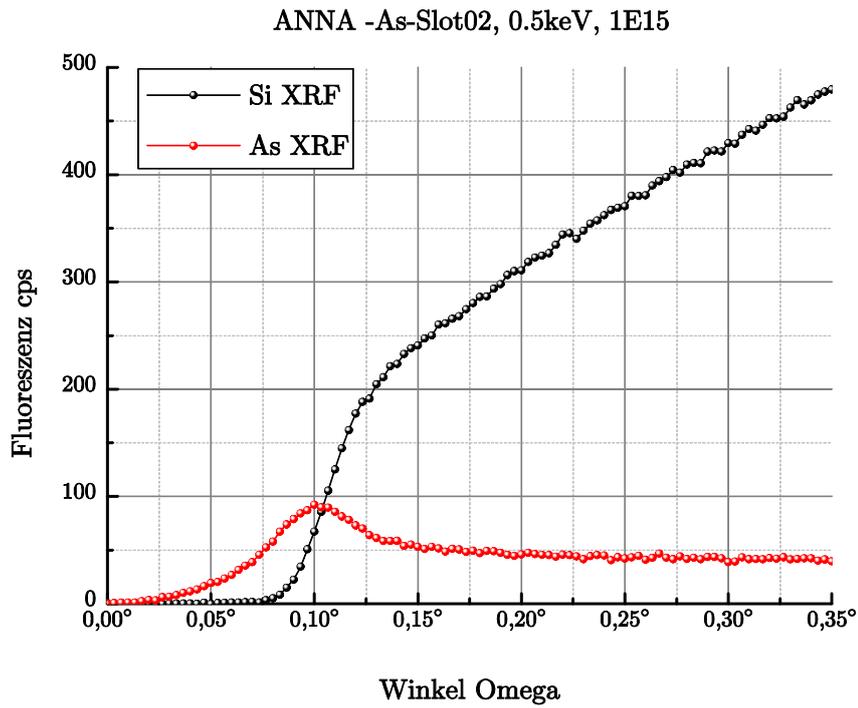


Abb. 110: XRF ANNA-Slot02 – 0.5keV, 1E15 Nominaldosis

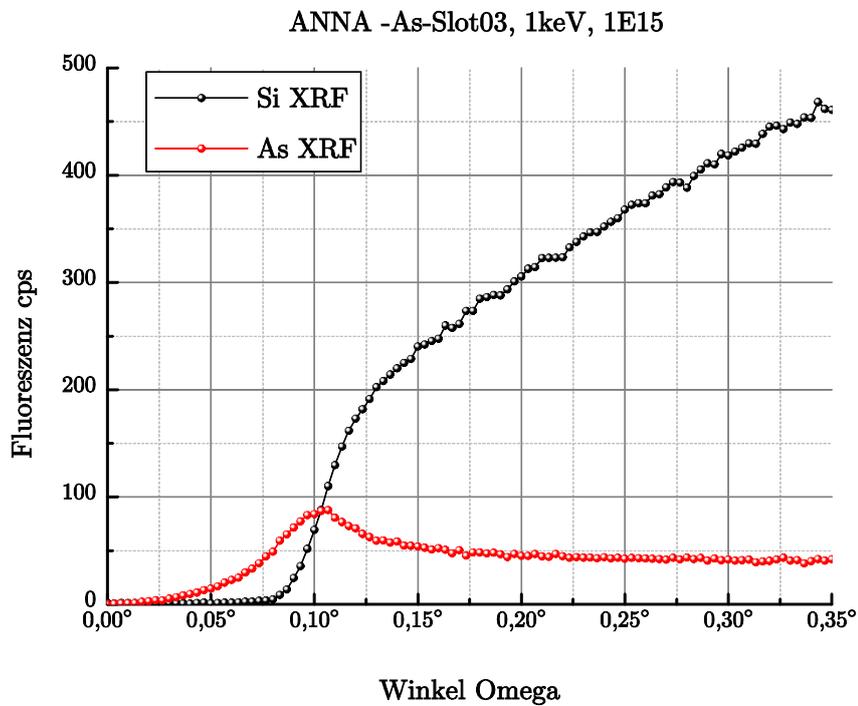


Abb. 111: XRF ANNA-Slot03 – 1keV, 1E15 Nominaldosis

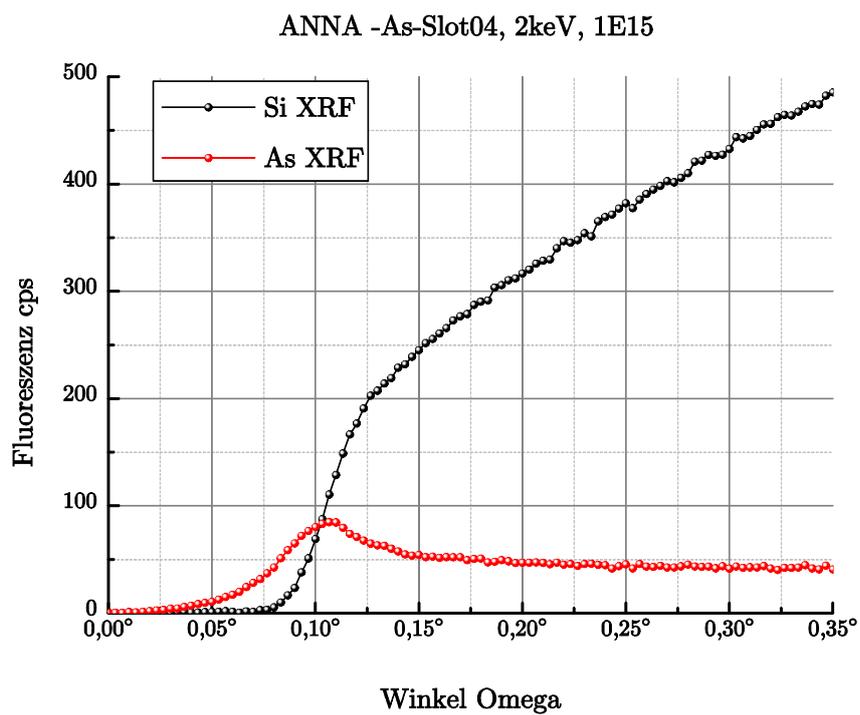


Abb. 112: XRF ANNA-Slot04 – 2keV, 1E15 Nominaldosis

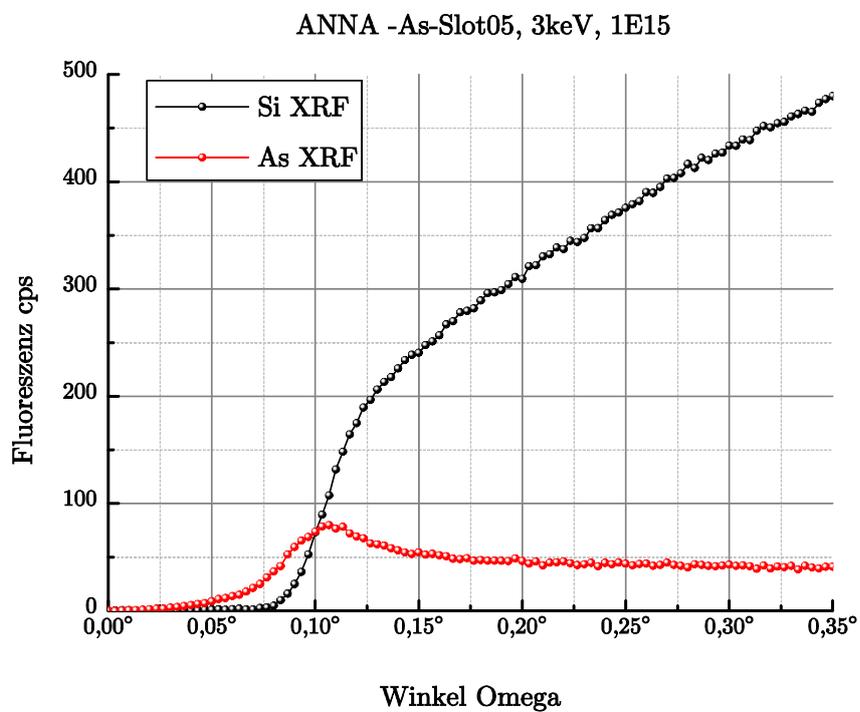


Abb. 113: XRF ANNA-Slot05 – 3keV, 1E15 Nominaldosis

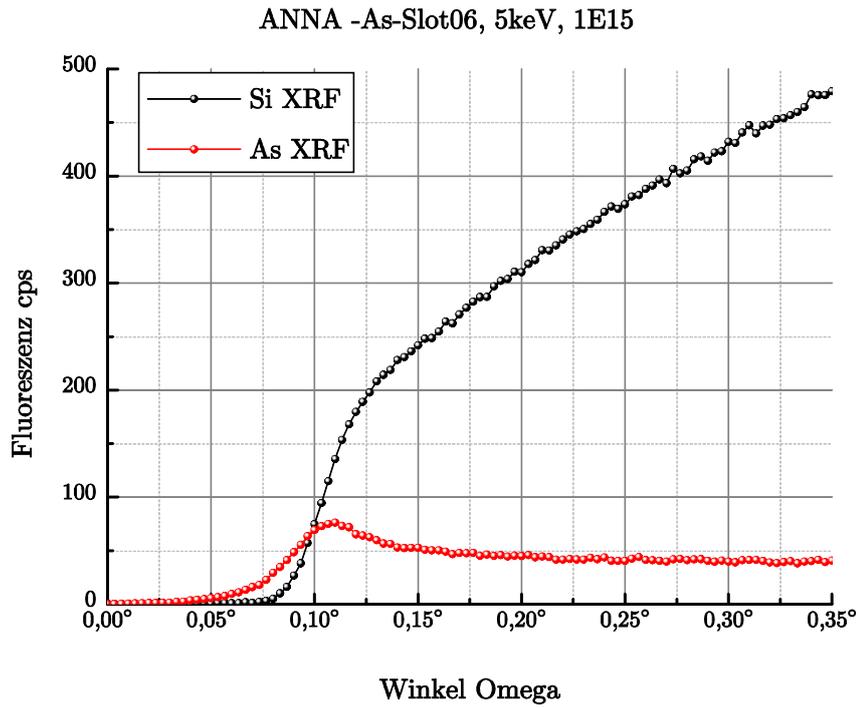


Abb. 114: XRF ANNA-Slot06 – 5keV, 1E15 Nominaldosis

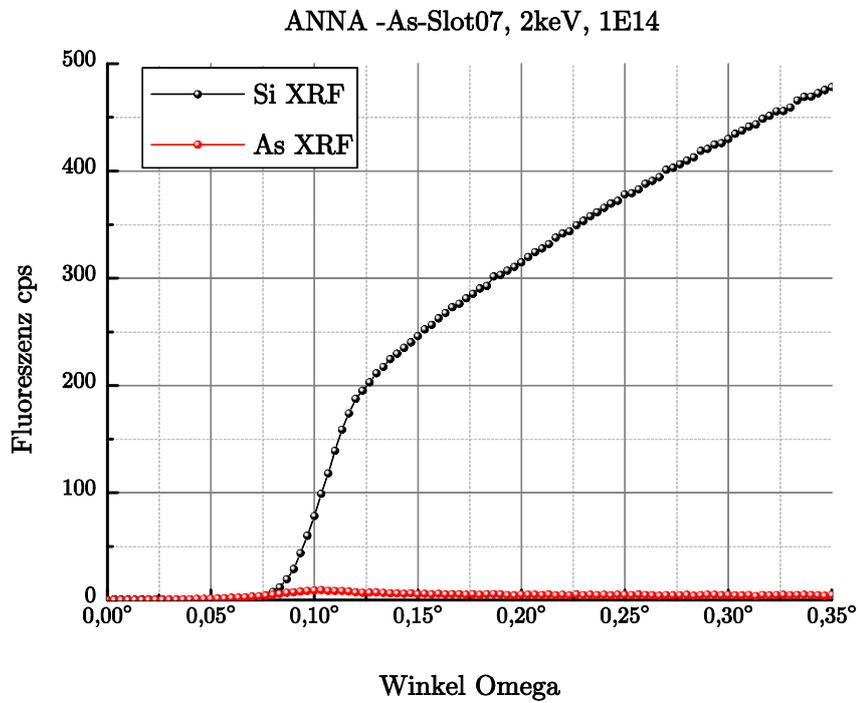


Abb. 115: XRF ANNA-Slot07 – 2keV, 1E14 Nominaldosis

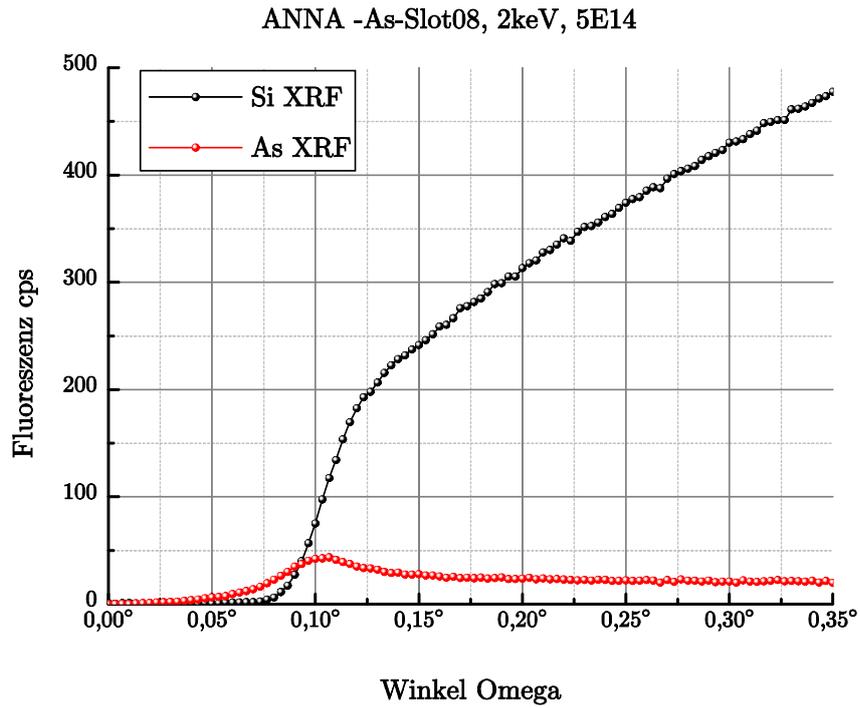


Abb. 116: XRF ANNA-Slot08 – 2keV, 5E14 Nominaldosis

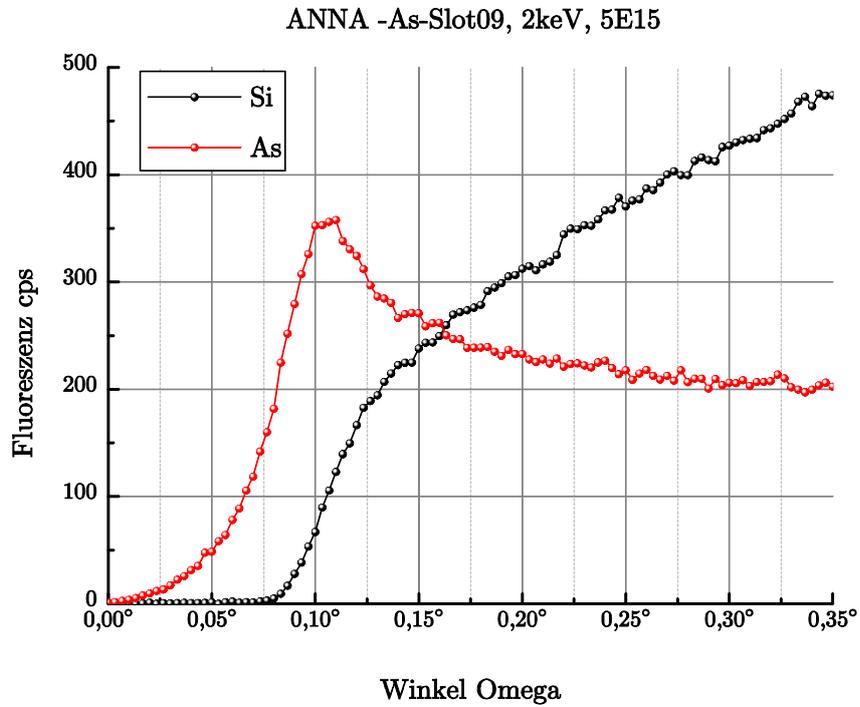


Abb. 117: XRF ANNA-Slot09 – 2keV, 5E15 Nominaldosis

Von Interesse sind auch hier wieder die gemessenen Reflexionskurven. Wie man anhand zweier Beispiele in Abb. 118 und Abb. 119 sehen kann, unterscheiden sich diese stark von den Schichtproben, dargestellt z.B. in Abb. 107. Maxima und Minima sind hier nicht zu erkennen, höchstens leichte Schwankungen wie bei der Probe „ANNA-Slot09“. So kann man schnell sagen, ob es sich bei einer Probe um eine Schichtprobe handelt, oder ob Fremdatome im Substrat implantiert sind. Erst in der „Omega“-Darstellung der Reflexionskurven in den Abb. 120 bis Abb. 128 sind die Unterschiede der einzelnen Proben besser zu sehen.

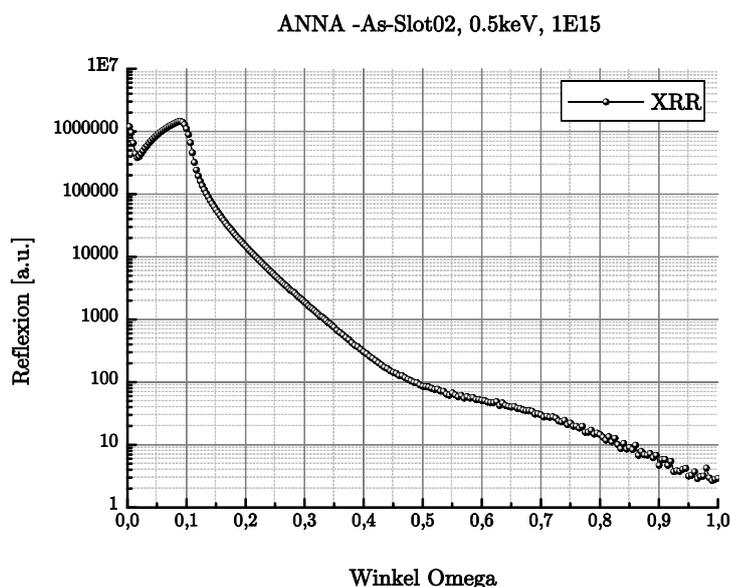


Abb. 118: XRR ANNA-Slot02 – 0.5keV, 1E15 Nominaldosis

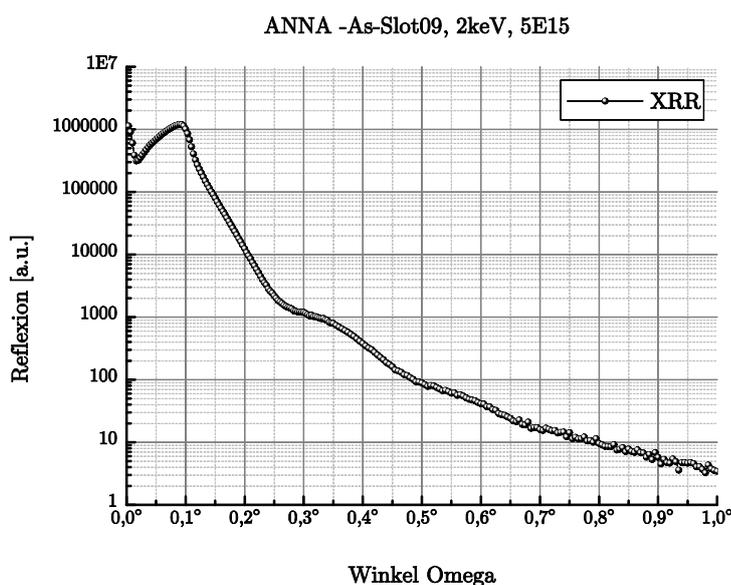


Abb. 119: XRR ANNA-Slot09 – 2keV, 5E15 Nominaldosis

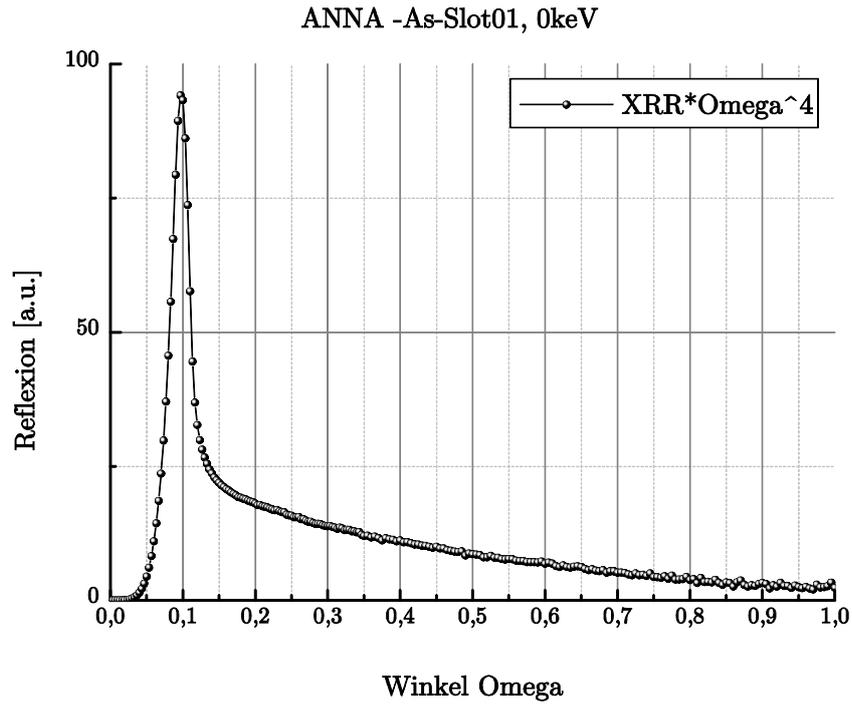


Abb. 120: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot01 – 0keV

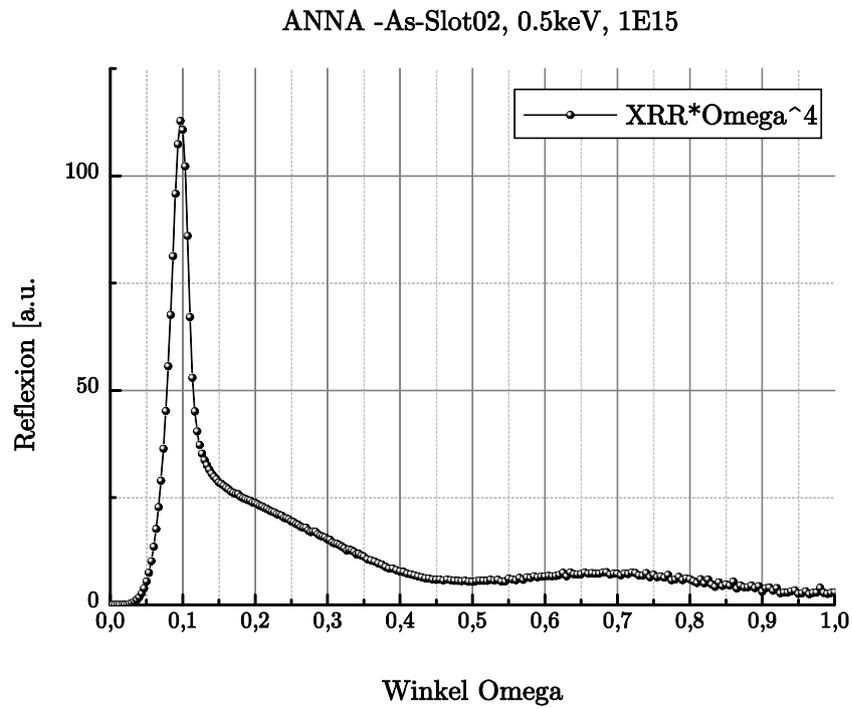


Abb. 121: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot02 – 0,5keV, 1E15 Nominaldosis

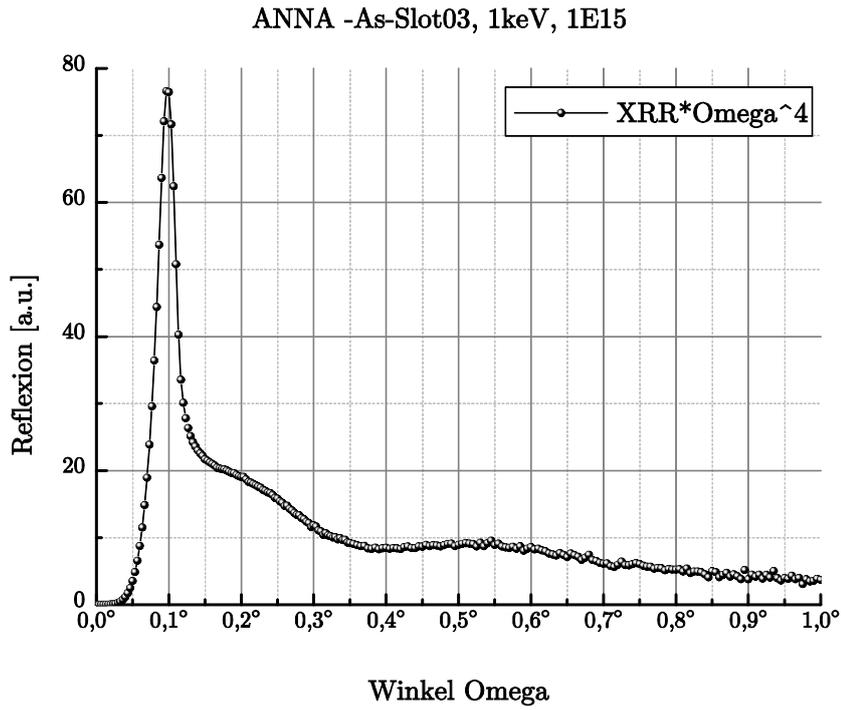


Abb. 122: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot03 – 1keV, 1E15 Nominaldosis

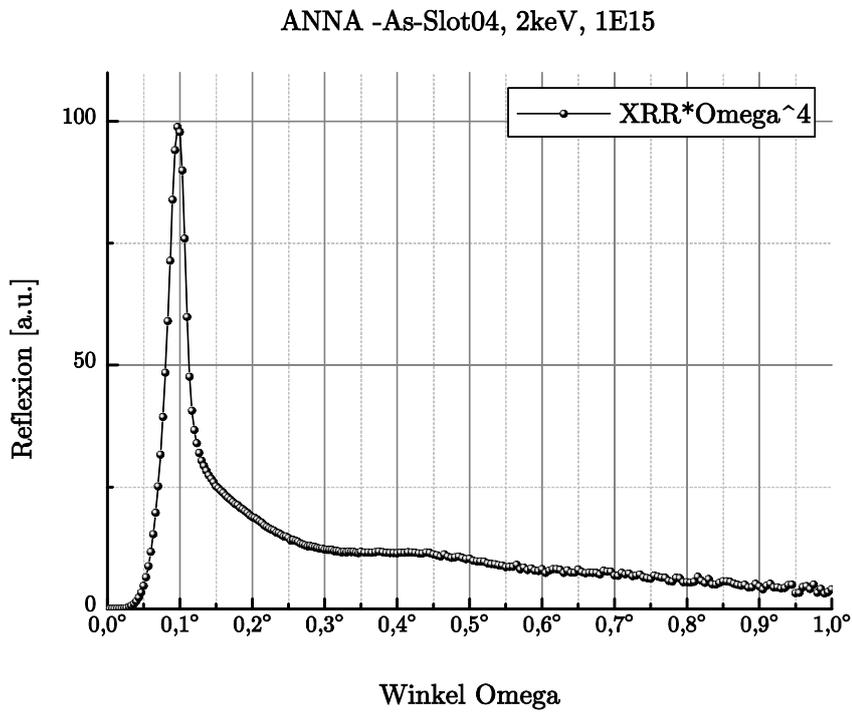


Abb. 123: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot04 – 2keV, 1E15 Nominaldosis

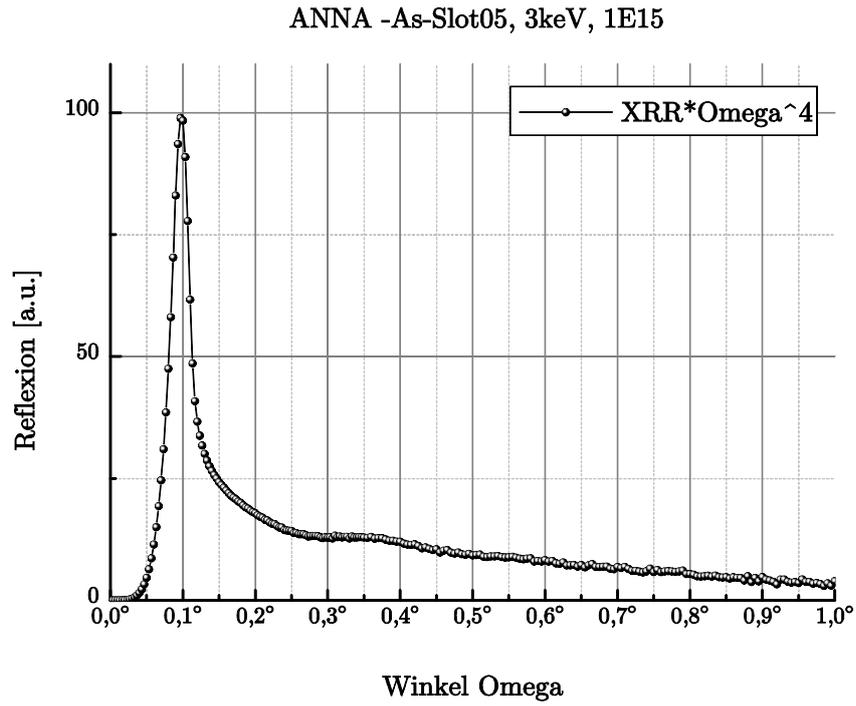


Abb. 124: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot05 – 3keV, 1E15 Nominaldosis

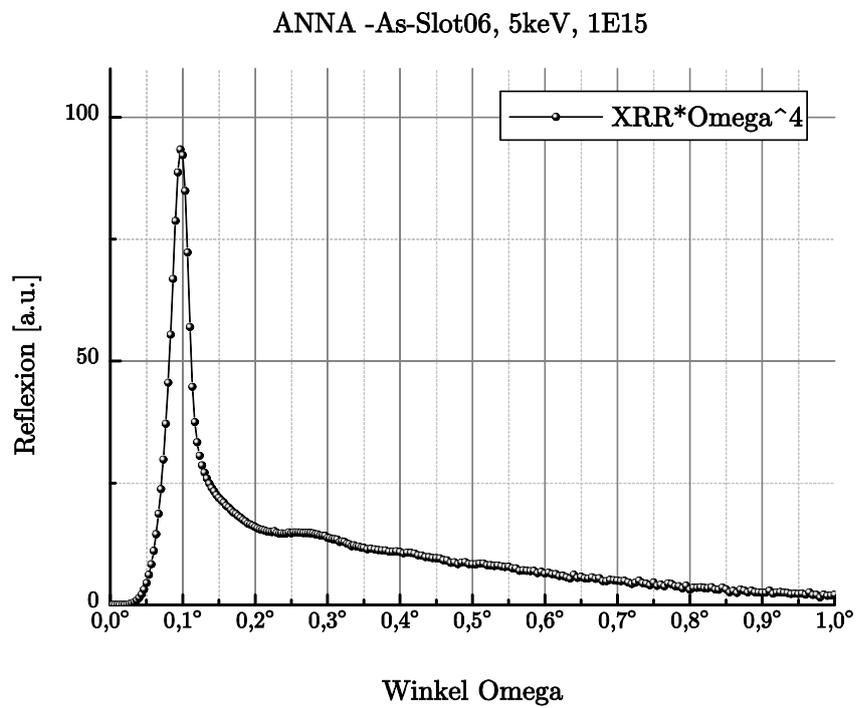


Abb. 125: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot06 – 5keV, 1E15 Nominaldosis

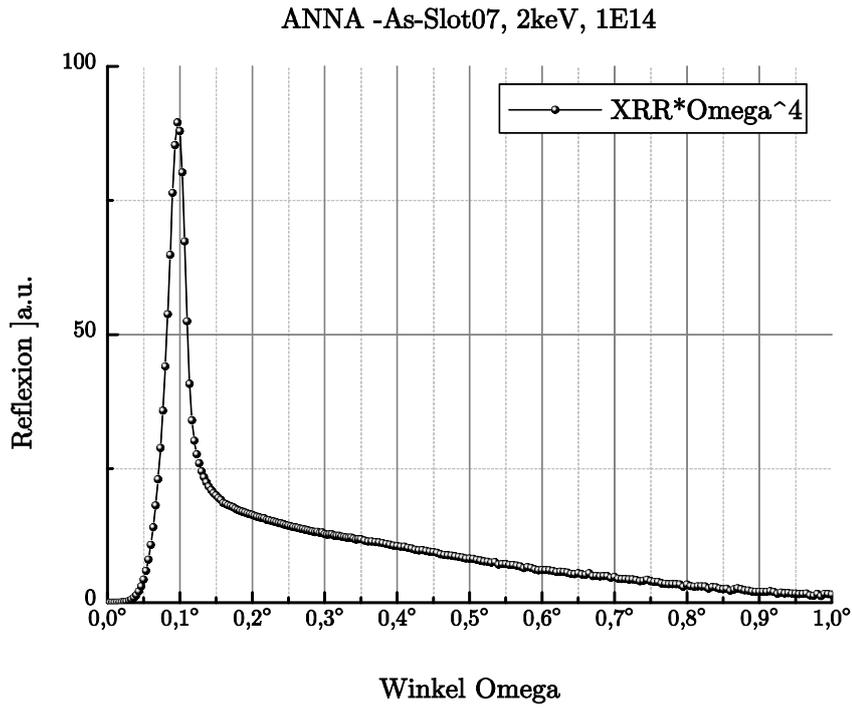


Abb. 126: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot07 – 2keV, 1E14 Nominaldosis

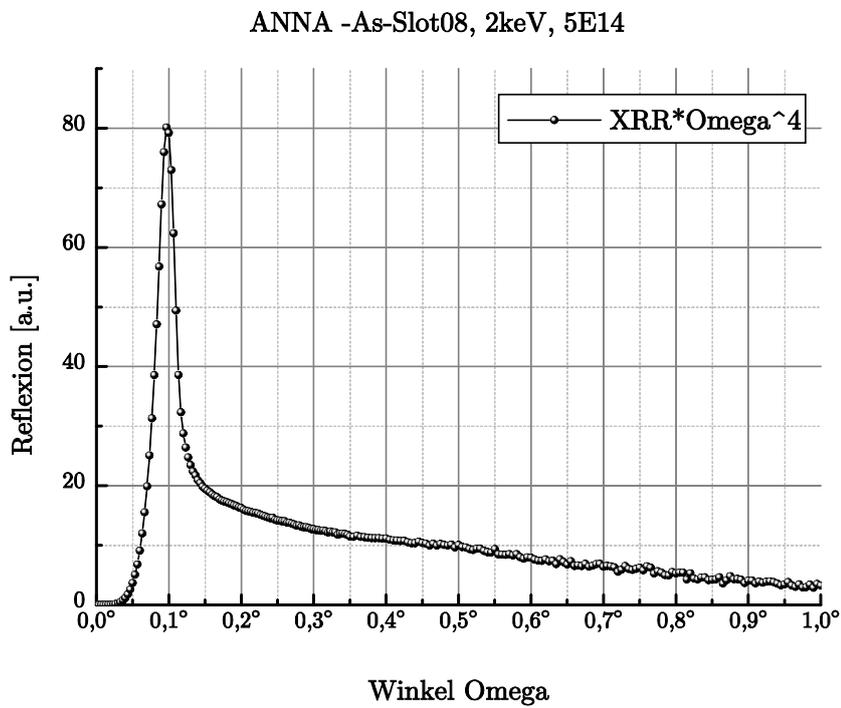


Abb. 127: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot08 – 2keV, 5E14 Nominaldosis

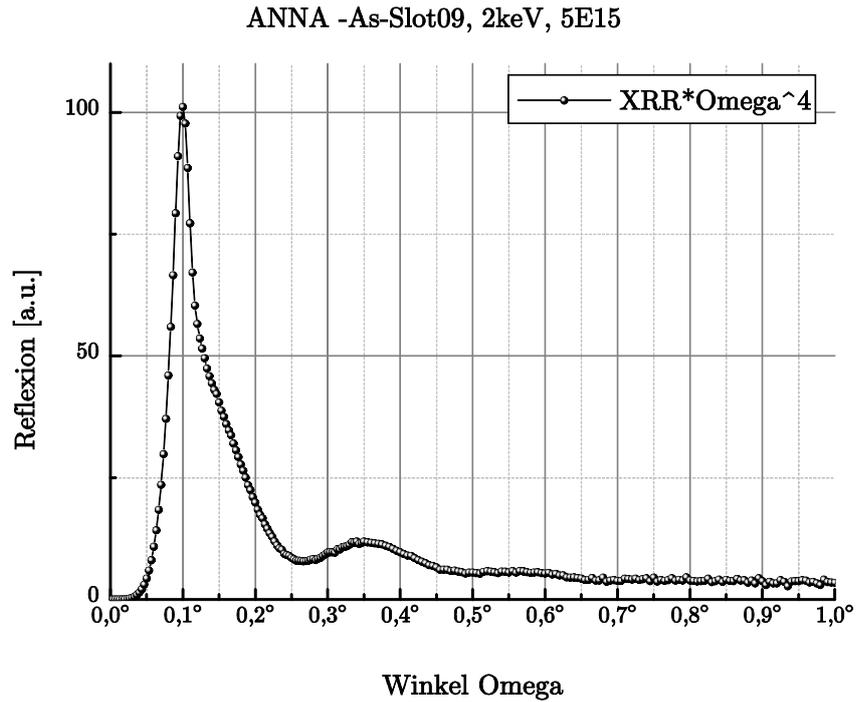


Abb. 128: XRR Omega-Darstellung ANNA-Slot09 – 2keV, 5E15 Nominaldosis

Vergleicht man die Kurven mit den vom Hersteller der Probe gemachten Angaben (siehe Tab. 6), so kann man annehmen, dass je höher die Dosis und die Implantationsenergie ist, umso ausgeprägter und zu kleineren Winkeln verschoben sind die Maxima im Kurvenverlauf - Abb. 129: Reflexion zweier As-Implantat-Proben - „Omega“-Darstellung

soll dies zeigen. In der schwarzen Kurve ist bei etwa $\Omega=0,7^\circ$ ein breites Maximum zu erkennen, bei der roten Kurve verschiebt sich dieses zu einem Winkel von ca. 0.35° und wird auch schmaler.

Nach dem Auswerten der Proben - Anna Slot01 war reines Silizium - kommt man zu dem Ergebnis, dass die Dosis bei allen Proben höher ist als vom Probenhersteller angegeben (Tab. 6).

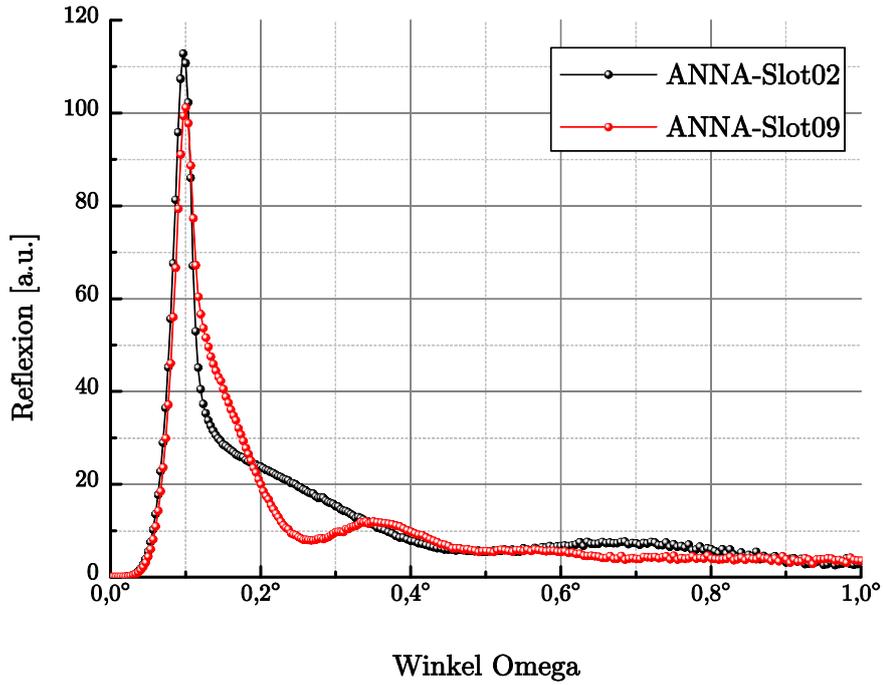


Abb. 129: Reflexion zweier As-Implantat-Proben - „Omega“-Darstellung

	Implantations- energie (keV)	Nominaldosis (Atome/cm ²)	Dosis gemessen (Atome/cm ²)
ANNA Slot01	0	0	0
ANNA Slot02	0.5	1.00E+15	1.159E+15
ANNA Slot03	1	1.00E+15	1.158E+15
ANNA Slot04	2	1.00E+15	1.140E+15
ANNA Slot05	3	1.00E+15	1.118E+15
ANNA Slot06	5	1.00E+15	1.102E+15
ANNA Slot07	2	1.00E+14	1.199E+14
ANNA Slot08	2	5.00E+14	5.832E+14
ANNA Slot09	2	5.00E+15	5.508E+15

Tab. 6: Messergebnisse der ANNA-Arsen-Implantat-Proben

8.3.4 Hafnium-Oxid Schichten

Die dritte Messserie bestand aus nur drei Hafnium-Oxid-Schichtproben mit unterschiedlicher Dicke bzw. bei der D07-Probe auch mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Oxid-Schicht. Die Proben stammen von der belgischen Firma IMEC und sollten folgendermaßen aufgebaut sein (vgl. :

- HfO_2 mit 2nm bzw. 5nm, HfSiO_x (60% Hf) mit 2nm bei der Probe D07
- SiO_2 mit 1nm Dicke
- Si Substrat

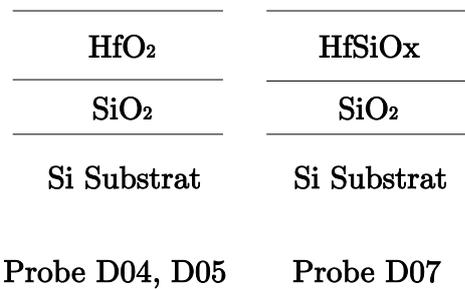


Abb. 130: Schichtaufbau der Ti-Schichten

Wie schon bei den anderen Proben zeigen die nachfolgenden Abbildungen die Fluoreszenzkurven der Proben.

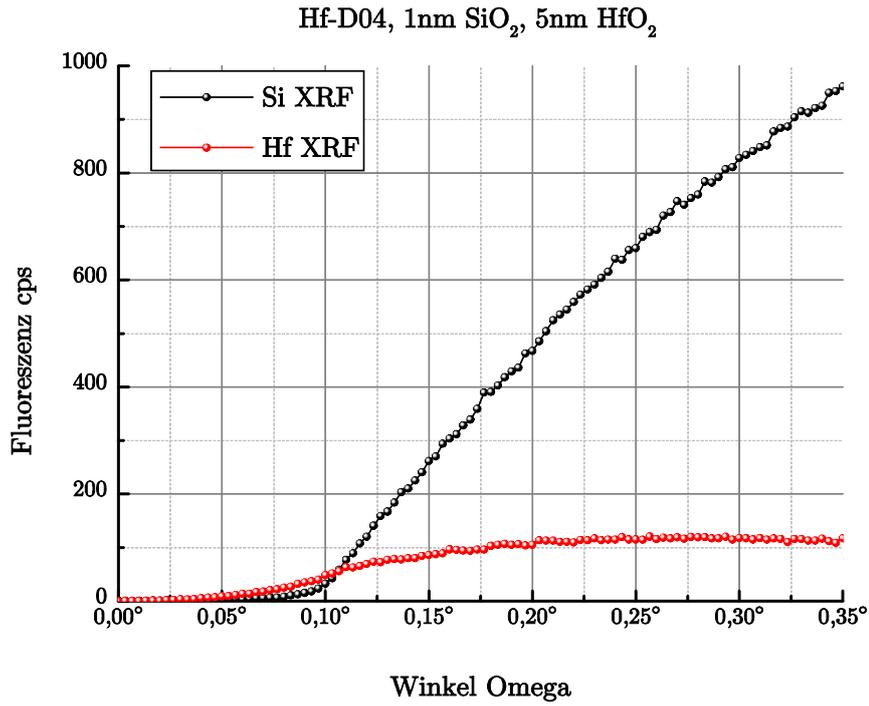


Abb. 131: XRF Hf-D04, 1nm SiO₂, 5nm HfO₂

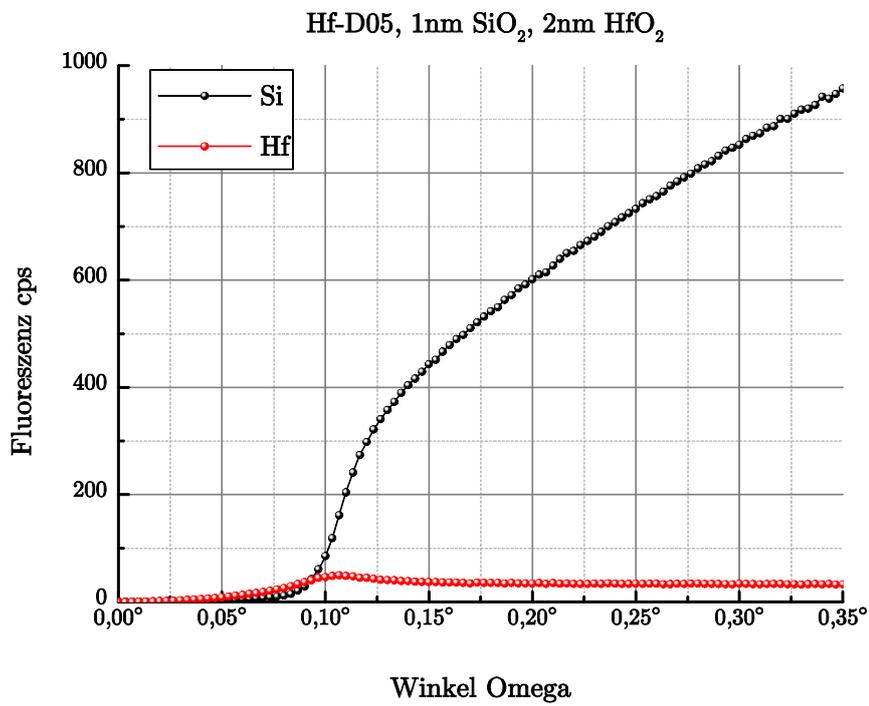


Abb. 132: XRF Hf-D05, 1nm SiO₂, 2nm HfO₂

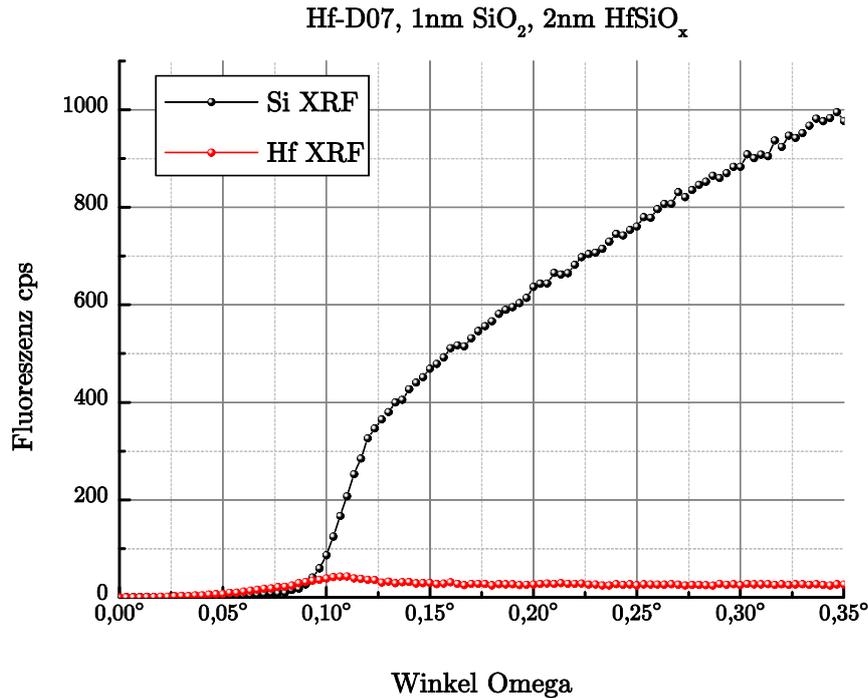


Abb. 133: XRF Hf-D07, 1nm SiO₂, 2nm HfSiO_x

Bei Abb. 131 fällt der quasi konstante Anstieg in der Si-Fluoreszenz auf. Dies liegt daran, dass die Fluoreszenz grundsätzlich von der Dichte und der Dicke des verwendeten Materials abhängt. Hafnium hat eine größere Dichte als Titan oder Arsen, daher verschiebt sich der kritische Winkel der Totalreflexion auch zu größeren Winkeln. D.h. dass der Röntgenstrahl am Hf bis zum Erreichen des kritischen Winkels totalreflektiert wird, erst dann durch diese Schicht durchdringt und das Si anregen kann. Da bei diesen Winkeln der kritische Winkel des Si bereits überschritten ist, kommt es in der Fluoreszenzkurve nicht zu dem steilen Anstieg um den kritischen Winkel, sondern es ergibt sich dieser quasi konstante Anstieg in der Intensität.

Die nachfolgenden Reflexionskurven zeigen keine Besonderheiten. Aufgrund der geringen Dicke der Schicht bei den Proben D05 und D07 (jeweils 2nm) erkennt man im Winkelbereich bis 1° keine Maxima, wie dies im Gegensatz dazu bei der dickeren Probe D04 (5nm) der Fall ist.

Tab. 7 zeigt die Daten der drei Hf-Proben. Für die Schicht der Probe Hf-D07 ergab sich zusätzlich folgende Zusammensetzung: 60,02% Hf, 18,54% Si und 21,44% O.

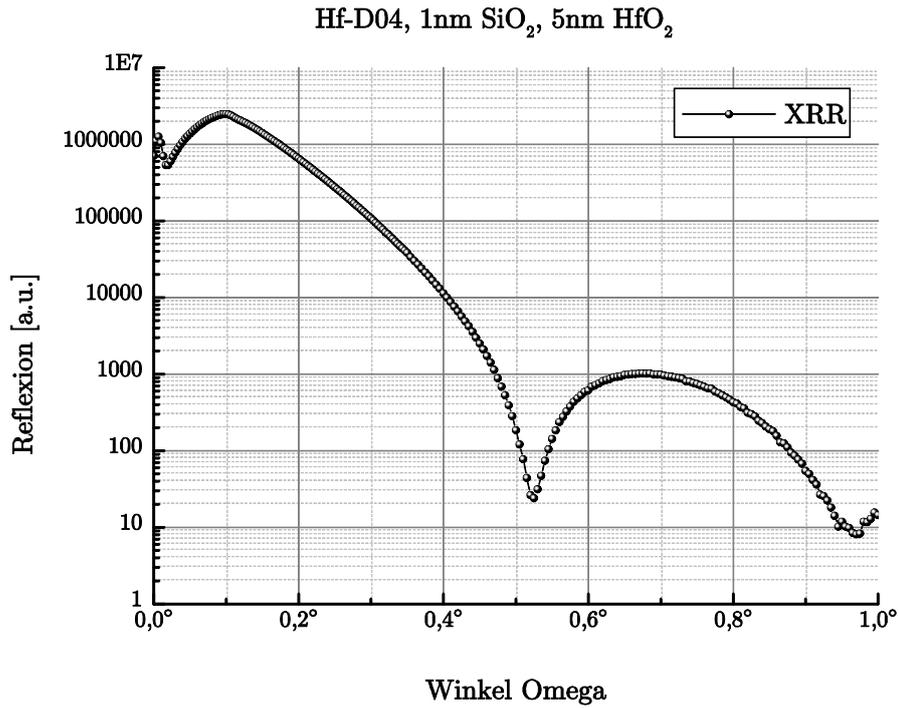


Abb. 134: XRR Hf-D04, 1nm SiO₂, 5nm HfO₂

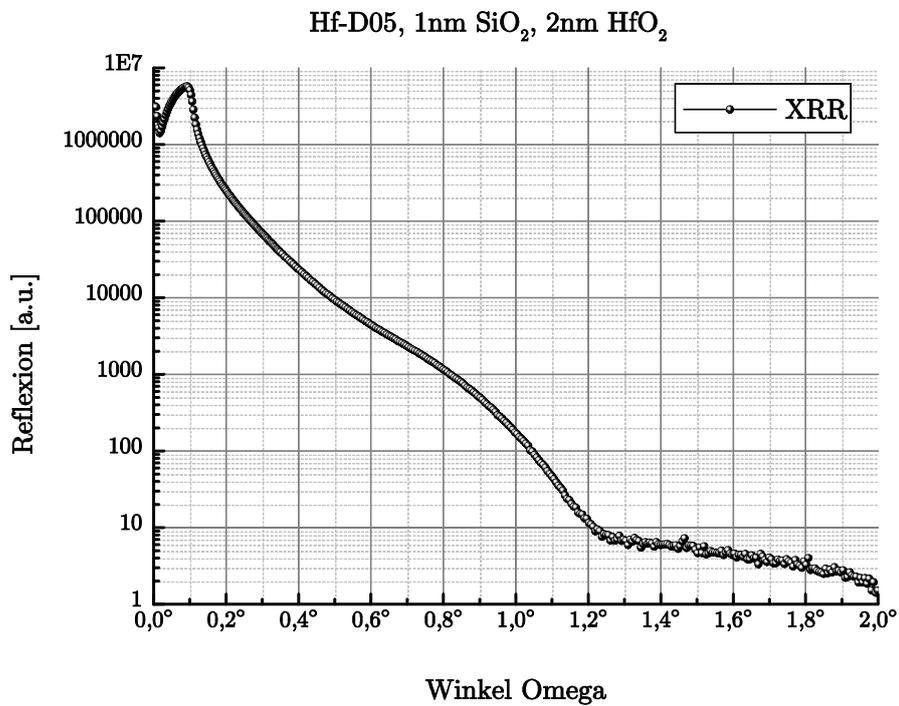


Abb. 135: XRR Hf-D05, 1nm SiO₂, 2nm HfO₂

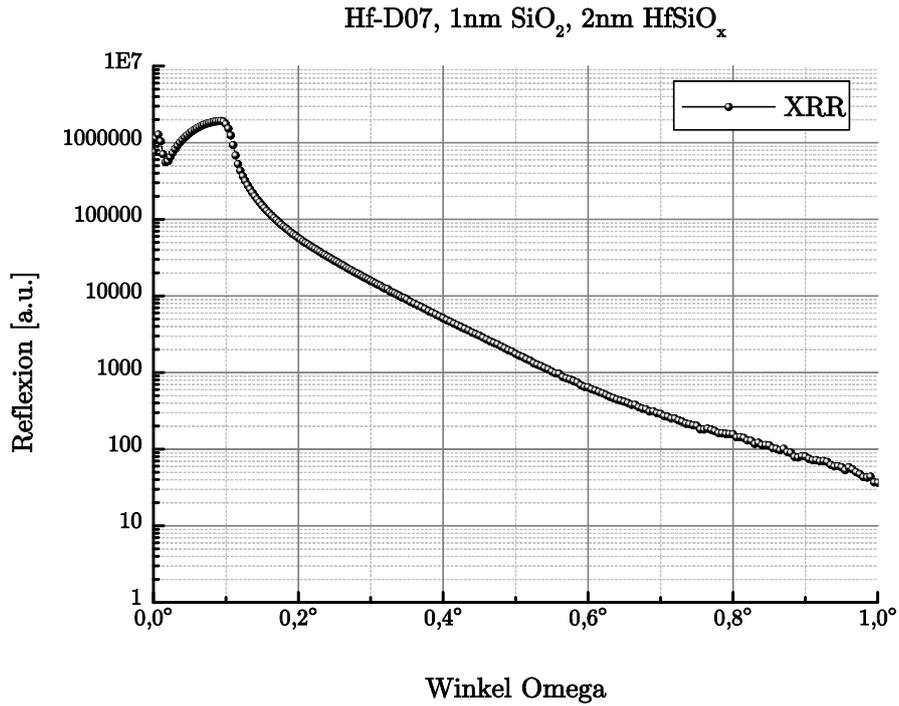


Abb. 136: XRR Hf-D07, 1nm SiO₂, 2nm HfSiO_x

Für die Proben D04 und D05 war es notwendig, beim Modell eine zweite HfO₂-Schicht mit unterschiedlicher Dichte anzunehmen, da es ohne dieser zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen gekommen ist – die Dichte einer Schicht ist demnach manchmal ein problematischer Parameter, auf den man achten muss. Mit dieser zweiten Schicht konnte die Theorie sehr gut an das Messergebnis angepasst werden. Der Aufbau der beiden Proben war demnach:

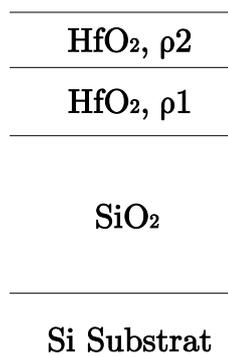


Abb. 137: Schichtaufbau der HF-D04 und Hf-D05

	Dicke Hf(Si)O_x (nm)	Dicke SiO₂ (nm)	Dichte Hf(Si)O_x	Dichte SiO₂	Gesamtdicke (nm)
Hf-D04	0,79	1,06	4,37	6,70	3,25
	2,46		12,90		
Hf-D05	1,21	1,53	5,86	1,71	2,25
	1,04		9,91		
Hf-D07	2,27	1,22	6.14	2,65	2,27

Tab. 7: Messergebnisse der Hafnium-Schicht-Proben

8.3.5 Arsen Implantate Dxx

Die letzten zu messenden Proben waren nun wieder Arsen-Implantate, welche unter unterschiedlichem Sauerstoffgehalt in Silizium implantiert wurden - die Implantationsdosis war bei allen Proben $1E15$ Atome/cm². Anschließend wurden einige der Proben mittels Laser wärmebehandelt - laser-annealed - und teilweise mit einer 1nm dünnen Si_xN_y-Schicht überzogen. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Eigenschaften der einzelnen Proben.

	Standard Sauerstoff- gehalt	Reduzierter Sauerstoff- gehalt	Oberflächen- schicht 1nm Si _x N _y	Keine Oberflächen- schicht	Laser- annealed
D10	•			•	
D11		•		•	
D12		•	•		
D13		•	•		Spike
D18	•			•	1 Puls
D40	•			•	64 Pulse
D52		•		•	1 Puls
D74		•		•	64 Pulse
D86		•	•		1 Puls
D108		•	•		64 Pulse

Tab. 8: Eigenschaften der Arsen-Implantate

Von der D10-Probe gab es zwei unterschiedliche Teile - bei einem Teilstück war As an der Oberfläche angehäuft, teilweise auch kristallisiert (D10 verunreinigt), was sich in Abb. 138 als Plateau um unteren Winkelbereich bei der roten Kurve zeigt. Beim Reinigen des zweiten Teilstückes dieser Probe wurde das As an der Oberfläche entfernt, was dazu führte, dass das Fluoreszenzsignal im Vergleich zur ungereinigten Probe wesentlich geringer ist (D10 sauber).

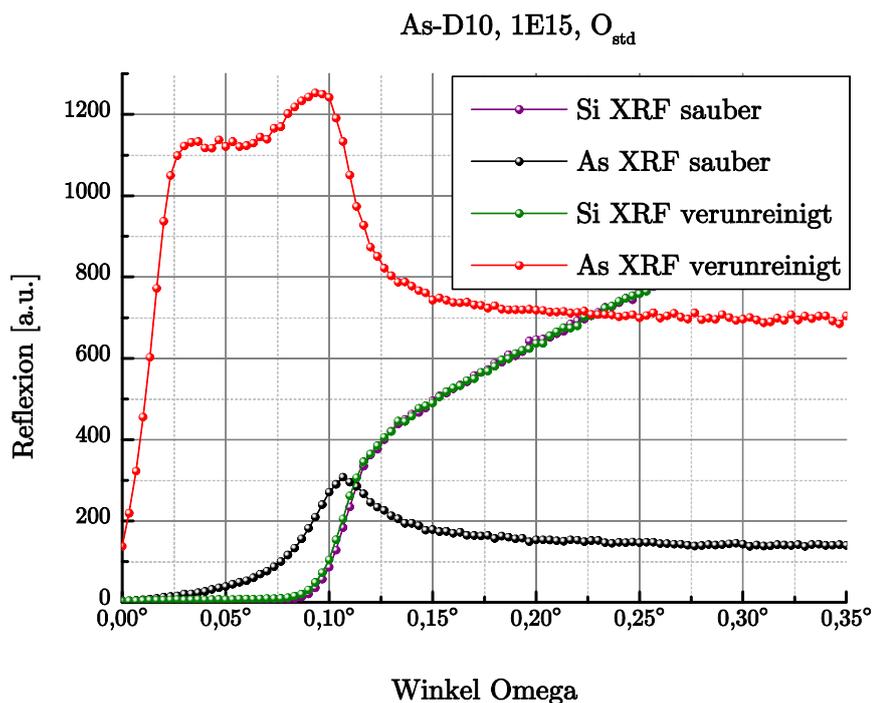


Abb. 138: Fluoreszenz verunreinigtes As-Implantat in Si-Substrat im Vergleich zur gleichen Probe nach „Säuberung“

Bei den anderen Proben war das Fluoreszenzsignal wie man es erwarten konnte. Wie schon bei den anderen Messserien zeigen die folgenden Abbildungen den Fluoreszenzverlauf für As und Si der Proben.

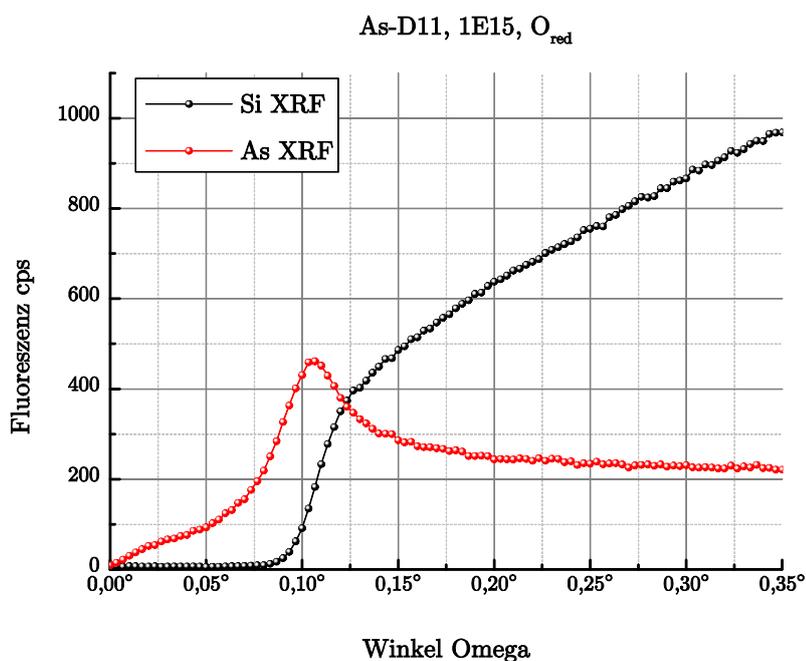


Abb. 139: XRF As-D11, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt

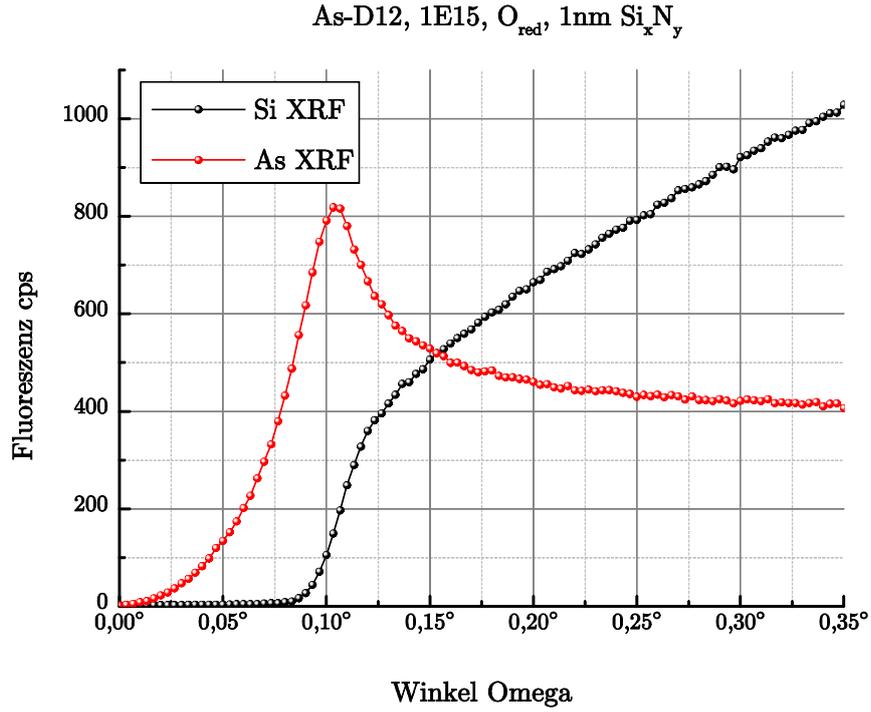


Abb. 140: XRF As-D12, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si_xN_y

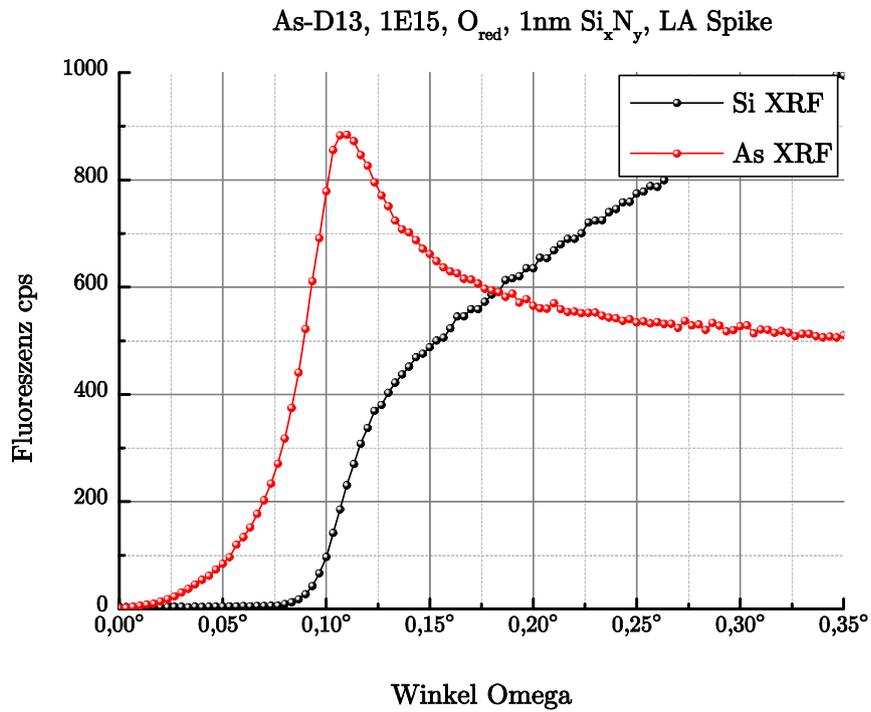


Abb. 141: XRF As-D13, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si_xN_y, LA Spike

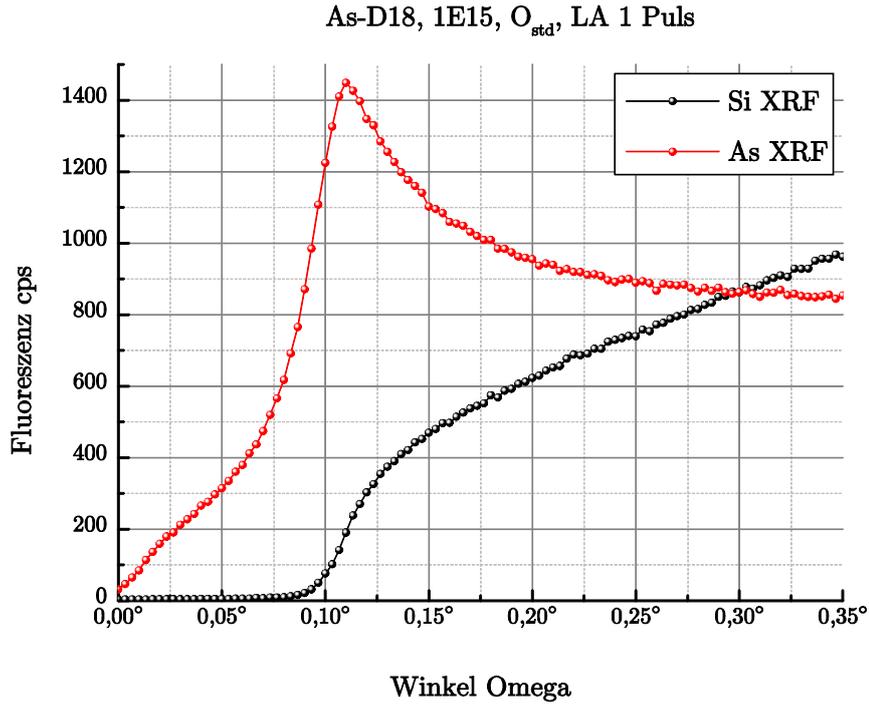


Abb. 142: XRF As-D18, 1E15, standard Sauerstoffgehalt, LA 1 Puls

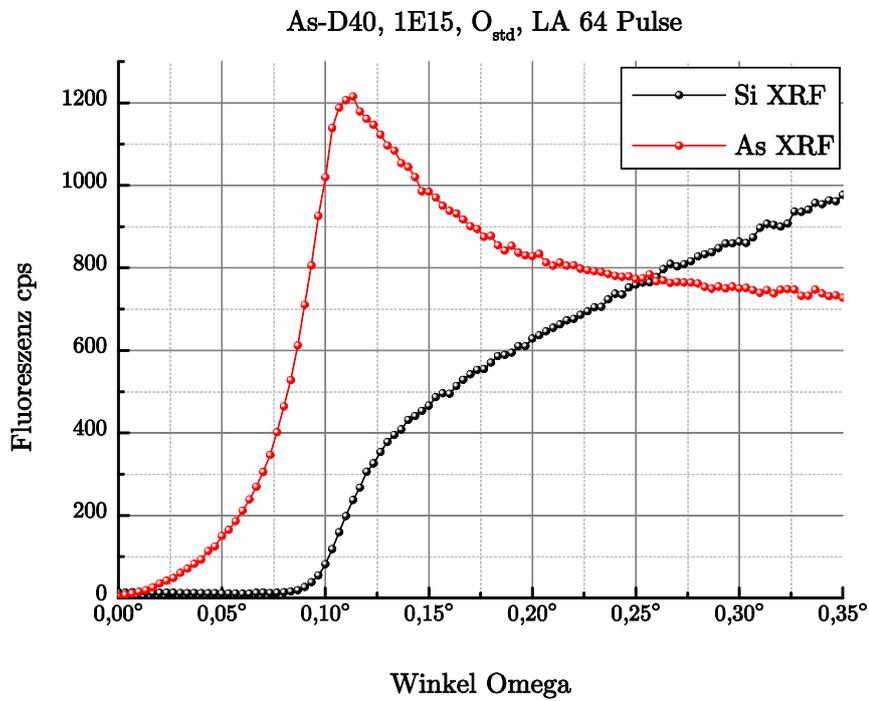


Abb. 143: XRF As-D40, 1E15, standard Sauerstoffgehalt, LA 64 Pulse

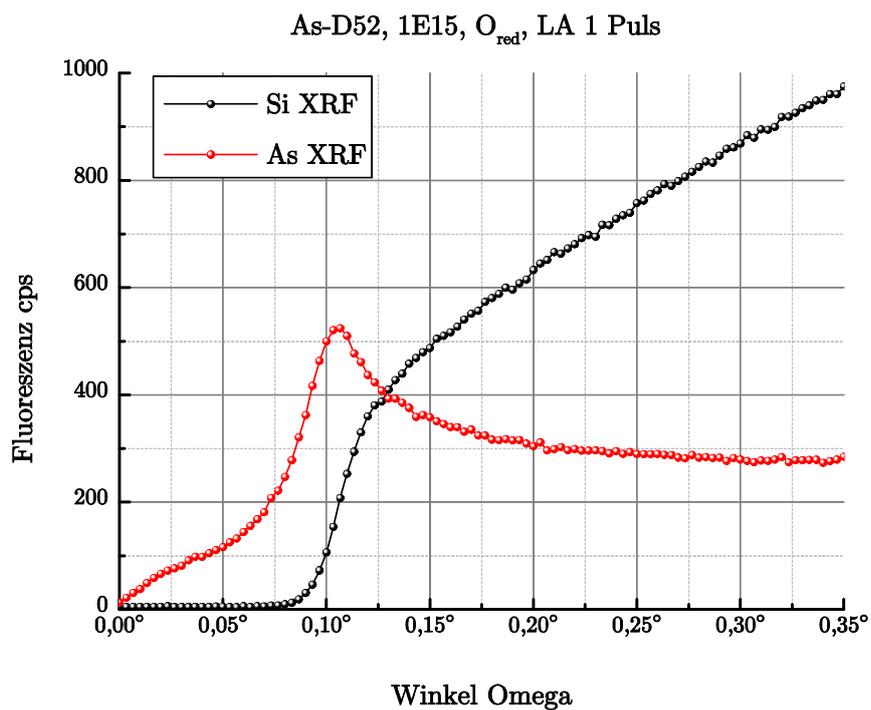


Abb. 144: XRF As-D52, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, LA 1 Puls

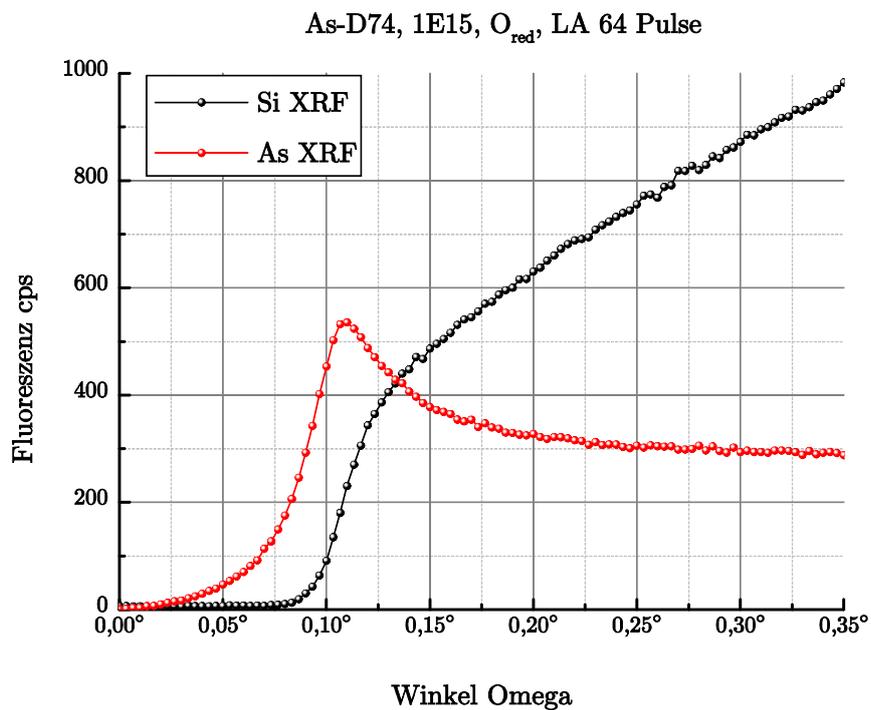


Abb. 145: XRF As-D74, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, LA 64 Pulse

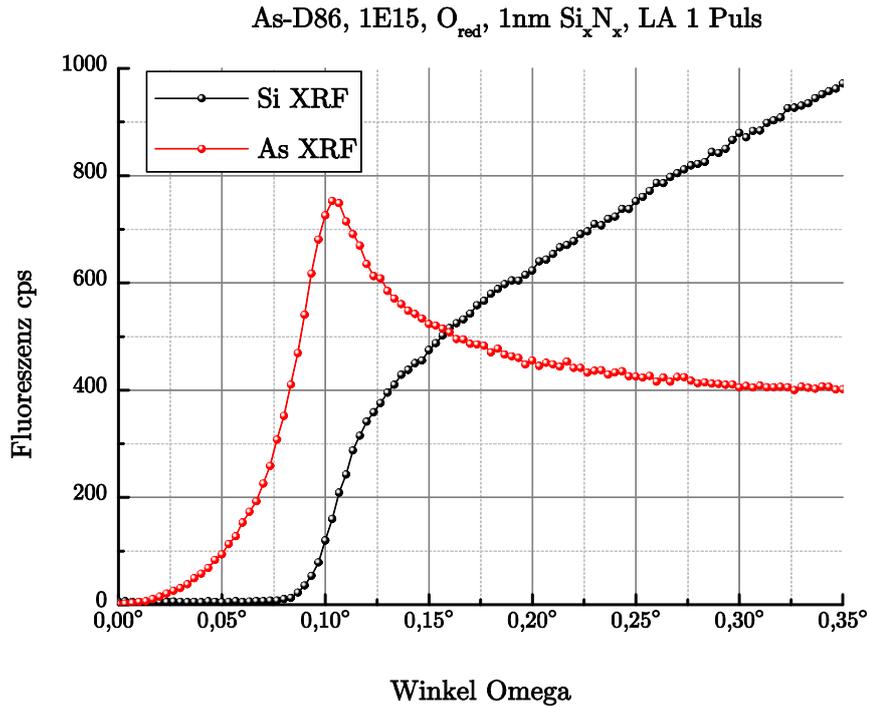


Abb. 146: XRF As-D86, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si_xN_y, LA 1 Puls

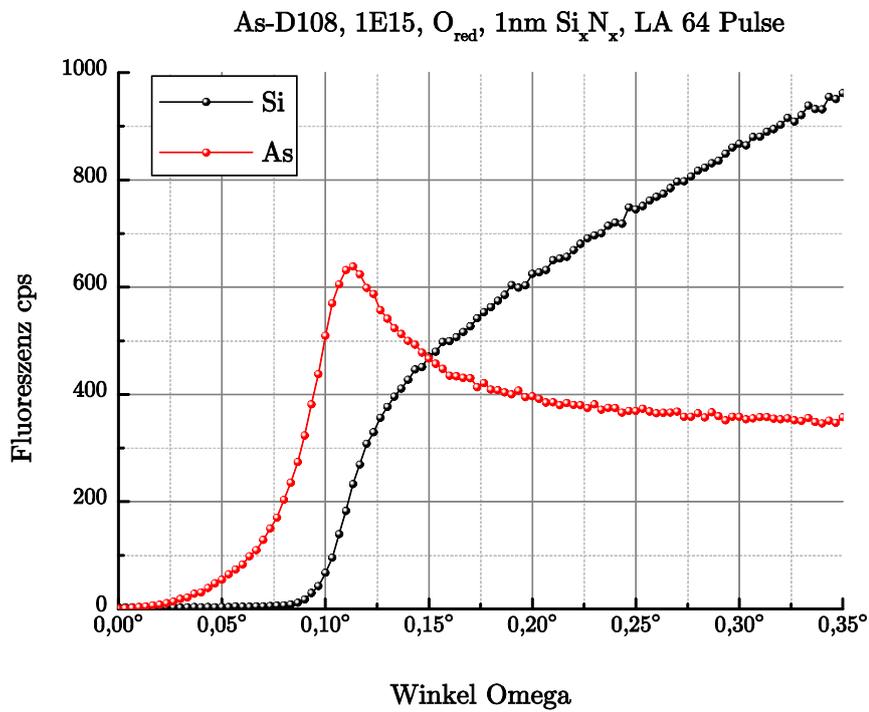


Abb. 147: XRF As-D86, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si_xN_y, LA 64 Pulse

Die Reflexionsmessungen dieser Proben ergaben folgende Diagramme:

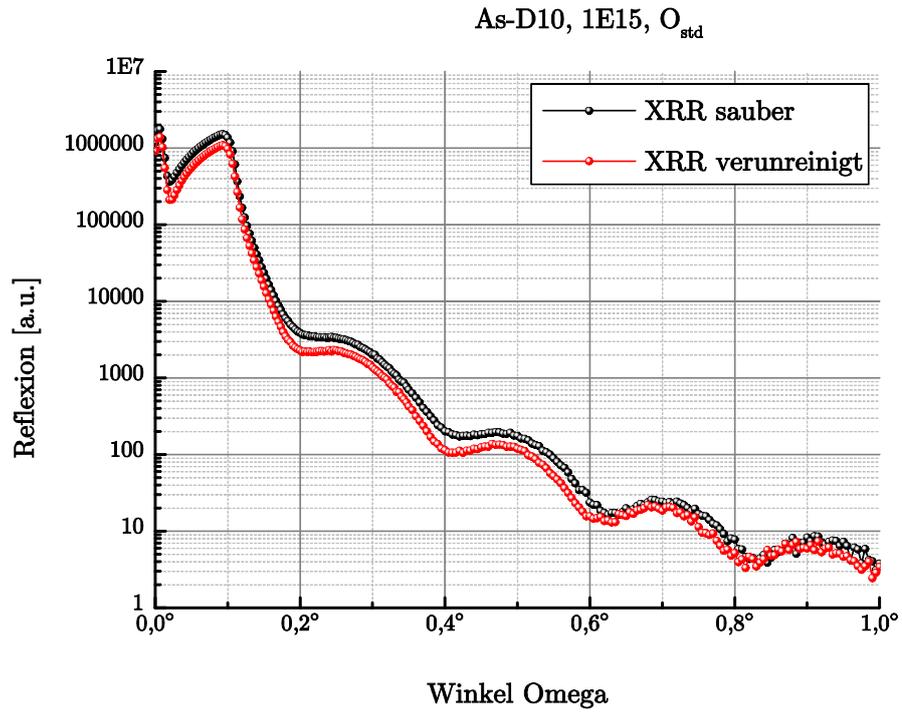


Abb. 148: XRR As-D10, 1E15, standard Sauerstoffgehalt

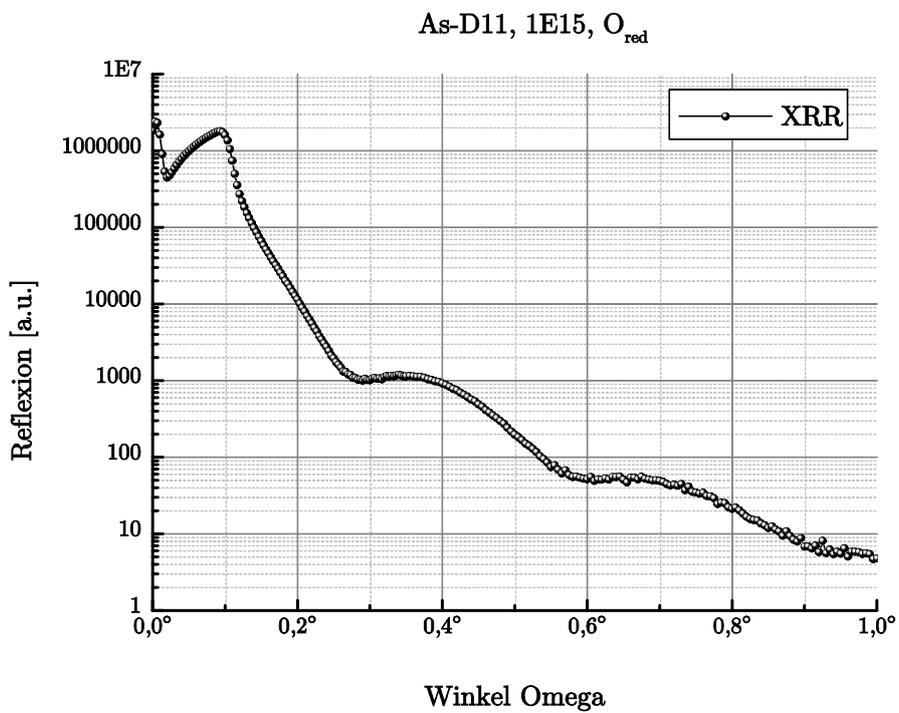


Abb. 149: XRR As-D11, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt

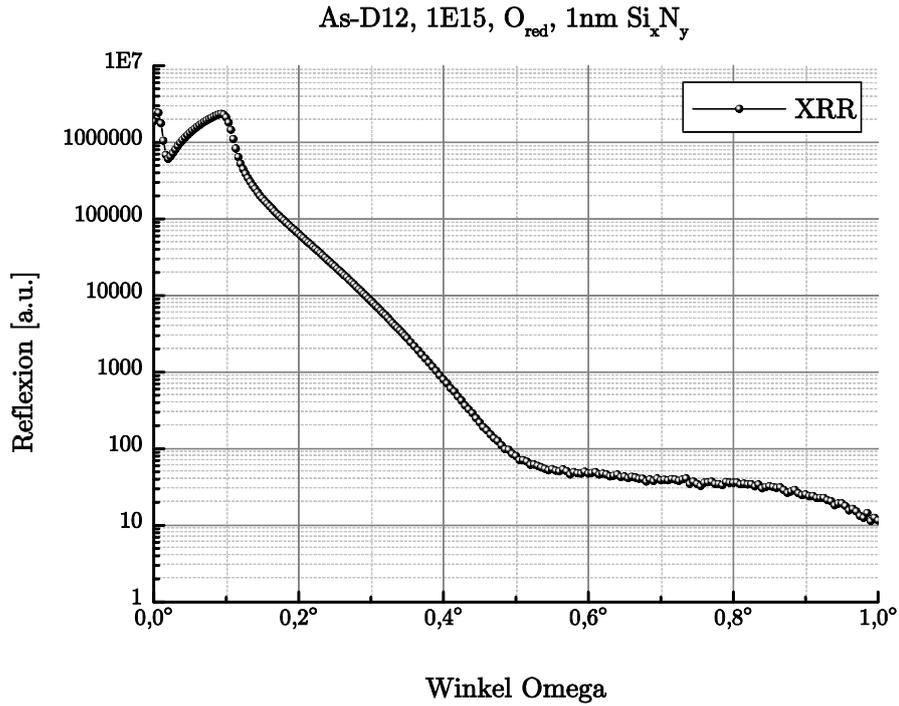


Abb. 150: XRR As-D12, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si_xN_y

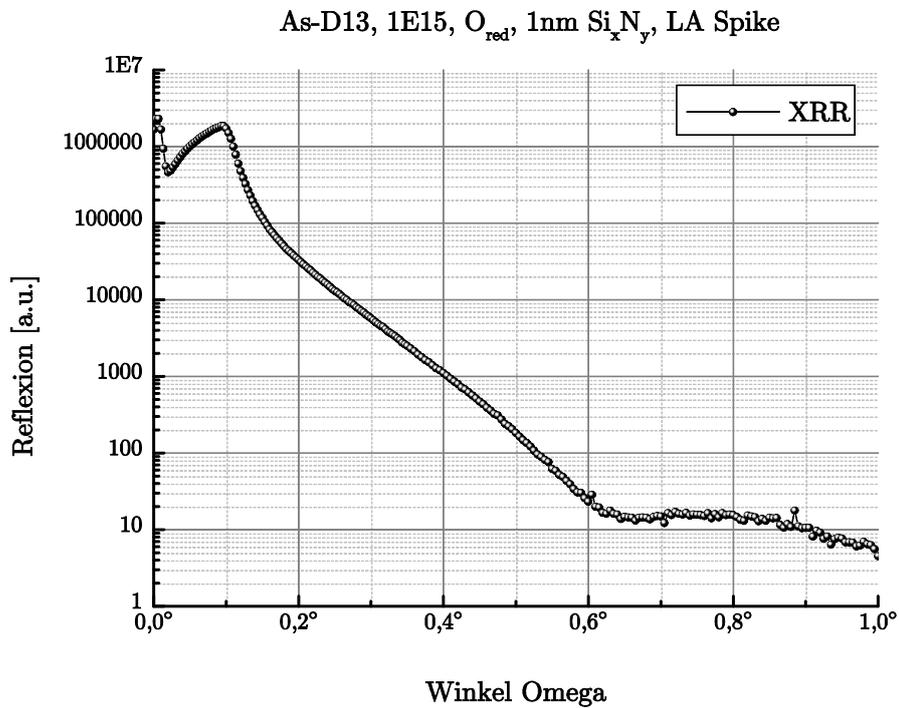


Abb. 151: XRR As-D13, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si_xN_y, LA Spike

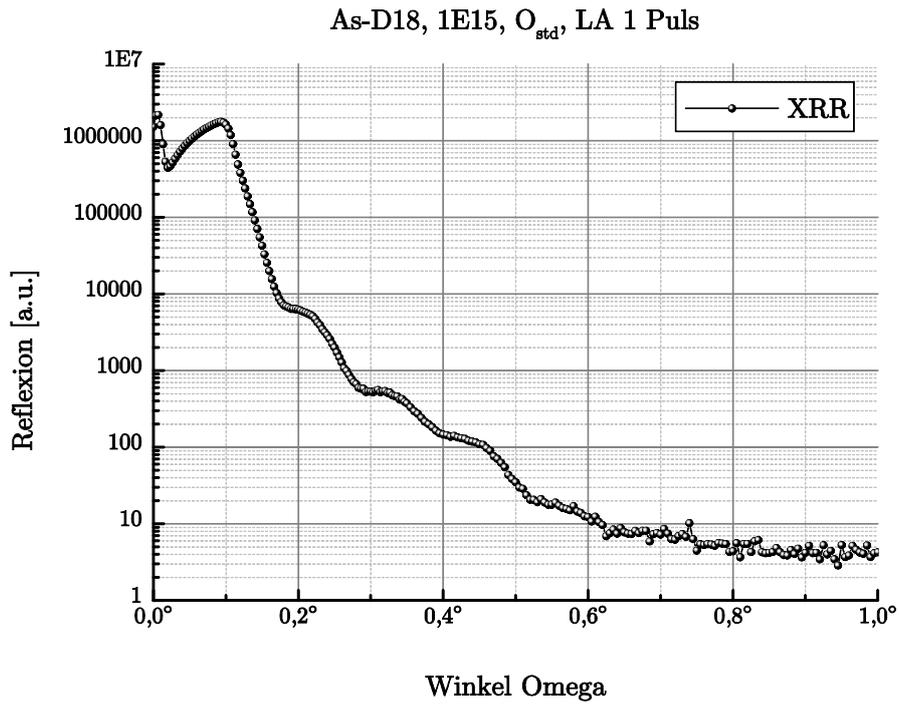


Abb. 152: XRR As-D18, 1E15, standard Sauerstoffgehalt, LA 1 Puls

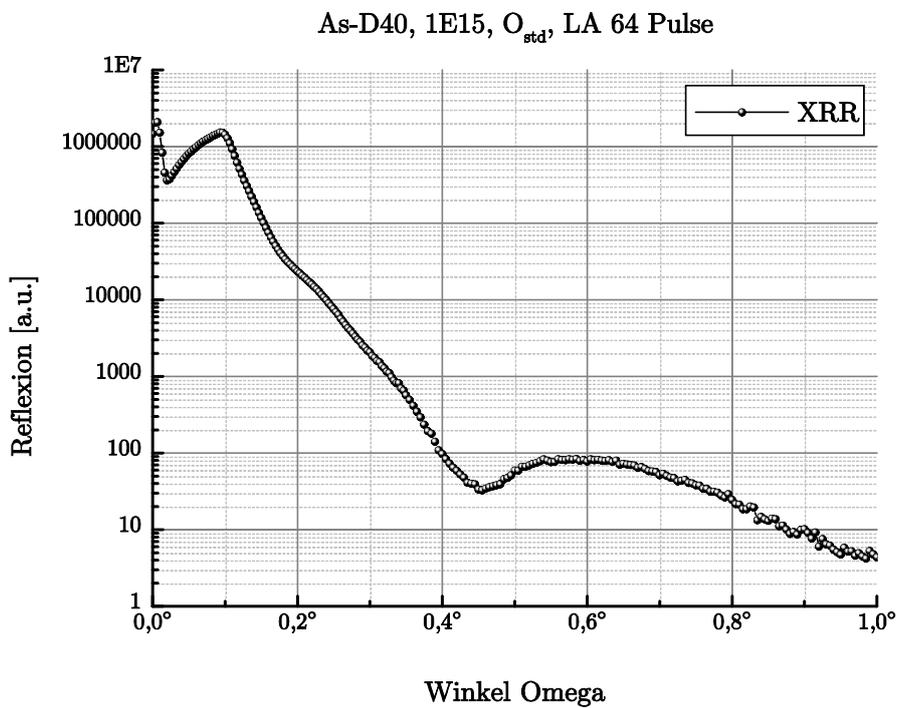


Abb. 153: XRR As-D40, 1E15, standard Sauerstoffgehalt, LA 64 Pulse

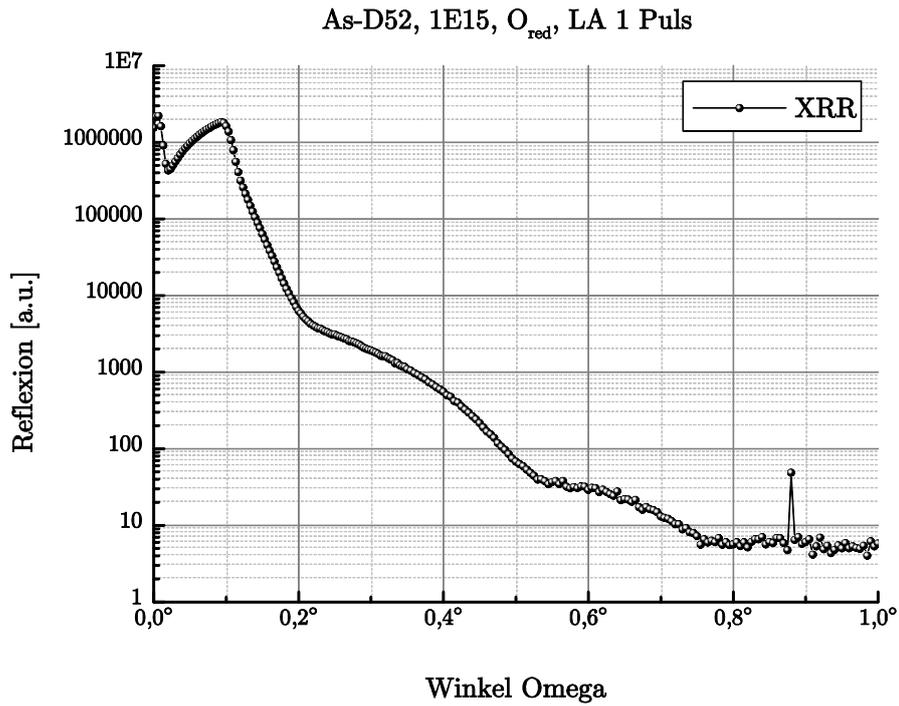


Abb. 154: XRR As-D52, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, LA 1 Puls

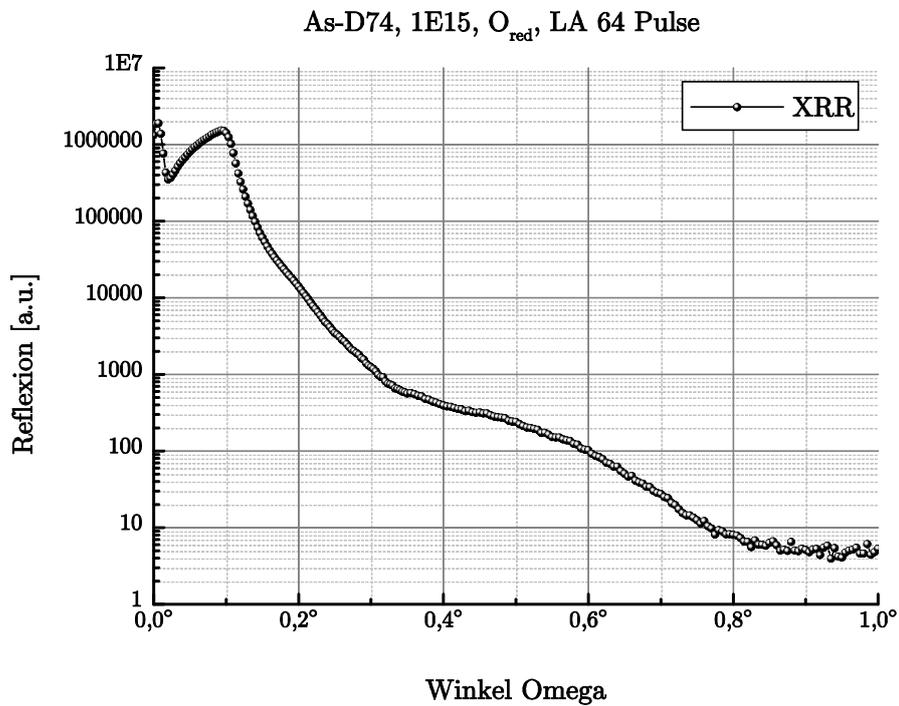


Abb. 155: XRR As-D74, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, LA 64 Pulse

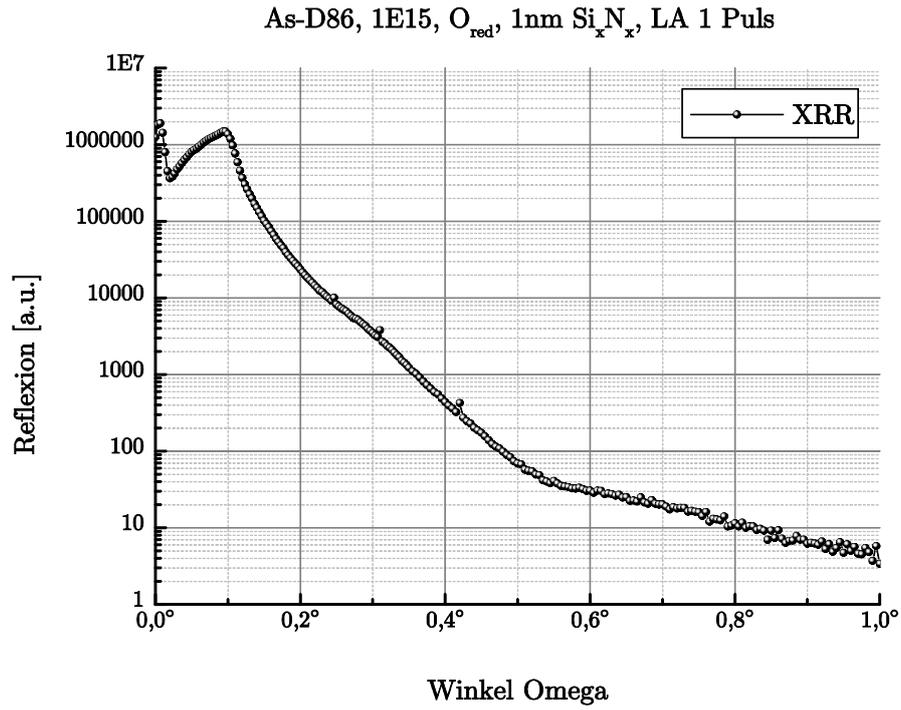


Abb. 156: XRR As-D86, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si_xN_y, LA 1 Puls

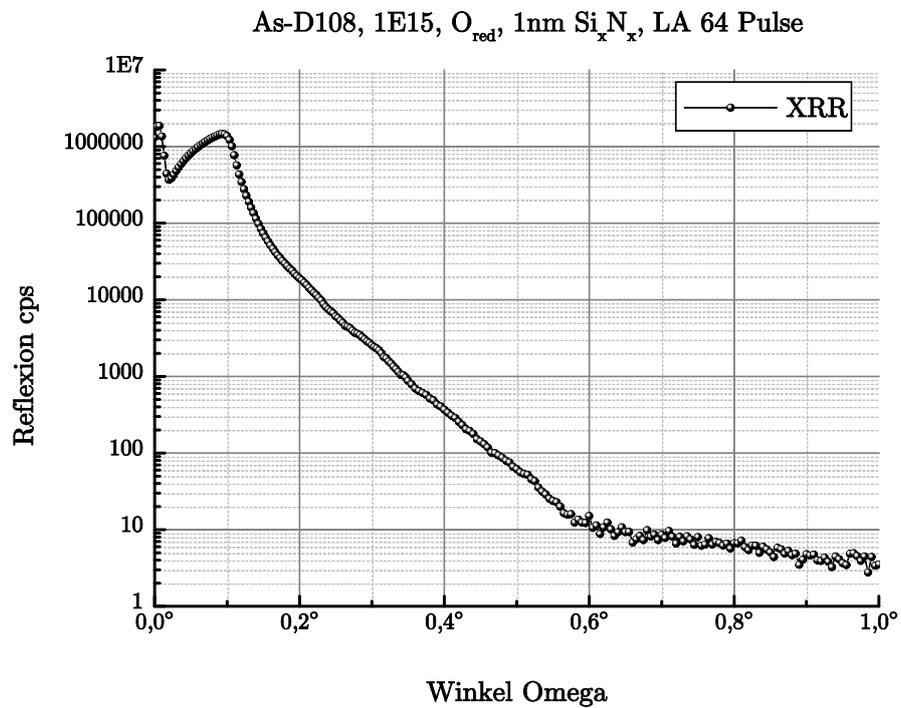


Abb. 157: XRR As-D108, 1E15, reduzierter Sauerstoffgehalt, 1nm Si_xN_y, LA 64 Pulse

Bei den Proben D11 und D18 erkennt man, dass das Verhalten der Reflexionskurve der einer Schichtprobe ähnelt. Dies liegt vermutlich daran, dass hier sehr viele As-Atome in einer bestimmten Tiefe angehäuft sind und es somit zu einem ähnlichen Verhalten kommt, als würde sich hier eine Trennschicht zwischen zwei unterschiedlichen Atomsorten befinden, an der es wie bei einer Schichtprobe zur Reflexion kommt.

Abb. 158 zeigt nochmals den Kurvenverlauf der Reflexion der zwei Proben D18 und D40. Diese Proben sind bis auf die unterschiedliche Wärmebehandlung identisch. Nach bisherigen Erkenntnisstand kann man vermuten, dass bei der stärker wärmebehandelten Probe D40 die As-Atome in der obersten Schicht praktisch vollkommen entfernt wurden.

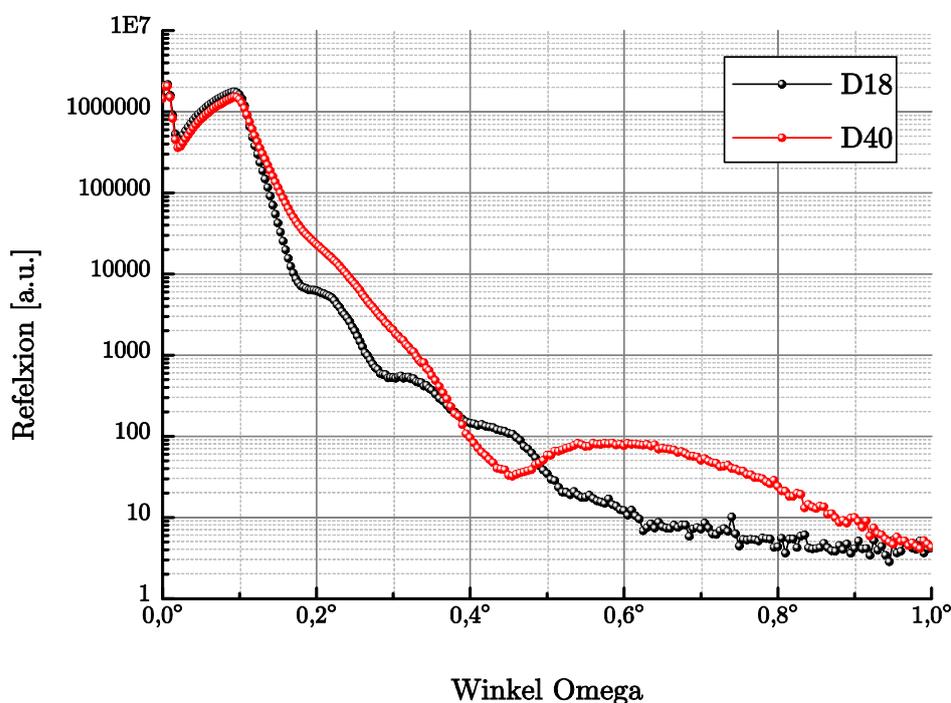


Abb. 158: Reflexion zweier As-Implantat-Proben

Wie wirkt sich nun bei sonst gleichen Eigenschaften der unterschiedliche Sauerstoffgehalt während der As-Implantation auf die Messergebnisse aus? In Abb. 159 ist dies zu sehen. Die Probe D74 wurde bei reduziertem Sauerstoffgehalt hergestellt, was dazu führt, dass die Sauerstoff-Oxid-Schicht, welche sich an der Oberfläche der Probe bildet, eine andere Dichte hat als die der Probe D40. Die geringere Anzahl an Sauerstoffatomen führt offenbar dazu, dass das Bilden einer „Schicht“ verhindert bzw. geschwächt wird und es somit nicht zu einem schichtartigen Verlauf wie bei der D40-Probe kommt. Obwohl man den Sauerstoff im bzw. auf dem Substrat nicht direkt über

die Fluoreszenz messen kann, hat dieser Auswirkungen auf das Verhalten der Reflexionskurve.

Derzeitige Auswertungen zeigen, dass das Tiefenprofil der As-Atome im Substrat bei der Probe D40 zwei Maxima aufweist, was vermutlich dazu führt, dass der Verlauf der Reflexionskurve dieser Probe in Abb. 159 ein lokales Extremum bei ca. $0,45^\circ$ aufweist. Bei der Probe D74 nimmt der As-Anteil mit zunehmender Tiefe kontinuierlich ab, daher kommt es hier zu keiner Extremstelle in der Reflexion wie bei der Probe D40 (vgl. Abb. 159).

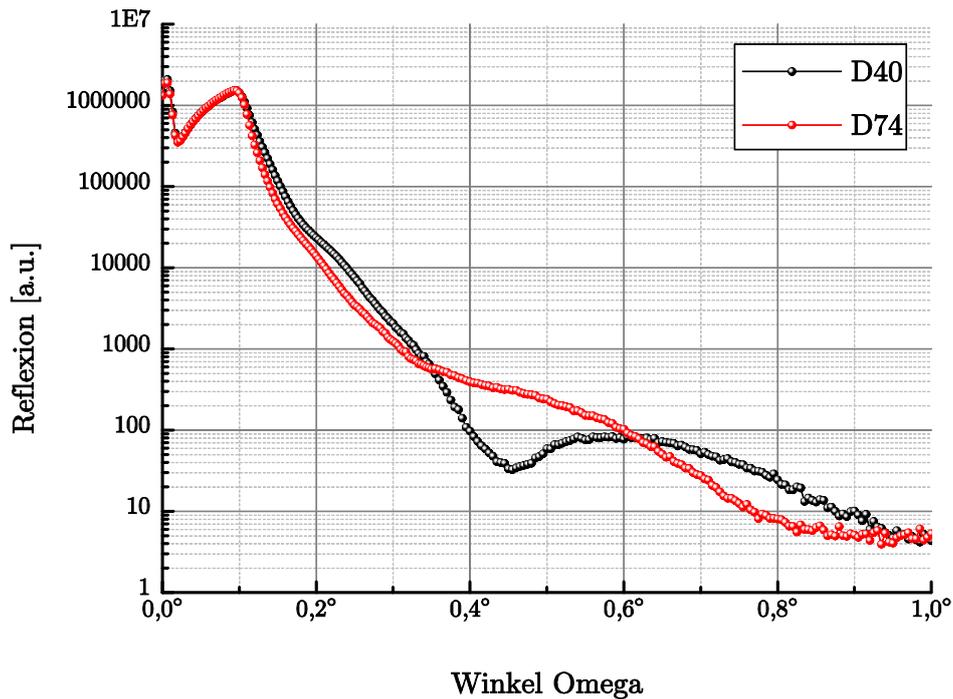


Abb. 159: Reflexion zweier As-Implantat-Proben

An diesen Proben wird bis zum aktuellen Zeitpunkt weiter simuliert und versucht die Messergebnisse zu interpretieren, da für gewisse Parameter keine zufriedenstellenden Werte errechnet werden konnten. Hier ist eine weitere Anpassung des Modells in der Auswertesoftware nötig.

Angaben über die Dosis der As-Atome können aber zum jetzigen Zeitpunkt angegeben werden, da diese hauptsächlich vom Verlauf der Fluoreszenzkurve abhängt. In nachfolgender Tabelle sind diese angegeben.

Probe	Dosis gemessen (Atome/cm²)	Probe	Dosis gemessen (Atome/cm²)
D10	1,87E15	D40	9,46E15
D11	2,96E15	D52	3,79E15
D12	4,96E15	D74	3,83E15
D13	6,59E15	D86	5,52E15
D18	1,13E16	D108	4,79E15

Tab. 9: Messergebnisse der Dxx-Arsen-Implantat-Proben

Kapitel 9

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das Hauptziel dieser Diplomarbeit war es, die vorhandene GIXRF-Messkammer so zu verbessern, dass das simultane Messen von Röntgenfluoreszenz und Röntgenreflexion möglich ist. Aus diesem Grund wurde eine neue Messeinheit konstruiert, mit der eine Reflexionsmessung möglich ist. Diese Einheit kann leicht an die vorhandene Messkammer befestigt werden und da dies ein optionaler Anbau ist, hat dieser auch keinen Einfluss auf die Messeinrichtung zur Fluoreszenzmessung.

Da die weitere Verwendung der vorhandenen Messkammer Voraussetzung war, sollte es an dieser keine Veränderungen geben - einzige Ausnahme war eine etwa 10cm lange schlitzförmige Öffnung in der Kammerwand, an der die neue Reflexionseinheit montiert ist. Dies war notwendig, um den reflektierten Strahl zum neuen Detektor zu führen, der die Anzahl der reflektierten Röntgenphotonen misst. Um auch im Vakuum Messungen durchführen zu können, wurde diese Öffnung mittels aufgeklebter Kapton-Folie vakuumfest gemacht.

Üblicherweise werden winkelabhängige Messungen mit einem Goniometer gemessen, welches einen wohl definierten Drehpunkt hat. Solch eine Konstruktion war nicht möglich, da dies bedeutet hätte, die vorhandene Messkammer komplett neu konstruieren zu müssen. Daher wurde der Detektor zur Reflexionsmessung auf einem Aufnehmer befestigt, der eine Linearbewegung eines Stellmotors in eine Drehbewegung umwandelt - somit kann ein definierter Winkel eingestellt werden, um den Detektor immer genau in den Strahl kippen zu können. Da sich auch die Höhe des reflektierten Strahles mit dem Auftreffwinkel auf die Probe ändert, wurde dieser Kippmechanismus als Ganzes auf einen Linearschlitten befestigt, der somit die Höhe des Detektors bestimmt. Da diese Konstruktion zwangsläufig zwei unterschiedliche Drehpunkte - Probe und Detektor - aufweist, müssen mittels Messsoftware am Computer die einzelnen Motorbewegungen über mehrere Korrekturen so angepasst werden,

dass sowohl Höhe als auch Kippwinkel des Reflexionsdetektors zur momentanen Position der Probe im Röntgenstrahl passt.

Das Justieren dieser Motorbewegungen war dann sehr langwierig und musste zur Kontrolle mehrmals wiederholt werden, die Winkelabweichungen der einzelnen Positionen untereinander betrug dann etwa $0,002^\circ$. Messungen mit einem Multilayer zeigten dann, dass die Kalibration erfolgreich und auch reproduzierbar war.

Mit diesen Verbesserungen wurden dann viele unterschiedliche Proben, deren Eigenschaften durch Messungen an anderen Geräten durch ausländische Partner bekannt waren, gemessen und mit diesen verglichen. Es zeigte sich, dass die Neukonstruktion in Zusammenspiel mit der neu am Institut entwickelten Software bestens funktioniert und somit auch unbekannte Proben gemessen werden können. Das Auswerten der Messungen erfolgt ebenfalls mit einer neuen, im Rahmen einer Dissertation am Institut von D. Ingerle entwickelten Software, mit deren Hilfe ein theoretisches Modell an die Messdaten der Röntgenfluoreszenz als auch der Röntgenreflexion simultan angepasst wird. Dies erlaubt ein genaueres Bestimmen der Probeneigenschaften, welche in dieser Genauigkeit vor der Modifikation nicht möglich gewesen wäre.

So zeigen z.B. geringste Änderungen in der Dichte oder Rauigkeit einer Schicht große Auswirkungen im Kurvenverlauf. Bei den Implantat-Proben hat der Sauerstoffgehalt, unter dem implantiert wurde oder auch eine nachfolgende Oberflächenbehandlung durch laser annealing großen Einfluss auf das Endergebnis. Am beeindruckendsten sind aber die Ergebnisse für die Schichtdicke. Bereits Unterschiede in der Dicke von etwa $0,5\text{nm}$ zeigen deutlich unterschiedliche Kurvenverläufe. Diese Genauigkeit war vor dem Umbau der Messkammer nicht absehbar.

Abschließend ist zu sagen, dass die modifizierte Messkammer sowohl von der Funktionsweise als auch von der Genauigkeit dem eines Goniometers entspricht, bei einem finanziellen Einsatz, der im Vergleich zu diesem wesentlich geringer ist.

LITERATURVERZEICHNIS

[1]

W. D. Coolidge, *A Powerful Rontgen Ray Tube with a Pure Electron Discharge*, *Physical Review* 2 (1913), Dez., Nr. 6, S. 409–430.

[2]

Paul Frame, *Coolidge X-ray Tubes*. Version: Juli 2007.
www.orau.org/ptp/collection/xraytubescoolidge/coolidgeinformation.htm

[3]

B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff (Eds.),
Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer 2006,
ISBN-10 3-540-28603-9

[4]

Wolfgang Demtröder, *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, Springer 2004, ISBN 3-540-20210-2

[5]

Wolfgang Demtröder, *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer 2005, ISBN 3-540-21473-9

[6]

Wolfgang Demtröder, *Experimentalphysik 4 - Kern-, Teilchen- und Astrophysik*, Springer 2005, ISBN 3-540-21451-8

[7]

Robert Rothhardt, *Elektromagnetisches Spektrum*. Version: Mai 2002.
www.roro-seiten.de/physik/lk12/emwellen/elektromagnetisches_spektrum.html

[8]

Albert Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. *Annalen der Physik* 17 (1905), S.132–148

[9]

Peter Wobrauschek, *Spezialverfahren der RFA*. – Vorlesungsskriptum für Studenten der TU-Wien

[10]

M. Faber, H. Leeb, *Atom- und Molekülphysik*. Vorlesungsskriptum. TU Wien, WS 2007/08.

[11]

H. Breuer, *Atlas zur Physik*, Band 2, Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH & Co. KG, München, 4. Auflage Mai 1996

[12]

J. Aiginger,; P. Wobrauschek, *Strahlenphysik* – Vorlesungsskriptum für Studenten der TU-Wien

[13]

Hermann Haken, Hans Wolf, *Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer 1996, ISBN 3-540-61237-8

[14]

N.A. Dyson, *X-Rays in Atomic and Nuclear Physics*, Cambridge University Press, 1990

[15]

D. Attwood, *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation*, Cambridge University Press, 2000.

[16]

H. A. Kramers, *On the theory of x-ray absorption and of the continuous x-ray spectrum*, Philosophical Magazine 46 (1923), S. 836–871

[17]

H. Kulenkampff, *The continuous x-ray spectrum*, Annalen der Physik 69 (1923), S. 548–596

[18]

M. Mantler, P. Varga, *Physikalische Analytik*. Vorlesungsskriptum, TU Wien.

[19]

von Cepheiden (Rainer Ziel), Wikimedia Commons: EDX-Atommodell.gif)
[GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>) oder CC-BY-SA-3.0
(<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

[20]

Henry Gwyn J. Moseley, *The High Frequency Spectra of the Elements II*,
Philosophical Magazine 27 (1914), S. 703–713

[21]

Natalia Marosi, *Aufbau eines EDXRS-Mikroanalyse-Messplatzes mit
Polykapillaroptik*, Atominstitut der Österreichischen Universitäten an der
Technischen Universität Wien, Diplomarbeit, 2002

[22]

J. H. Hubbell, W. J. Veigele, E. A. Briggs, R. T. Brown, D. T. Cromer, R. J.
Howerton, *Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Functions, and Photon
Scattering Cross Sections*, Journal of Physical and Chemical Reference Data 4
(1975), S. 471–538. – erratum in J. Phys. Chem. Ref. Data 6, 615-616 (1977)

[23]

C.T. Chantler, K. Olsen, R.A. Dragoset, J. Chang, A.R. Kishore, S.A.
Kotochigova, D.S. Zucker, *X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering
Tables*. Version: Mai 2003.

<http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/Text/cover.html> – NIST Standard
Reference Database 66

[24]

Arthur H. Compton, *A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light
Elements*, Physical Review 21 (1923), Mai, Nr. 5, S. 483–502

[25]

Oskar Klein, Yoshio 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), November, Nr. 11-12, S.853-868

[26]

Liste der Preisträger seit 1901. <http://nobelprize.org/> – Official web site of the Nobel Foundation

[27]

R. Klockenkämper, *Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis.* John Wiley & Sons, 1997. ISBN 0-471-30524-3

[28]

Andreas Roschger, *Localization of trace elements in bone tissue using synchrotron radiation induced micro-XRF in combination with quantitative backscattered electron imaging,* Atominstitut der Österreichischen Universitäten an der Technischen Universität Wien, Diplomarbeit, 2011

[29]

Wissenschaft-Online, Lexikon der Physik, <http://www.wissenschaft-online.de/abo/lexikon/physik/134>, Spektrum Akademischer Verlag

[30]

Ron Jenkins, R. W. Gould, Dale Gedcke, *Quantitative X-Ray Spectrometry,* 4. Auflage, New York, Marcel Dekker, Inc., 1981

[31]

Rene E. V. (Hrsg.) Grieken, Andrzej A. (Hrsg.)Markowicz, *Practical spectroscopy series Volume 29,* Bd. 29, *Handbook of X-Ray Spectrometry,* 2nd Edition Revised and Expanded, New York, Marcel Dekker, Inc., 2002. – ISBN 0-8247-0600-5

[32]

Bernhard Pemmer, *Studien zur Quantifizierung - In vivo energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse von Blei im menschlichen Knochen,* Atominstitut der Österreichischen Universitäten an der Technischen Universität Wien, Diplomarbeit, 2007

[33]

M.J. Berger, J.H. Hubbell, S.M. Seltzer, J. Chang, J.S. Coursey, R. Sukumar, D.S. Zucker, *XCOM: Photon Cross Sections Database*, Version: März 1998.

<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html> – NIST Standard Reference Database 8 (XGAM)

[34]

Norbert Zöger, *Micro x-ray fluorescence analysis and micro-tomography of human bone and tissue*, Atominstitut der Österreichischen Universitäten an der Technischen Universität Wien, Dissertation 2005

[35]

Jens Als-Nielsen, Des McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics - Second Edition*, John Wiley & Sons, ISBN 978-0-470-97395-0

[36]

"Abi-Physik" Online-Lernportal,

<http://www.abi-physik.de/buch/quantenmechanik/bragg-gleichung/>

[37]

P. Kirkpatrick, A.V. Baez, *Formation of Optical Images by X-Rays*, Journal of the Optical Society of Amerika, Vol 38, S.766-773 (1948)

[38]

Albrecht Messerschmidt, *X-Ray Crystallography of Biomacromolecules – A Practical Guide*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2007, Weinheim, Germany

[39]

R. E. van Grieken, A. A. Markowicz, eds., *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Practical spectroscopy series Volume 29, New York, Marcel Dekker Inc., 2nd edition revised and expanded ed., 2002.

[40]

USGS – Coastal and Marine Geology Program U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm>

[41]

Markus A. Hennig; SVG-Umsetzung: Cepheiden, *Wikipedia – Die freie Enzyklopädie*, <http://de.wikipedia.org/wiki/Dotierung>

[42]

Florian Meirer, *Integration eines Si-Drift-Detektors in einen vollautomatischen Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Waferanalysator*, Atominstitut der Österreichischen Universitäten an der Technischen Universität Wien, Diplomarbeit, 2005

[43]

Wikipedia – The Free Encyclopedia

http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence#Si.28Li.29_detectors

[44]

J. Kemmer, *New Concepts of Silicon Drift Detectors and Electronic for Industrial Application*. 2004. – Vortragsunterlagen

[45]

Emilio Gatti, Pavel Rehak, *Semiconductor Drift Chamber – An Application of a Novel Charge Transport Scheme*, *Nuclear Instruments and Methods* 225 (1984), S.608–614

[46]

KETEK GmbH, <http://www.ketek.net/>, Manual zum VITUS SDD, Revision 2 vom August 2012

http://www.ketek.net/fileadmin/user_upload/Downloads/VITUS/KETEK_AppNote_TEC_REV0_2011-05.pdf

[47]

L. Strüder, N. Meidinger, D. Stotter, J. Kemmer, P. Lechner, P. Leutenegger, H. Soltau, F. Eggert, M. Rohde, T. Schulein, *High-Resolution X-ray Spectroscopy Close to Room Temperature*, *Microscopy and Microanalysis* 4 (1998), November, S.622–631

[48]

Arthur H Compton, *The Total Reflection of X-rays*, Philosophical Magazine 45 (1923), S.1121-1132.

[49]

Y. Yoneda, T. Horiuchi, *Optical Flats for Use in X-Ray Spectrochemical Microanalysis*, Review of Scientific Instruments 42 (1971), S.1069-1070.

[50]

P. Wobrauschek, *Totalreflexions Röntgenfluoreszenzanalyse*, PhD Thesis (1975), Atominstitut der österreichischen Universitäten

[51]

R.S. Becker, J.A. Golovchenko, J.R. Patel, *X-Ray Evanescent-Wave Absorption and Emission*, Physical Review Letters 50 (1983), S.153.

[52]

L.G. Parratt, *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*, Physical Review 95 (1954), S.359.

[53]

K. Janssens, R. van Grieken, *X-Ray Based Methods of Analysis*, Comprehensive Analytical Chemistry XLII, Chapter 4. Elsevier, 2004.

[54]

Wolfgang Ladisich, *Der Einsatz von Multilayermonochromatoren und Drehanodenröntgenröhren in der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse*, Dissertation 1993, TU-Wien

[55]

B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, *X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50-30,000$ eV, $Z = 1-92$* , Atomic Data and Nuclear Data Tables 54 (1993), S.181-342.

[56]

P. Kregsamer, C. Streli, P. Wobrauschek, *Total-Reflection X-ray Fluorescence*, in: R. Van Grieken, A. Markowicz (Eds), *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2001, S.559 - 602.

[57]

Florian Meirer, *Applications of synchrotron radiation induced total reflection x-ray fluorescence analysis in absorption spectroscopy*, TU Wien, Dissertation 2008

[58]

M.J. Bedzyk, G.M. Bommarito, J.S. Schildkraut, *X-ray standing waves at a reflecting mirror surface*, Physical Review Letters 62 (1989), S.1376.

[59]

H. Saisho, H. Hashimoto, *X-Ray Fluorescence Analysis*, in: H. Saishi, Y. Gohshi (Eds), *Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996, S.79-169.

[60]

T.C. Huang., W. Parrish, *Advanced X-Ray Analysis*, 1992

[61]

PANalytical, *X-ray diffraction glass tube*, instruction manual, 2007

[62]

Amptek Inc. USA, <http://www.amptek.com/papreamp.html>

[63]

Center for Materials and Devices for Information Technology Research (CMDITR) Photonics Wiki, http://photonicswiki.org/index.php?title=X-ray_Diffraction

[64]

R. A. Cowley, T. W. Ryan, *X-ray scattering studies of thin films and surfaces: thermal oxides on silicon*, Physical Review Letters 20 (1987)

[65]

D. Ingerle, F. Meirer, N. Zoeger, G. Pepponi, D. Giubertoni, G. Steinhauser, et al., *A new spectrometer for grazing incidence X-ray fluorescence for the characterization of Arsenic implants and Hf based high-k layers*, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 65 (2010) 429–433.

[66]

D.K.G. de Boer, *Glancing-incidence x-ray fluorescence of layered materials*, Physical Review B, Volume 44, Number 2, 1. Juli 1991

[67]

J. Tiilikainen, V. Bosund, M. Mattila, T. Hakkarainen, J. Sormunen, H. Lipsanen, *Fitness function and nonunique solutions in x-ray reflectivity curve fitting: crosserror between surface roughness and mass density*, J. Phys. D. Appl. Phys. 40 (2007) 4259-4263

[68]

N. Robisch, S. Nemecek, Bachelorarbeit, Atominstitut, TU Wien

[69]

D. Ingerle, Dissertation, Atominstitut, TU Wien (to be published)