Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

TU
Technische Universität Wien

DIPLOMARBEIT

INTEGRATION EINES SILIZIUM-DRIFT-DETEKTORS IN EINEN VOLLAUTOMATISCHEN TOTALREFLEXIONS-RÖNTGENFLUORESZENZ-WAFERANALYSATOR

ausgeführt am

ATOMINSTITUT DER ÖSTERREICHISCHEN UNIVERSITÄTEN
Stadionallee 2
A-1020 Wien

unter der Anleitung von

Ao. Univ.-Prof. Dipl. Ing. Dr. Christina Streli

durch

Florian Meirer
Gentzgasse 138/11
1180 Wien

Wien, im Oktober 2005

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung *1*

2 Physikalische Grundlagen *4*

2.1 Das Bohr'sche Atommodell **4**
2.1.1 Charakterisierung der Zustände 5
2.1.2 Maximale Besetzungszahl pro Schale 5
2.2 Das Röntgenspektrum **6**
2.2.1 Kontinuierliches Spektrum (Bremsstrahlung) 6
2.2.2 Charakteristisches Spektrum 7
2.3 Wechselwirkung von Photonen mit Materie **10**
2.3.1 Photoeffekt 11
2.3.2 Elastische Streuung 11
2.3.3 Inelastische Streuung 12
2.3.4 Paarbildung 13
2.4 Erzeugung von Röntgenstrahlung **14**

3 Röntgenfluoreszenzanalyse *15*

3.1 Einleitung **15**
3.2 Intensität der Fluoreszenzstrahlung **16**
3.3 Monochromatisierung von Röntgenstrahlung **19**
3.4 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse **21**
3.4.1 Einleitung 21
3.4.2 Prinzip der Totalreflexion 23
3.4.3 Winkelabhängigkeit des Fluoreszenzsignals 26
3.4.4 Waferanalyse 27

4 Halbleiterdetektoren *29*

4.1 Einleitung **29**
4.2 Halbleiter **30**
4.2.1 Energiebänder 30
4.2.2 Der Mechanismus der elektrischen Leitung im Bändermodell 31
4.2.3 n-Leitung 33
4.2.4 p-Leitung 34
4.3 Halbleiterdioden **35**
4.3.1 Der p-n Übergang 35
4.3.2 Halbleiter-Metall Übergang 40
4.3.2.1 Übergang Metall-n-Leiter 40
4.3.2.2 Übergang Metall-p-Leiter 42
4.3.2.3 Zusammenfassung 43
4.3.3 PSN- und PIN-Struktur 45

4.4 Halbleiterdetektoren – Technologie 46
4.4.1 Herstellung von Einkristallen 46
4.4.1.1 Czochralski-Verfahren 47
4.4.1.2 Tiegelfreies Zonenziehen 49
4.4.2 Dotierungsverfahren 50
4.4.2.1 Diffusion 50
4.4.2.2 Epitaxie 53
4.4.2.3 Ionenimplantation 53
4.4.3 Der Kristalldetektor 55
4.4.4 Der Sperrschichtdetektor 56
4.4.5 Der Lithium-Drift Detektor 56
4.4.6 Der Silizium Drift Detektor 59
4.5 Signalverarbeitung 64
4.6 Wirkungsgrad 67
4.7 Detektorartefakte 69
4.8 Resultierender Hintergrund 70
4.9 Definition der Nachweisgrenze (Limit Of Detection) 71
4.10 Energieauflösung 72
4.11 Rauschen 73

5 Verwendete Detektoren 75

6 Die ATOMIKA TXRF 8030W Anlage 76
6.1 Einleitung 76
6.2 Technische Daten 78
6.2.1 Generator 78
6.2.2 Röntgenröhre 78
6.2.3 Roboter 79
6.2.4 Detektorsystem (Oxford – ISIS) 79
6.2.5 Sonstige Anschlüsse 80
6.3 Funktionsweise 80
6.3.1 Monochromatisierung 81
6.3.2 Röhrenhöhe 81
6.3.3 Höhenanpassung der Probe 82
6.3.4 Winkelanpassung der Probe 83

7 Anbindung der SDDs an die ATOMIKA 8030W Anlage 85
7.1 Aufgabenstellung 85
7.2 Die Kommunikation der TXRF 8030W Anlage 85
7.3 Erste Messungen 88
7.4 Entwicklung der W-Box 91
7.5 Erste Funktionstests mit der W-Box 93
7.6 Einbau des KETEK 10mm² SD-Detektors 94
7.7 Einbau des VORTEX 50mm² SD-Detektors 96

8 Messungen *98*

8.1 Einleitung **98**
8.2 Die Proben **99**
8.2.1 Der Testwafer 99
8.2.2 Die Standardproben 99
8.2.2.1 Wafer Nr.1 100
8.2.2.2 Wafer Nr.2 100
8.3 Die Messungen **101**
8.3.1 Testmessungen 101
8.3.2 Messungen der Standardproben 101
8.3.3 Übersichtstabellen der durchgeführten Messungen 102
8.3.3.1 Messungen mit dem KETEK 10mm² SDD 102
8.3.3.2 Messungen mit dem OXFORD 80mm² SiLi-Detektor 105
8.3.3.3 Messungen mit dem VORTEX 50mm² SDD 108

9 Auswertung der Messergebnisse *109*

9.1 Einleitung **109**
9.2 Verwendete Software **109**
9.3 Ergebnisse der Funktionstests der W-Box **112**
9.3.1 KETEK Linearitätstest03 113
9.3.2 Messungen der Standardproben 115
9.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse 119
9.4 Vergleich der Detektoren **120**
9.4.1 Ergebnisse der Linearitätstests 120
9.4.2 Ergebnisse der Messungen an den Standardproben 123
9.4.2.1 Reproduzierbarkeit 123
9.4.2.2 Direkter Vergleich der Detektoren 126
9.5 Vergleich der Quantifizierungen **130**

10 Zusammenfassung und Ausblick *132*

11 Quellenverzeichniss *134*

Anhang A

Anhang B

DANKSAGUNG

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Frau **Univ. Prof. DI Dr. Christina Streli** für die ausgezeichnete Betreuung während der Diplomarbeit

Herrn **Univ. Prof. DI Dr. Peter Wobrauschek** für die stets bereitwillige und freundliche Hilfe

Herrn **DI Siegfried Pahlke** für die enthusiastische Unterstützung und Beratung

Herrn **Univ. Prof. DI Dr. Peter Westphal** für die freundliche Hilfe bei der Entwicklung der W-Box

Herrn **Dr. Greithanner** für die Unterstützung bei der Inbetriebnahme der TXRF Anlage

Herrn **Claus Mantler** für die perfekte Probenvorbereitung

Herrn **DI Dr. Norbert Zoeger** für die anregenden Gespräche in seinem „Büro“

sowie der gesamten **ROELAB-** und **Kernelektronik-Crew** für das angenehme Arbeitsklima.

Mein besonderer Dank gilt meinen **Eltern**, die es mir ermöglicht haben zu studieren und **Eleonore** für ihre vorbehaltlose Unterstützung.

1 EINLEITUNG

„Physiker haben einen genetischen Defekt, der ihnen übergroßen Optimismus verleiht."
Leon Lederman (*1922), amerik. Physiker, 1988 Nobelpr.

Ein historischer Überblick

Im Dezember 2003 traf ein Geschenk im Röntgenlabor des Atominstitutes ein. Es handelte sich um einen ATOMIKA TXRF 8030W Waferanalysator, welcher der Arbeitgruppe überlassen wurde, da das Labor, in dem er zuvor aufgehoben war, abgebrannt war.
Das Feuer überstanden drohte ihm nun aus versicherungstechnischen Gründen ein unschönes Ende in der Müllpresse. Doch nach einigen Monaten in Ungewissheit traf die freudige Nachricht über die Möglichkeit einer weiteren Verwendung in einem Forschungslabor der TU-Wien ein.
Nun ging alles schnell und ungestüm – in Zellophan gewickelt und nicht mehr im Besitz aller Teile ging er auf einer wackeligen Europalette auf die Reise nach Erdberg. Im Zuge des Auszugs wurde zwar sein Gehirn in Form des zugehörigen PCs „vergessen" doch das trübte vorerst nicht die Freude der Menschen im neuen Labor.
Nach einigen weiteren Monaten des Wartens machte sich ein motivierter Diplomstudent an die Arbeit um dem System neues Leben einzuhauchen. So war die Anlage auch in kürzester Zeit weitgehend in kleinere Einzelteile zerlegt. Dabei fiel der eine oder andere Mangel auf, der mit großem Eifer repariert oder zumindest kunstfertig provisorisch geflickt wurde.
Beim Anschluss der notwendigen Versorgungsleitungen geriet die Arbeit mehrmals ins Stocken und nur ein intensiver Informationsaustausch mit dem hilfsbereiten Fachmann konnte den Zeitplan davor retten, kategorisch über Bord geworfen zu werden. So wurde motiviert verkabelt und geschraubt, bis die Reihe an den Computer kam, die Steuerung zu übernehmen.
In dieser Phase der Wiederbelebung des Systems entwickelte der ausführende Student ein eigenartiges Verhältnis zu dem Gerät, welches am Besten durch Hassliebe zu beschreiben ist. Nach der „try-and-error" Methode wurden verschiedene PCs für unwürdig erklärt, die komplexe Aufgabe zu übernehmen, mit dem 8030 zu kommunizieren, was vor allem an deren Ausstattung mit COM-Schnitstellen und dem widerspenstigen Betriebssystem lag.
Der Zeitplan diente längst als Untersetzer für die Kaffeetasse, als erste zaghafte Ansprechversuche von Robotereinheit und Generator gelangen. Schließlich traf sogar ein Passwort für die Steuerungssoftware aus nicht mehr nachvollziehbaren Quellen ein.
Nachdem die Programme zur Steuerung liefen, machte es sich erst richtig bezahlt, dass der Originalcomputer verschwunden war, denn so durfte der lernbegierige Student einiges über Initialisierungs-Dateien erfahren, was jeder wissen sollte.
Mit Hilfe der detailreichen Bedienungsanleitung gelang es schließlich auch noch das Gerät zu kalibrieren und für einen richtigen Betrieb einzurichten. So machte sich am Ende (?) doch noch großer Optimismus breit, *denn nun konnte mit der Diplomarbeit begonnen werden.*

Motivation

Diese Arbeit ist Teil eines größeren Projekts, bei dem versucht wird, die Anforderungen der Halbleiterindustrie bei der Untersuchung von Kontaminationen auf Si-Wafern zu erfüllen. Kontaminationen auf solchen Wafern sind eines der größten Probleme bei der Herstellung von Silizium-Chips und die Konzentrationen die nachgewiesen werden sollen sinken ständig. Außerdem steigt der Preisdruck auf die Hersteller, daher sind diese an günstigen, einfachen und schnellen Methoden interessiert die unerwünschten Elemente aufzuspüren.
Die Halbleiterindustrie fordert derzeit für den Nachweis von Elementen hoher Ordnungszahl, d.h. im speziellen Elemente wie K, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, usw., einen Konzentrationsbereich von weniger als E8 Atomen pro cm². Für Elemente niedriger Ordnungszahl wie Na, Al oder Mg beträgt der geforderte Bereich < E9 [Atome/cm²].

Die TXRF (engl.: „**T**otal Reflection **X**-**R**ay **F**luorescence Analysis") wird seit 1987 erfolgreich bei der Analyse von Si-Waferoberflächen von der Halbleiterindustrie eingesetzt. Es wurden seit dieser Zeit Geräte wie das ATOMIKA 8030W System entwickelt, die im vollautomatischen Betrieb, zuverlässig und schnell die bis vor kurzem geforderten Nachweisgrenzen erreichten.
Die Vorteile der TXRF-Systeme aus Sicht der Halbleiterindustrie sind:

- Es handelt sich um sog. „low cost" Systeme, d.h. man erreicht geringe Folgekosten im Labor vor Ort.
- Die vollautomatisch arbeitenden Geräte können im Dauerbetrieb eingesetzt werden und haben einen hohen Probendurchsatz.
- Die nachweisbaren Konzentrationen bewegen sich in einem Bereich von E14 bis herunter auf E7 [Atome/cm²] (beim Einsatz von VPD, s.u.).
- Die Kalibration der Systeme erfolgt automatisch über eine sog. „Ein-Punkt"-Kalibration. D.h. das System führt regelmäßig eine Rekalibration der Messparameter durch die Messung einer Standardprobe mit bekannter Konzentration durch.
- Durch den Einsatz einer einfachen, speziellen Probenpräparationstechnik mit sehr hohem Automatisierungsgrad, der sog. VPD Methode (engl. „Vapor-Phase-Decomposition"), erreicht man eine Verbesserung der Nachweisgrenzen und eine Automatisierung des gesamten Messvorgangs von 95%.

Bei der VPD-Methode werden die, über die gesamte Oberfläche eines Wafers verteilten, Verunreinigungen in einem Tropfen gesammelt, indem dieser über die ganze Fläche geführt wird. Der Tropfen, der aus einer speziellen Mischung von HF, H_2O_2 und H_2O besteht, wird in dann in der Mitte des Wafers gestoppt und mit Hilfe der TXRF vermessen. Die gemessenen Konzentrationen werden durch die Fläche des Wafers geteilt, und man erhält auf diese Weise Nachweisgrenzen im Bereich von E7 [at/cm²]. Der Nachteil der Methode ist, dass eine ortsaufgelöste Messung nicht mehr möglich ist – d.h. man weiß zwar dass der Wafer verunreinigt war, aber nicht wo diese Verunreinigung auf der Oberfläche lokalisiert war.

Die entscheidenden Nachteile der Geräte aus Sicht der Halbleiterindustrie sind nun:

- Es existiert kein Gerät mit einer TXRF-Routine für den Nachwies von Elementen niedriger Ordnungszahl.
- Die Nachweisgrenzen für Messungen ohne die VPD Methode sind an der Grenze des Geforderten.
- Der Anschaffungspreis der Geräte ist, im Vergleich zu anderen Methoden, hoch.
- Das Material der Anode der Röntgenröhre kann selbst nicht nachgewiesen werden.

Neben anderen Projekten, z.B. der Entwicklung neuer Monochromatorsysteme oder dem Einsatz von Röntgenröhren mit unterschiedlichen Anodenmaterialien zu Anregung der sog. „leichten“ Elemente, gab auch die Entwicklung auf dem Sektor der Silzium-Drift-Detektoren (SDDs) Anlass dazu, Versuche mit diesen neuartigen Halbleiterdetektoren durchzuführen. Besonders die Stärken der SDDs beim Nachweis von Elementen niedriger Ordnungszahl machten den Einsatz dieser Detektoren interessant. Denn die geringere aktive Kristallfläche erlaubt den Einsatz dünnerer Detektorfenster und auch der Abstand zwischen Probe und Kristall ist wesentlich geringer als bei herkömmlichen Detektoren. Beides verringert die Absorption der zu messenden Fluoreszenzstrahlung, was speziell bei leichten Elementen einen entscheidenden Vorteil darstellt.
Die erste Arbeit, die den Einsatz eines SDD in einen Waferanalysator zum Ziel hatte, wurde 2002 von F. Osmic am Atominstitut der österreichischen Universitäten durchgeführt [OSM]. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigten, dass ein SDD mit nur 5mm² aktiver Fläche, unter Laborbedingungen die selben Nachweisgrenzen liefert wie ein Lithium gedrifteter Siliziumdetektor (SiLi) mit 80mm² aktiver Fläche. Die damalige Arbeit sollte in erster Linie untersuchen, ob es überhaupt sinnvoll ist, einen SDD zu verwenden. Aufgrund der vielversprechenden Resultate dieser Versuche, sollte nun im nächsten Schritt eine modernere Anlage mit einem 10mm² SDD der Firma KETEK ausgestattet werden, wobei das Hauptaugenmerk auf einen einfachen, kostengünstigen Umbau gelegt wurde, der einen vollautomatischen Betrieb des Systems weiterhin ermöglichen sollte.

2 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Das Bohr'sche Atommodell

Lord Ernest Rutherford erkannte durch die von ihm angeregten und durch H. Geiger und E Marsden 1911 durchgeführten Streuversuche als erster, dass die Atome ein Substruktur haben. Nach dem von ihm benannten Atommodell bestehen sie aus einer Hülle aus Elektronen die einen positiv geladenen Kern umkreisen, der fast die ganze Masse des Atoms in sich vereinigt.

Im Jahre 1913 gelang es dem dänischen Physiker Niels Bohr, mit einer Erweiterung des Rutherfordschen Atommodells das Wasserstoffspektrum zu erklären.
Das Elektron kann nämlich nicht nur als Teilchen aufgefasst werden, sondern auch als Materiewelle (De-Broglie-Welle). Damit sich diese Materiewelle nicht selbst auslöscht, muss der Umfang der Elektronenbahn ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein. Dies führt dazu, dass Bahnradius und Energie nur ganz bestimmte Werte annehmen können.

Nach der klassischen Elektrodynamik müsste ein Elektron, das um den Atomkern kreist und somit eine Zentripetalbeschleunigung erfährt, als beschleunigte Ladung kontinuierlich elektromagnetische Wellen aussenden und daher wegen des Energieverlusts nach kurzer Zeit in den Kern stürzen. Im Gegensatz dazu gibt ein Elektron in der Bohr'schen Modellvorstellung keine Energie ab, solange seine Energie einem der oben erwähnten Werte entspricht. Ein Elektron, das sich nicht im niedrigsten Zustand (n = 1) befindet, kann aber spontan in einen tieferen Zustand übergehen und dabei die Energiedifferenz in Form eines Photons abgeben. Berechnet man die Wellenlängen der entsprechenden elektromagnetischen Wellen, so erhält man genau die Werte, die sich bei Messungen zum Wasserstoffspektrum ergeben.
Die Vorstellung von Elektronen, die um einen Atomkern kreisen, darf keinesfalls wörtlich genommen werden. Beim Bohr'schen Modell des Wasserstoffatoms handelte es sich lediglich um einen Zwischenschritt auf dem Weg zu einer Theorie des Atombaus, die durch Quantenmechanik und Quantenelektrodynamik ermöglicht wurde.

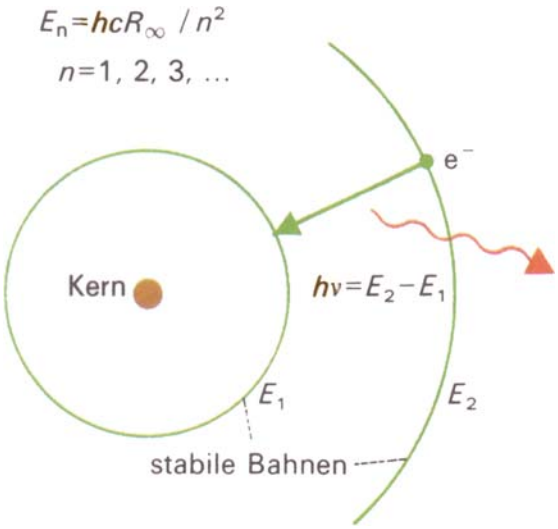


Abb. 2.1: Das Bohr'sche Atommodell [DTV2]

Obwohl das Bohr'sche Atommodell inzwischen durch quantenmechanische Überlegungen, den Atomaufbau betreffend abgelöst worden ist, erweist es sich für die Interpretation der charakteristischen Röntgenstrahlung, nicht zuletzt wegen seiner Einfachheit als äußerst praktisch und anschaulich. Die zentrale Aussage des Modells kann in den beiden sogenannten *Bohr'schen Postulaten* zusammengefasst werden:

1. Die, den Atomkern umkreisenden Elektronen existieren in stationären Zuständen (den sogenannten Schalen) mit diskreten Energien E_n, für die die klassische Elektrodynamik keine Gültigkeit besitzt.
2. Der Übergang zwischen zwei stationären Zuständen $E_m \rightarrow E_n$ erfolgt durch Aufnahme oder Abgabe von monochromatischer Strahlung in Form eines Photons. Die Energie dieses Photons beträgt

$$h\nu_{nm} = |E_n - E_m|$$

h : Planck'sches Wirkungsquantum

2.1.1 Charakterisierung der Zustände

Die Zustände, in welchen sich die einzelnen Elektronen befinden, werden durch vier Quantenzahlen beschrieben:

1. Die Hauptquantenzahl n (n = 1, 2, 3, ...): Sie gibt an, in welcher Schale sich das Elektron befindet. n=1 bezeichnet die kernnächste Schale (K-Schale). Mit steigendem n steigt auch die Entfernung vom Kern (L-, M-, N-Schale).
2. Die Bahndrehimpulsquantenzahl *l* (*l*=0, 1, 2, ... n-1): Die im Kern-Hülle-Verband gebundenen Elektronen können nur jene Zustände einnehmen, welche ein ganzzahliges Vielfaches des Planck'schen Wirkungsquantums sind und durch *l* charakterisiert werden.
3. Die Magnetquantenzahl m (m =-*l*, -*l*+l, ... *l*-1, *l*): m_l beschreibt die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Richtung eines äußeren Magnetfeldes. *l* und m_l beschreiben im Wesentlichen die räumliche Verteilung der Elektronen - man spricht von Unterschalen. Für ein bestimmtes *l* gibt es 2*l*+1 Möglichkeiten von m_l . Daraus folgt, dass die K-Schale keine Unterschalen besitzt, da für n=1 *l* nur den Wert 0 annehmen kann, und es somit nur eine einzige Möglichkeit für m_l gibt (nämlich $m_l = 0$). Führt man diese Überlegungen für n = 2 (L-Schale) und n = 3 (M-Schale) fort, so bekommt man für n = 2 drei (L_I, L_{II}, L_{III}) und für n = 3 fünf Unterschalen (M_I,...M_V).
4. Die Spinquantenzahl s (für Fermionen ist s = ½): Die letzte Quantenzahl hängt mit der Eigenrotation der Elektronen zusammen. Der Eigendrehimpuls oder Spin hat zwei Einstellungsmöglichkeiten, entweder parallel oder antiparallel zum äußeren Magnetfeld. Seine Komponenten lauten: ms = ±½

2.1.2 Maximale Besetzungszahl pro Schale

Zu jedem n gibt es (n-1) mögliche Werte von *l*, für welche wiederum (2*l*+1) m_l-Werte möglich sind, was in Summe n^2 Zustände ergibt. Da man für jeden dieser Zustände zwischen einem Spin-Up und Spin-Down Zustand unterscheiden kann, gibt es schließlich $2n^2$ Zustände, die besetzbar sind, ohne das Pauliverbot zu verletzen. Das heißt jede Schale kann maximal $2n^2$ Elektronen aufnehmen.

2.2 Das Röntgenspektrum

2.2.1 Kontinuierliches Spektrum (Bremsstrahlung)

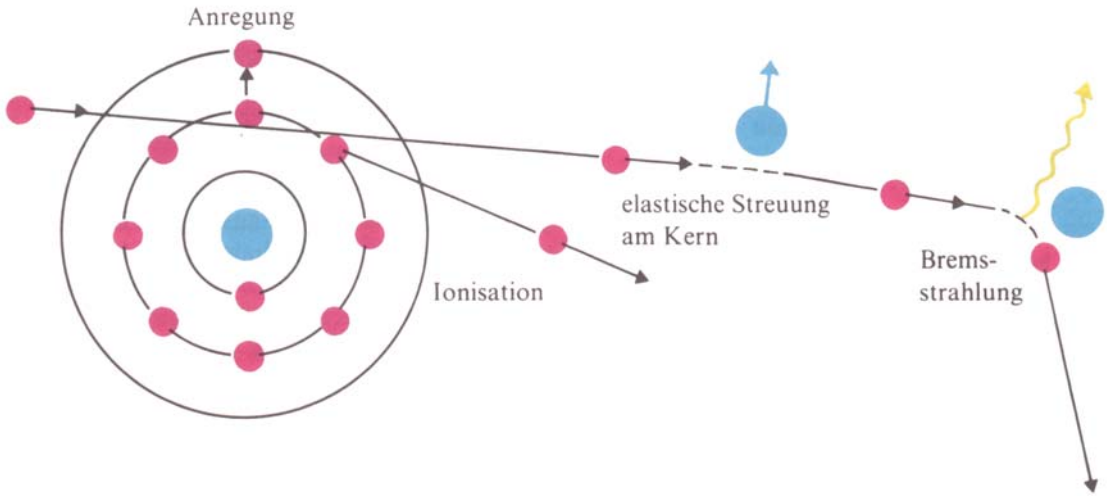


Abb. 2.2: Wechselwirkungsprozesse geladener Teilchen mit Materie [DTV3]

Bewegt sich ein Elektron mit der Energie T_0 im Coulombfeld eines Atomkerns, so wird es dort abgelenkt. Da dieser Ablenkprozess eine Beschleunigungsänderung darstellt, emittiert das Elektron Energie in Form von Bremsstrahlungsphotonen (siehe Abb. 2.2). Da die Kernmasse als sehr groß gegenüber der Masse der Elektronen angesehen werden kann, nimmt sie jeden beliebigen Impulsbeitrag auf. Daraus ergibt sich für die Energiewerte der emittierten Photonen folgende Beziehung:

$$h\nu = T_0 - T_e$$

T_e ist die Energie des Elektrons nach der Emission. Für den Fall, dass das Elektron seine gesamte Energie bei einer einzigen Wechselwirkung mit dem Atomkern abgibt (d.h.: $T_e = 0$), folgt mit der Beziehung $\lambda \cdot \nu = c$ für die maximale Energie der Photonen:

$$E_{\max} = h\nu_{\max} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\min}} = T_0$$

c : Lichtgeschwindigkeit

Das kontinuierliche Spektrum weist ein Intensitätsmaximum bei einer bestimmten Wellenlänge λ_{max} auf. Bei Erzeugung des Spektrums mit einer Röntgenröhre (siehe Kapitel 2.4) erkennt man, dass sich diese Wellenlänge ($\lambda_{max} \cdot \sqrt{U} = const.$ [ULR]) mit zunehmender Röhrenspannung U zu kleineren Wellenlängen verschiebt. (vgl. Abb. 2.3).

Kramers behandelte die Emission des kontinuierlichen Röntgenspektrums in Analogie zur Entstehung der Schwarzkörperstrahlung und erhielt für die spektrale Intensitätsverteilung den folgenden Zusammenhang [KRA]:

$$I_\nu \cdot d\nu = const. \cdot (\nu_{\max} - \nu) \cdot d\nu$$

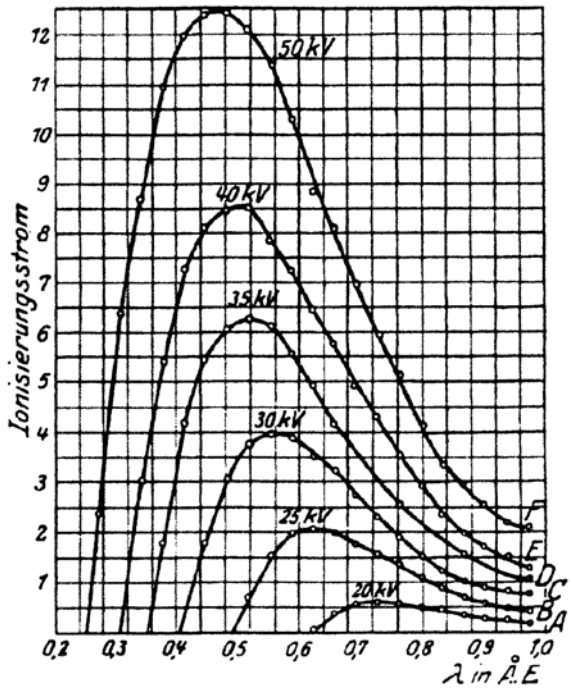


Abb. 2.3: Spektrale Energieverteilung der Bremsstrahlung [SIE]

2.2.2 Charakteristisches Spektrum

Dem kontinuierlichen Spektrum sind mehrere monochromatische Spektrallinien überlagert (siehe Abb.2.4), die durch Elektronenübergänge zwischen den einzelnen Schalen des Atoms entstehen. Da diese Strahlung für jedes betrachtete Element eine wohldefinierte Energie bzw. Wellenlänge besitzt, wird sie charakteristische Röntgenstrahlung genannt.

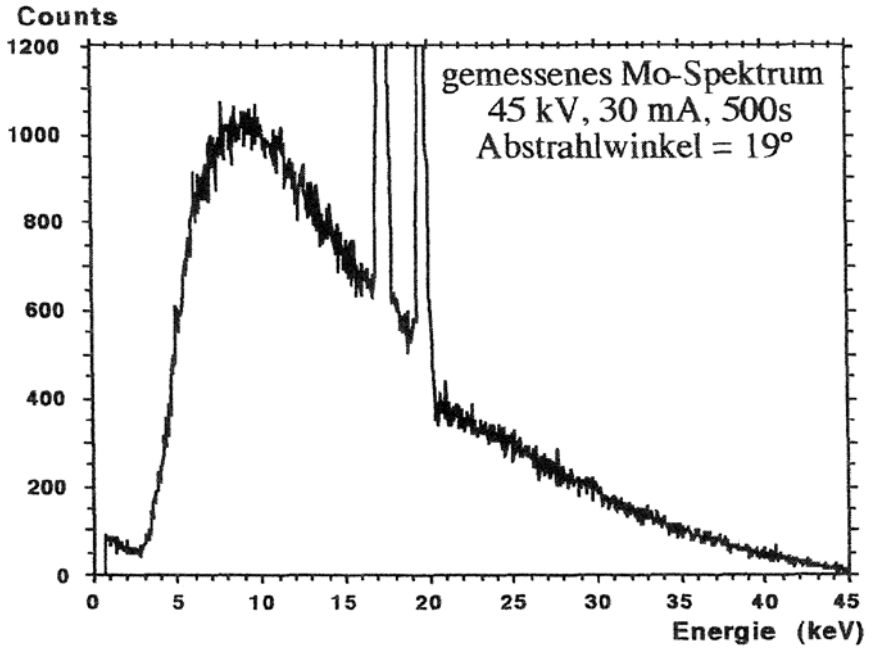


Abb. 2.4: : Überlagerung von charakteristischer und kontinuierlicher Strahlung [GÖR]

Die Entstehung dieser, für die Elementanalyse wichtigen Strahlung, ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

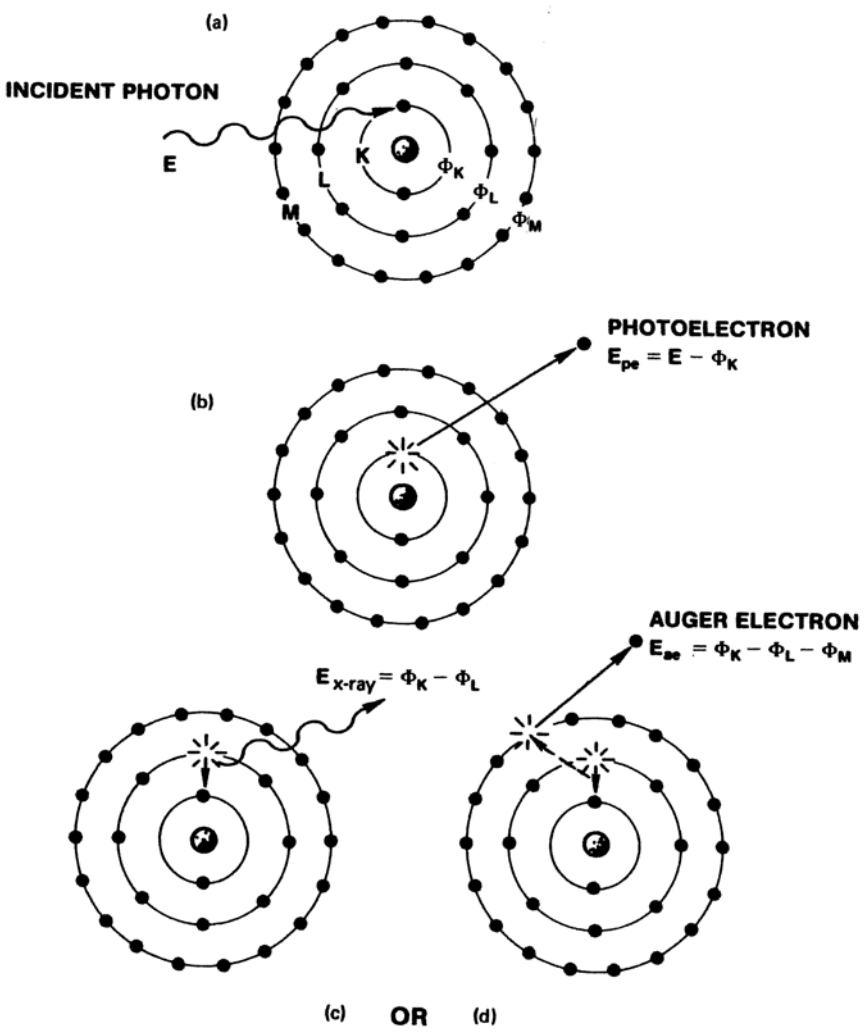


Abb. 2.5: Entstehung der charakteristischen Strahlung und der Auger Elektronen [JEN81]

Wechselwirken Teilchen (Photonen oder Elektronen) mit Materie und ist ihre Energie größer als die Ionisierungsenergie einer bestimmten Schale des Atoms (hier sei die K-Schale betrachtet), so wird aus dieser ein Elektron mit folgender Energie emittiert:

$$E_{el} = E - E_K - W$$

E : Energie des einfallenden Teilchens
E_K : Elektronenenergie in der K-Schale
W : Austrittsarbeit

Dabei wird das Atom ionisiert, wodurch ein Loch in der Schale entsteht. Da diese Elektronenkonfiguration nun für das Atom einen angeregten Zustand darstellt, der energetisch ungünstiger ist als der Zustand vor der Ionisierung, wird das Loch in der K-Schale durch ein Elektron einer höheren Schale (z.B. der L-Schale) aufgefüllt, wobei ein Photon der Energie

$$E_{ph} = E_K - E_L$$

emittiert wird. Dabei sind die E_i die Energien der stationären Elektronenzustände gemäß dem Bohr'schen Atommodell. Es sind allerdings nicht alle Übergänge erlaubt, sondern nur solche, für die die folgenden Auswahlregeln erfüllt sind:

$$\Delta n \neq 0$$
$$\Delta l = \pm 1$$
$$\Delta j = 0, \pm 1$$

j : Gesamtdrehimpulsquantenzahl; $j = l \pm ½$

Entsprechend ihrem Entstehungsort werden die Spektrallinien nach folgender Regel bezeichnet (IiIPAC-Nomenklatur):

$$X_i^F - Y_j^I$$

Wobei X_i^F den Ort des Elektronenlochs bezeichnet (z.B.: L_3) und Y_j^I den Ausgangspunkt des auffüllenden Elektrons (z.B.: M_5) beschreibt.
In Abbildung 2.5 (d) ist ein Konkurrenzprozess zur Erzeugung charakteristischer Strahlung dargestellt, der sogenannte Auger-Effekt. Es handelt sich dabei um einen strahlungslosen Übergang, bei dem ein Elektron charakteristischer Energie emittiert wird. Die Wahrscheinlichkeit, mit der dieser Effekt auftritt, und jene, mit der charakteristische Röntgenstrahlung ausgesendet wird (Fluoreszenzausbeute) ergänzen einander zu Eins (vgl. Abb. 2.6).

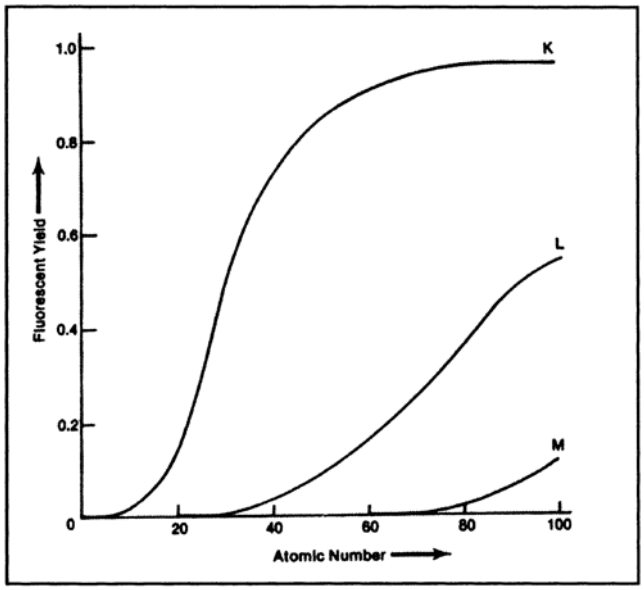


Abb. 2.6: Fluoreszenzausbeute als Funktion der Ordnungszahl [JEN99]

Bedingt durch die geringe Fluoreszenzausbeute bei leichten Elementen (niedrige Ordnungszahl) ist die Linienintensität sehr klein, was unter Anderem ein Grund dafür ist, dass diese Elemente messtechnisch schwer erfasst werden können.

2.3 Wechselwirkung von Photonen mit Materie

Beim Durchgang von Röntgenstrahlung der Primärintensität I_0, kommt es zu Energieverlusten der Strahlung und infolgedessen zu einer Abnahme der Intensität, welche durch

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

$\mu(E)$: linearer Schwächungskoeffizient [cm^{-1}]

μ/ρ : Massenschwächungskoeffizient [cm^2/g]

beschrieben werden kann (siehe Abb. 2.7).

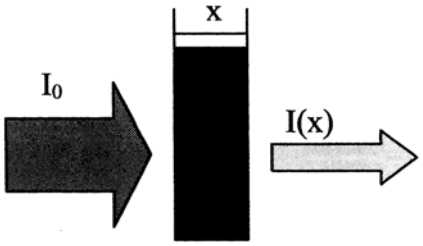


Abb. 2.7: Intensitätsverlust beim Durchgang durch Materie

Für diese Verluste sind im für Röntgenfluoreszenzanalyse interessanten Bereich ($E \leq 150keV$) im Wesentlichen drei Effekte verantwortlich – der Photoeffekt, die elastische Streuung und die inelastische Streuung – denn Paarbildung tritt erst für Photonenenergien ≥ 1.02 MeV auf (siehe Kapitel 2.3.4).

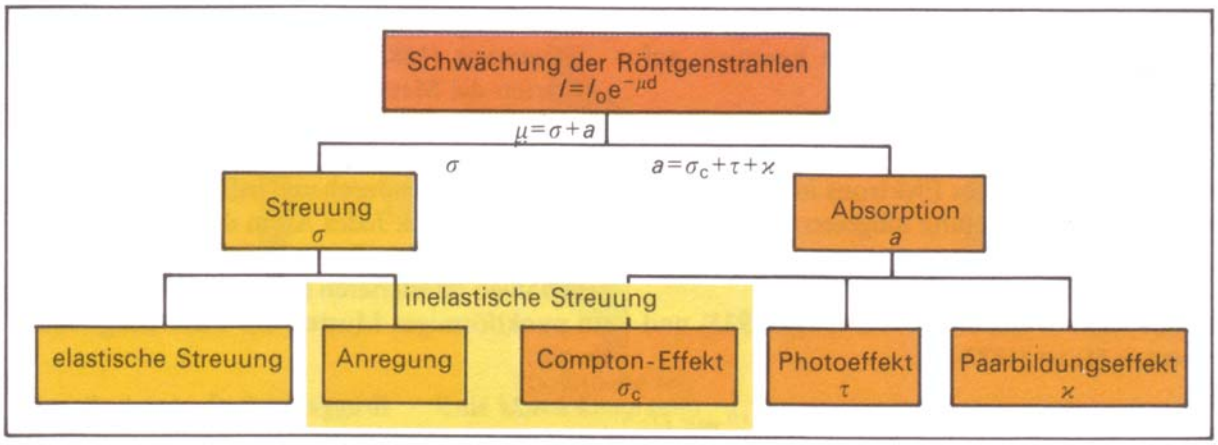


Abb. 2.8: Schwächung der Röntgenstrahlung bei Wechselwirkung mit Materie [DTV1]

Somit setzt sich der lineare Schwächungskoeffizient folgendermaßen zusammen:

$$\mu = \tau + \sigma_{coh} + \sigma_{inc}$$

τ : Photoabsorptionskoeffizient

σ_{coh} : elastischer Streukoeffizient

σ_{inc} : inelastischer Steukoeffizient

Analoges gilt für den Massenschwächungskoeffizienten:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma_{coh}}{\rho} + \frac{\sigma_{inc}}{\rho}$$

Die Schwächungskoeffizienten hängen von der Energie der Strahlung, von der chemischen Zusammensetzung und der Dichte des absorbierenden Materials ab (vgl. Abb. 2.8).

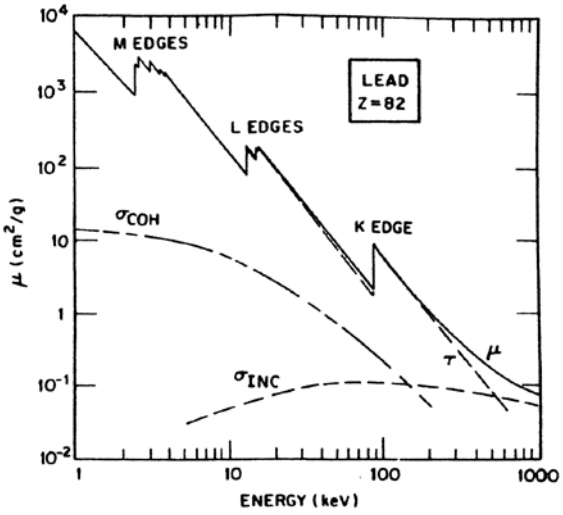


Abb. 2.9: Massenschwächungskoeffizient für Blei als Funktion der Energie [JEN81]

2.3.1 Photoeffekt

Der Photoeffekt, auch äußerer Lichtelektrischer Effekt genannt, wurde erstmals 1905 von Einstein beschrieben, und erhielt 1916 durch Millikan seine experimentelle Bestätigung.

Stoßen Photonen mit Materie zusammen, so werden Elektronen aus der Atomhülle frei. Die Photonen werden bei diesem Vorgang absorbiert, und die Elektronen (die als Photoelektronen bezeichnet werden) übernehmen als Bewegungsenergie die Differenz aus Photonenenergie $E_\gamma = h\nu$ und Elektronenbindungsenergie E_b. Damit dieser Prozess stattfinden kann, muss das Photon mindestens eine Energie besitzen, die der Bindungsenergie des Elektrons in einer bestimmten Schale der Atomhülle entspricht (vgl. Abb. 2.5):

$$E_{kin} = h\nu - E_b \qquad \text{mit} \qquad h\nu > E_b$$

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, kommt es in weiterer Folge zu einem Auffüllen des Lochs durch Elektronen von äußeren Schalen und somit zur Emission von charakteristischer- oder Fluoreszenzstrahlung.
Die Wahrscheinlichkeit mit der eine Photowechselwirkung stattfindet, wird, wie schon erwähnt, durch den Photoabsorptionskoeffizienten τ beschrieben, der die oben genannten Abhängigkeiten von der Energie der einfallenden Strahlung und der Dichte des Materials besitzt. Wie aus der Abbildung 2.8 zu sehen ist, weist der Photoabsorptionskoeffizient im Bereich der Energien der Elektronenschalen sprungartige Veränderungen auf, die als Absorptionskanten bezeichnet werden. Außerdem ist zu erkennen, dass die Wahrscheinlichkeit für Photoabsorption am größten ist, wenn die Energie der anregenden Strahlung knapp oberhalb der Kantenenergie des entsprechenden Elements liegt.

2.3.2 Elastische Streuung

Wird ein wechselwirkendes Photon als elektromagnetische Welle betrachtet, so lässt sich der Effekt der Streuung folgendermaßen erklären: Durch das elektromagnetische Feld der einfallenden Strahlung werden die Elektronen der Materie in Schwingung versetzt und beginnen dadurch zu strahlen. Da die Frequenz der Elektronenschwingung mit jener der

einfallenden Photonen übereinstimmt, besitzt die Streustrahlung dieselbe Energie wie die einlaufende Welle, was die Bezeichnung elastische Streuung motiviert.
Für den Beitrag eines einzelnen Elektrons zum differentiellen elastischen Streuwirkungsquerschnitt erhält man folgenden Ausdruck:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0{}^2 \cdot \frac{1+\cos^2\theta}{2}$$

r_0 : klassischer Elektronenradius
θ : Streuwinkel (Winkel zwischen einfallender und gestreuter Strahlung)
$\frac{1+\cos^2\theta}{2}$: Polarisationsfaktor

Da in einem realen Atom jedoch alle Elektronen zur Streuung beitragen, muss diese Gleichung noch um den Formfaktor F(θ,E,Z) welcher das Verhältnis zwischen den Amplituden der Streustrahlung eines Atoms mit Z Elektronen und jenen eines freien Elektrons wiedergibt, ergänzt werden:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0{}^2 \cdot \frac{1+\cos^2\theta}{2} F^2(\theta, E, Z)$$

$F^2(\theta, E, Z)$ kann auch als die Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, dass die Streuung ohne Energieübertrag stattfindet.
Der Polarisationsfaktor gibt den Grad der Polarisation der gestreuten Welle an. Für θ = 90° ergibt sich eine vollständig linear polarisierte Welle.

2.3.3 Inelastische Streuung

Die inelastische oder inkoherente Streuung wird nach ihrem Entdecker auch Comptonstreuung genannt. Dieser Effekt lässt sich am einfachsten mit dem Modell der Teilchennatur der elektromagnetischen Wellen erklären: Das einfallende Photon tritt mit einem äußeren, nur schwach gebundenen (quasifreien) Elektron in Wechselwirkung. Dadurch überträgt es einen Teil seiner Energie und seines Impulses auf das Elektron, das dadurch imstande ist, den Atomverband zu verlassen (Compton-Elektron). Das Photon selbst wird durch diesen Prozess in eine andere Richtung abgelenkt, es verändert also bei inelastischer Streuung seine Energie und seinen Impuls.
Berücksichtigt man, dass bei dem ganzen Vorgang der Streuung sowohl der Impuls als auch die Energie erhalten bleiben müssen, so ergibt sich für die Energie des gestreuten Photons:

$$E(\theta) = \frac{E_0}{1+\alpha\cdot(1-\cos\theta)} \qquad \text{mit} \qquad \alpha = \frac{E_0}{mc^2}$$

E0 : primäre Photonenenergie
E(θ) : Energie des Photons nach der Streuung
mc^2 : Ruheenergie des Elektrons (511keV)
θ : Streuwinkel

Wie man aus obiger Gleichung erkennt, erleidet das Photon den maximalen Energieverlust bei einer Streuung von 180° - bei einem Streuwinkel von 0° hingegen bleibt die Energie des Photons gleich.

Die Berechnung des differentiellen inelastischen Streuwirkungsquerschnitt erfolgt nach Klein und Nishina über die Diracgleichung für ein freies Elektron. Mit Hilfe einer

elementabhängigen Konstanten K kann man dann von den atomaren Wirkungsquerschnitten auf massenbezogene Wirkungsquerschnitte umrechnen und erhält den massenbezogenen, differentiellen Wirkungsquerschnitt für Comptonstreuung:

$$\frac{d\sigma_{in}}{d\Omega} = \frac{1}{K} \cdot r_0{}^2 \cdot \frac{1+\cos^2\theta}{2} S(x,Z)$$

r_0 : klassischer Elektronenradius

θ : Streuwinkel (Winkel zwischen einfallender und gestreuter Strahlung)

$\frac{1+\cos^2\theta}{2}$: Polarisationsfaktor

Dabei wurde die inkohärente Streufunktion S eingeführt, die eine Korrektur dafür darstellt, dass die Elektronen nicht frei, sondern gebunden sind.

2.3.4 Paarbildung

Beim Paarbildungseffekt wandelt sich die Energie eines Röntgenquants in der Umgebung eines Atomkerns vollständig in eine Elektron-Positron-Paar um. Wegen der Energieerhaltung muss die Energie des Photons mindestens doppelt so groß sein wie das Energieäquivalent der Ruhemasse des Elektrons. Also gilt für den Schwellenwert

$$E_{\min} = 2 \cdot 0.511\,MeV = 1.02\,MeV$$

hat das Quant eine höhere Energie wandelt sich diese in kinetische Energie des (e^-,e^+)-Paares um.

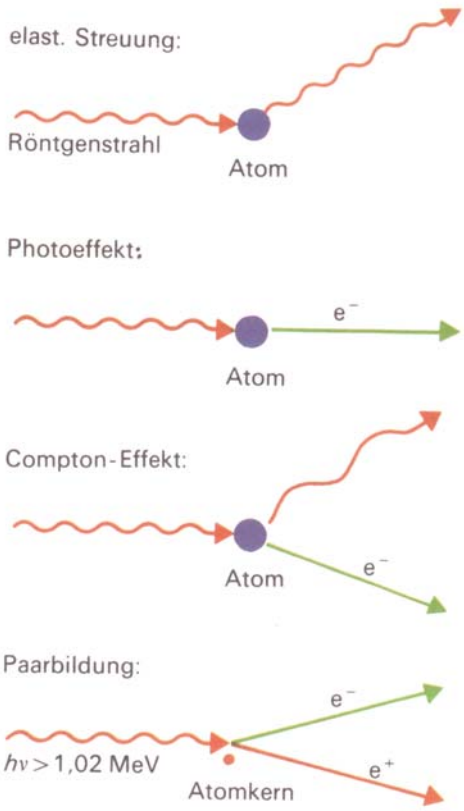


Abb. 2.11: Wechselwirkung von Photonen mit Materie [DTV1]

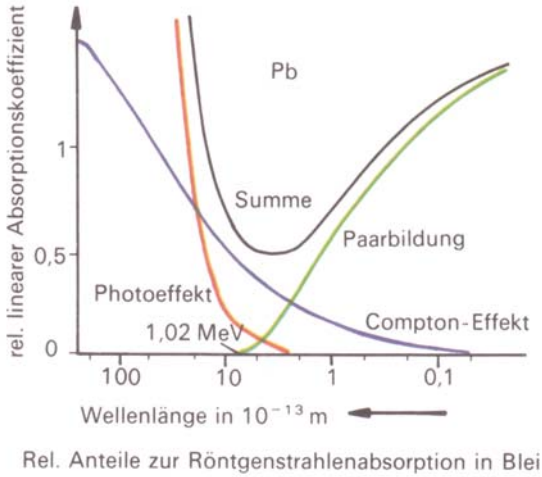


Abb. 2.10: Wellenlängenabhängigkeit der Schwächungseffekte [DTV1]

Zur Energieabhängigkeit der Streuung ist allgemein zu bemerken, dass bei höheren Energien die inelastische- gegenüber der elastischen Streuung überwiegt, da in diesen Bereichen eine Anregung von Eigenschwingungen der gebundenen Elektronen kaum noch möglich ist.

2.4 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Die gängigste Methode zur Erzeugung von Röntgenstrahlung stellt die Röntgenröhre dar. Moderne Röntgenröhren unterscheiden sich im Funktionsprinzip nicht von der Bauweise, die von W.D.Coolidge 1913 vorgeschlagen wurde.

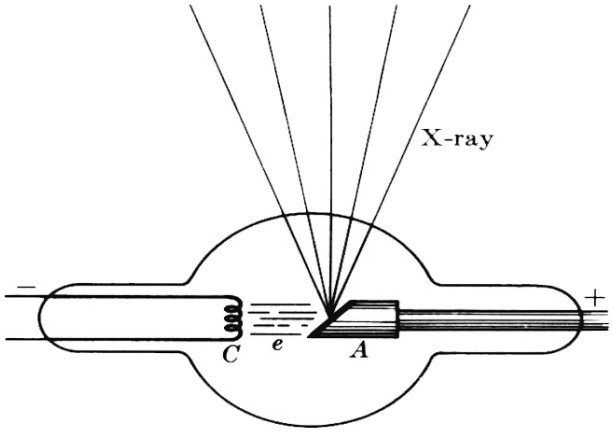


Abb. 2.12: Prinzipieller Aufbau einer Röntgenröhre [SLS]

Im wesentlichen besteht sie aus einem hochevakuierten Glaszylinder, der einander gegenüberliegend Kathode und Anode enthält. Die geheizte Glühkathode besteht aus einer Wolframwendel und dient als Elektronenquelle. Die emittierten Elektronen werden durch einen Wehneltzylinder gebündelt und durch das angelegte Feld zur Anode hin beschleunigt. Die hochenergetischen Elektronen werden wie in Kapitel 2.2 beschrieben im Coulombfeld der Anodenatome abgebremst wodurch kontinuierliche- und charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird.

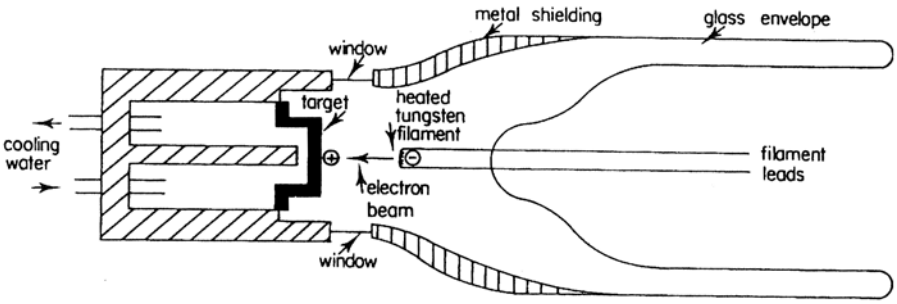


Abb.: Schema einer modernen Röntgenröhre [WHI]

Der Wirkungsgrad einer Röntgenröhre liegt unter 1%. Der überwiegende Teil der zugeführten Energie wird in Wärme umgewandelt, was eine Kühlung notwenig macht. Die meist wassergekühlte Anode besteht hauptsächlich aus einem Trägermaterial, welches mit dem eigentlichen Anodenmaterial beschichtet ist. Das Strahlaustrittsfenster besteht, je nach Modell, aus 100-300µm Beryllium, um die Absorption durch das Fenster niedrig zu halten. Zwischen Kathode und Anode wird eine Hochspannung im kV-Bereich angelegt und der Elektronenstrom wird über den Kathodenheizstrom gesteuert, welcher einige µA bis mA betragen kann.

3 RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE

3.1 Einleitung

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse, im weiteren kurz RFA oder XRF (engl.: „X-Ray Fluorescence Analysis“) genannt, handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die Atome einer zu untersuchenden Probe durch ionisierende Strahlung zur Emission von Fluoreszenzstrahlung angeregt werden (vgl. Kapitel 2.3.1 Photoeffekt).

Den Grundstein für die RFA legte 1914 H. Moseley, als er erkannte, dass es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl des jeweiligen Elements und der Energie der von diesem ausgesandten, sogenannten charakteristischen Strahlung gibt:

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

K : Konstante, abhängig von der betrachteten Linie
σ : Abschirmkonstante, abhängig von der Ordnungszahl und der betrachteten Linie

Außer dieser Gesetzmäßigkeit, die eine qualitative Analyse erlaubt, existiert jedoch auch noch eine Abhängigkeit der Intensität der Strahlung von der Konzentration des Elements in der Probe, wodurch eine quantitative Analyse ermöglicht wird.

Die Vorteile der Röntgenfluoreszenzanalyse liegen darin, dass es sich um ein zerstörungsfreies Verfahren handelt, bei dem Proben in festem, flüssigem oder gasförmigem Aggregatzustand vorliegen können. Es kann damit ein großer Teil der Elemente des Periodensystems (Z = 5 bis Z = 92) untersucht werden.
Allerdings erhält man nur oberflächennahe Information und es kann keine Aussage über die chemische Bindung der Elemente gemacht werden kann.

Bei der Analyse kann grundsätzlich zwischen zwei Verfahren unterschieden werden:

- *Wellenlägendispersive Verfahren:*
  Bei dieser Methode wird mit Hilfe eines Analysatorkristalls durch Änderung des Einfallswinkels θ mittels Bragg-Reflexion die Wellenlänge λ der von der Probe emittierten Fluoreszenzstrahlung ermittelt:

  $$n \cdot \lambda = 2d \sin\theta \qquad n = 1,2,3,...$$

  n : Ordnung des Bragg-Reflexes
  d : Netzebenenabstand des Kristalls

  Hauptvorteil gegenüber energiedispersiven Verfahren ist das wesentlich bessere Auflösungsvermögen (ca. 1/10 der Linienbreite im Energiebereich 5 - 10keV).

- *Energiedispersive Verfahren:*
  Dabei wird die Fluoreszenzstrahlung von einem Detektor aufgenommen, der ein Signal liefert, dass der Energie der Strahlung proportional ist. In weiterer Folge wird dieses Signal elektronisch verstärkt, und mit einem Vielkanalanalysator in Form eines Spektrums dargestellt. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode gegenüber dem wellenlängendispersiven Verfahren ist, dass die Messung der verschiedenen Elemente simultan erfolgen kann.

Das Auflösungsvermögen wird als Breite der Linie an der Stelle der halben Höhe angegeben und ist energieabhängig (engl.: „Full Width at Half Maximum“, FWHM). Üblich ist die Angabe bei der Energie 5.9keV (Mn-Kα Linie) wo die Auflösung zwischen 130 und 200eV beträgt.

3.2 Intensität der Fluoreszenzstrahlung

Da die charakteristischen Linien als Folge des Photoeffekts auftreten und die Proben im allgemeinen eine endliche Dichte aufweisen, müssen bei der Berechnung der Linienintensität neben der Geometrie der Messanordnung und der Zusammensetzung der Probe (Sekundäranregung) auch Photonenausbeute und Absorption berücksichtigt werden.

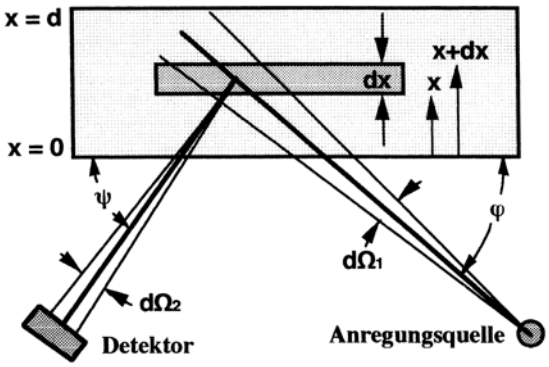


Abb. 3.1: Geometrieüberlegungen zur Intensitätsberechnung [STR]

Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung lässt sich nach der in Abbildung 3.1 dargestellten Geometrie ableiten. Es ergibt sich:

$$I\left(E^i_{K\alpha}\right) = \int_{E_{abs}}^{E_{max}} dE \int_0^d dx \cdot I_0(E) \cdot G_1 \cdot \frac{\rho}{\sin\psi_1} \cdot \frac{\tau^i_K(E)}{\rho} \cdot \omega^i_K \cdot p^i_\alpha \cdot c_i \cdot f\left(E^i_{K\alpha}\right) \cdot \varepsilon\left(E^i_{K\alpha}\right) \cdot V_i(E) \cdot$$

$$\cdot\ G_2 \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu(E)}{\rho \sin\psi_1} + \frac{\mu\left(E^i_{K\alpha}\right)}{\rho \sin\psi_2} \right) \cdot \rho \cdot x \right]$$

i	Index für die charakteristische Linie des entsprechenden Elements
E_{abs}	Energie der Absorptionskante
E_{max}	Maximale Energie des anregenden Spektrums
$E_{K\alpha}$	Energie der K_α-Strahlung
$I_0(E)dE$	Spektralverteilung der anregenden Strahlung
ρ	Dichte
τ_K/ρ	photoelektrischer Massenabsorptionskoeffizient der K-Schale
μ/ρ	Massenschwächungskoeffizient der Probe
ω_K	Fluoreszenzausbeute
p_α	Emissionswahrscheinlichkeit
c_i	Konzentration
ε	Detektorefficiency
G_i	Geometriefaktoren
V	berücksichtigt Sekundäranregung
f	berücksichtigt Absorption zwischen Probe und Detektor
ψ_1, ψ_2, x, d	geometrische Parameter laut Abb. 16

Durch Definition von Größen die alle Abhängigkeiten von der Geometrie (sogenannte Geometriefaktoren) berücksichtigen, bleiben in der Formel für die Berechnung der Intensität nur mehr solche Ausdrücke übrig, die von den physikalischen Eigenschaften der Atome abhängen (ω_K, τ_K, p_α). Diese Größen werden fundamentale Parameter genannt, und bilden die Grundlage für die mathematischen Methoden zur Quantifizierung unbekannter Proben.
Wie man in obiger Gleichung erkennt (Photoabsorptionskoeffizient τ_K im Zähler), erhält man die intensivste Fluoreszenzlinie, wenn die Energie der anregenden Strahlung knapp oberhalb der Absorptionskante der jeweiligen Schale liegt, da dann τ_K am größten ist.

Nach der Integration der Gleichung wird der Absorptionsfaktor A eingeführt

$$A(E) = \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu(E)}{\rho \sin\psi_1} + \frac{\mu\left(E^i_{K\alpha}\right)}{\rho \sin\psi_2} \right) \cdot \rho \cdot d \right]}{\left(\frac{\mu(E)}{\rho \sin\psi_1} + \frac{\mu\left(E^i_{K\alpha}\right)}{\rho \sin\psi_2} \right) \cdot \rho \cdot d}$$

Fasst man dann die fundamentalen Parameter zum Fluoreszenz-Wechselwirkungsquerschnitt zusammen

$$\sigma^i{}_{K\alpha}(E) = \frac{\tau^i_K(E)}{\rho} \cdot \omega^i_K \cdot p^i_\alpha$$

Kann die ursprüngliche Gleichung als

$$I\left(E^i_{K\alpha}\right) = \int_{E_{abs}}^{E_{\max}} dE \; I_0(E) \cdot G_1 \cdot \frac{\rho \cdot d}{\sin\psi_1} \cdot \sigma^i_{K\alpha}(E) \cdot c_i \cdot A(E) \cdot G_2 \cdot f\left(E^i_{K\alpha}\right) \cdot \varepsilon\left(E^i_{K\alpha}\right)$$

geschrieben werden.

Betrachtet man Sonderfälle für anregende Strahlung und Probengestalt, so vereinfacht sich die Berechnung erheblich:

- *Monoenergetische Anregung:*
  Im diesem Fall fällt die Integration über dE weg, und man erhält:

  $$I\left(E^i_{K\alpha}\right) = I_0\left(E_0\right) \cdot G_1 \cdot \frac{\rho}{\sin\psi_1} \cdot \sigma^i_{K\alpha}(E_0) \cdot c_i \cdot A(E_0) \cdot G_2 \cdot f\left(E^i_{K\alpha}\right) \cdot \varepsilon\left(E^i_{K\alpha}\right)$$

  E_0 : Energie der anregenden monochromatischen Strahlung

- *Unendlich ausgedehnte Probe:*
  Durch diese Annahme erstreckt sich die Integration über dx von x = 0 bis x = ∞, was die Formel, im speziellen den Absorptionsfaktor, weiter vereinfacht:

  $$A(E) = \frac{1}{\left(\frac{\mu(E)}{\rho \sin\psi_1} + \frac{\mu\left(E^i_{K\alpha}\right)}{\rho \sin\psi_2} \right) \cdot \rho}$$

  Dabei muss allerdings beachtet werden, dass diese Annahme nur erlaubt ist, wenn eine Erhöhung der Probendicke nicht auch zu einer Erhöhung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung führt.

- *Dünnschichtproben:*
  Kann die Probe als hinreichend dünn angenommen werden ($x \to 0$) ergibt sich aus der Integration über x:

$$A(E) = \lim_{d \to o} \left(\frac{1 - \exp(-a \cdot d)}{a \cdot d} \right) = 1$$

Es können also sowohl Absorption als auch Sekundäranregung vernachlässigt werden und die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ist zur Konzentration der Probe direkt proportional.

$$I^i = S^i \cdot c^i \cdot m$$

m : Probenmasse
S^i : Empfindlichkeit (engl. „Sensitivity“) für das Element i

Die so definierte Empfindlichkeit S hängt nur von den sogenannten fundamentalen Parametern und den Messbedingungen ab, und kann daher für ein bestimmtes Spektrometer als konstant angesehen werden. Damit können nun die relativen Empfindlichkeiten verschiedener Elemente i bezüglich der Intensität eines Standardelements (interner Standard) I^S bestimmt werden:

$$S^i{}_{rel} = \frac{I^i}{I^S}$$

Kennt man also die Konzentration eines in der Probe enthaltenen Standardelements und hat zuvor S^i_{rel} berechnet oder experimentell bestimmt, so kann die Konzentration des Elements i in der Probe einfach bestimmt werden:

$$c^i = \frac{I^i}{I^S} \cdot \frac{1}{S^i{}_{rel}} \cdot c^S$$

Kombiniert man diesen Spezialfall mit monoenergetischer Anregung, muss weder über dE noch über dx integriert werden, und die Berechnung von S^i_{rel} vereinfacht sich erheblich.

3.3 Monochromatisierung von Röntgenstrahlung

Die Geschichte der Röntgenbeugung und –spekroskopie hat zu einer Vielzahl von Techniken und Geräten geführt, mit denen aus dem klassischen Bremsstrahlungsspektrum monochromatische Strahlung erzeugt werden kann. Die wichtigsten sind Kristalle, Absorptionsfilter, Totalreflexions-Spiegel und künstlich hergestellte Vielschichtsysteme (engl. „Multilayer“).

Da in dieser Arbeit ein Multilayer-Monochromatorsystem eingesetzt wurde soll hier kurz auf diese Art der Monochromatisierung eingegangen werden.

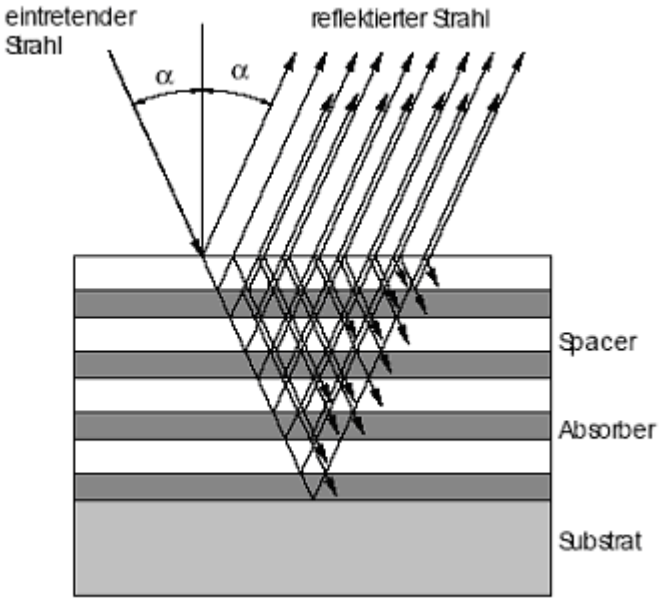


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines ML als Röntgenspiegel [POH]

Multilayer (kurz ML) sind Mehrschichtsysteme, die auch als LSM („layered synthetic microstructures“) bezeichnet werden. Diese Mehrschichtsysteme bestehen aus einer periodischen Abfolge zweier Schichtmaterialien mit konstanter Doppelschichtdicke $d = t_A + t_B$. Die Röntgenreflektivität eines solchen Multilayers bei nahezu senkrechtem Lichteinfall beruht auf dem Kontrast der komplexen Brechungsindizes der beiden Schichtmaterialien bei der entsprechenden Wellenlänge. Da alle Materialien im Bereich der Röntgenstrahlung einen Realteil des Brechungsindex von wenig kleiner 1 haben, ist die Auswahl passender Materialpaare („Spacer“ und „Absorber“) von großer Bedeutung. Sie werden so gewählt, dass der niedrigabsorbierende Spacer eine möglichst hohe Transmission für die einfallende Strahlung aufweist. Der sogenannte Absorber wird so gewählt, dass er einen möglichst großen Kontrast zum Spacer bei möglichst geringer Absorption bietet. Häufig bestehen die Multischichtsysteme dabei aus Materialien mit niedriger (Spacer) und hoher (Absorber) Ordnungszahl Z.
ML erlauben bei ausreichend kleiner Periodendicke d die Reflexion unter größeren Winkeln als Spiegel. Durch die geringe Anzahl zur Reflexion beitragender Lagen, im Vergleich mit der hohen Anzahl der beitragenden Ebenen in einem Bragg-reflektierenden Kristall, besitzen ML eine geringe Energieauflösung. Dies erlaubt den Aufbau von breitbandigen Monochromatoren, die einen hohen Strahlungsdurchsatz zulassen.

Die Lagen des Elements mit dem höheren Z (Absorber) und somit höherer Streuintensität können als die Reflexionsebenen angesehen werden. Im Unterschied zu einem Kristall sind diese nun nicht durch den Abstand der Atomebenen, sondern durch das Material mit niedrigerem Z (Spacer) getrennt.
Die Anzahl der hergestellten Perioden beträgt gewöhnlich etwa 10-200. Die Periodendicke kann von 10Å bis hin zu 100Å und mehr betragen. Für Röntgenoptiken sind vor allem kleine Perioden interessant, da sie bei den verwendeten Wellenlängen die größten Bragg-Winkel ermöglichen.
Das Reflexionsmaximum eines solchen Interferenzspiegels wird in Abhängigkeit von der Periodendicke d und dem Einfallswinkel α durch die Bragg- Gleichung beschrieben:

$$n\lambda = 2d\cos\alpha \qquad n = 1,2,3,\ldots$$

(n ist die Ordnung des Bragg- Reflexes)

Unter Berücksichtigung des Bragg´schen Gesetzes lassen sich somit Multilayer herstellen, die einen eingegrenzten Energiebereich der einfallenden Strahlung reflektieren.

N_{eff} ist die effektive Anzahl der Doppelschichten aus Spacer und Absorber, die noch zur Reflektivität beitragen. Sie ist durch die Absorption der Strahlung im Multilayer begrenzt. Für einen ML mit N_{eff} Doppelschichten weisen die Bereiche zwischen den Bragg-Reflexen $N_{eff} - 1$ Nebenmaxima auf. Diese entstehen durch unvollständige Interferenz der Strahlung aus den einzelnen Schichten.
Die Halbwertsbreite der Bragg-Reflexe $\Delta\Theta$ unter dem Bragg-Winkel Θ und die Energieauflösung ΔE bei der Energie E sind näherungsweise gegeben durch:

$$\frac{\Delta\Theta}{\Theta} = \frac{\Delta E}{E} = \frac{1.8}{nN_{eff}}$$

Für $N_{eff} = 100$ und $n = 1$ ergibt sich $\Delta\Theta/\Theta \approx 2\%$.

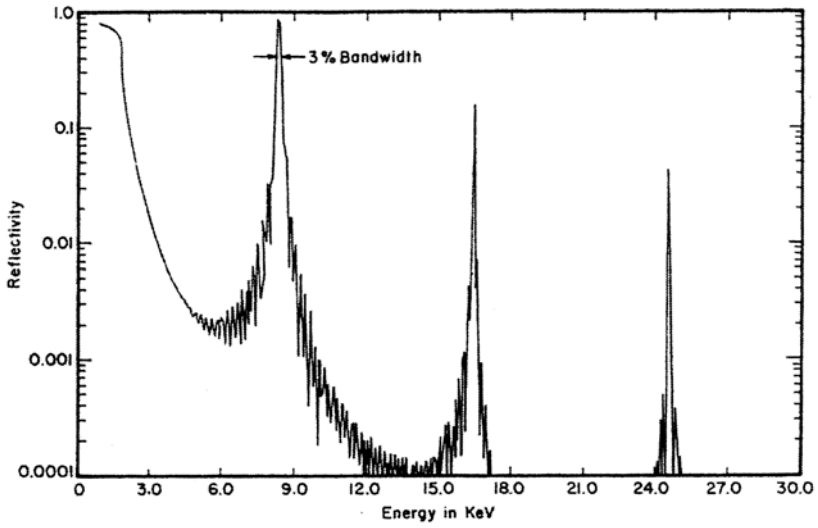


Abb. 3.3: Berechnete Reflektivität eines W/C - ML für N_{eff} =100 und 30mrad Einfallswinkel [BIL]

Aufgrund der im Vergleich zu einem Kristallmonochromator höheren Energiebandbreite eines Multilayers, ist es möglich, den gesamten Energiebereich der charakteristischen Strahlung der Röntgenröhre (z.B. MoKa) für die Anregung der Probe zur Fluoreszenzstrahlung zu verwenden. Diese Eigenschaft macht den Einsatz von ML speziell in der TXRF sehr interessant.

3.4 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse

3.4.1 Einleitung

Die Idee, die Totalreflexion von Röntgenstrahlung an ebenen Probenträgeroberflächen zu Zwecken der Elementanalyse zu verwenden wurde erstmals 1971 von Y. Yoneda und T. Horiuchi [YON] beschrieben, und von P. Wobrauschek und H. Aiginger [WOB] zu einer leistungsfähigen analytischen Methode entwickelt.
Bei dieser Methode handelt es sich um ein Spezialverfahren der enerdispersiven RFA, bei dem ein Röntgenstrahl geringer Divergenz unter einem Winkel der kleiner als der Grenzwinkel der Totalreflexion ist, auf eine glatte Reflektoroberfläche trifft, wo ein Großteil des Strahls totalreflektiert wird, und nur ein geringer Strahlanteil in den Reflektor eindringt. Wird nun so ein Reflektor als Probenträger benutzt, so ergeben sich bei Anregung unter Totalreflexionsgeometrie folgende Vorteile:

- Reduktion des Hintergrunds (u.A. aufgrund der geringen Eindringtiefe des Strahls)
- Doppelte Anregung der Probe (durch primär- und reflektierten Strahl)
- Kleine Distanz zwischen Probe und Detektor
- Sehr kleines Probenvolumen wird benötigt
- Die Nachweisgrenzen liegen im pg – Bereich

Eine schematische Messanordnung ist in Abbildung 3.4 dargestellt:

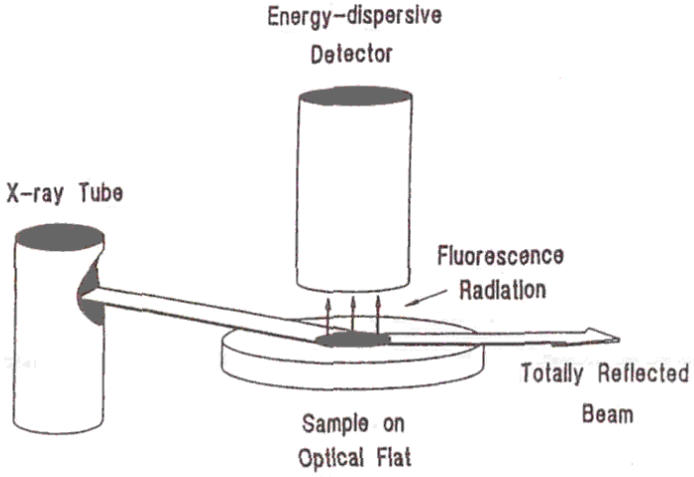


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der TXRF Geometrie [KLO]

Wie sich die oben genannten Vorteile auf die gemessenen Spektren auswirken ist der nächsten Abbildung dargestellt. Bemerkenswert ist vor allem auf das Verhältnis von Fluoreszenzsignal zu Hintergrund, das durch Messung in TXRF – Geometrie deutlich verbessert werden kann.

Ein Vorteil für die quantitative Analyse ist die Tatsache, dass die Probe als unendlich dünn angesehen werden kann. Daher ist durch Zugabe eines internen Standards eine besonders einfache Quantifizierung möglich (siehe Kapitel 3.2)

Des weiteren kann die TXRF als mikroanalytisches Verfahren angesehen werden, da nur Probenmengen im Bereich von ng notwendig sind.

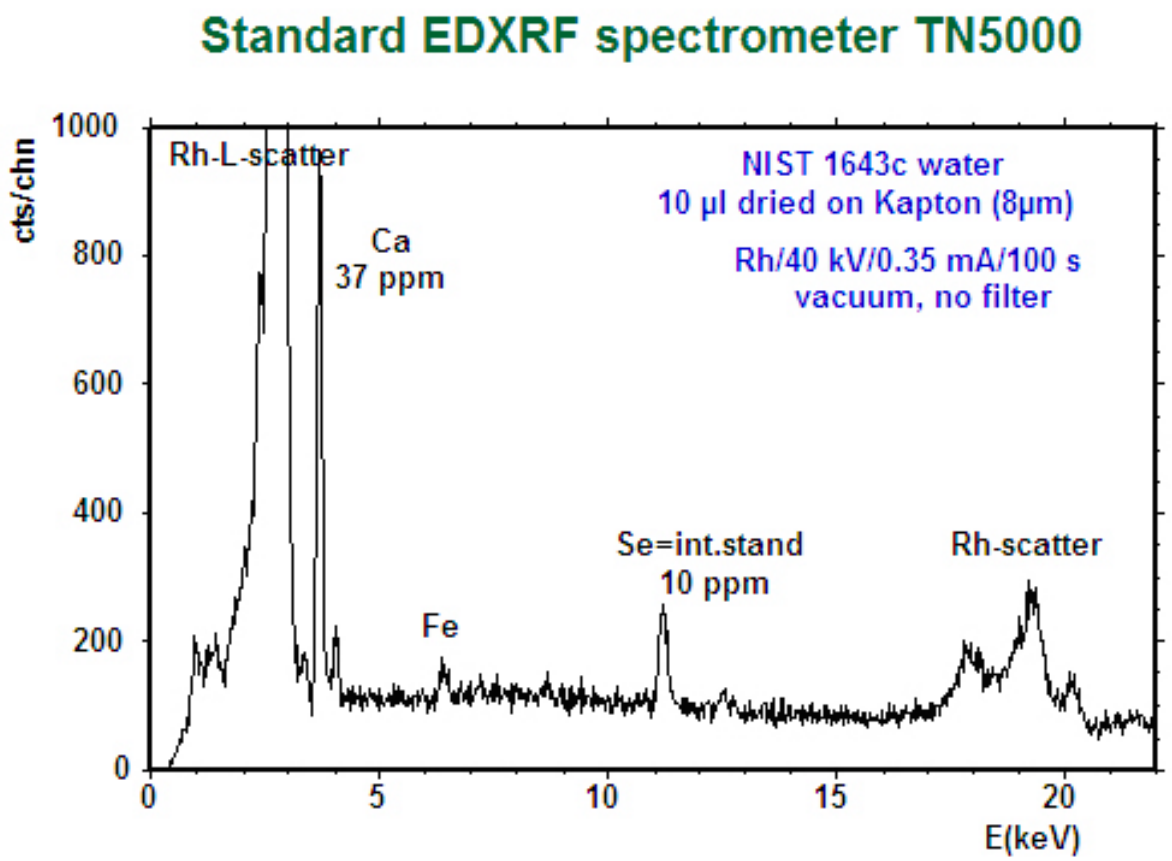


Abb. 3.5: Spektrum von NIST Wasser; gemessen in einem Standard-Spektrometer mit 45°-Geometrie [WOB1].

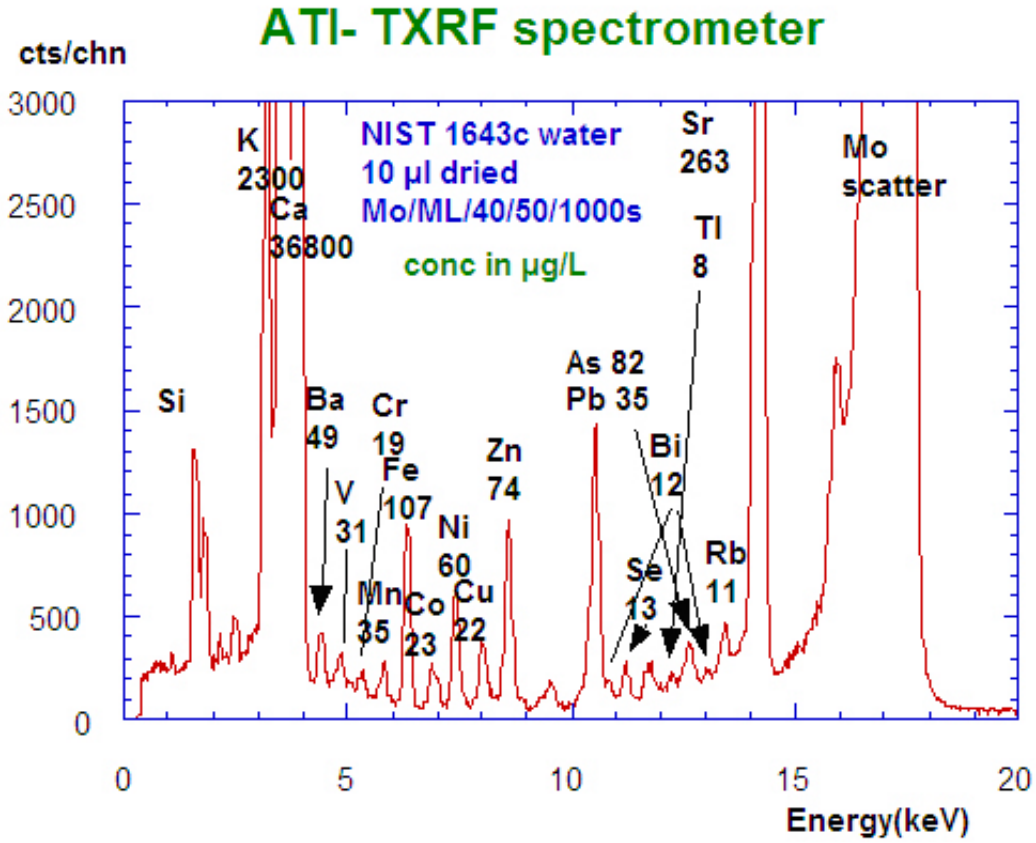


Abb. 3.6: TXRF-Spektrum von NIST Wasser [WOB1].

3.4.2 Prinzip der Totalreflexion

Trifft ein kollimierter Röntgenstrahl, unter einem sehr kleinen Winkel auf eine glatte Oberfläche, so tritt das Phänomen der Totalreflexion auf.
Aus der Optik ist bekannt, dass der Brechungsindex n, der das Verhältnis der Phasengeschwindigkeiten in den beiden Ausbreitungsmedien angibt, die entscheidende Größe ist, wenn es um Brechung und Reflexion von elektromagnetischer Strahlung geht.
Während n normalerweise eine reelle Zahl ist, zeigt die Theorie, dass im Falle von Röntgenstrahlung ein komplexer Brechungsindex herangezogen werden muss, da selbst bei auftretender Totalreflexion ein gewisser Teil der elektromagnetischen Welle in den Reflektor eindringt.
Der komplexe Brechungsindex n wird daher zu:

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

wobei δ und β die Dispersion und die Absorption im Medium angeben, und folgendermaßen definiert sind:

$$\delta = K \cdot f_1(E)$$
$$\beta = K \cdot f_2(E)$$

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

f_i Atomstreufaktoren
r_0 klassischer Elektronenradius
λ Wellenlänge der einfallenden Strahlung
N_A Avogadro-Konstante
A Atomgewicht
ρ Dichte in [g·cm^{-3}]

Unter den Annahmen $\delta << 1$ und $\beta = 0$ lässt sich der kritische Winkel der Totalreflexion zu

$$\Phi_{crit} = \sqrt{2 \cdot \delta}$$

ableiten.
Setzt man nun in der Definition von δ $f_1 \approx Z$ und $Z/A \approx ½$, so ergibt sich für den kritischen Winkel:

$$\Phi_{crit} = \frac{20.7}{E} \cdot \sqrt{\rho}$$

ϕ_{crit} in [mrad], E in [keV] und ρ in [g·cm^{-3}]

Führt man nun mit Hilfe der Fresnel-Formeln eine Berechnung der Reflektivität (engl. „Reflectivity“) durch, die das Verhältnis der Intensitäten von einfallendem und reflektiertem Strahl angibt, so erhält man in Abhängigkeit des Winkels die in Abb. 3.7 dargestellte Kurve.

Der steile Abfall der Kurve definiert den kritischen Winkel der Totalreflexion. Unterhalb des kritischen Winkels steigt die Reflektivität nahezu auf Eins.

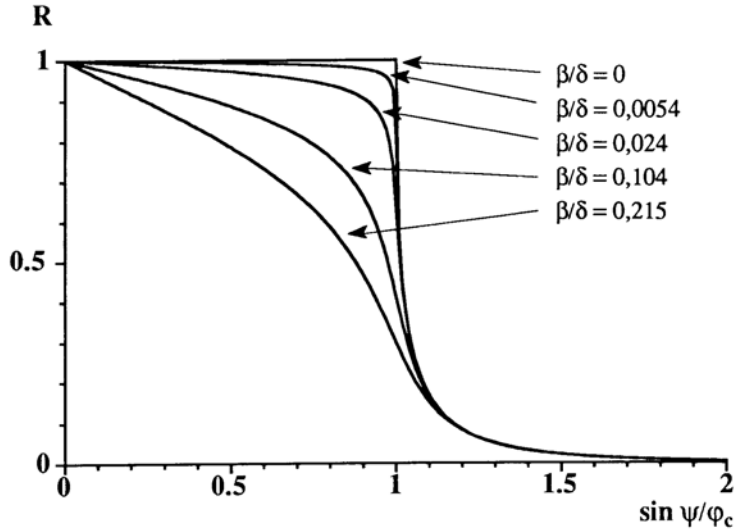


Abb. 3.7: Reflektivität von Si in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ψ für verschiedene Werte von β/δ. [LAD]

Auch der Brechungswinkel ψ' bei Totalreflexion kann, wieder mit Hilfe der Fresnel-Formeln, ermittelt werden und als Funktion des Einfallswinkel ψ dargestellt werden. Man erhält nach einiger Rechnung [LAD] aus:

$$D' = \Phi_{crit} \cdot D$$

mit $$D = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{(x^2 - 1) + \sqrt{(x^2 - 1)^2 + y^2}}$$

und $$x = \frac{\sin\psi}{\Phi_{crit}} \quad \text{und} \quad y = \frac{\beta}{\delta}$$

für den Brechungswinkel ψ':

$$\sin\psi' = \frac{D'}{\sqrt{\cos^2\psi + D'^2}} \cong D'$$

Die letzte Näherung kann für ψ<<1 und D'<<1 angenommen werden.

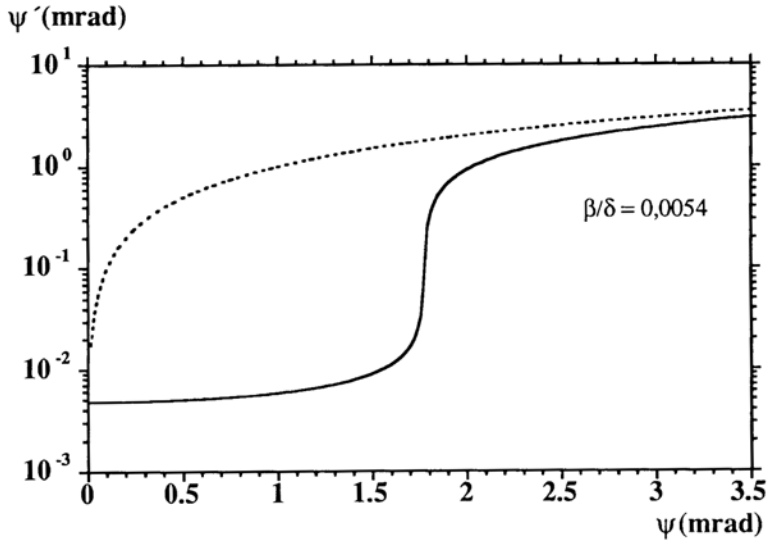


Abb.: 3.8: Der Brechungswinkel ψ' in Abhängigkeit von ψ [LAD]

Die strichlierte Linie in Abb. 3.8 zeigt zur Anschauung den Verlauf für ψ'=ψ. Man sieht, dass der Brechungswinkel auch für den Einfallswinkel Null endlich ist.
Aus dem Brechungswinkel kann nun mit Hilfe des Beer-Lambert'schen Schwächungsgesetzes die Eindringtiefe z_p normal zur Grenzfläche bestimmt werden [LAD]:

$$\frac{I(t)}{I_0} = \exp\left(-\frac{\mu_m \cdot \rho}{\sin\psi'} \cdot t\right)$$

$$\Rightarrow \qquad z_p = \frac{\sin\psi'}{\mu_m \cdot \rho},$$

Unter der Eindringtiefe versteht man die Tiefe, in der die Primärintensität auf 1/e abgeklungen ist.

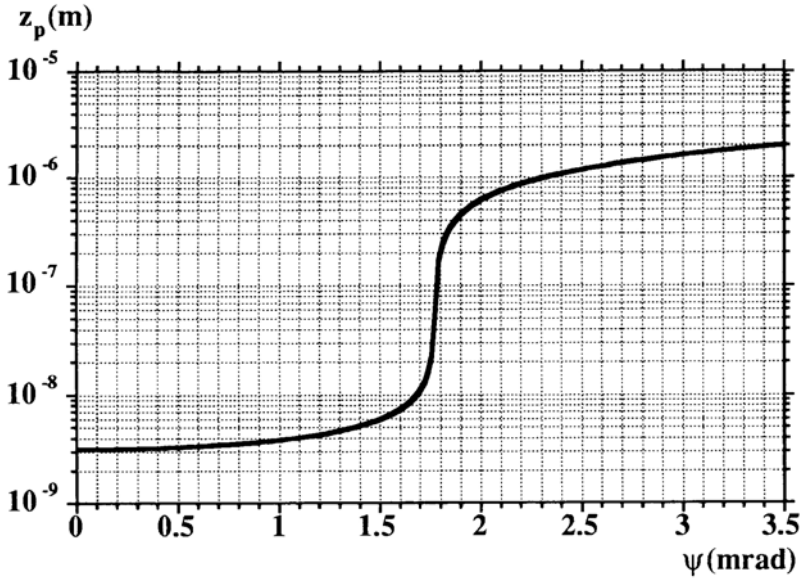


Abb.: 3.9: Die Eindringtiefe z_p für Mo-Kα in Silizium als Funktion des Einfallswinkels ψ [LAD]

Wie man in der Abbildung erkennen kann, beträgt die Eindringtiefe des gebrochenen Strahls bei Einfallswinkeln unterhalb des kritischen Winkels nur wenige Nanometer. Bei Überschreiten des kritischen Winkels hingegen steigt die Eindringtiefe sprunghaft um mehrere Größenordnungen an.

3.4.3 Winkelabhängigkeit des Fluoreszenzsignals

Bei der Reflexion von Röntgenstrahlung an einer Grenzfläche kommt es zu einer Interferenz zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl, was zu Folge hat, dass sich oberhalb der reflektierenden Fläche eine stehende Welle ausbildet. Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abbildung 3.10 dargestellt:

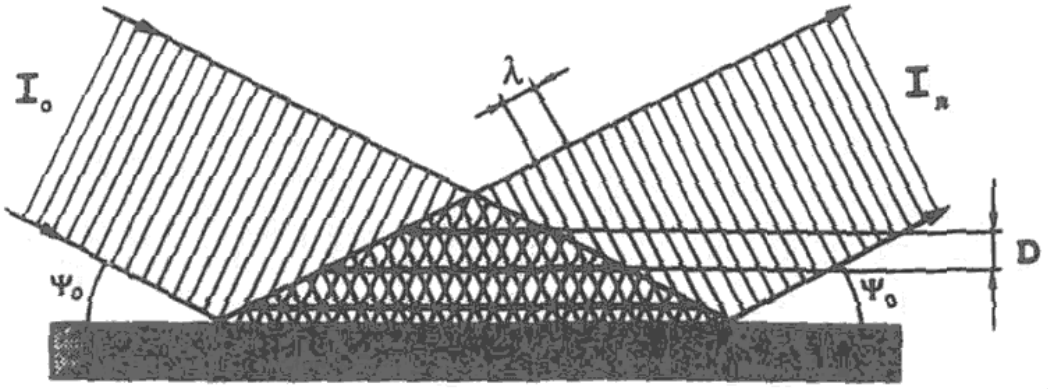


Abb. 3.10: Stehende Welle oberhalb eines reflektierenden Materials [STR]

Der Abstand D (Periode) zwischen zwei Maxima ist durch

$$D(\psi) = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\psi}$$

gegeben, und wird, wie man leicht erkennt, umso kleiner, je größer der Einfallswinkel ψ bei festgehaltener Energie ist. Das bedeutet aber, dass man die Lage der Intensitätsmaxima der stehenden Welle relativ zur Oberfläche durch Einstellen geeigneter Winkel so verändern kann, dass entweder ein Wellenberg oder ein Wellental (oder jeder mögliche Wert dazwischen) an der Grenzfläche zwischen den beiden Medien auftritt, wodurch sich unterschiedliche Intensitätsverhältnisse unterhalb der Oberfläche ergeben (vgl. Abb. 3.11).

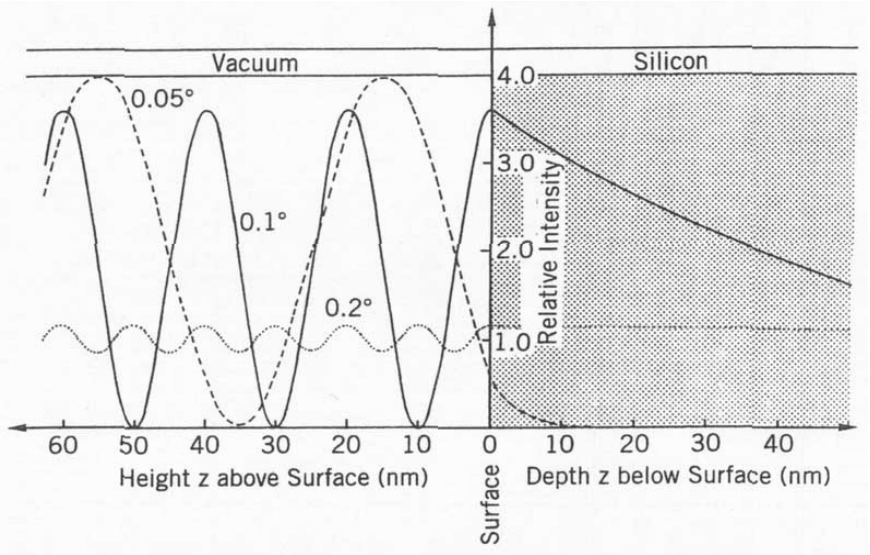


Abb. 3.11: Intensität oberhalb und in einer Si-Schicht unendlicher Dicke. Anregende Strahlung: Mo-Kα (17.5 keV) [KLO]

Wie man in der Abbildung sieht, liegt beim kritischen Winkel (0.1° bei Anregung mit Mo- K-L Strahlung) der erste Wellenberg genau an der Grenzfläche zwischen den beiden Medien, die Intensität beträgt ungefähr das 3.6-fache der Primärintensität und der Abstand zwischen den Maxima beträgt 20nm. Wird nun der Winkel noch kleiner gemacht, so wird die Periode der Welle größer (40nm), während sich das erste Maximum von der Oberfläche wegbewegt. Überschreitet der Winkel den kritischen Winkel (z.B. 0.2°), so wird die Welle zur Oberfläche hin komprimiert, und die Intensität wird zu eins. Unterhalb der Oberfläche fällt die Intensität exponentiell ab.
Daher kann aufgrund der Änderung des primären Feldes mit dem Einfallswinkel, durch Messen des jeweiligen Fluoreszenzsignals in Abhängigkeit des Winkels (also bei Durchführung eines sog. „Winkel-scans"), der Ort der zu Fluoreszenzstrahlung angeregten Atome bestimmt werden.
Aus der Form der Kurve eines Winkel-scans kann zwischen drei Arten der Atomposition unterschieden werden (vgl. Abb. 3.12):

1. Rückstände auf der Oberfläche (engl. „residue on surface")
2. Schichten in der Oberfläche (engl. „buried layers")
3. Oberflächenschichten (engl. „surface layers")

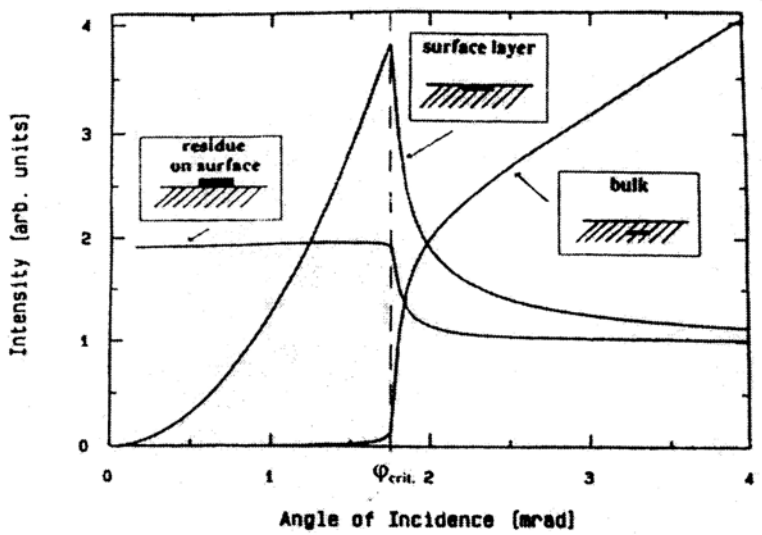


Abb. 3.12: Charakteristische Kurvenformen für drei Arten der Atomposition [WEI]

3.4.4 Waferanalyse

Aufgrund seiner glatten Oberfläche eignet sich ein Si-Wafer hervorragend als „Probenträger" für TXRF-Verfahren (vgl. Kapitel 3.4.1) zur Untersuchung von Kontaminationen *auf* der Oberfläche. Glatt bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die mittlere Rauhtiefe nur wenige Nanometer betragen sollte. TXRF ist zwar auch an z.B. zerkratzten Oberflächen möglich, an den Stellen der Oberflächendefekte kommt es allerdings zu Streuung und so zu einer Erhöhung des Hintergrundes des aufgenommenen Spektrums.
Außerdem liegen die Konzentrationen des verunreinigenden Materials, das bei der Analyse von Kontaminationen *auf* Waferoberflächen untersucht wird, in Bereichen kleiner als E14 Atome pro cm². Das bedeutet, dass auch keine zu starke Absorption der anregenden Strahlung auftritt, wie sie bei größeren Probenmengen zu beobachten ist. In diesem Fall verliert das

Verfahren der TXRF nämlich seinen Sinn, da die Primärstrahlung die Probenträgeroberfläche überhaupt nicht mehr erreicht.
Auf der anderen Seite eignet sich die TXRF aber auch zur Untersuchung von Kontaminationen in oberflächennahen oder tieferen Schichten. Daher kann man zusammenfassend sagen, dass die Stärke der TXRF auf dem Gebiet der Waferanalyse, neben den in der Einleitung erwähnten Vorteilen der TXRF-Systeme, in ihren Fähigkeiten auf dem Gebiet der Schichtstrukturanalyse liegt. Man ist mit Hilfe der TXRF in Lage Tiefenprofile, Schichtdicken und auch die Zusammensetzung von Mehrschichtsystemen zu analysieren, da die Intensität der Fluoreszenzstrahlung, wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, als Funktion des Einfallswinkels auch von der Dicke der untersuchten Schicht abhängt.
Wie in Abb. 3.12 zu sehen ist, hängt diese Funktion für die Intensität von der Art der hauptsächlichen Kontamination ab. Man kann also aufgrund des Kurvenverlaufs zwischen Partikeln an der Oberfläche, Schichten in der Oberfläche oder tieferen Schichten unterscheiden. Dies ist für die Untersuchung von Si-Wafern von außerordentlichem Interesse, da genau diese Arten von Verunreinigungen in der Chipherstellung auftreten.

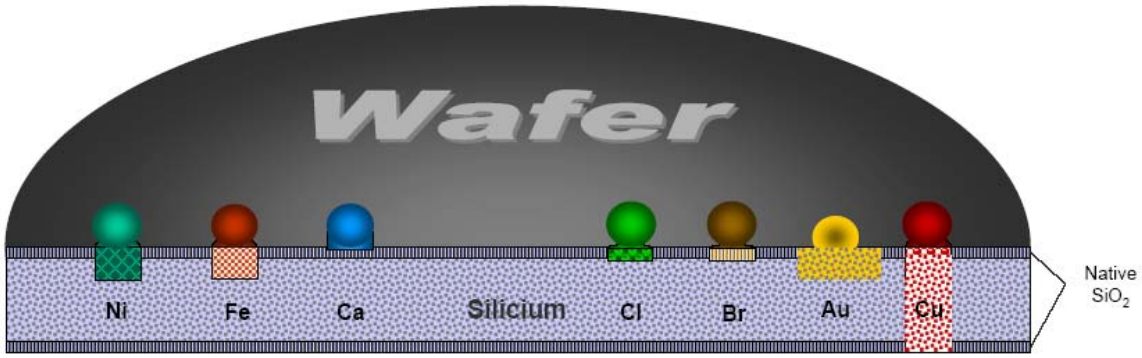


Abb. 3.13: Verschiedene Arten von Kontaminationen auf Waferoberflächen. [PAH1]

Die Abbildung 3.13 zeigt das unterschiedliche Verhalten verschiedener Elemente, wenn sie als Verunreinigungen von Si-Wafern auftreten. Einige Elemente liegen als Partikel vor, während andere aufgrund von chemischen Reaktionen mit der SiO2-Schicht des Wafers eine oberflächenahe Schicht bilden. Andere wieder dringen durch Diffusion in den Wafer ein und bilden so tiefere Schichten.

4 HALBLEITERDETEKTOREN

4.1 Einleitung

Als Halbleiter werden nichtmetallische, kristalline Festkörper bezeichnet, die bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes einen Isolator darstellen, d.h. keine elektrische Leitfähigkeit besitzen. Bei einer Temperaturerhöhung oder Strahleneinwirkung nimmt ihre Leitfähigkeit erheblich zu. Die Messung einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit kann somit zum Nachweis ionisierender Strahlung benützt werden.

Analog zu gasgefüllten Detektoren erzeugen bei Halbleiterdetektoren einfallende, geladene Teilchen im strahlensensitiven Detektorvolumen positive und negative Ladungsträger, die durch ein angelegtes elektrisches Feld zu den Elektroden am Rand des Zählervolumens strömen. Dort generieren sie einen Spannungsimpuls dessen Höhe proportional zur Anzahl der freigesetzten Ladungsträger und damit zur Energie ist.

Die Ladungsträgerkonzentration kann in weiten Grenzen durch Störstellen im Wirtsgitter beeinflusst werden. Solche Störstellen sind Dotierungs-Atome, Leerstellen und Gitterfehler aller Art. Daher können mit dotierten Halbleitern wesentlich bessere messtechnische Eigenschaften als mit reinen Halbleitern erzielt werden.

Bei Detektoren mit so veränderten Halbleitern stellt nicht mehr das ganze Kristallvolumen den strahlenempfindlichen Bereich dar, sondern entweder eine Grenzschicht zwischen einem Metall und einem dotierten Halbleiter oder die Übergangszone zwischen zwei Halbleitern unterschiedlicher Dotierung. Im letzteren Fall spricht man von einem p-n Übergang. Um diese Übergangszone möglichst groß zu erhalten werden p-i-n Strukturen verwendet, bei denen die gesamte i-Zone den strahlensensitiven Bereich bildet.

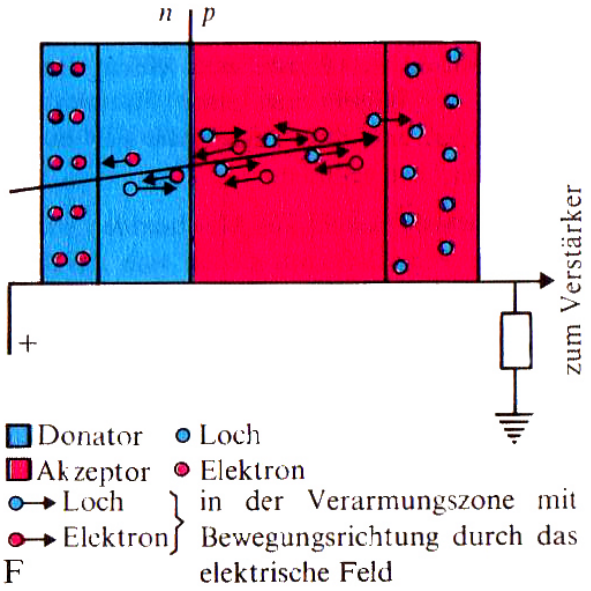


Abb. 4.1: Prinzipieller Aufbau eines p-n Halbleiterdetektors [DTV3]

4.2 Halbleiter

Die Wirkungsweise von Halbleiterzählern kann mit Hilfe der Bandstruktur der verwendeten Kristalle erklärt werden.

4.2.1 Energiebänder

Das Bandschema beschreibt qualitativ die Elektronenzustände im Kristall und kann durch die Überlappung der Orbitale der einzelnen Atome im Festkörper erklärt werden.
Bei isolierten Atomen werden die Zustände ihrer Elektronen durch die Energien und Wellenfunktionen der Atomorbitale bestimmt. Kondensieren diese freien Atome zu einem Festkörper, überlappen ihre Orbitale und die scharfen Energieniveaus der Elektronen spalten in Bänder auf. Zwischen den Bändern liegen Energielücken oder verbotene Zonen, in denen keine erlaubten elektronischen Zustände existieren.

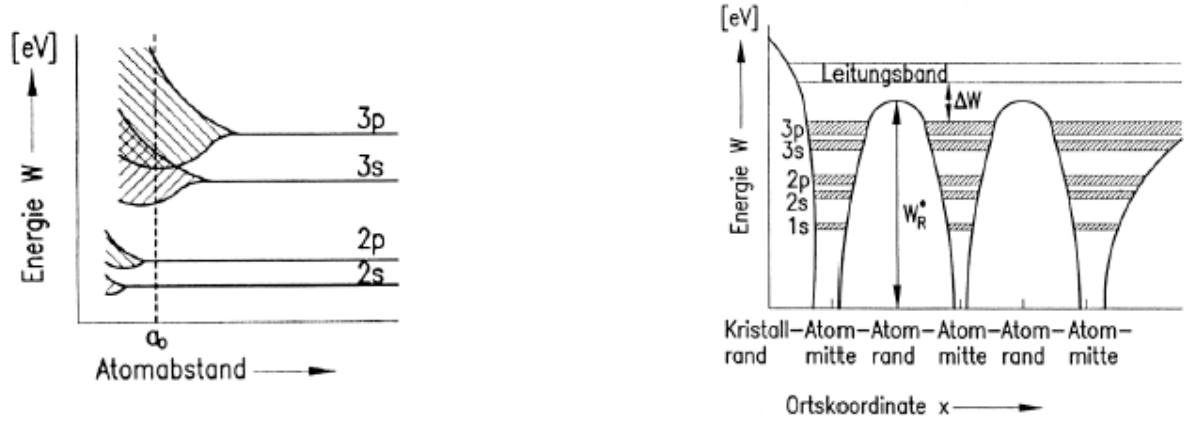


Abb.4.2: Energieniveaus im Kristall (eindimensional dargestellt) [KUE]

Die Aufspaltung kann durch den Einfluss der Wechselwirkungen zwischen allen beteiligten Teilchen (Elektronen und Ionen) in der Schrödinger-Gleichung erklärt werden. Da nämlich der Hamilton-Operator dieses quantenmechanischen Problems von allen Koordinaten sämtlicher Elektronen und Ionen des Kristalls abhängt, wird die Wellenfunktion auf die er wirkt, eine Funktion aller dieser Koordinaten. Weil eine strenge Lösung dieses Problems nicht möglich ist, verwendet man die Hartree- oder die Hartree-Fock-Näherung - letztere berücksichtigt auch den Elektronen-Spin und somit das Pauli-Verbot.
Diese Näherung beschreibt im wesentlichen das Verhalten der Valenzelektronen in einem gitterperiodischen Potential, welches durch das Ionengitter entsteht. Elektronen der inneren Schalen werden von benachbarten Kernen nur sehr geringfügig beeinflusst, daher verhalten sie sich, abgesehen von einer geringfügigen Verbreiterung der Energiezustände, wie in einem isolierten Atom. Mit wachsender Energie werden die Bänder breiter und die verbotenen Zonen schmäler. Im Leitungsband schließlich, dem Band mit der höchsten Energie, verhalten sich die Elektronen fast wie freie Elektronen, was durch die Näherung der quasi-freien Elektronen beschrieben wird.

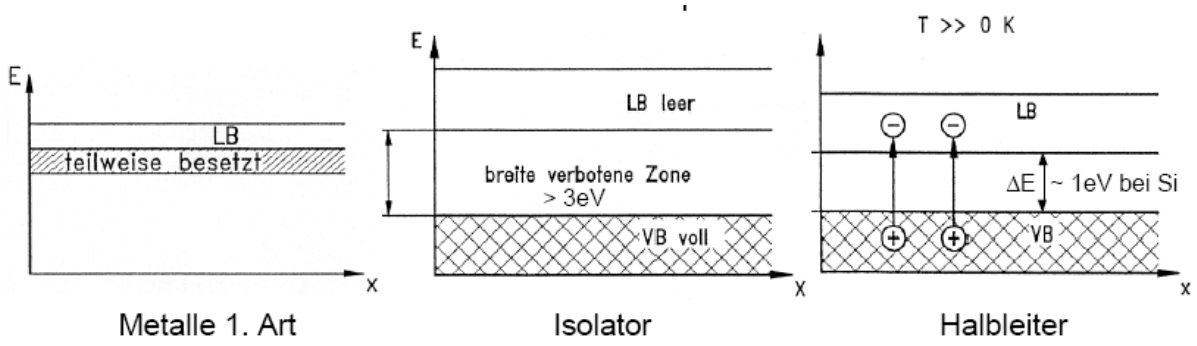


Abb. 4.3: Vergleich der Bandstruktur von Isolator, Metall und Halbleiter [KUE]

Bei Isolatoren existiert eine Bandlücke zwischen VB und LB, die so groß ist, dass trotz thermischer Anregung keine Elektronen in das LB gelangen können. Eine angelegte Spannung kann daher zu keinem Ladungstransport führen.
Bei Metallen dagegen überschneiden sich VB und LB bzw. ist das VB nicht vollständig besetzt. Die Elektronen des obersten, teilweise besetzten Bandes sind frei beweglich und können sich am positiven Pol sammeln.
Bei Halbleitern schließlich ist die Energielücke sehr klein (~1eV). Bei thermischer Anregung können Elektronen in das LB gelangen wodurch sowohl die Elektronen als auch die entstandenen Elektronenfehlstellen („Defektelektronen“, „Löcher“) im VB als fast frei bewegliche Ladungsträger zum Stromtransport beitragen können. Dies bezeichnet man als intrinsische Leitung oder Eigenleitung und gilt für einen „Eigen-Halbleiter“, d.h. einen nicht dotierten Halbleiter. Bei Raumtemperatur weisen die meisten Halbleiter eine geringe Eigenleitfähigkeit auf, die durch Temperaturerhöhung gesteigert werden kann.

4.2.2 Der Mechanismus der elektrischen Leitung im Bändermodell

Der elektrische Strom in Festkörpern kann als Bewegung der Ladungsträger interpretiert werden. Für die Stromdichte $\vec{j}$ gilt:

$$\vec{j} = Nq\vec{v} = \vec{E}\sigma$$

N ..... Dichte der Ladungsträger = n/V (n = Anzahl der Ladungsträger, V = Kristallvolumen)
q ..... deren Ladung
$\vec{v}$ ..... mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger („Driftgeschwindigkeit“)
$\vec{E}$ ..... elektrische Feldstärke
σ ..... elektrische Leitfähigkeit

Zu bestimmen ist also die Dichte der Ladungsträger N (bzw. deren Anzahl n) und ihre Driftgeschwindigkeit $\vec{v}$.
Im Unterschied zum Atomgas unterliegt das Elektronengas dem Pauli-Verbot, welches verlangt, dass im Systemzustand niedrigster Energie (also bei T=0 oder dem Grundzustand) Fermionen die erlaubten Zustände, von den niedrigsten Energien her bis zu einer oberen Grenze, auffüllen. Die Besetzungsdichte, welche diese Verteilung der Elektronen auf die Energiezustände beschreibt, ist daher eine Funktion der Temperatur:

$$Fermi-Verteilung \quad f(E,T) = (e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1)^{-1}$$

μ ..... chemisches Potential (bei T=0 gilt: μ = Fermi-Energie)
k_B ... Boltzmann-Konstante: k_B = 1.38E-23 [JK^{-1}]

Die Fermi-Energie ist die obere Grenze der Energiezustände (bei T=0) und trennt die besetzten von den unbesetzten Zuständen. Sie hängt von der Ladungsträgerkonzentration ab und liegt bei T=0 genau zwischen den Kanten des Valenz- und des Leitungsbandes.
Die Zahl der Elektronen n ist gegeben als das Integral über das Produkt aus Besetzungswahrscheinlichkeit (Fermi-Verteilung) und Zustandsdichte D(E):

$$n = \int_0^\infty f(E,T)D(E)dE$$

Die Zustandsdichte bezeichnet die Zahl der erlaubten Elektronenzustände im Energieintervall dE und hängt von der Form der Energieflächen konstanter Energie ab. Im Grenzfall freier Elektronen, den man im Leitungsband annehmen kann, sind diese Flächen Kugeln und die Zustandsdichte wird zu:

$$D(E) = \left(\frac{V}{2\pi^2}\right)\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$$

V ..... Kristallvolumen

Bei tiefen Temperaturen

$$k_B T << E_g - \mu \qquad \text{und} \qquad k_B T << \mu$$

E_g ..... Energielücke (als Energie-Nullpunkt wird die obere Valenzbandkante gewählt)

sind nur die energetisch niedrigsten Elektronenzustände im Leitungsband besetzt. Wegen der kleinen Konzentration der Ladungsträger geht die Fermi-Verteilung dann in die klassische Boltzmann-Verteilung über. Eine Auswertung des Integrals für n mit $D(E-E_g)$ ergibt dann die Konzentration der Elektronen im Leitungsband N_e und analog die der Löcher im Valenzband N_p. Daraus erhält man mit

$$N_i^2 = N_e \cdot N_p$$

die Eigenleitungskonzentration N_i:

$$N_i \approx e^{\frac{-Eg}{k_B T}}$$

Für die Driftgeschwindigkeit $\vec{v}$ der Elektronen gilt wegen oben:

$$\vec{v} = \frac{\sigma}{Ne}\vec{E} = b\vec{E}$$

Die so definierte Beweglichkeit b ist daher mit der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Stromdichte $\vec{j}$ folgendermaßen verknüpft:

$$\sigma = Neb = \frac{\vec{j}}{\vec{E}}$$

$\vec{E}$ ..... elektrische Feldstärke
N ..... Dichte der Elektronen
e ..... Elementarladung

Die Beweglichkeit der Ladungsträger eines vollbesetzten Bandes ist Null, da keine freien Zustände existieren, in die ein Elektron wechseln könnte. Daher ist auch die Stromdichte eines voll besetzten Bandes Null, und bei T=0 kann (ohne sonstige Anregung) kein Strom transportiert werden. Bei einer Erwärmung (oder beim Anlegen äußerer Felder) können außerdem nur die Elektronen im obersten Energieband (dem Valenzband) angeregt werden, da ausschließlich sie freie erlaubte Zustände im Leitungsband vorfinden.

Kenngrößen einiger Halbleiter T=300K			
	E_g	b_e	b_p
Si	1,12	1.450	500
Ge	0,67	3.800	1.800
GaAs	1,43	8.500	450
InSb	0,18	77.000	750
Cu		35	
	[eV]	[cm^2/Vs]	

Abb.4.4: Kenngrößen einiger Halbleiter im Vergleich zur Elektronenbeweglichkeit von Kupfer [SKA]

Die Leitfähigkeit eines Halbleiters kann wesentlich durch Fremdatome im Kristallgitter erhöht werden, die entweder ein Elektron mehr haben als die Atome des Gitters (Donatoren oder n-Leiter) oder eines weniger (Akzeptoren oder p-Leiter).

4.2.3 n-Leitung

Bei einem n-dotierten Halbleiter hat das eingebrachte Fremdatom ein „überzähliges“ Elektron, das so schwach gebunden ist, dass es leicht in das Leitungsband gelangen kann.

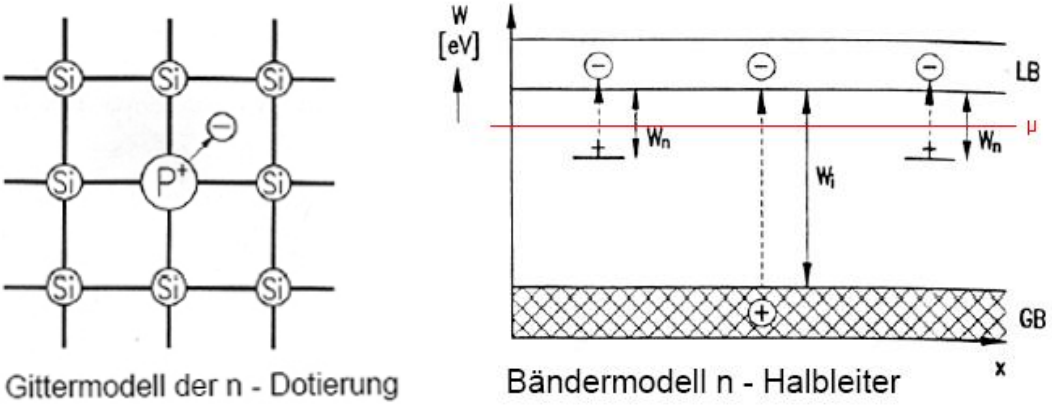


Abb.4.5: n-Dotierung von n-Silizium (mit Atomen der 5. Hauptgruppe dotiert); nach [KUE]

Im Gittermodell gibt das Donatoratom sein für die Bindung nicht benötigtes Elektron an das Gitter ab, wo es als frei beweglicher Ladungsträger am Stromtransport teilnehmen kann (n-Leitung)
Im Bändermodell entsteht durch das Fremdatom ein zusätzliches Energieniveau (Donatorniveau), das knapp unterhalb des Leitungsbandes liegt. Die Energiedifferenz W_n zwischen dem LB und diesem Niveau ist sehr klein (~0,05 eV), daher kann angenommen werden, dass sich bei Raumtemperatur alle Elektronen des Donators im LB befinden. Diese Dotierung erzeugt also ein frei bewegliches Elektron, hinterlässt im VB aber kein Loch. Da

die Ladungsträger also überwiegend Elektronen sind, spricht man von n-Leitung. In diesem Fall liegt die Fermi-Energie μ bei T=0 genau in der Mitte zwischen dem Donator-Niveau und der unteren Leitungsbandkante.

4.2.4 p-Leitung

Ein Akzeptoratom hat ein Elektron weniger als die Atome des Grundgitters.

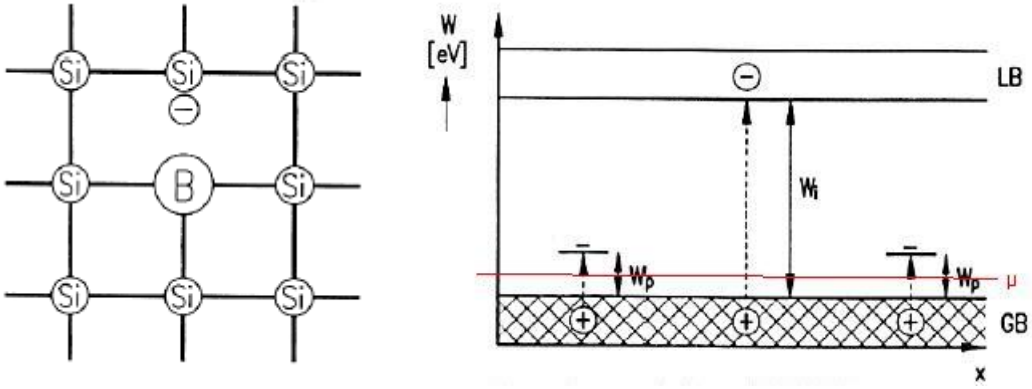


Abb.4.6: p-Dotierung von p-Silizium (mit Atomen der 3. Hauptgruppe dotiert);); nach [KUE]

Nach dem Gittermodell erzeugt die fehlende Bindung des Akzeptoratoms eine Elektronenlücke. Elektronen der im Gitter benachbarten Atome können diese Lücke besetzen und die Lücke kann so durch Platzwechsel wandern (p-Leitung).
Im Bändermodell liegt das Energieniveau des Akzeptoratoms um W_p (~0,06 eV) über dem VB. Bei Raumtemperatur sind daher fast alle Akzeptorniveaus mit Elektronen aus dem VB besetzt. Die dadurch entstandenen Löcher im VB stellen die Mehrheit der Ladungsträger dar – man spricht von p-Leitung. Analog zur n-Dotierung kann man die Lage des Fermi-Niveaus bei T=0 in der Mitte zwischen Akzeptor-Niveau und oberer Valenzbandkante bestimmen.

Grundgitter	Donator	$E_g - E_D$	Akzeptor	E_A
Si	P	0,044	Al	0,057
	As	0,049	Ga	0,065
Ge	P	0,0120	Al	0,0102
	As	0,0127	Ga	0,0108

Abb.4.7: Einige Werte für die Lage der Akzeptor- (E_A) und Donatorniveaus (E_D) in Si und Ge. [SKA]

4.3 Halbleiterdioden

Alle Halbleiterzähler sind im Prinzip Halbleiterdioden. Deren Funktionsweise basiert auf der Sperrschicht eines p-n Übergangs.

4.3.1 Der p-n Übergang

Bringt man einen n- und einen p- dotierten Halbleiter desselben Grundgitters in Kontakt, so entsteht dort ein p-n Übergang.
Durch die unterschiedliche Lage des Fermi-Niveaus in p- und n-Leiter besteht zunächst eine chemische Potentialdifferenz $\Delta\mu = \mu_n - \mu_p > 0$.

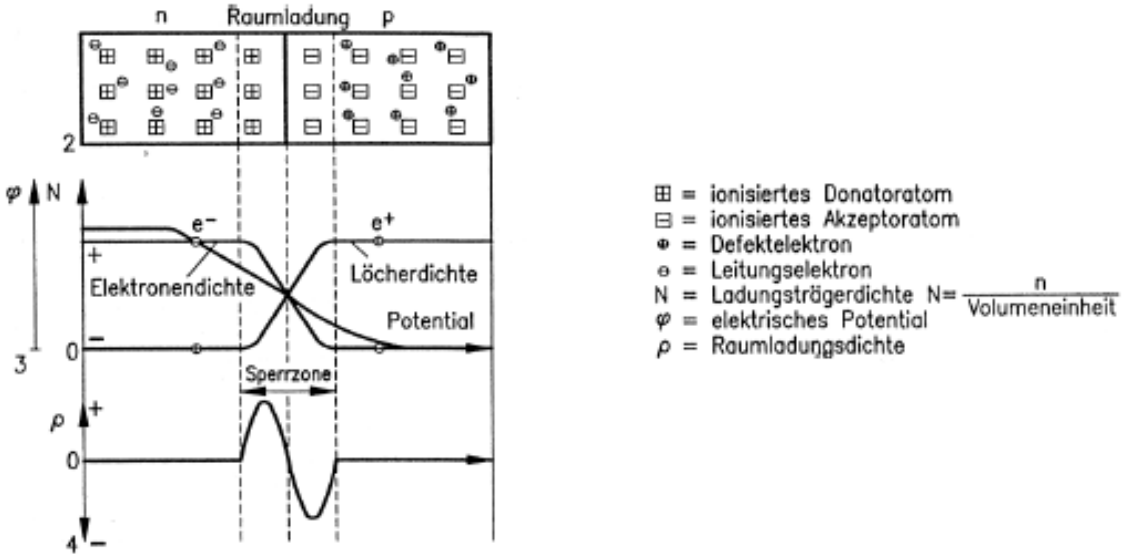


Abb. 4.8: Schematische Darstellung des p-n Übergangs [KUE]

Durch die Konzentrationsunterschiede der Ladungsträger im n- und p-Bereich entstehen Diffusionsströme. Die Majoritätsladungsträger der n-Zone (Elektronen) diffundieren ins p Gebiet und die Löcher ins n-Gebiet. Dort rekombinieren sie mit den jeweiligen Majoritätsladungsträgern dieser Zone. Die zurückbleibenden Ionen erzeugen nun eine Raumladungsdichte und diese führt zur Ausbildung eines elektrischen Feldes. Das Feld ist vom n- zum p-Bereich gerichtet und hemmt daher die Diffusion. Es kommt zur Einstellung eines Gleichgewichtes in welchem die Diffusions- und Feldströme einander kompensieren:

$$-eD_e\,grad\,n = \sigma_e\vec{E} \qquad eD_p\,grad\,p = \sigma_p\vec{E}$$

oder

$$-\vec{j}_{eR}(0) = \vec{j}_{eG}(0) \qquad -\vec{j}_{pR}(0) = \vec{j}_{pG}(0)$$

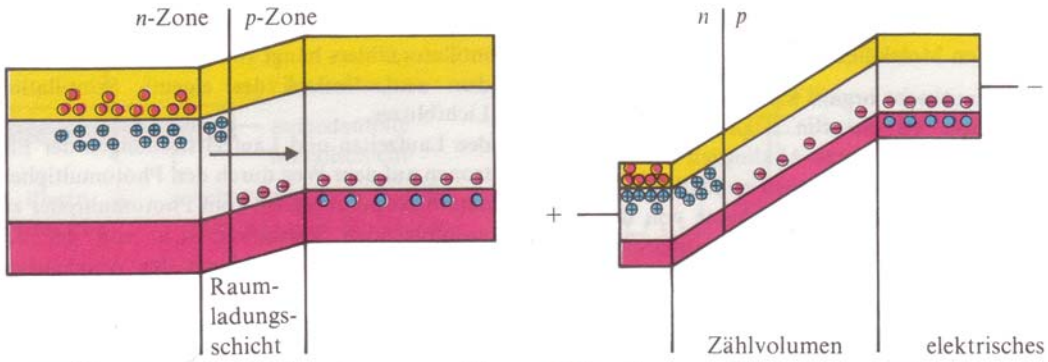
$D_{e,p}$ .... Diffusionskonstante des Halbleiters
n, p .... Ladungsträgerkonzentrationen
$\vec{j}_{xR}$ .... Rekombinationsstrom
$\vec{j}_{xG}$ .... Generations- oder Erzeugungsstrom

Im Gleichgewicht hat sich also eine gemeinsame Fermi-Grenze μ für das System eingestellt, weil die elektrische Energiedifferenz ΔE (ohne äußere Spannung) die chemische Potentialdifferenz aufhebt:

$$\Delta E = -e\Delta\varphi = e(\varphi_p - \varphi_n) = -(\mu_n - \mu_p) = -\Delta\mu$$

$$\mu = \mu_n - e\varphi_n = \mu_p - e\varphi_p$$

Durch die Rekombination der Ladungsträger in den Zonen verschwinden Trägerpaare, die durch thermisch aktivierte Interbandübergange neu erzeugt werden müssen. Man kann den Gleichgewichtszustand daher auch durch das Gleichgewicht von Rekombinations- und Erzeugungsströmen beschreiben.
Der Feldstrom wird also wegen thermischer Paarerzeugung aufrecht erhalten und daher durch die Minoritätsladungsträger verursacht, während der Diffusionsstrom durch Rekombination der Majoritätsladungsträger verzehrt wird.
Die Raumladungszone (auch „Sperr-“, „Verarmungs-“ oder „Depletionszone“ genannt) ist im Gleichgewicht also frei von beweglichen Ladungsträgern und leitet so keinen Strom. Die entstandene Potentialdifferenz wird als Diffusionsspannung U_{diff} bezeichnet und liegt für Si bei ~0.6V.



pn-Übergang ohne äußere Spannung. Die Raumladungsschicht ist frei von beweglichen Ladungsträgern

pn-Zähler bei angelegter äußerer Spannung

Abb.4.9: Unbelasteter und mit positiver Spannung belasteter p-n Übergang [DTV3]

Legt man nun zusätzlich eine äußere Spannung an den Übergang an, so erhöht sich die Potentialschwelle bei negativer Spannung an der p-Seite („Sperrrichtung“, U<0) und wird für positive Spannung („Durchlassrichtung“, U>0) gesenkt. Die Diffusionsströme werden dadurch behindert bzw. unterstützt und es kommt zu einem Gleichrichtereffekt. Man spricht dann von einer Diode.

Die Spannung muss immer ganz über die Grenzschicht abfallen, weil der restliche Kristall eine hohe Leitfähigkeit gegenüber der Verarmungszone hat. Die Raumladungsdichte kann aber nicht größer werden als die Störstellendichte, daher muss sich die Sperrzone bei höherer Spannung verbreitern und kann bei niedrigerer Spannung schmäler werden.

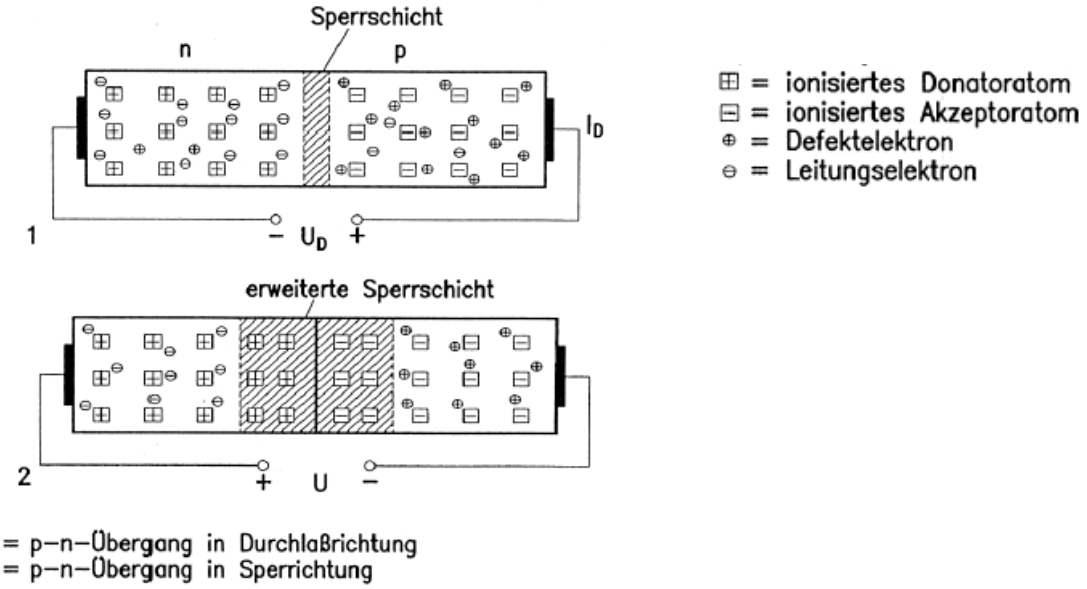


Abb. 4.10: Erweiterung der Sperrschicht eines p-n-Übergangs [KUE]

Die Breite der Sperrschicht wächst mit $\sqrt{U/N}$, wobei U die angelegte Spannung und N die Störstellendichte ist.
Für die Elektronen wird also die Potentialschwelle durch U>0 herabgesetzt und durch U<0 vergrößert. Dadurch ändert sich die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen die Schwelle von n nach p mit thermischer Energie überwinden. Deshalb muss man den Rekombinationsstrom um den Boltzmann-Faktor erweitern:

$$\vec{j}_{eR}(U) = \vec{j}_{eR}(0) \cdot e^{\frac{eU}{k_B T}}$$

Nun wird vereinfacht angenommen, dass der Erzeugungsstrom durch eine angelegte Spannung nicht verändert wird, sondern nur durch die thermische Erzeugungsrate bestimmt ist. Es folgt für den Elektronenstrom:

$$\vec{j}_e(U) = \vec{j}_{eR}(U) + \vec{j}_{eG}(0) = -\vec{j}_{eG}(0) \cdot \left(e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1 \right)$$

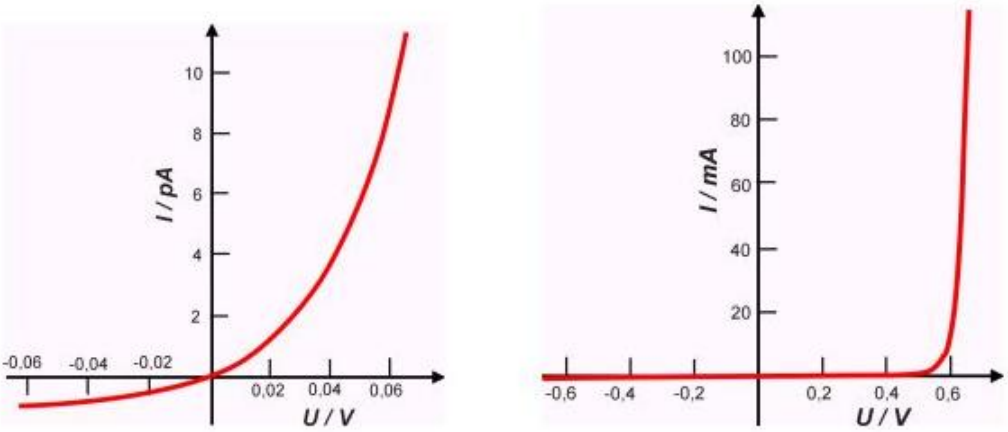
und analog für den Löcherstrom:

$$\vec{j}_p(U) = -\vec{j}_{pG}(0) \cdot \left(e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1 \right)$$

Damit ist der gemessene Gesamtstrom:

$$\vec{j}(U) = -\left(\vec{j}_{eG}(0) + \vec{j}_{pG}(0)\right) \cdot \left(e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1 \right) = \vec{j}s \cdot \left(e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1 \right)$$

Dabei bezeichnet $\vec{j}s$ den Sättigungsstrom (auch „Sperrstrom“ oder „Leckstrom“ genannt) welcher in dieser vereinfachten Formulierung gleich der negativen Summe der beiden Erzeugungsströme ist. Er ist von der angelegten Spannung U unabhängig und wird nur vom Verhältnis zwischen Bandabstand und thermischer Energie bestimmt.
Die Gleichung für den Gesamtstrom ergibt die ideale Diodenkennlinie:



$$I = I_{sperr}\left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1\right]$$

Abb. 4.11: Ideale Diodenkennlinie [IEAP]

Man sieht, dass in Sperrrichtung (U<0) nur ein sehr geringer Strom fließt (der Leckstrom), der durch die Minoritätsladungsträger verursacht wird. Im Durchlassbereich (U>0) hingegen wächst der Strom exponentiell mit der angelegten Spannung an.

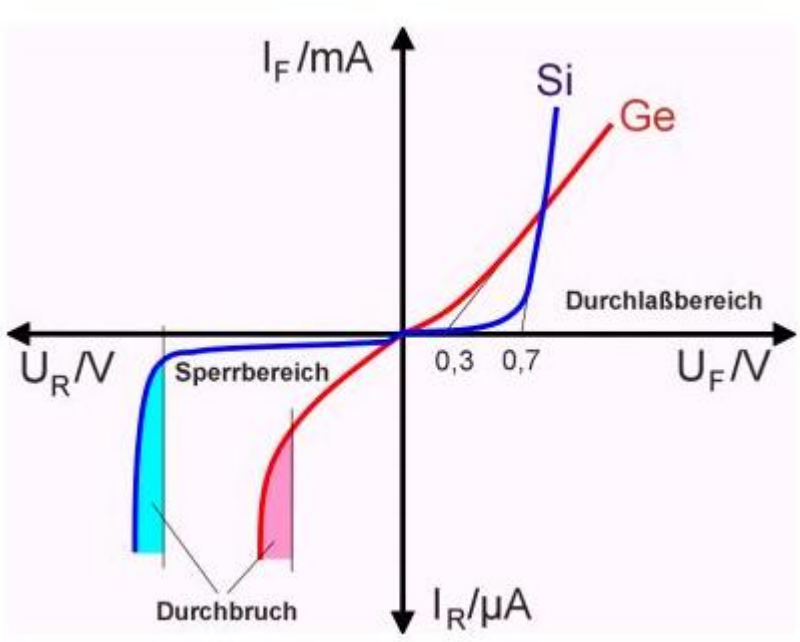


Abb. 4.12: Vergleich der Kennlinien einer Si und einer Ge-Diode [IEAP]

Ab einer gewissen Spannung bricht die Diode in Sperrrichtung durch. Dieser Effekt kann durch Lawinendurchbruch, Zenerdurchbruch oder Durchgriff zustande kommen. Außerdem führt natürlich auch eine Erwärmung des Halbleiters zu einem Durchbruch.
Bei Lawinendurchbruch brechen Elektronen aufgrund der hohen Feldstärke durch die Sperrschicht und ionisieren dabei die Atome der Sperrzone, was den Lawineneffekt verursacht - ähnlich der Gasentladung.

Beim Zenerdurchbruch kann der quantenmechanische Tunneleffekt in hochdotierten Dioden mit schmaler Potentialbarriere den Durchbruchstrom erzeugen. Die Elektronen landen im energetisch tieferen Leitungsband und sind damit frei.
Als Durchgriff bezeichnet man die Ausdehnung der Raumladungszone bis zu den Anschlüssen wobei es zu einem Spannungsdurchschlag kommt.

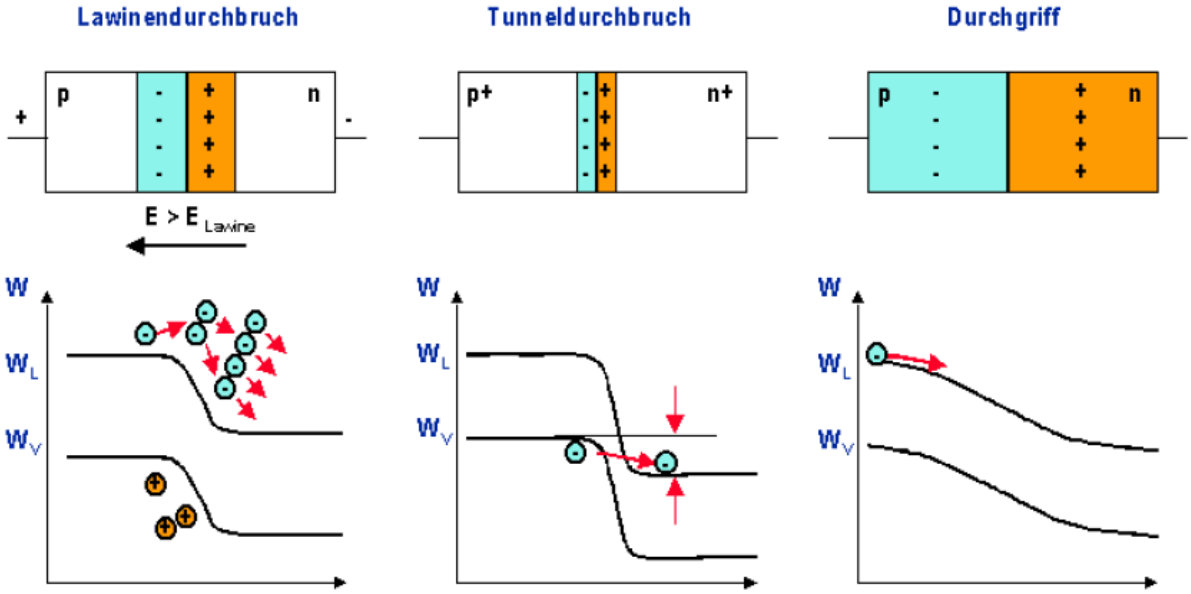


Abb. 4.13: Diodendurchbruch beim Anlegen der Durchbruchspannung [MET]

4.3.2 Halbleiter-Metall Übergang

Außer bei einem p-n Übergang kann eine entsprechende Sperrschicht auch an der Grenze zwischen einem dotierten Halbleiterkristall und einer Metallfläche auftreten.
Die Ursache für die Entstehung dieser sogenannten Oberflächen-Sperrschicht ist die unterschiedliche Austrittsarbeit der Elektronen im Metall und im Halbleiter.

4.3.2.1 Übergang Metall-n-Leiter

Dabei sind (wie auch für den p-Typ Halbleiter) zwei Fälle zu unterscheiden:

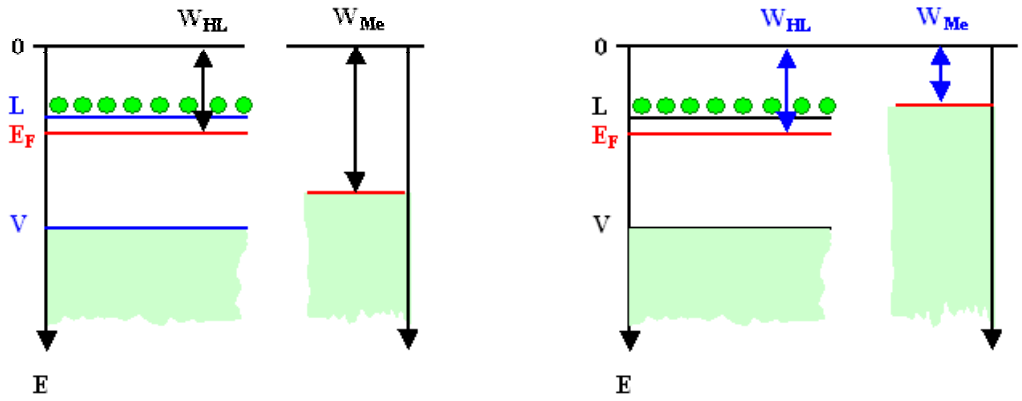


Abb.4.14: Banddiagramme vor dem Kontakt zwischen n-Typ HL und Metall (2 Fälle) [FOE]

1. Fall: (linke Seite der Abb. 4.14)
Die Fermienergie des Metalls ist geringer als die des Halbleiters - daher ist die Austrittsarbeit der Elektronen im Metall größer als die im HL:

$$W_{Me} > W_{HL}$$

2. Fall: (rechte Seite der Abb. 4.14)
Der umgekehrte Fall:

$$W_{Me} < W_{HL}$$

Analog zum p-n Übergang muss sich beim Kontakt ein Gleichgewichtszustand einstellen indem sich eine gemeinsame Fermi-Grenze für das System bildet.

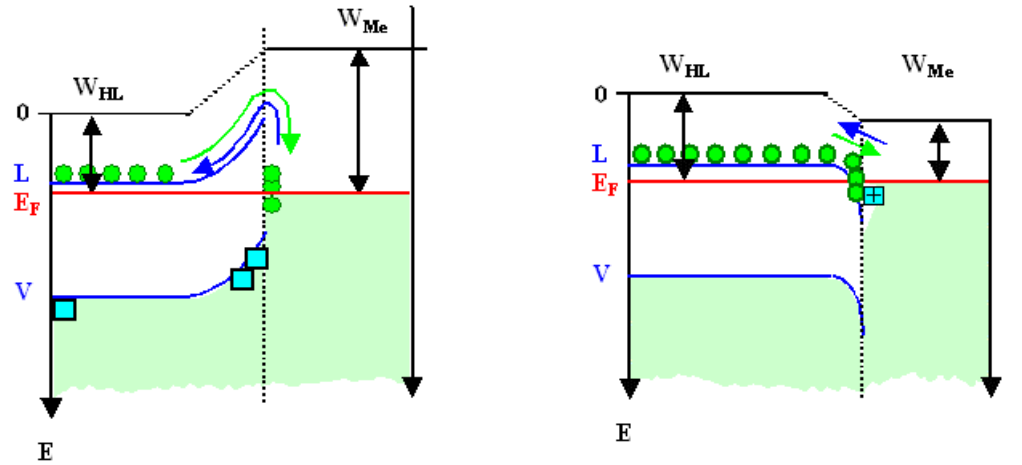


Abb. 4.15: Banddiagramme nach d. Kontakt zwischen n-Typ HL und Metall (2 Fälle) [FOE]

Im ersten Fall (linke Seite der Abbildung 4.15) diffundieren die Elektronen vom Leitungsband des Halbleiters ins Metall und sorgen dort für eine negative Oberflächenladung. Im (n-Typ) Halbleiter entsteht wie beim p-n Übergang eine positive Raumladung durch ortsfeste ionisierte Donatoren.
Die entstandene Raumladungsdichte kann analog zur Beschreibung des p-n Übergangs benützt werden um die sich einstellende Potentialdifferenz zu bestimmen. Die potentielle Zustandsenergie der Elektronen ist gegenüber E_F erhöht, das Band krümmt sich in der Ladungszone nach oben, die Randschicht verarmt an Majoritätsladungsträgern.

Im zweiten Fall (rechte Seite der Abb. 4.15) geschieht genau das Umgekehrte. Es bildet sich eine sogenannte Akkumulationszone am Kontakt, welcher die Majoritätsladungsträger anzieht. Es kommt zu einer Anreicherung von Elektronen auf der Halbleiterseite und zu einer positiven Oberflächenladung des Metalls.

Legt man nun eine äußere Spannung U_{ex} an den Übergang zeigen die beiden Fälle natürlich unterschiedliches Verhalten.

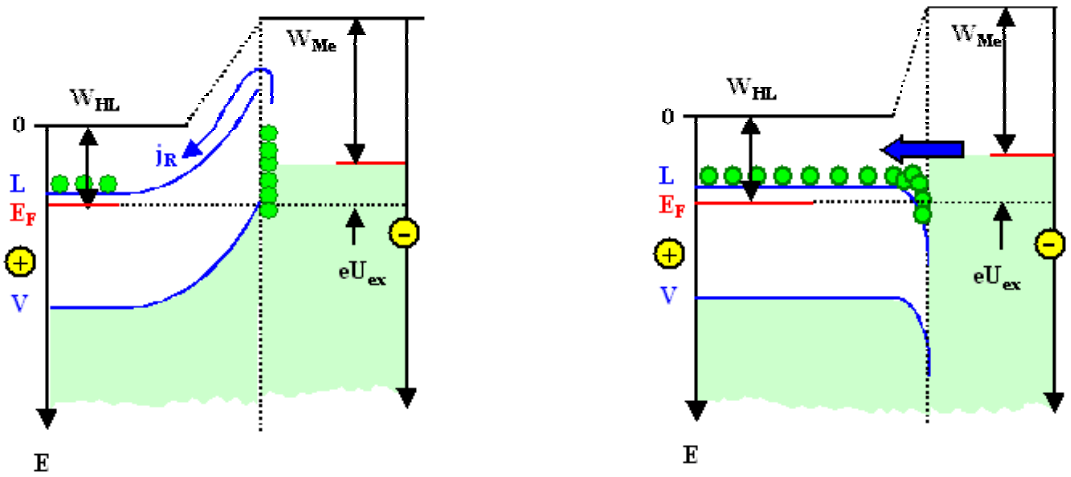


Abb. 4.16: Halbleiter-Metall Übergänge mit positiver Spannung an der Halbleiterseite [FOE]

Im ersten Fall (linke Seite der Abb. 4.16) erhöht sich die Potentialdifferenz aus der Sicht der Elektronen des Halbleiters – der Diffusionsstrom versiegt. Der einzige verbleibende Stromfluss ist der der Elektronen aus dem Metall in den Halbleiter (j_R). Auch dieser muss eine Energiebarriere überwinden, deren Höhe aus der Differenz der Austrittsarbeiten folgt. Er kann also nicht sehr groß sein und hängt von der Materialkombination, aber kaum von der äußeren Spannung ab.
Im zweiten Fall können die Elektronen des Metalls ungehindert in den Halbleiter gelangen. Daher ist ein Stromfluss fast unbegrenzt möglich, nur der (kleine) Ohm'sche Widerstand des Systems wirkt beschränkend.

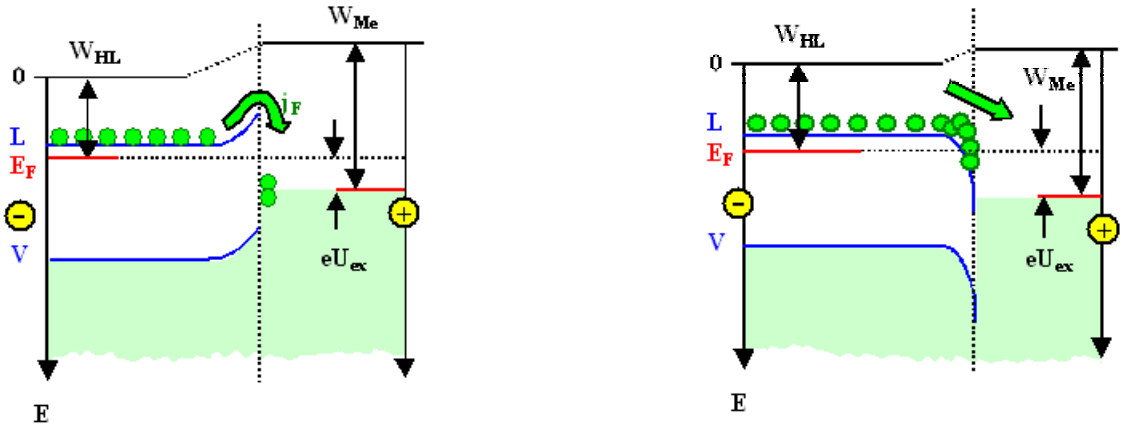


Abb. 4.17: Halbleiter-Metall Übergänge mit negativer Spannung an der Halbleiterseite [FOE]

Betrachtet man die Situation für den ersten Fall anders gepolt, sinkt diesmal die Potentialdifferenz für die Elektronen des Halbleiters und der Diffusionsstrom (j_F) steigt wie beim p-n Übergang exponentiell mit der Spannung an. Der Strom der Elektronen vom Metall in den Halbleiter (j_R) bleibt unverändert.
Im zweiten Fall können diesmal die Elektronen des Halbleiters ungehindert in das Metall eindringen und daher ist der Stromfluss wie oben nur durch den Ohm'schen Widerstand begrenzt.

Für die Gesamtströme erhält man daher im ersten Fall eine Diodenkennlinie – diese Art des Metall-Halbleiter Kontaktes wird daher auch Schottky-Diode genannt. Der Ladungstransport besteht ausschließlich aus Elektronen.
Im zweiten Fall erhält man die Kennlinie eines Ohm'schen Widerstandes. Diese Art des Kontaktes wird als Ohm'scher Kontakt bezeichnet.

4.3.2.2 Übergang Metall-p-Leiter

Man kann wieder zwei Fälle unterscheiden:

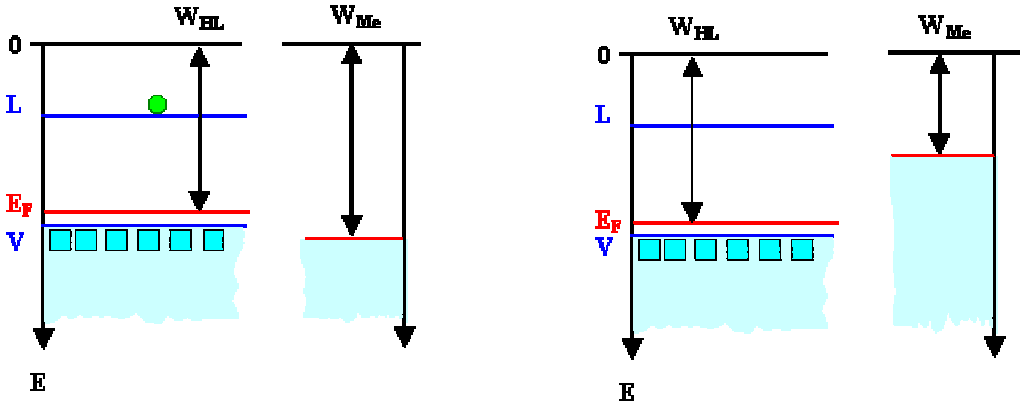


Abb. 4.18: Banddiagramme vor dem Kontakt zwischen p-Typ HL und Metall (2 Fälle) [FOE]

Die linke Seite von Abb. 4.18 zeigt den Fall $W_{Me} > W_{HL}$; rechts die Situation $W_{Me} < W_{HL}$.
Wieder stellt sich beim Kontakt ein gemeinsames Fermi-Niveau des Systems ein:

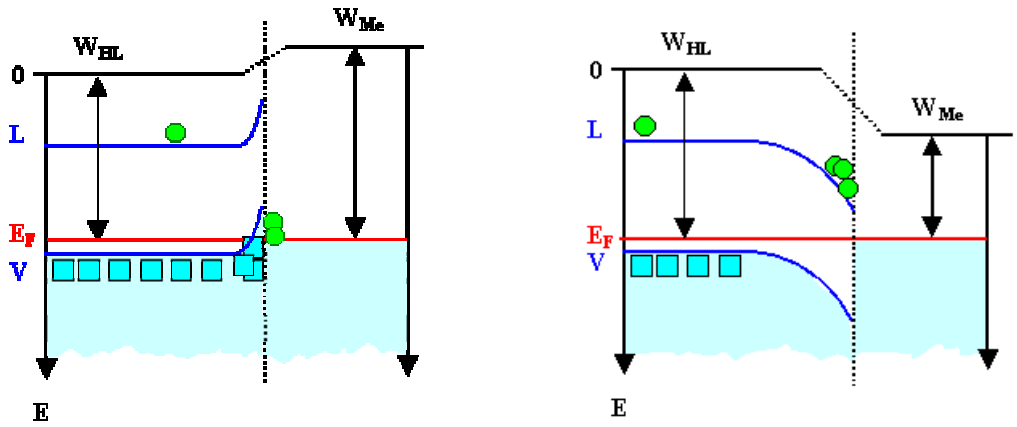


Abb. 4.19: Banddiagramme nach d. Kontakt zwischen p-Typ HL und Metall (2 Fälle) [FOE]

Im linken Fall entsteht am Metall eine negative Oberflächenladung – Elektronen gelangen aus dem HL ins Metall. Um im Bild der p-Leitung zu bleiben könnte man auch sagen Löcher werden aus dem Metall in den Halbleiter injiziert. Die Halbleiterseite wird dadurch mit Majoritätsladungsträgern (den Löchern) angereichert und ist positiv geladen – wieder bildet sich eine Akkumulationszone am Kontakt. Beim Anlegen einer äußeren Spannung wird sich dieser Fall also analog zu oben wie ein Ohm'scher Kontakt verhalten.
Auf der rechten Seite der Abb. 4.19 geschieht das Umgekehrte: Elektronen gelangen aus dem Metall in das Valenzband des Halbleiters und rekombinieren dort mit den Löchern. Oder anders gesehen: Löcher diffundieren ins Metall (p-Leitung). Jedenfalls wird auf der Halbleiterseite die Löcherdichte lokal gesenkt und eine Raumladungszone entsteht. Daher zeigt dieser Kontakt beim Anlegen einer äußeren Spannung Diodenverhalten.

4.3.2.3. Zusammenfassung

Die Tabelle 4.1 zeigt nochmals die vier Fälle eines Metall-HL Kontaktes zusammengefasst:

Halbleiter	Austrittsarbeit W	Typ des Kontaktes
n-Typ	$W_{HL} < W_{Me}$	Schottky
	$W_{HL} > W_{Me}$	Ohm'sch
p-Typ	$W_{HL} < W_{Me}$	Ohm'sch
	$W_{HL} > W_{Me}$	Schottky

Tabelle 4.1: Die vier Fälle eines Metall-HL Kontaktes

Schottky- und vor allem Ohm'sche Kontakte sind technisch von großer Bedeutung, wobei sich die Herstellung von idealen Ohm'schen Kontakten in der Praxis sehr schwierig (wenn nicht unmöglich) gestaltet.

In der folgenden Abbildung werden nochmals die Eigenschaften von p-n- und Schottky-Dioden dargestellt:

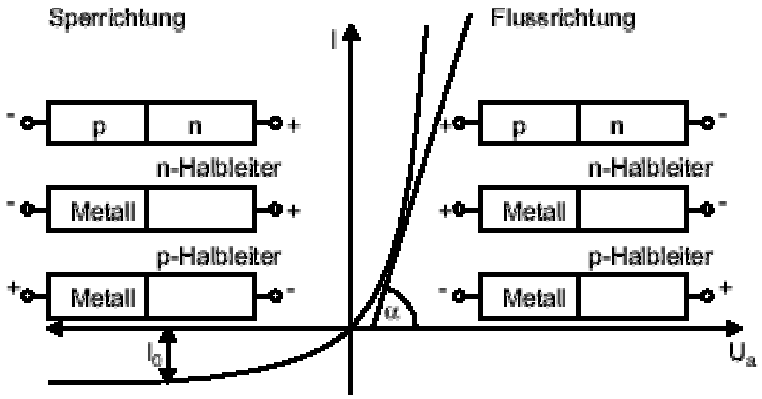


Abb. 4.20: Kennlinie eines gleichrichtenden Metall-Halbleiter Kontaktes [MAR]

Die Abbildung 4.21 zeigt zum Vergleich einige Beispiele gemessener Diodenkennlinien:

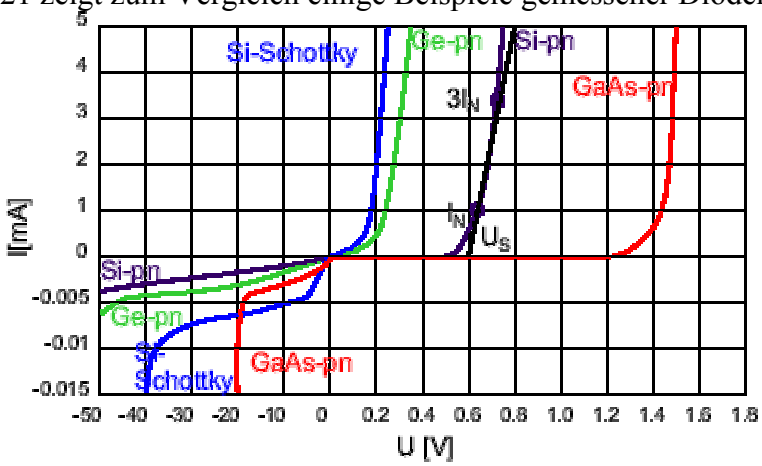


Abb. 4.21: Beispiele gemessener Diodenkennlinien [MAR]

4.3.3 PSN- und PIN-Struktur

Von einer PSN-Struktur oder -Diode spricht man, wenn sich zwischen dem p- und dem n-Bereich eines p-n Übergangs eine extrem schwach dotierte s-Zone befindet. Die Dotierung dieser Zone wird so gewählt, dass z.B. gerade noch n-Leitung auftritt (schwach leitende Zone). Bei Betrieb der Diode in Sperrrichtung breitet sich dann die Sperrschicht über den ganzen s-Bereich aus und durch die geringe Feldstärke bei gleichzeitig großer Sperrschichtdicke kommt es erst bei sehr hohen äußeren Sperrspannungen zu einem Durchbruch. Bei Polung in Durchlassrichtung zeigt diese Struktur niedrigen Durchlasswiderstand, da die s-Zone dabei vollständig von den Majoritätsladungsträgern der normal dotierten p- und n-Bereiche überschwemmt wird. Mit PSN-Dioden werden Durchlassströme im Bereich von 1kA und Spitzensperrspannungen von einigen kV erreicht.

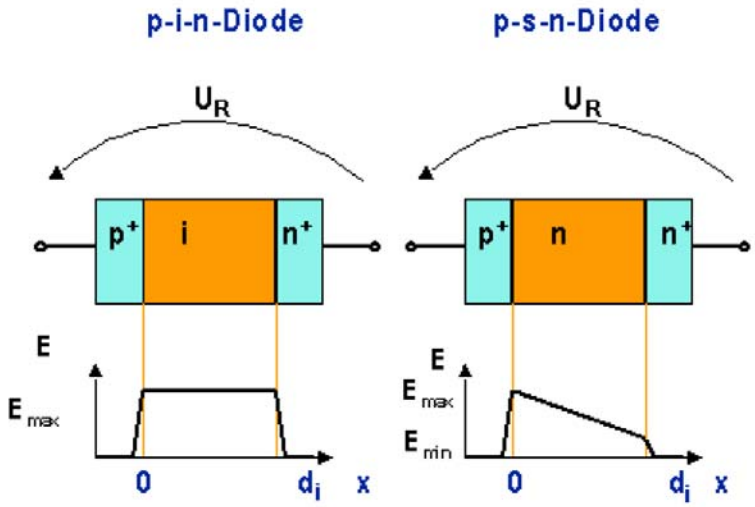


Abb. 4.22: Schematische Darstellung von PIN und PSN Diode bei Betrieb in Sperrrichtung [MET]

Die Abbildung 4.22 zeigt das unterschiedliche Verhalten zwischen der PSN- und einer PIN-Struktur anhand des Feldstärkeverlaufs E.
Bei der PIN-Diode wird statt der s-Zone eine vollkommen undotierte und daher eigenleitende Schicht (engl. „intrinsic region“) erzeugt. Das geschieht mittels geeigneter Diffusions- und Driftverfahren, z.B. durch Eindiffundieren von Lithium-Ionen in Bor-dotiertes p-Silizium oder p-Germanium und anschließender Drift dieser Ionen unter Einwirkung eines in Sperrrichtung angelegten elektrischen Feldes (siehe Kapitel 4.4.2.1). Dadurch entsteht ein Gebiet, in dem die Anzahl der Boratome gleich ist der Anzahl der Lithiumatome - die sogenannte kompensierte Zone.
Wie bei der PSN-Diode breitet sich die Verarmungszone über den ganzen i-Bereich aus, der damit das strahlungsempfindliche Volumen eines PIN-Halbleiterdetektors bestimmt. Die eigenleitende i-Zone zeigt bei niedrigen Durchlassspannungen einen relativ hohen Widerstand, der aber bei einer Erhöhung der Spannung durch wachsende Injektion von freien Ladungsträgern um mehrere Zehnerpotenzen abnimmt.

4.4 Halbleiterdetektoren – Technologie

Basierend auf den Überlegungen der vorangegangenen Kapitel kann man die Anforderungen an ein Detektormaterial formulieren:

1. Hohe Reinheit. Störstellen im Kristall könnten die gebildeten Ladungsträger wieder einfangen
2. Die Energie die zur Erzeugung von Ladungsträgern nötig ist soll klein sein
3. Hohe Ladungsträgerbeweglichkeit
4. Eine im Vergleich zur Ladungssammlungszeit lange Rekombinationszeit
5. Verschwindende Eigenleitung bei Betriebstemperatur

4.4.1. Herstellung von Einkristallen

Aufgrund der geforderten hohen Reinheit des Halbleiterkristalls werden für Detektoren für Röntgen- und Gammastrahlen fast ausschließlich Si- und Ge-Einkristalle verwendet. Silizium ist der zur Zeit am reinsten herstellbare Stoff überhaupt - die niedrigsten erreichbaren Verunreinigungskonzentrationen liegen bei etwa 10E12 Fremdatomen/cm^3.

Die wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Halbeitereinkristallen sind das Czochralski- und das Zonenschmelzverfahren.

Beide benötigen als Ausgangsmaterial bereits hochreines Polysilizium, welches für die Halbleiterherstellung noch nicht geeignet ist, da seine minimale Verunreinigungskonzentration 10E15 atome/cm^3 beträgt und damit noch deutlich über der Eigenleitungsdichte von Silizium (1.5E10 cm^{-3}) liegt. Außerdem ist es polykristallin und besitzt somit eine zu hohe Defektdichte.

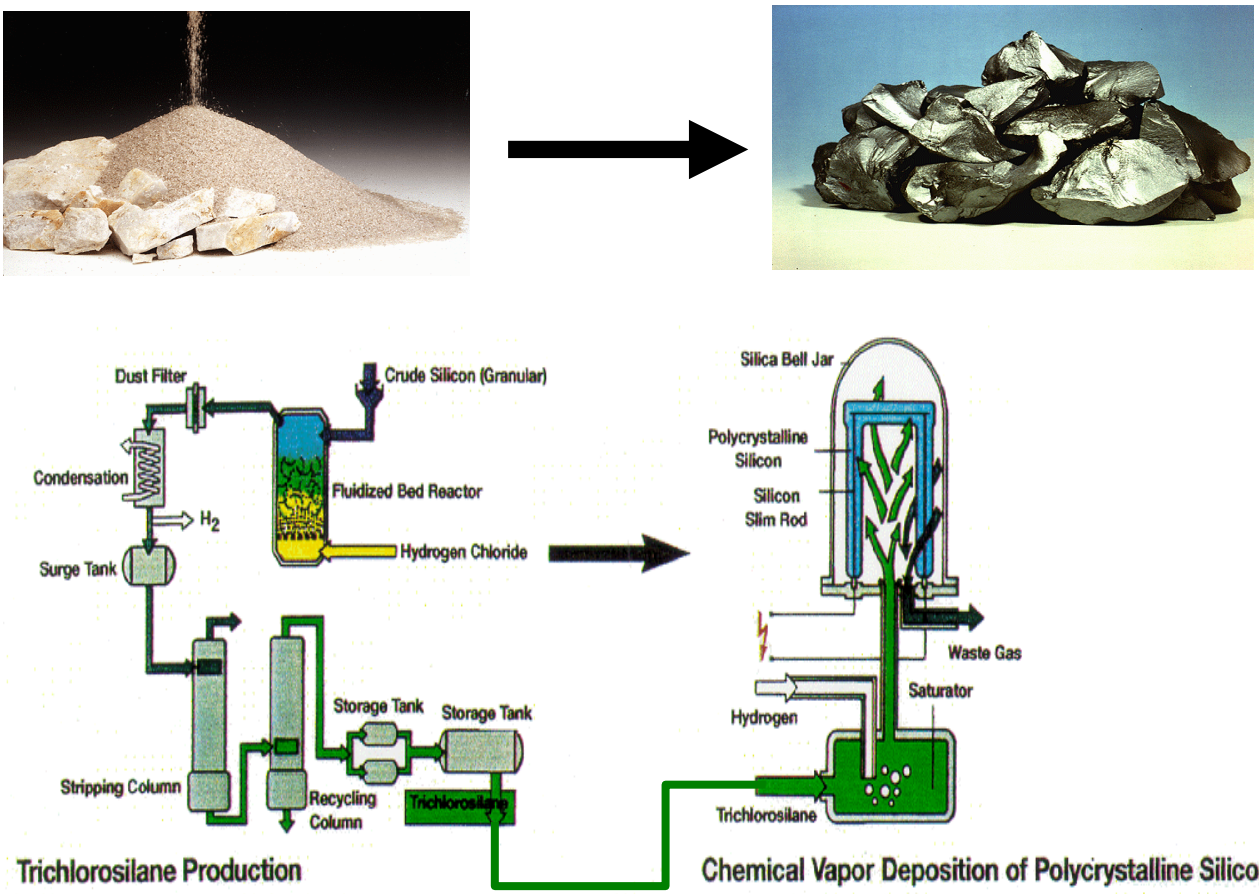


Abb. 4.23: Trichlorsilanprozess, Reinigung durch Destillation und Reduktion von $SiHCl_3$ mit Wasserstoff zur Herstellung von hochreinem, polykristallinem Silizium aus Quarzsand. [PAH1]

4.4.1.1 Czochralski-Verfahren

Das Czochralski-Verfahren ist ein Kristallziehverfahren bei dem unter Hochvakuum oder in Schutzgasatmosphäre, mit Hilfe eines sog. Impflings aus einer Polysiliziumschmelze ein Silzium-Einkristall hergestellt wird.

Das polykristalline Silizium („Polybruch“, siehe Abbildung 4.23) wird in einem Schmelztiegel mittels einer HF-Heizung auf 1440°C erhitzt um eventuelle Kristallisationskeime zu beseitigen. Anschließend wird die Temperatur der Schmelze auf 1425°C herabgesetzt und eventuell gewünschte Dotierstoffe (z.B. Bor oder Phosphor) gelöst.

Abb. 4.24: Gefüllter Quarztiegel [PAH1]

Nun wird ein Impfkristall, welcher die gewünschte Kristallausrichtung bereits in sich trägt, in die Schmelze geführt, und unter einer ständigen Drehbewegung langsam nach oben wieder herausgezogen, während der Tiegel selbst sich in die entgegengesetzte Richtung dreht. Außerdem muss der Quarztiegel, in dem die Schmelze verbraucht wird, angehoben werden, um den Ort der Wachstumszone nicht zu verändern. Das an den Impfkristall anwachsende Silizium erhält bei diesem Vorgang die Kristallausrichtung des Impfkristalls.

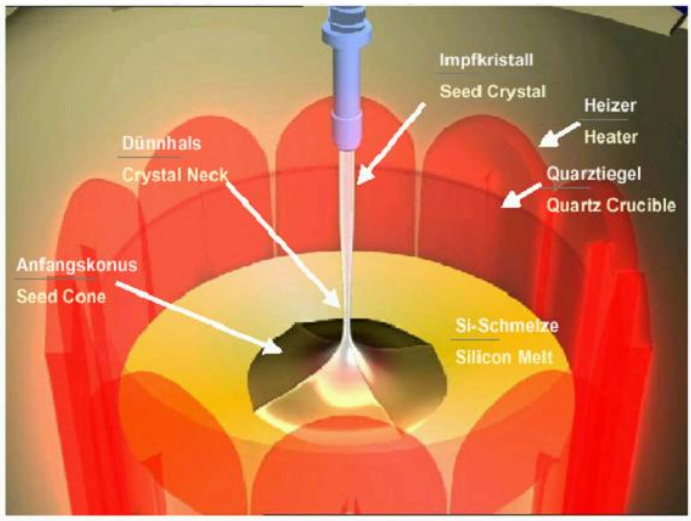


Abb. 4.25: Beginn des Ziehvorgangs [PAH1]

Je nach gewünschtem Durchmesser des so entstehenden Einkristalls wählt man die Geschwindigkeit, mit der der Impfkristall herausgezogen wird, denn je langsamer man den Stab herauszieht desto mehr wächst an ihm an und umso größer wird sein Durchmesser. Die übliche Geschwindigkeit liegt zwischen 2 und 20 cm/h.

Die Abbildungen 4.24 bis 4.26 zeigen den zeitlichen Ablauf bei der Herstellung eines Si-Einkristalls im Czochralski-Verfahren

Hauptproblem beim Czochralski-Verfahren ist eine mögliche Verunreinigung der Schmelze, da sich unerwünschte Stoffe wie Sauerstoff, Kohlenstoff oder Bor von den Tiegelwänden lösen können.

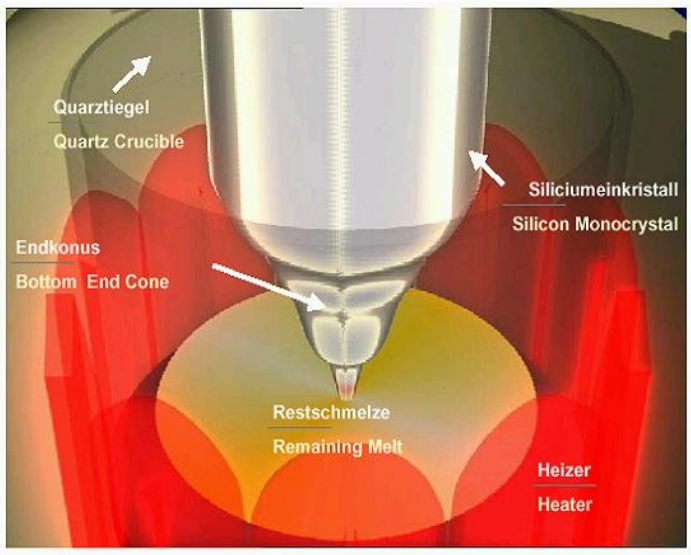


Abb. 4.26: Ende des Ziehvorgangs [PAH1]

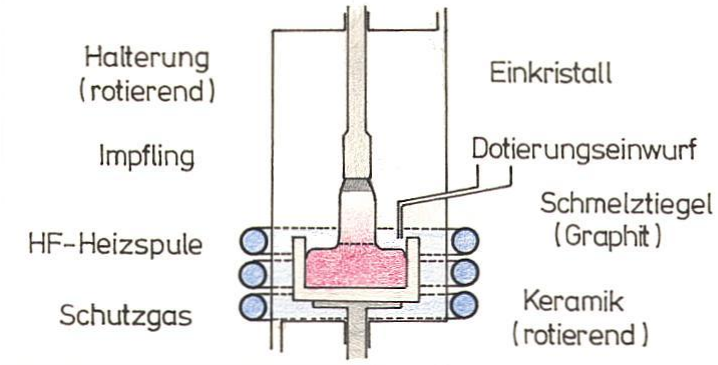


Abb. 4.27: Schematische Darstellung des Czochralski-Verfahrens [ETFH]

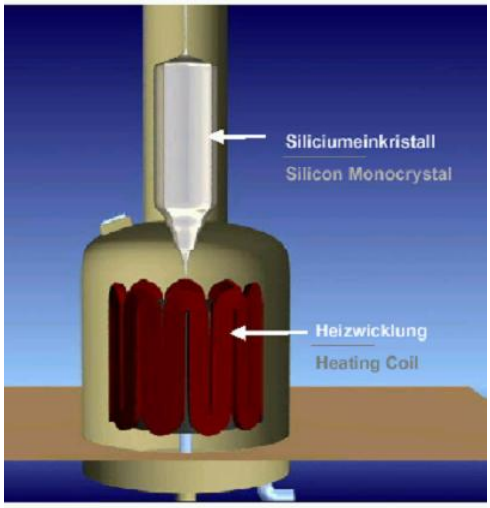


Abb. 4.28: Fertiger Einkristall [PAH1]

Eine Alternative zum Czochralski-Verfahren stellt das tiegelfreie Zonenziehen dar, mit dem sich, im Gegensatz zu allen Tiegel-Verfahren, hochreines Silizium herstellen lässt.

4.4.1.2 Tiegelfreies Zonenziehen

Dabei wird ein Stab aus polykristallinem Silizium mittels einer HF-Heizspule an einem Ende aufgeschmolzen. Damit die Zone gleichmäßig aufschmilzt, rotiert der Stab langsam. Die Schmelzzone wird mit einem Impfkristall in Berührung gebracht und wächst, die Kristallstruktur des Impflings annehmend, an ihm an. Bewegt man nun die Heizspule, und damit die Schmelzzone, entlang des polykristallinen Stabes vom Impfkristall weg, bildet sich hinter dieser Zone der gewünschte Einkristall. Dabei bleiben etwaige Verunreinigungen durch Fremdatome größtenteils in der Schmelzzone und lagern sich schließlich am Ende der Säule ab. Dieses wird nach dem Erstarren entfernt.
Wird diese Schmelzzone mehrmals in gleicher Richtung über den Kristallstab gefahren bezeichnet man das als Zonenreinigungsverfahren. Mit diesem Verfahren lassen sich die geringsten Verunreinigungskonzentrationen erreichen.
Wie beim Czochralski-Verfahren kann das Silizium bereits während des Prozesses dotiert werden, indem dem anwesenden Schutzgas gasförmige Stoffe (z.B. Diboran (B_2H_6) oder Phosphin (PH_3)) beigemengt werden, die in die Schmelze eindringen können. Es sind Säulendurchmesser bis ca. 20 cm möglich.

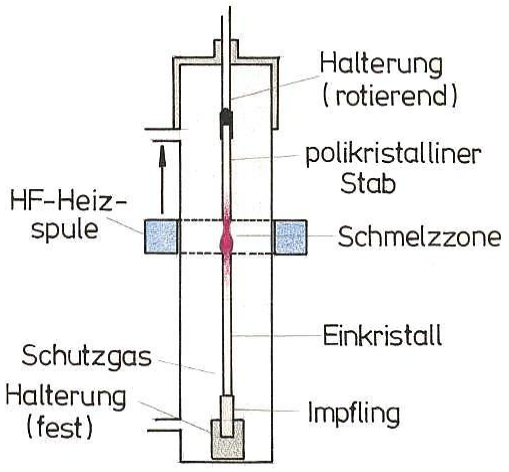


Abb. 4.29: Tiegelfreies Zonenschmelzverfahren [ETFH]

Der fertige Einkristall wird dann je nach Verwendungszweck durch Polieren, Drehen, Sägen oder Ätzen weiterverarbeitet.

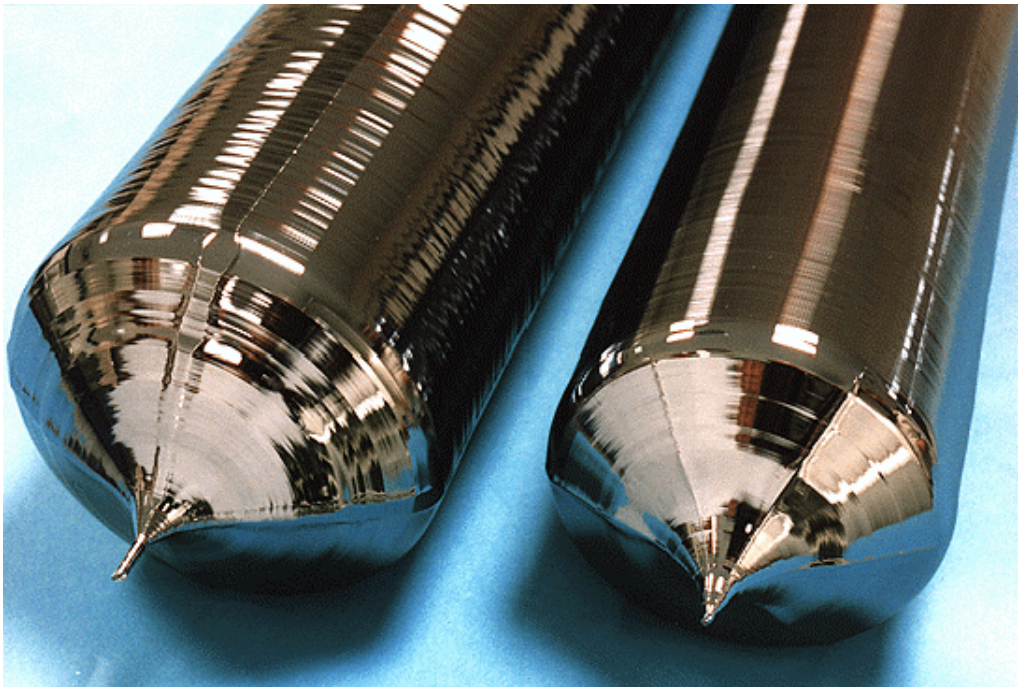


Abb. 4.30: Silizium-Einkristalle [PAH1]

Da extrem reines Material bei Raumtemperatur sehr hochohmig ist, werden gezielt elektrisch aktive Störstellen in den Halbleiter eingebaut – man spricht dann von Dotierung.

4.4.2 Dotierungsverfahren

Die Verfahren zur Dotierung von Halbleitern sind Diffusion, Epitaxie und Ionenimplantation.

4.4.2.1 Diffusion

Hierbei handelt es sich um die gebräuchlichste Methode zur Erzeugung von definiert dotierten Halbleiterschichten sowie zur Erzeugung von p-n-Übergängen in bestimmter Tiefe des Kristalls. Grundlage dieses Verfahrens ist das Bestreben von Vielteilchensystemen, bestehende Konzentrationsunterschiede auszugleichen.
Geht man wieder vom Fick'schen Gesetz aus (vgl. Kapitel 4.3.1)

$$\vec{j} = -D \; grad \, c$$

$\vec{j}$ .... Teilchenstromdichte
D .... Diffusionskonstante
c .... Teilchenkonzentration

gelangt man in eindimensionaler Rechnung mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial \vec{j}}{\partial x}$$

für konstantes D zur Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Mit c = c(x,t) als der Teilchenkonzentration des Dotierstoffes in Abhängigkeit von der Eindringtiefe x und der Zeit t.
Die Diffusionsgleichung hat für spezielle Anfangs- und Randbedingungen geschlossene Lösungen.
Beim Diffusionsverfahren wird die Halbleiteroberfläche einer Gasatmosphäre des gewünschten Dotierungsstoffes ausgesetzt (z.B. B, P, ...), daher sind die Anfangswerte

$$c(x,0) = \begin{cases} c_S & \text{für } x \le 0 \\ 0 & \text{für } x > 0 \end{cases}$$

Wird unendliche Ausdehnung des Halbleiters in positiver x-Richtung angenommen, so gilt die Randbedingung

$$c(\infty,t) = 0$$

Nun lassen sich zwei wichtige Fälle unterscheiden

1. Diffusion aus unerschöpflicher Quelle

$$c(0,t) = c_S$$

Das bedeutet die Konzentration an der Halbleiteroberfläche wird konstant gehalten, indem ständig Dotierstoff nachgeliefert wird.
In diesem Fall ergibt sich die Lösung der Diffusionsgleichung zu

$$c(x,t) = c_S \, erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

mit der Diffusionslänge $L := 2\sqrt{Dt}$ und der komplementären Fehlerfunktion (error function) erfc(y)

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x d\tau \; e^{-\tau^2} \text{ und } erfc(x) = 1 - erf(x)$$

Die Abbildung 4.31 zeigt Diffusionsprofile, die sich für die komplementäre Fehlerfunktion ergeben, in linearer und halblogarithmischer Darstellung für verschiedene Diffusionslängen L. Das bedeutet für verschiedene Zeiten t oder Temperaturen T, da der Diffusionskoeffizient des Dotierungsstoffes temperaturabhängig ist.
Durch Integration erhält man die Menge des in den Halbleiter eindiffundierten Stoffes

$$N(t) = \int_0^\infty dx \, c(x,t) = \frac{2c_S}{\sqrt{\pi}}\sqrt{Dt}$$

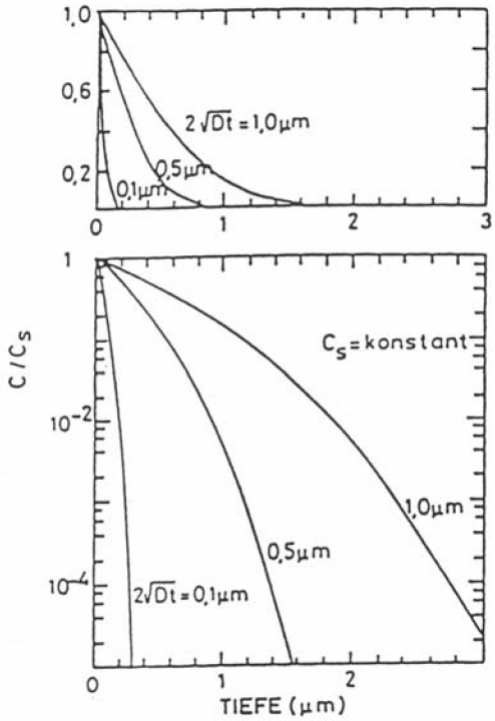


Abb. 4.31: Diffusionsprofile bei unerschöpflicher Quelle [BUR]

Hat der Halbleiter z.B. bereits eine n-Grunddotierung, so bildet sich an der Stelle, an der die Konzentrationen von eindiffundierenden p- und vorhandenen n-Dotierungsatomen gleich sind ein p-n Übergang. Da die Orte konstanter Konzentration mit der Zeit wandern

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = const. \quad \Rightarrow \quad x \approx \sqrt{Dt}$$

kann die Tiefe dieses Übergangs über t und die Temperatur eingestellt werden.

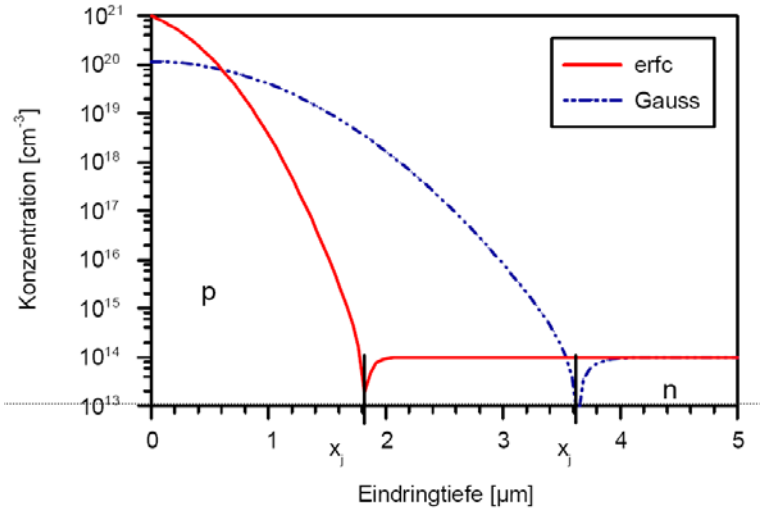


Abb. 4.32: p-n Übergang durch Diffusion von Akzeptormaterial in n-dotiertes Silizium [BÖH]

In der halblogarithmischen Darstellung von Abbildung 4.32 markieren die Spitzen nach unten den p-n Übergang weil log(p-n) = log(0) = -∞ gilt. Die strichlierte Linie zeigt zum Vergleich ein gaussförmiges Diffusionsprofil.

2. Diffusion aus erschöpflicher Quelle

Hierbei ist die Konzentration an der Oberfläche nicht mehr konstant und es soll kein Fluss über die Oberfläche, d.h. kein Ausdiffundieren stattfinden

$$\left.\frac{\partial c}{\partial t}\right|_{x=0} = 0$$

Damit ergibt sich als Lösung ein gaussförmiges Profil

$$c(x,t) = \frac{N}{\sqrt{Dt\pi}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

Hier ist also N konstant und man erhält eine veränderliche Oberflächenkonzentration

$$c_S = \frac{N}{\sqrt{Dt\pi}}$$

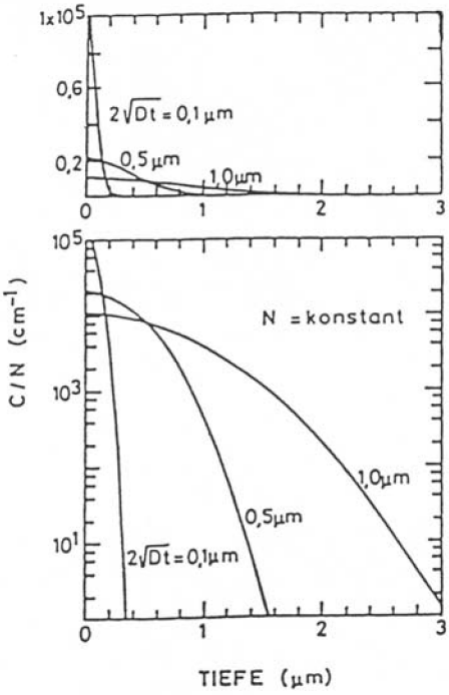


Abb. 4.33: Diffusionsprofile bei erschöpflicher Quelle [BUR]

In der Praxis wird die Dotierung mittels Diffusion als zweistufiger Prozess durchgeführt

1. Vorbelegung (Prädeposition): Oberflächenbelegung aus unerschöpflicher Quelle
2. Nachdiffusion („drive-in“ Diffusion): Eintreibschritt aus erschöpflicher Quelle

Die Vorteile sind eine kontrolliert einstellbare Oberflächenkonzentration sowie die Möglichkeit bei gegebener Tiefe eines p-n Übergangs den Dotierungsgradienten am Ort dieses Übergangs durch das Verhältnis von Vorbelegungs- und Nachdiffusionszeit zu variieren.

4.4.2.2 Epitaxie

Unter Epitaxie versteht man das Anwachsen einer dünnen, kristallinen Schicht auf einem Substrat. Die Orientierung der Kristalle der neuen Schicht entspricht dabei derjenigen des Substrats. Grundsätzlich kann man Flüssigphasen- und Gasphasen-Epitaxie unterscheiden, bei letzterer erfolgt das Anwachsen aus der Dampfphase. Hierzu werden Trichlorsilan, Tetrachlorsilan und Wasserstoff entweder mit Diboran (B_2H_6) oder Phosphin (PH_3) als Dotiergase gemischt (siehe Abb. 4.23: Trichlorsilanprozess)
Der Vorgang der Flüssigphasen-Epitaxie wird, wie in Kapitel 4.4.1.2 erläutert, in Schutzgasatmosphäre durchgeführt und durch Beimengen eines Dotierungsstoffes kann eine gleichmäßige Dotierung über den Halbleiter erreicht werden.
Durch die hohen Temperaturen, die bei diesen beiden Prozessen herrschen, ist allerdings eine unerwünschte Diffusion der Dotierungsatome zu berücksichtigen.

4.4.2.3 Ionenimplantation

Bei der Ionenimplantation werden ionisierte Dotierungsatome mit Hilfe eines Teilchenbeschleunigers in einen Halbleiter geschossen. Als Lieferanten für die Dotierionen kommen wieder Gase, wie Diboran oder Phosphin, zum Einsatz. Die Dosis (Teilchenzahl pro Einheitsfläche) der implantierten Ionen liegt im Bereich von E11 bis E18 cm^{-2} und die benötigten Beschleunigungsenergien zwischen 0.5 und mehreren hundert keV.

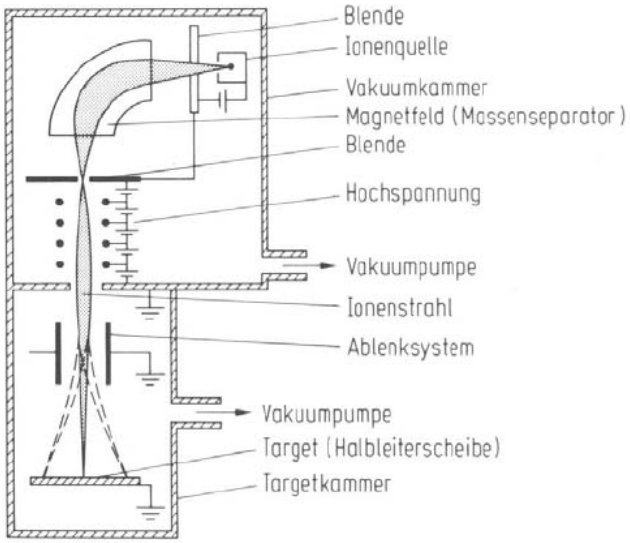


Abb. 4.34: Schema einer Ionenimplantationsanlage [BUR]

Die beschleunigten Ionen treffen auf die Halbleiteroberfläche auf und dringen in den Festkörper ein, wobei sie ihre Energie allmählich durch Wechselwirkung mit Elektronenhüllen und Atomkernen des Halbleiters verlieren. Das Eindringverhalten der Ionen wird daher vor allem durch ihre Masse, ihre Energie sowie die Masse und Struktur des beschossenen Halbleiters bestimmt.
Das positiv geladene Ion verspürt beim Eindringen in die Substanz die durch die Elektronenhülle teilweise abgeschirmten positiven Kernladungen der Atome, sowie das

negative Potential der freien Elektronen. Es findet also Coulombstreuung der Ionen statt und die eingeschossenen Teilchen verlieren durch zahlreiche Streuprozesse Energie, bis sie zur Ruhe kommen und im Halbleiter verbleiben. Nur bei niedrigeren Ionenenergieen spielt auch die Abbremsung durch Kernstöße eine Rolle, während die elektronische Abbremsung mit der Wurzel der Energie ansteigt und dann wieder abfällt.
In Abb. 4.35 wird die unterschiedliche Bremswirkung von Kernen und Elektronen des Halbleiters in Abhängigkeit von der Ionenenergie dargestellt.

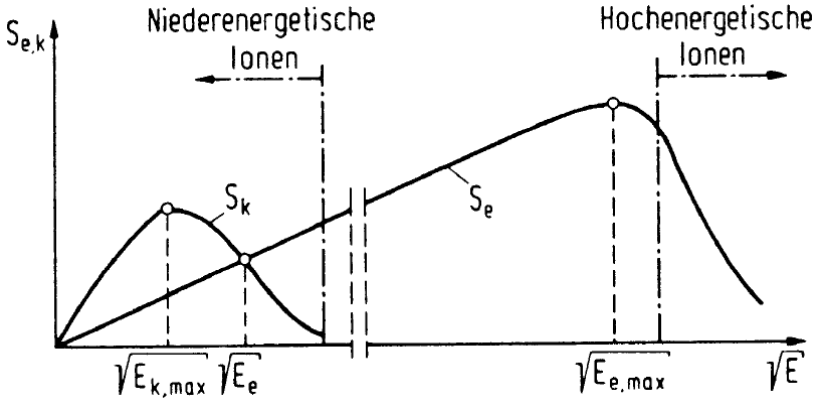


Abb. 4.35: Abhängigkeit der elektronischen Wechselwirkung S_e und der Kernwechselwirkung S_k in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Ions [BÖH]

In der klassischen Reichweitetheorie (LSS-Theorie von Lindhard, Scharff und Schiøtt) wird die Abbremsung der Ionen durch Kernstöße und durch ein Elektronengas betrachtet und die Reichweitenverteilung der Ionenimplantation stellt sich als annähernd gaussförmig dar, wobei das Maximum im Inneren des Kristalls liegt. Mit der Eindringtiefe nimmt auch die Standardabweichung der Gaussverteilung zu, was bedeutet, dass bei höherer Eindringtiefe ein breiteres Dotierungsprofil zu erwarten ist.

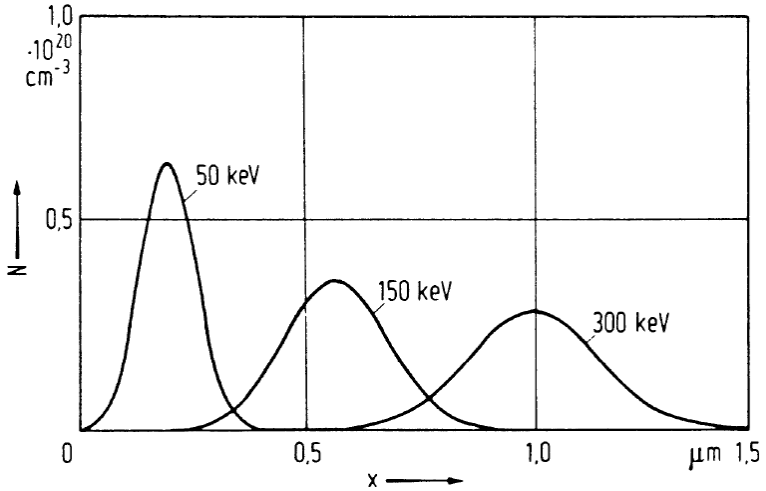


Abb. 4.36: Theoretische Dotierungsprofile von Bor in Silzium bei unterschiedlichen Einschussenergien [BÖH]

So beträgt zum Beispiel bei Silizium die Eindringtiefe von Bor-Ionen mit einer Energie von 300keV bei bereits starker Streuung im Mittel nur 1µm (siehe Abb. 4.36).
Daher ist die Verwendung von Ionenimplantation auf die Dotierung von oberflächennahen Schichten begrenzt und wird deshalb meist in Verbindung mit anderen Dotierungsverfahren (z.B. Diffusion) eingesetzt.

4.4.3 Der Kristalldetektor

Nachdem die Eigenschaften eines geeigneten Detektormaterials und seine Herstellung besprochen worden sind, soll zuerst kurz der einfachste aller Halbleiterdetektor, der Kristalldetektor, diskutiert werden.

Dabei handelt es sich im Wesentlichen um einem eigenleitenden, homogenen Germanium- oder Silizium-Einkristall von großer Reinheit. An zwei gegenüberliegenden Seiten des Kristalls sind Metallschichten als Elektroden aufgedampft. Wie bereits in Kapitel 4.2.2 gezeigt, wird die Eigenleitung durch thermische Anregung verursacht und die Bandlücke E_g beträgt bei Raumtemperatur für Germanium ≈0.7 eV und für Silizium ≈1.1 eV. Bei Anlegen einer äußeren Gleichspannung, driften die Elektronen im Leitungsband und die Löcher im Valenzband entsprechend ihrer Beweglichkeit mit konstanter Geschwindigkeit zu den Elektroden, und es fließt ein Strom, der sogenannte Leckstrom. Um diesen unerwünschten Strom, der bei Si bei Zimmertemperatur im Bereich von µA liegt, zu verringern, muss der Kristall gekühlt werden. Dadurch erhöhen sich zum Beispiel für 77K (bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff) die Werte von E_g auf ≈3.7eV für Si und ≈2.96eV für Ge. Bei T=0 verschwindet die Eigenleitung des idealen Kristalls und er wird zum Isolator. Im Realfall verursachen Verunreinigungen und Störstellen im Wirtsgitter immer einen verbleibenden, von der Temperatur unabhängigen, Leckstrom.
Dringt nun Strahlung in den Kristall ein, erzeugt sie bei Absorption eine der Energie proportionale Anzahl von Ladungsträgerpaaren n.

$$n = \frac{E}{E_g}$$

So erzeugt z.B. Ca Kα-Strahlung mit einer Energie von 3.7keV in Si bei 77K ≈ 1000 Ladungsträgerpaare. Da die Konzentration der durch Ionisation erzeugten Ladungsträger also sehr viel größer ist als bei thermischer Anregung, übersteigt der so erzeugte Strom den Leckstrom um ein Vielfaches.
Die Gesamtladung der frei werdenden Elektronen ist

$$Q = -n \cdot e$$

und die Spannungsänderung des Kondensators beträgt daher

$$\Delta V = \frac{Q}{C} = \frac{n \cdot e}{C}$$

Die zusätzlich erzeugten Ladungsträgerpaare verursachen daher ein Signal, dessen Impulshöhe proportional der Energie ist. Die Häufigkeit des Auftretens derselben Impulshöhe entspricht der Intensität der ionisierenden Strahlung bestimmter Energie.
Für eine sehr kurze Zeitspanne (10^{-13}s) nach der primären Ionisation ist der Kristall hoch angeregt. Danach sammeln sich die Elektronen unter Abgabe von Energie im Leitungsband und die Löcher im Valenzband. Die abgegebene Energie führt zur Anregung von Phononen oder zur Erzeugung weiterer Elektron-Loch-Paare (Sekundärionisation).
Die mittlere Lebensdauer der Ladungsträger in Leitungs- und Valenzband liegt bei Mikrosekunden – danach rekombinieren sie oder werden eingefangen. Diese Zeit reicht allerdings für die meisten aus, um zu den Elektroden zu gelangen, denn die Sammelzeit für die Ladungen, die umgekehrt proportional zur angelegten äußeren Spannung ist, hat meist einen vergleichbaren Wert.

4.4.4 Der Sperrschichtdetektor

Wie in den Kapiteln 4.2.3 und 4.2.4 besprochen wurde, kann die Leitfähigkeit eines Halbleiters erhöht werden, indem man diesen mit Fremdatomen dotiert. Bringt man einen p- und einen n-dotierten Halbleiter in Kontakt, entsteht ein sogenannter p-n Übergang – man erhält eine Halbleiterdiode (siehe Kapitel 4.3).
Die raumladungsfreie Zone (oder Sperrschicht) einer in Sperrrichtung betriebenen Halbleiterdiode kann dazu benutzt werden, um ionisierende Strahlung nachzuweisen und deren Energie zu bestimmen. Das funktioniert im Prinzip gleich wie beim Kristallzähler. Über die Sperrschicht fließt normalerweise nur ein sehr kleiner Leckstrom, da sie nahezu keine freien Ladungsträger mehr enthält. Eindringende, geladene Teilchen heben Elektronen ins Leitungsband, welche dann zusammen mit den Löchern als kurzer Stromimpuls nachgewiesen werden können.
Im Unterschied zum Kristallzähler hat die empfindliche Schicht eine geringeren Dicke und einen höheren spezifischen Widerstand.
Dadurch gewinnt man den Vorteil kleinerer Ladungssammlungszeiten, da die Driftstrecken der Ladungsträger kürzer sind und wegen des geringeren Widerstandes höhere Spannungen angelegt werden können. Kürzere Driftzeiten wiederum ermöglichen eine bessere Energieauflösung (siehe Kapitel 4.4.7)
Durch das kleinere empfindliche Volumen entsteht auf der anderen Seite der Nachteil, dass Strahlung mit höherer Energie die Sperrschicht durchdringen kann ohne ihre gesamte Energie abzugeben. Dadurch entzieht sie sich einer Energiebestimmung.

Einer Vergrößerung der Sperrschicht durch Erhöhung der Sperrspannung ist durch einen möglichen Diodendurchbruch (siehe Kapitel 4.3.1) eine physikalische Grenze gesetzt. Daher sind zur Herstellung von Detektoren mit größerem strahlensensitivem Volumen andere Methoden notwendig. Ziel ist die Erzeugung einer breiten, eigenleitenden Schicht mit den Eigenschaften eines Kristallzählers ohne den Aufwand der Herstellung eines solchen extrem reinen und homogenen Kristalls.

4.4.5 Der Lithium-Drift Detektor

Solch eine Struktur ist, wie im Kapitel 4.3.3 beschrieben, in Form der p-i-n Diode realisiert. Die eigenleitende i-Zone wird gebildet, indem die Akzeptor- (Donator-) Atome eines schwach dotierten Materials durch eindiffundierte Donator- (Akzeptor-) Atome kompensiert werden.

Der Lithium-gedriftete Silizium-Detektor (im weiteren kurz SiLi-Detektor genannt) stellt so eine p-i-n Diode dar. Er soll nun, auch weil ein solcher Detektor bei dieser Arbeit verwendet wurde, näher besprochen werden.

Ausgangsmaterial bei der Herstellung ist ein schwach p-dotierter Siliziumkristall an dessen einem Ende im Hochvakuum eine Lithiumschicht aufgedampft wird. Das als Donator wirkende Li wird mittels Diffusionsverfahren eindiffundiert. Wie in Kapitel 4.4.2.1 gezeigt, ist dieser Prozess temperatur- und zeitabhängig – daher werden je nach Dicke der zu erzielenden i-Schicht Temperaturen zwischen 300°C und 600°C und Zeitspannen von 20s bis einigen Stunden benötigt. Die Li-Konzentration nimmt mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche ab und es bildet sich ein p-n Übergang im Kristall (vgl. Abb 4.32). An der Oberfläche selbst entsteht eine dünne (μm), n-leitende Zone, da dort die

Akzeptorkonzentration überkompensiert wird. Man hat also einen Sperrschichtdetektor mit eindiffundiertem p-n-Übergang hergestellt.
Da die Li-Atome im Silizium nicht fest ins Gitter eingebaut werden, sondern sich auf Zwischengitterplätzen befinden, haben sie eine hohe Beweglichkeit. Bei deutlich niedrigeren Temperaturen (100-200°C) als bei der Diffusion wird nun an die zuvor hergestellte Halbleiterdiode eine äußere Spannung in Sperrrichtung angelegt. Das erzeugte Feld zwingt die Li-Ionen zu einer Driftbewegung in das p-Gebiet.
So bildet sich zwischen n- und p-Gebiet eine eigenleitende Zone, in der die Konzentration der Li-Donatoren gerade die gleiche ist wie die der Akzeptoren. Die Dicke d der i-Zone hängt nur von der Beweglichkeit b der Li-Ionen, von der Sperrspannung U und der Driftzeit t ab.

$$d = \sqrt{2 \cdot b \cdot U \cdot t}$$

Ist der Driftprozess beendet wird der Kristall auf Raumtemperatur abgekühlt, wodurch die Li-Ionen ihre hohe Beweglichkeit verlieren. Die entstandene eigenleitende Zone bleibt stabil und hat die gewünschten Eigenschaften eines Kristallzählers:

- Eine angelegte äußere Spannung fällt linear ab
- der spezifische Widerstand (und damit der Leckstrom) sind sehr klein

Die Vergrößerung des empfindlichen Volumens bei Li-gedrifteten Detektoren führt zu einer Verlängerung der Driftstrecken, weshalb sich die Zeitauflösung im Vergleich zu Sperrschichtdetektoren verschlechtert. Sie liegt im Bereich von Mikrosekunden.

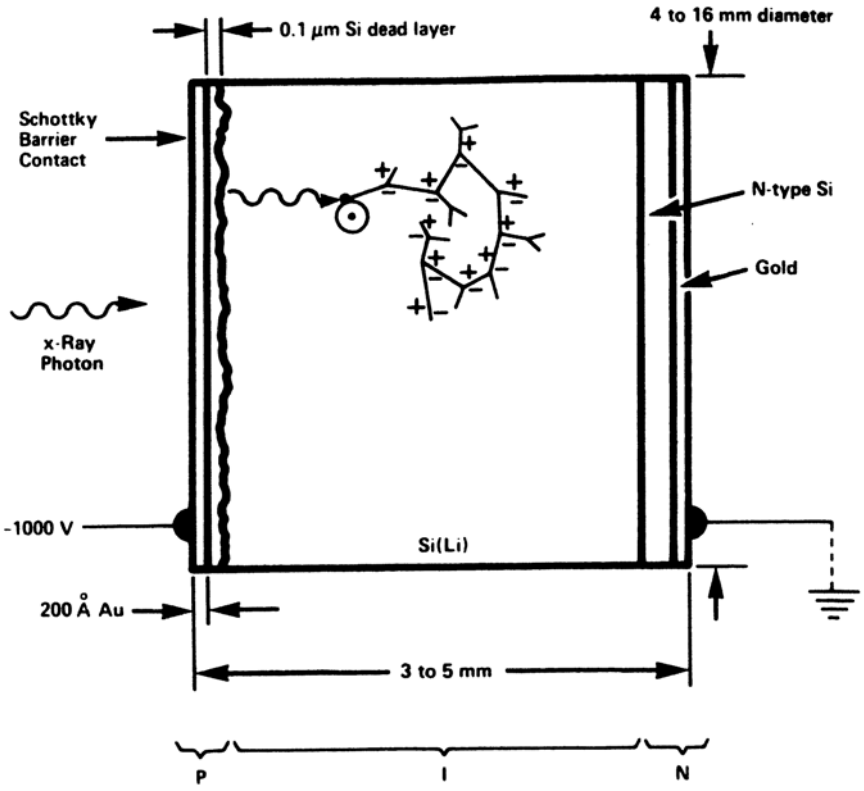


Abb. 4.37: Schematische Darstellung des SiLi Detektors [JEN81]

In Abb. 4.37 erkennt man die verschiedenen Schichten eines SiLi-Detektors. Die zu messende Strahlung muss durch die ca. 0.02μm dicke Metalloberfläche, welche mit dem p-dotierten Gebiet des Kristalls einen in Sperrrichtung betriebenen Schottky-Kontakt bildet (siehe Kapitel 4.3.2). Die Metallschicht stellt gemeinsam mit dem p-Gebiet, welches nach dem Driftprozess auf eine Dicke von ungefähr 0.1μm abgeschliffen wird, die sogenannte Totschicht des

Detektors für einfallende Photonen dar. Hinter der eigenleitenden Schicht, in der die Ladungsträgerpaare erzeugt werden, folgt das n-dotierte Gebiet, welches mit der abschließenden Metallschicht einen in Flussrichtung gepolten Schottky-Kontakt bildet.

Die aktive Fläche von SiLi-Detektoren liegt normalerweise in der Größenordnung von 10 bis 80mm² und die Kristalldicken betragen 3 bis 5mm. Die in Sperrrichtung angelegte Spannung liegt, je nach Detektor, bei Werten von –500 bis –1000V. Der Kristall wird in ein Vakuumsystem eingebaut um Verunreinigungen zu vermeiden und die Kühlung erfolgt durch Kupferstäbe, die in Kontakt mit flüssigem Stickstoff sind. Um möglichst wenig der einfallenden Strahlung zu absorbieren, verwendet man zum Abschluss des Vakuumsystems Eintrittsfenster aus Beryllium mit Dicken zwischen 7µm und 25µm. Um das elektronische Rauschen des Vorverstärkers abzuschwächen, befindet sich auch dessen erste Stufe, der an die Anode gekoppelte Feld-Effekt-Transistor (FET), direkt hinter dem Kristall im gekühlten Bereich.

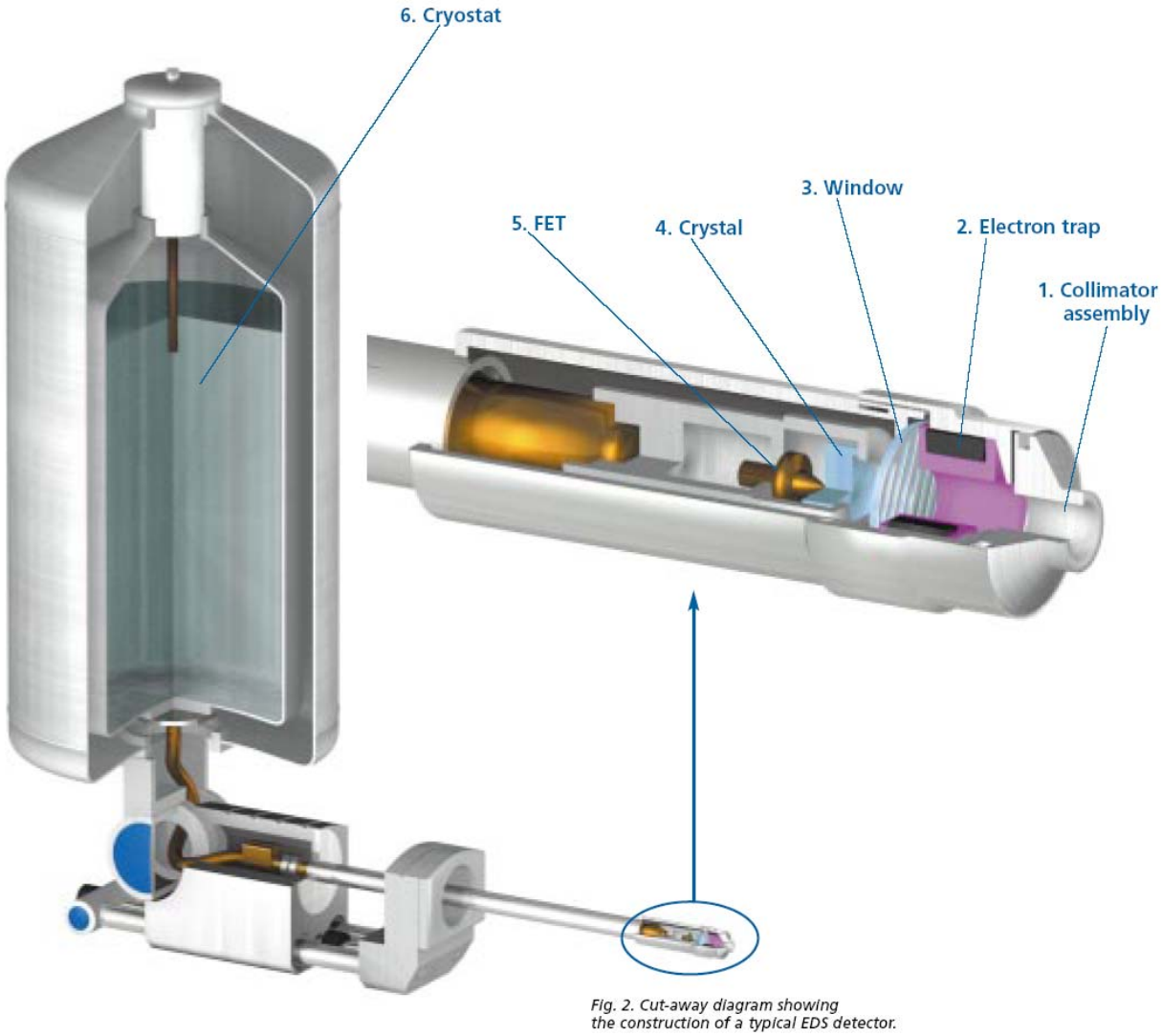


Abb. 4.38: Darstellung eines typischen SiLi-Detektors [OXF]

4.4.6 Der Silizium Drift Detektor

Eine gänzlich andere Richtung wird bei der Entwicklung moderner Sperrschichtdetektoren mit besonders kleinen Abmessungen eingeschlagen. Diese Detektoren punkten durch hohe Energieauflösung und sehr einfache Handhabung. Sie beruhen auf dem Prinzip der p-s-n Diode (siehe Kapitel 4.3.3) und werden aus hochreinen Silizium-Wafern mit Dicken von einigen hundert µm hergestellt.
Die Abb. 4.39 zeigt den Aufbau eines solchen Halbleiterdetektors und die Ausbildung der Raumladungszone bei Betrieb in Sperrrichtung.

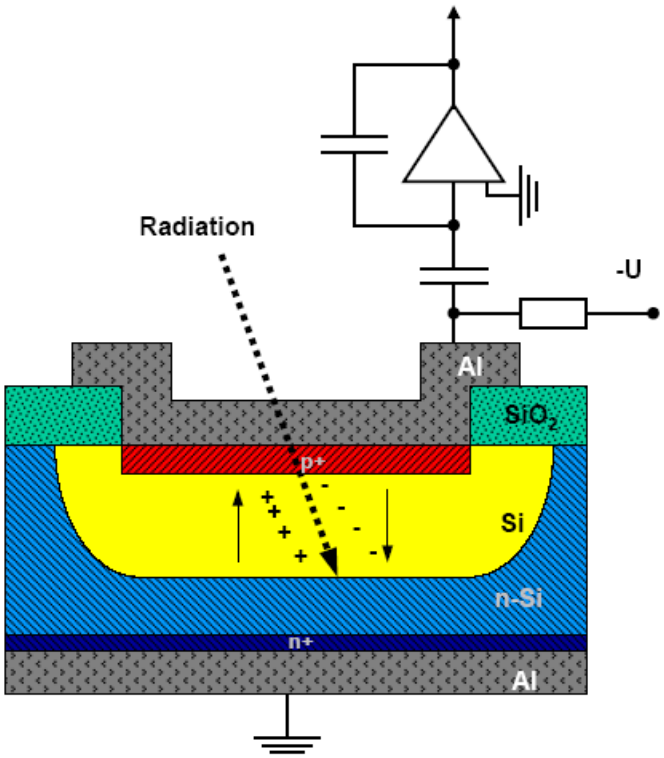


Abb. 4.39: Prinzipieller Aufbau eines modernen Sperrschichtdetektors [KEM]

Ausgangsmaterial ist hochohmiges n-dotiertes Silizium, welches auf einer Seite hoch p-dotiert wird (p+) und auf der anderen Seite hoch n-dotiert (n+). Für die elektrische Kontaktierung wird üblicherweise Aluminium verwendet. Auf der Vorderseite ist die so erzeugte p-s-n Diode durch eine SiO2 Schicht begrenzt. Wird die Diode in Sperrrichtung betrieben bildet sich in der schwach dotierten s-Schicht eine Raumladungszone welche das strahlungssensitive Volumen des Detektors darstellt.
Da die Tiefe der Verarmungszone mit $\sqrt{U/N}$ wächst (vgl. Kapitel 4.3.1), benötigt man für die vollständige Depletion eines 300µm dicken Si-Wafers mit einer Dotierung von $N=10^{-12}$ cm^{-3} nur eine Spannung von ungefähr 70V am p-n Übergang.

Eine neue Methode zur Erzeugung der Depletionszone wurde 1983 von E. Gatti und P.Rehak vorgeschlagen (E. Gatti, P. Rehak, Nucl. Instr. and Meth. 225 (1984) 608). Diese Methode beruht auf dem Prinzip der Seitwärtsdepletion, welche die Möglichkeit bietet, den gesamten Wafer mit einer wesentlich niedrigeren Spannung zu verarmen, als bei der Depletion von einer Seite nötig wäre. Dabei wird das Volumen des n-Siliziums vollständig von einem kleinen n+-Kontakt aus verarmt, indem man an zwei großflächigen p+-Kontakten an der Vorder- und -Rückseite des Wafers jeweils eine negative Spannung anlegt. Erhöht man die

negative Spannung an den p+-Kontakten, so erweitern sich die Raumladungszonen, bis sie einander berühren. Das nicht verarmte Gebiet in der Mitte des Substrats verschwindet und der gesamte Wafer ist depletiert.
Da die Tiefe der Depletionszone d nur halb so groß sein muss wie bei einer Verarmung von einer Seite aus und die Depletionsspannung $V \propto d^2$ ist, ist die zur vollständigen Depletion nötige Spannung nun viermal kleiner.
In Abb. 4.40 wird der Vorgang der Seitwärtsdepletion deutlich:

a) Vor Depletion:
An den p+-Implantationen liegt keine Spannung an. Erkennbar sind lediglich die intrisischen Raumladungszonen.

b) Bei Depletion:
Die Raumladungszonen berühren einander und erstrecken sich in Summe über die gesamte Tiefe des Wafers.

c) sogenannte Überdepletion:
Das Potential nimmt negativere Werte an als bei Depletion.

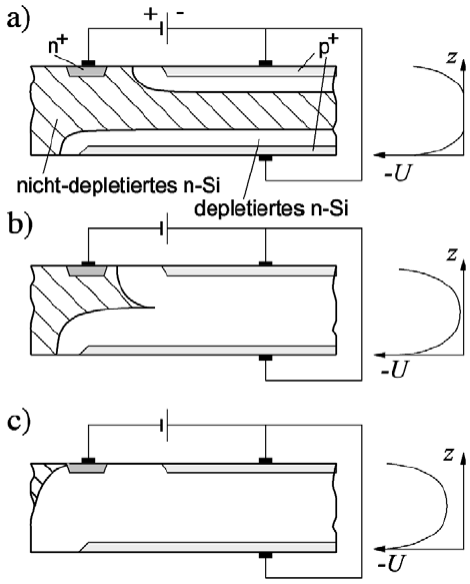


Abb. 4.40: Das Prinzip der Seitwärtsdepletion. [PAH2]

Die rechte Seite von Abb. 4.40 und die Abb. 4.41 zeigen den parabolischen Potentialverlauf für die Majoritätsladungsträger bei symmetrischer Seitwärtsdepletion.

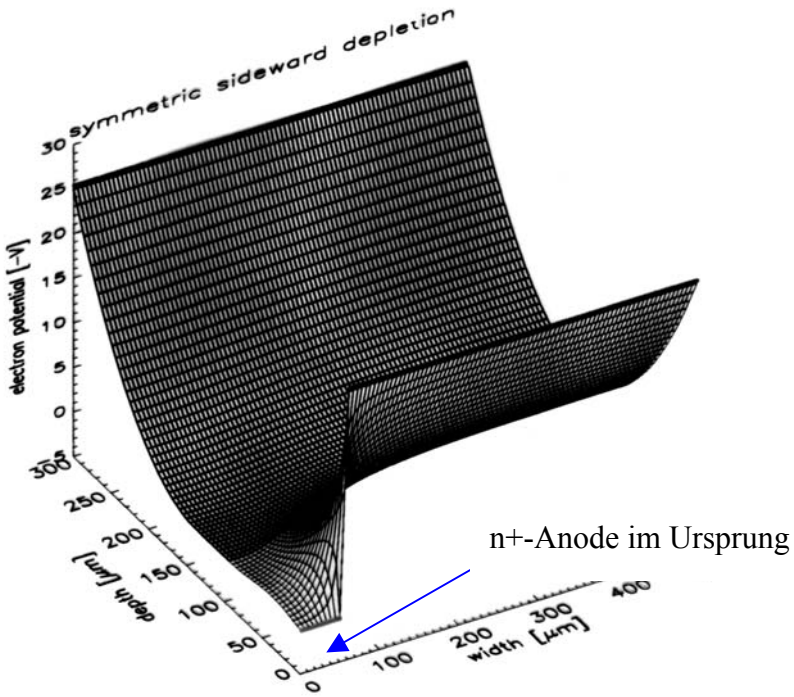


Abb. 4.41: Potentialverlauf für die Elektronen bei symmetrischer Seitwärtsdepletion [KEM]

Wenn an beiden Seiten gleiche Spannung angelegt wird, liegt das Minimum in der Mitte des Wafers. Variiert man das Spannungsverhältnis zwischen Vorder- und Rückseite kann das Minimum des Potentials verschoben werden. Die durch ionisierende Strahlung erzeugten Elektronen sammeln sich dort.

Bei einem Silzium-Drift-Detektor (im weiteren kurz SDD) wird nun parallel zur Waferoberfläche ein zusätzliches, elektrisches Feld angelegt um die Elektronen zur n+ Anode abzutransportieren. Erzeugt wird dieses Driftfeld, durch ringförmige p+-Implantationen auf der Waferoberseite.

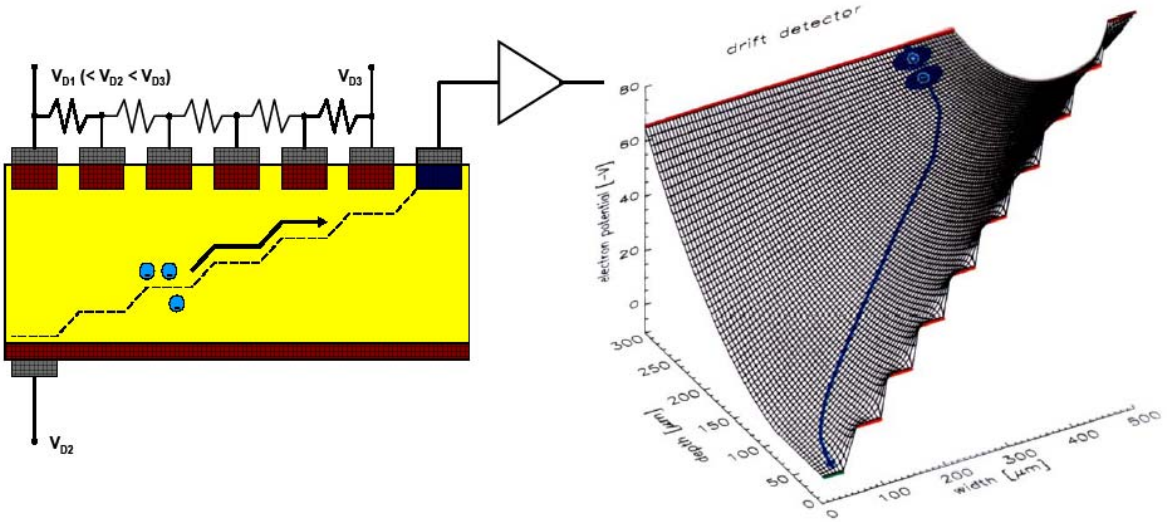


Abb. 4.42: Schematische Darstellung des SD-Detektors und Potentialverlauf für die Elektronen [KEM]

Im Potentialverlauf in Abb. 4.42 erkennt man das Potentialminimum an der Ausleseanode die Driftringe des SDD auf der Vorderseite (depth = 0) und den großflächigen Rückkontakt (depth = 300 µm). Blau eingezeichnet sind die Wege eines durch absorbierte Röntgenphotonen erzeugten Ladungsträgerpaares: während sich die Löcher zum Rückkontakt oder zu den Ringen an der Oberfläche bewegen, driften die Signalelektronen in die Richtung des niedrigsten Elektronenpotentials, also in Richtung Anode. Die für einen 1 µm langen Driftweg benötigte Driftzeit liegt in einem Bereich von 0.1 ns bis 1 ns.

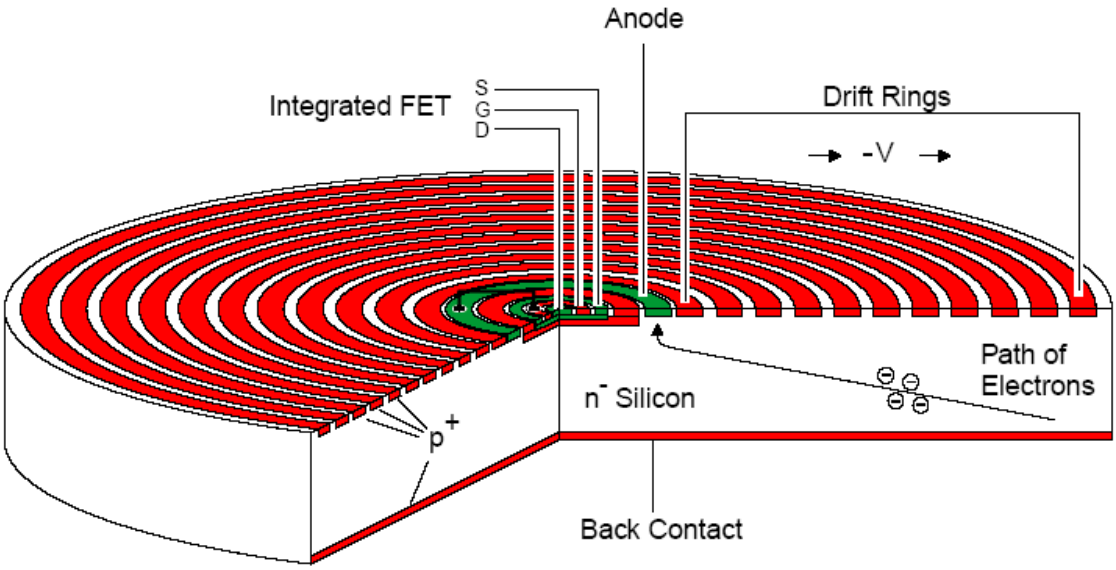


Abb. 4.43: SDD mit ringförmiger Geometrie [EGG]

Die Abb. 4.43 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Silzium-Drift Detektors. In rot sind die p+-dotierten Driftringe und der unstrukturierte Rückkontakt dargestellt, der als Eintrittsfenster dient. Am innersten Ring liegt die geringste Spannung (0 bis −5V) an, am äußersten Ring die höchste (ca. −100 V). Die Potentiale der dazwischenliegenden Ringe werden durch Spannungsteiler definiert.
Wie man sieht ist die Anodengröße, anders als bei herkömmlichen Halbeiterdetektoren, vom strahlungsempfindlichen Volumen unabhängig. Eine kleinere Anodenfläche bedeutet aber geringere Kapazität der Anode und damit geringeres Rauschen (vgl. Kapitel 4.11).

Ein weiterer Vorteil des SDDs gegenüber herkömmlichen Halbleiterdetektoren ergibt sich durch die geringere Depletionsspannung. Im Kapitel 4.3.1 wurde der Einfachheit halber angenommen, dass bei einem p-n Übergang der Generationsstrom von der in Sperrrichtung angelegten Spannung nicht beeinflusst wird. In Wirklichkeit hängt der Erzeugungsstrom aber vom Volumen der Verarmungszone ab und wird deshalb auch als Volumengenerationsstrom bezeichnet

$$\vec{j}_G(V) = \frac{q \cdot n_i \cdot d \cdot A}{\tau}$$

q : Ladung des Ladungsträgers
n_i : intrinsische Ladungsträgerdichte
d : Tiefe der Depletionszone
A : Kontaktfläche der Raumladungszone
τ : Generationslebensdauer der freien Ladungsträger

Da aber $d^2 \propto V$ ist folgt

$$\vec{j}_{eG}(V) \propto \sqrt{V}$$

und damit eine Abhängigkeit des Leckstroms von der Höhe der angelegten Spannung. Speziell bei höheren Spannungen liefert der Volumengenerationsstrom sogar den größten Beitrag zum Leckstrom.

Der geringe Leckstrom des SDD ermöglicht es daher auf eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff zu verzichten. So erreicht z.B. der in dieser Arbeit verwendete Detektor der Firma KETEK seine beste Auflösung bei ca. –15°C. Wird der Detektor bei Zimmertemperatur betrieben kann die nötige Temperaturdifferenz durch thermoelektrische Kühlelemente (Peltier-Kühler) erreicht werden, was die Handhabung und Wartung des Detektors erheblich vereinfacht.

Bei dem SDD ist die erste Stufe des Vorverstärkers innerhalb der Ausleseanode platziert (siehe Abb. 4.43). Es handelt sich um einen Sperrschicht-Feld-Effekt Transistor (JFET, engl.: „Junction Field Effect Transistor“) der über eine Aluminiumstruktur mit der Anode verbunden ist um Einstreuungen in die Signalleitung zu verhindern.

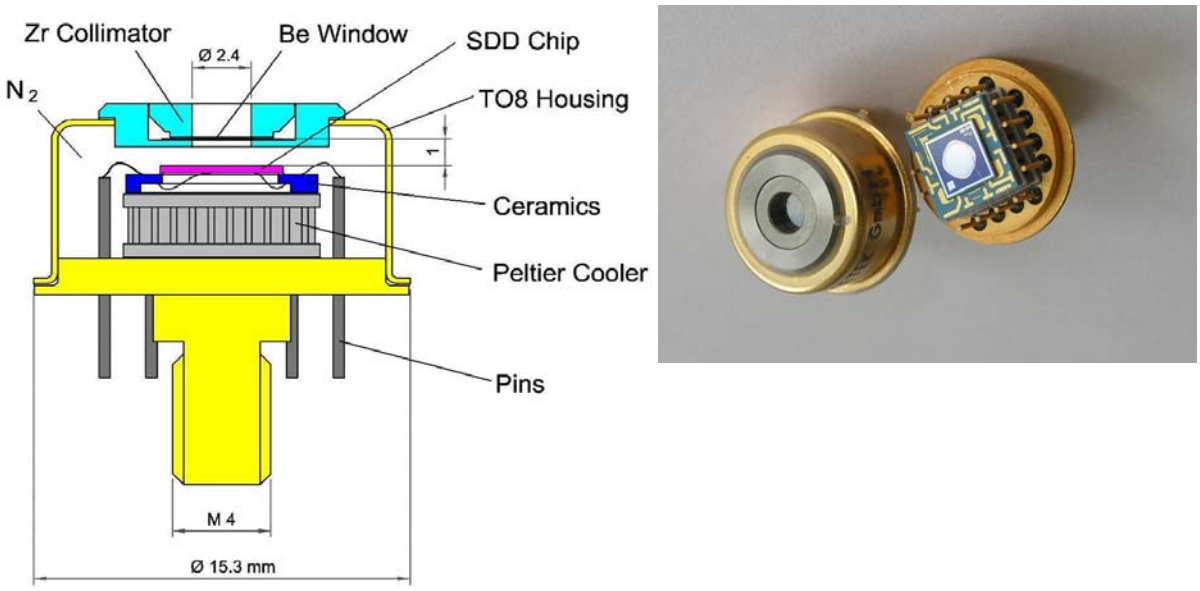


Abb. 4.44: Aufbau und Foto des KETEK 10mm² SDD [KEM]

4.5 Signalverarbeitung

Um aus den an den Kontakten des Detektors gesammelten Ladungsträgern die Darstellung eines Spektrums zu erhalten ist eine weitere Signalverarbeitung notwendig. Abb. 4.45 stellt diese Signalverarbeitungskette schematisch dar.

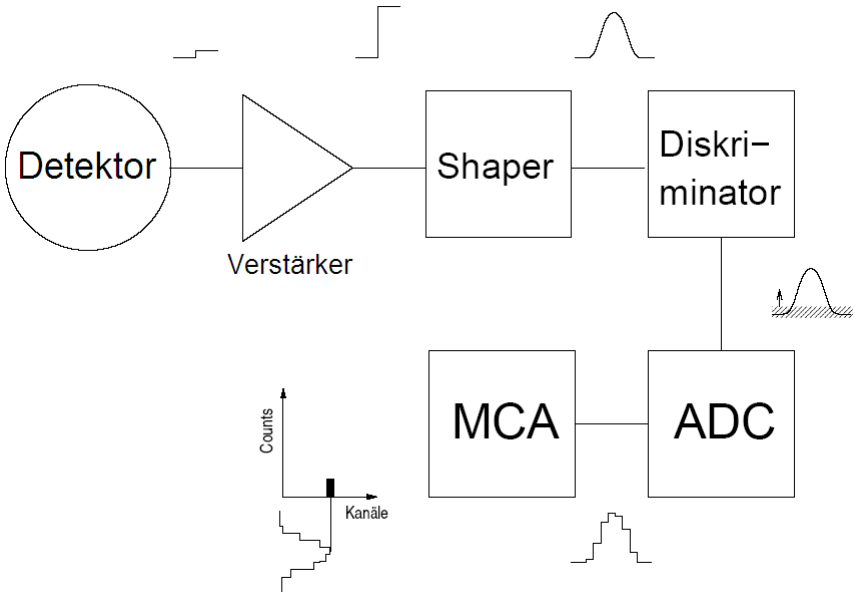


Abb. 4.45: Schematische Darstellung der Signalverabeitung; nach [EGG]

Da in dieser Arbeit unter anderem mit dem Vorverstärkersignal der Detektoren gearbeitet wurde, soll auf dieses etwas genauer eingegangen werden.

Die, der Energie proportionalen, Ladungsimpulse werden im FET-Vorverstärker in Spannungsimpulse umgewandelt und gleichzeitig verstärkt. Wie oben erwähnt, ist die Vorverstärkerstufe meist im gekühlten Detektor integriert, um elektronisches Rauschen gering zu halten.

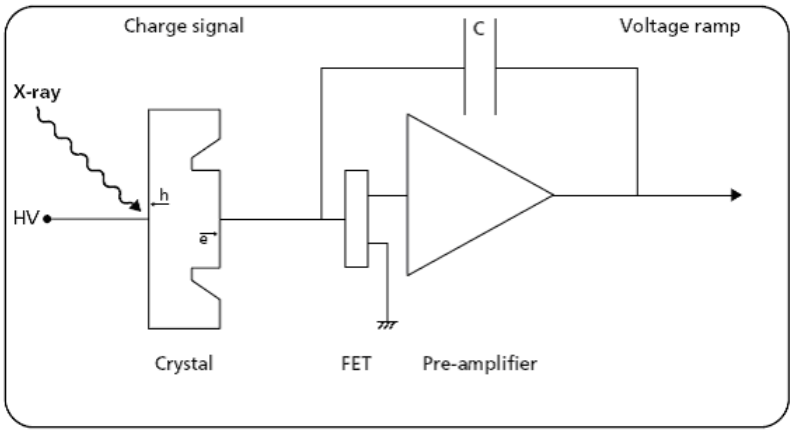


Abb. 4.46: FET-Vorverstärkereinheit eines Energiedispersiven Detektors [OXF]

Während dieses Vorgangs sammelt sich aus zwei Gründen Ladung am Rückkopplungs-Kondensator: durch den vom Detektorkristalls erzeugten Leckstrom und durch die von ionisierender Strahlung erzeugten Ladungen die gemessen werden sollen. Das Ausgabesignal des Vorverstärkers stellt sich deshalb als ein stetig wachsendes Spannungssignal mit scharfen

Stufen dar, die durch die einfallenden Photonen erzeugt werden (siehe Abb. 4.48 links). Diese mit der Zeit größere werdende Aufladung des Rückkopplungskondensators muss regelmäßig zurückgesetzt werden, um eine Sättigung des Vorverstärkers zu verhindern. Um eine Entladung vorzunehmen gibt es mehrere Möglichkeiten. Die Abb. 4.47 zeigt die Widerstands-Rückkopplung (engl. „Resistor Feedback“) und die Puls-optische Rückkopplung (engl. „Pulsed Optical Feedback“).

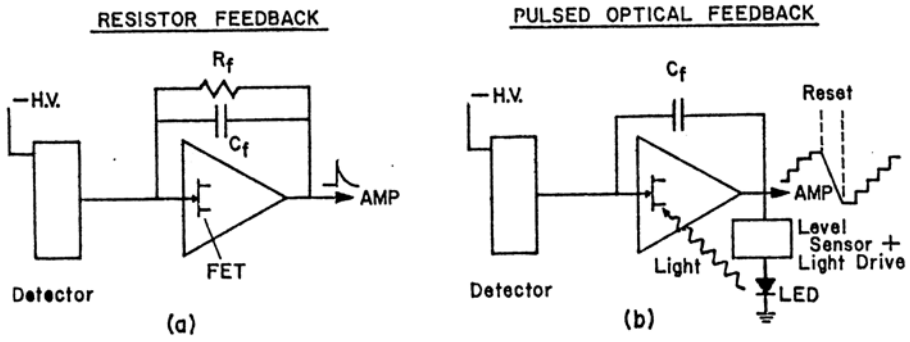


Abb. 4.47: Widerstands-Rückkopplung und Puls-optische Rückkopplung [WOB2]

Bei der Widerstands-Rückkopplung erfolgt die Entladung entsprechend der Zeitkonstanten des RC-Gliedes. Das erzeugte Signal ist in Abb. 4.47 a) zu erkennen. Nachteil dieses Verfahrens ist, dass das Rauschen des Widerstandes R_f mitverstärkt wird. Ein Vorteil ist der einfache Aufbau. Das in dieser Arbeit benutzte Vorverstärkersignal des KETEK SDD zeigt diesen Signalverlauf.

Die Puls-optische Rückkopplung erreicht eine Entladung des Kondensators durch den Lichtimpuls einer Leuchtdiode, der auf den FET gesandt wird und diesen leitend macht. Der Vorteil ist, dass kein Rauschen durch einen Widerstand erzeugt wird – andererseits entsteht der Nachteil, dass während der Zeit des Zurücksetzens (engl. „reset“) keine Signale verarbeitet werden können, was bei hohen Zählraten eine Rolle spielt.
Eine dritte Alternative stellt bei Verwendung von speziellen FETs die direkte Injektion von Ladung in den FET dar. Diese direkte Ladungsinjektion hat gegenüber des optischen Rücksetzens den Vorteil schneller zu sein und noch geringeres Rauschen zu erzeugen.

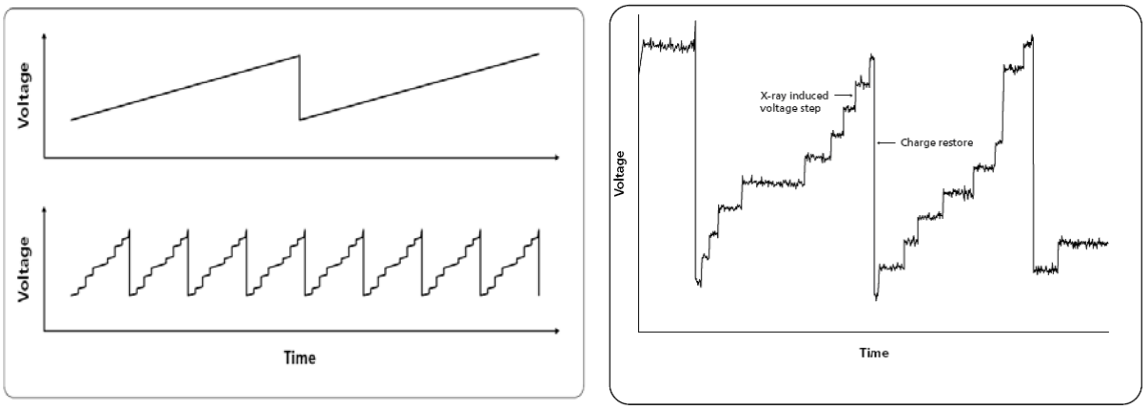


Abb. 4.48: Links: Ausgangssignal des Vorverstärkers ohne und mit einfallender Strahlung
Rechts: Vergrößerte Darstellung eine Stufensignals [OXF]

Der verwendete OXFORD SiLi-Detektor zeigt das in Abb. 4.48 gezeigte Ausgangssignal. Über die genaue Art des Rücksetzvorgangs (optisch oder direkte Injektion) liegen keine Informationen vor.

Nach dem Vorverstärker erfolgt im Verstärker die eigentliche Signalverstärkung, wobei zusätzlich Hoch- und Tiefpassfilter eingesetzt werden, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

Dann wird im Pulsfomer (engl. „shaper), der meist mit dem Verstärker eine Einheit bildet, das stufenförmige Signal in ein gaußförmiges umgewandelt. Dabei ist der sogenannte „pulse-pileup-rejector“ zu erwähnen, der dafür sorgt, dass Pulse nicht weiterverarbeitet werden, die zeitlich zu knapp aufeinander folgen, da dies zu sogenannten „Summen-Peaks“ führt (siehe Kapitel 4.7). Dadurch entstehen aber Totzeiten in denen keine Pulse verarbeitet werden – diese müssen danach entweder elektronisch oder durch eine Verlängerung der Messzeit korrigiert werden. Das bedeutet, dass eine möglichst kurze Pulsanstiegszeit T_P, Pulsabfallszeit T_D und auch ein möglichst kurzer Rücksetzvorgang des Vorverstärkers erwünscht sind. Das wiederum führt zur Forderung kurzer Ladungssammlungszeiten im Kristall (vgl. Kapitel 4.4.4).

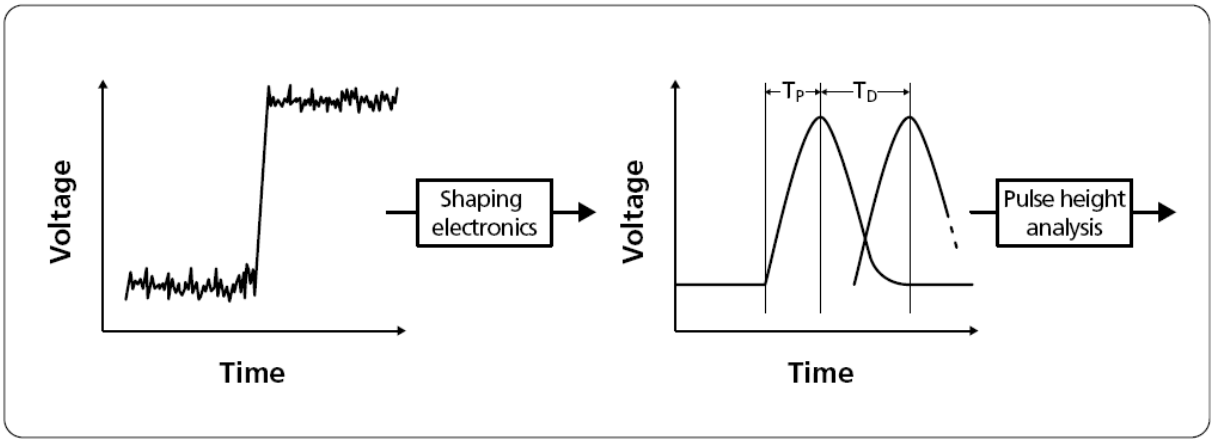


Abb. 4.49: Arbeitsweise des Pulsformers. Das erzeugte Gaußsignal hat die gleiche Höhe wie die Stufe des ursprünglichen Stufensignals. Zur Trennung zweier, knapp aufeinander folgender Stufen müssen die Zeiten T_P und T_D möglichst klein sein. [OXF]

Das Signal wird nun in eine Diskriminator-/ADC-Einheit geführt. Während der Diskriminator nur Signale oberhalb einer gewissen Signalhöhe passieren lässt, wodurch störendes Rauschen entfernt werden kann, wandelt der Analog-Digital-Konverter (ADC) die analogen Signale in digitale um.

Der Vielkanalanalysator (engl. „multi-channel-analyzer“, MCA) schließlich sammelt die Signale entsprechend ihren Amplituden in verschiedenen Kanälen. Zunächst erhält man also ein Pulshöhenspektrum, welches nicht nach der Energie, sondern nach Kanalnummern sortiert ist. Um den Kanalnummern die entsprechenden Energien zuzuordnen, muss daher noch eine Kalibrierung vorgenommen werden.

Das so vom MCA erzeugte Spektrum wird zur Weiterverarbeitung in einen Computer eingelesen und gespeichert.

4.6 Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad eines Detektors (engl. „efficiency“) ist das Verhältnis der Anzahl von gezählten Photonen zu denjenigen, die zu zählen sind.

Der Wirkungsgrad wird hauptsächlich durch die aktive Fläche des Detektors, die photoelektrische Absorptionseffizienz des Kristalls und die Distanz zwischen Probe und Detektor bestimmt. Vergrößert man die aktive Fläche oder reduziert die Distanz zwischen Kristall und Probe, so erhöht sich der Wirkungsgrad des Systems. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon im sensitiven Volumen ein Signal liefert, heißt intrinsischer Wirkungsgrad. Für niederenergetische Photonen ist diese Wahrscheinlichkeit gering - bedingt durch die Absorption an Luft, dem Eintrittsfenster, der Totschicht und dem Metallkontakt. Bei hohen Energien hingegen ist die Kristalldicke und das damit verbundene Absorptionsvermögen der limitierende Faktor.

An den Absorptionskanten des Detektormaterials sind Unstetigkeiten im Verlauf des Wirkungsgrades zu beobachten, bei Silizium liegt die Sprungstelle bei einer Energie von 1.83keV.

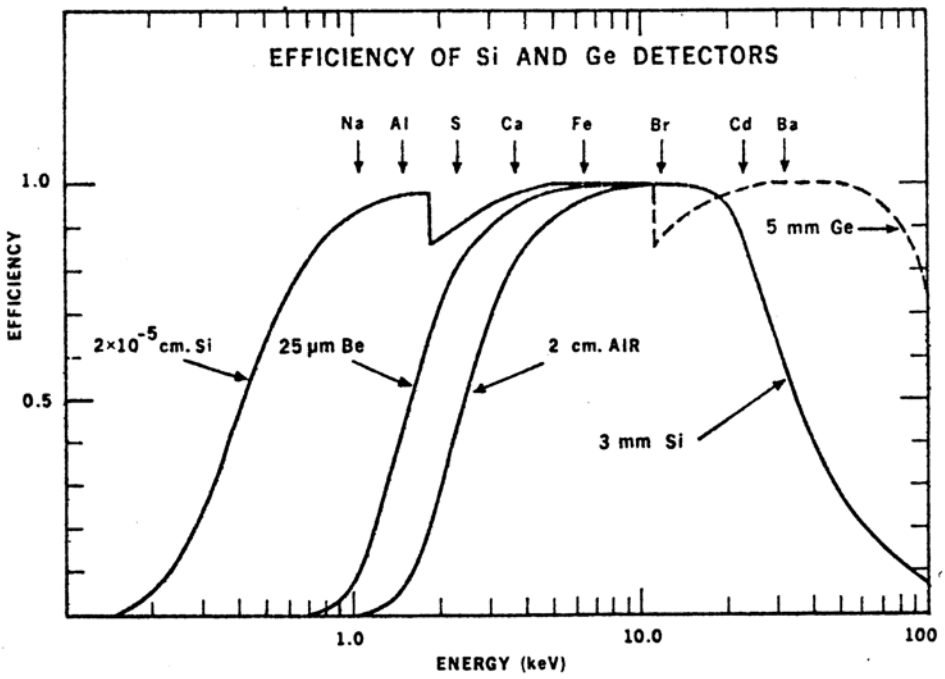


Abb. 4.50: Theoretischer Wirkungsgrad eines SiLi-Detektors für verschiedene Fenster- und Kristalldicken [HER]

Das oben genannte Detektorfenster stellt neben der, in Kap. 2.2.2 erwähnten, geringen Fluoreszenzausbeute ein weiteres Hindernis bei der Analyse von leichten Elementen dar, da die charakteristische Strahlung dieser Elemente im Fenstermaterial absorbiert wird (vgl. Abb. 4.51)

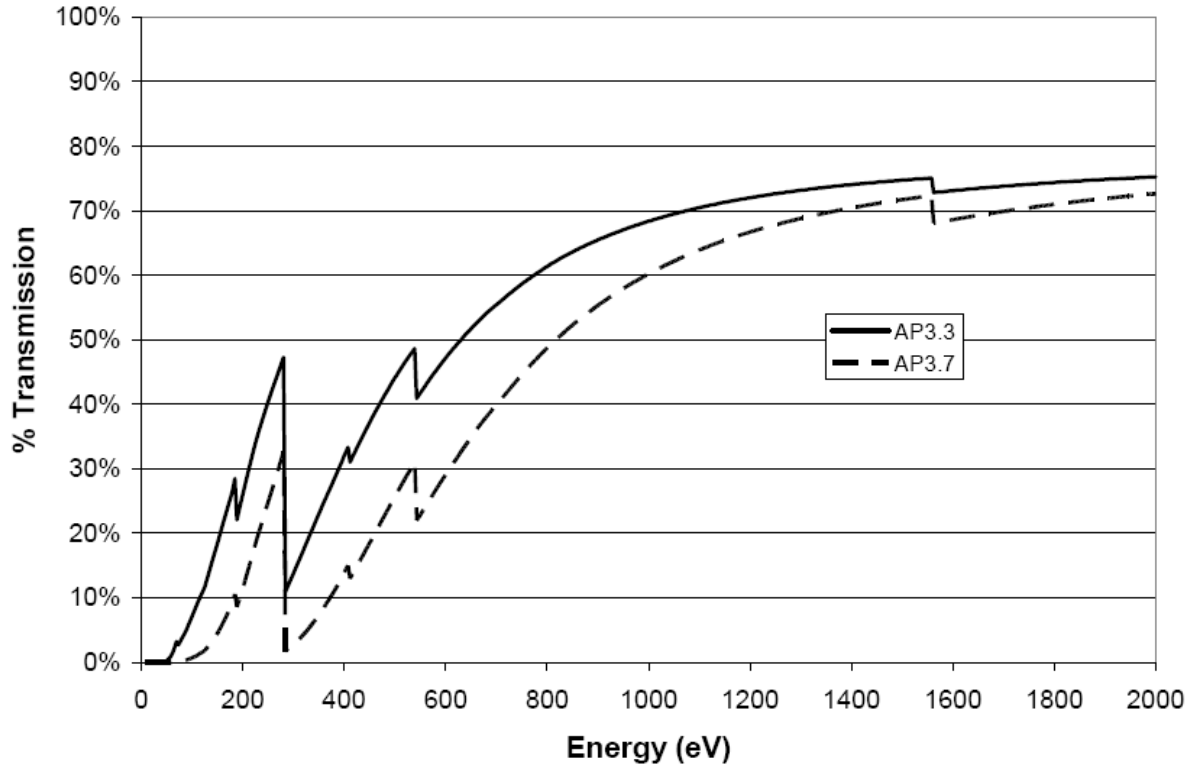


Abb. 4.51: Transmission für moderne ultradünne Polymerfenster [MOX]

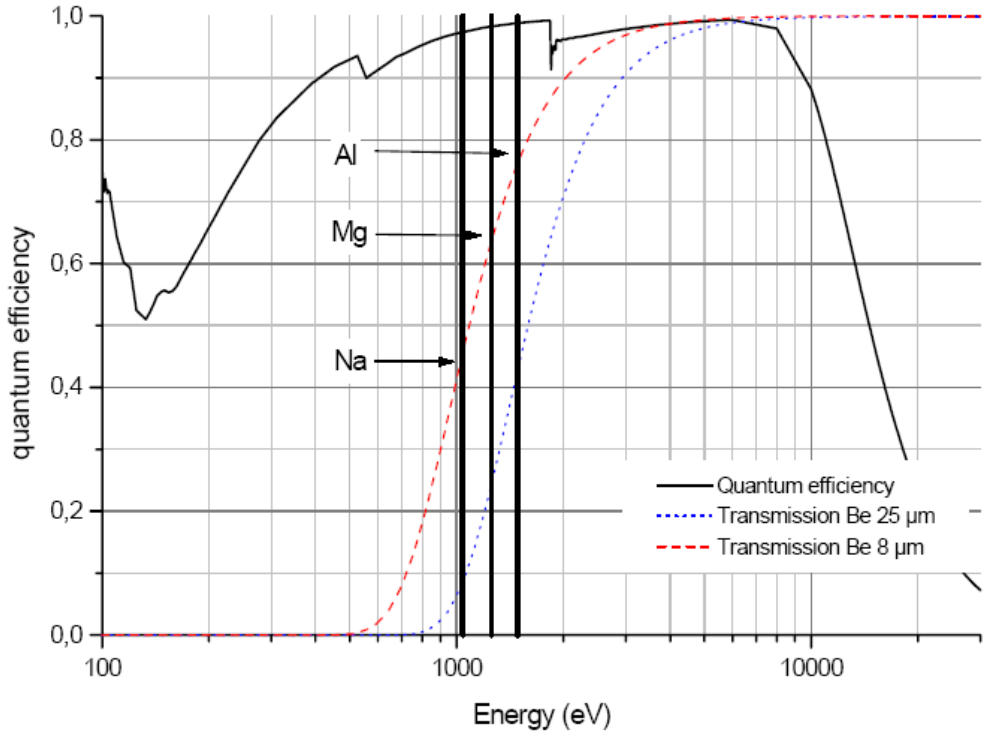


Abb. 4.52: Wirkungsgrad eines SD-Detektors für verschiedene Fenster- und Kristalldicken [PAH1]

4.7 Detektorartefakte

Als Detektorartefakt werden Zählratenverteilungen in einem Spektrum (im weiteren kurz „Peaks“ genannt) bezeichnet, die durch physikalische Effekte am Detektor entstehen. Bei der Analyse eines Spektrums besteht die Gefahr, diese Peaks falsch zu interpretieren.

Die wichtigsten Detektorartefakte sind Escape Peaks, Summen-Peaks und die Compton-Kante.

Escape Peaks

Wie oben erwähnt treten im Verlauf des Wirkungsgrades eines Detektors Unstetigkeiten auf. Diese Sprungstellen entstehen dadurch, dass bei der Energie der Absorptionskanten das Detektormaterial selbst über den Photoeffekt angeregt wird. Von den so angeregten Atomen werden Photonen mit der Energie des Kα- und Kβ-Übergangs emittiert. Werden diese Photonen noch im aktiven Volumen wieder absorbiert, so hat der resultierende Puls eine zur ursprünglichen Photonenenergie proportionale Amplitude. Verlässt ein so entstandenes Photon allerdings das aktive Volumen, so entsteht ein Peak, der um die Si-Kα Energie (1,74 keV) zum niederenergetischen Ende hin verschoben ist. Je höher die Energie des ursprünglichen Photons ist, desto geringer ist dieser Effekt, da Photonen mit höherer Energie weiter in den Kristall eindringen und ein dort entstandenes Si-Kα-Photon mit geringer Wahrscheinlichkeit den Kristall verlassen kann.

Bei intensiven Fluoreszenzlinien kann es so zu Überlappungen mit Fluoreszenzlinien anderer Elemente kommen. Für Si-Detektoren fällt zum Beispiel der Escape-Peak der Kupferlinie mit der Linie von Eisen zusammen: $Cu\text{-}K\alpha_{escape} = Fe\text{-}K\alpha$.

Summen Peaks

Bei sehr hohen Zählraten kann es dazu kommen, dass innerhalb der Breite eines Pulses zwei Signale vom pulse-pileup-rejector akzeptiert und aufsummiert werden. Die beiden Signale werden so als ein einziges Signal registriert, dessen Pulshöhe nun der Summe der Einzelenergien proportional ist und daher falsch interpretiert werden kann.

Compton-Kante

Die Compton-Kante liegt im niederenergetischen Teil des Spektrums und entsteht durch hochenergetische Photonen, die an der Vorderseite des Detektorskristalls unter einem Winkel von 180° inkoherent gestreut werden. Das bei diesem Prozess entstehende Elektron gelangt in den Detektorkristall und gibt dort seine Energie ab. Die Energie der entstehenden Kante im Spektrum wird durch die Auflösung des Detektors sowie Mehrfachstreuung verschmiert. Das sogenannte Compton-Kontinuum entsteht durch Streuung in andere Richtungen.

4.8 Resultierender Hintergrund

Für den Hintergrund (engl. „background“, BG) eines Spektrums ist zum einen Teil die Streuung der Primärstrahlung an der Probe verantwortlich, bei der TXRF liegt der Hauptteil aber bei der sogenannten unvollständigen Ladungssammlung (engl. „incomplete charge collection“) an der Anode des Detektors. Dieses Phänomen ist in Abb. 4.51 dargestellt.
Durch Inhomogenitäten an den Randzonen des Kristalls rekombiniert ein Teil der Ladungsträger bevor sie erfasst werden können. Das Resultat ist ein Peak mit kleiner Amplitude, der zu einer niedrigeren Energie hin verschoben ist. Ein externer Kollimator kann diesen Effekt reduzieren, aber auch eine innere elektrische Kollimation, wobei der Rand des Kristalls durch einen Schutzring vom inneren Kristallbereich isoliert ist. SDD Detektoren besitzen einen Zr-Ring als internen Kollimator, daher entsteht eine Zr-Kα-Linie im Spektrum. (Das führt dazu, dass Zr nicht verlässlich gemessen werden kann.)

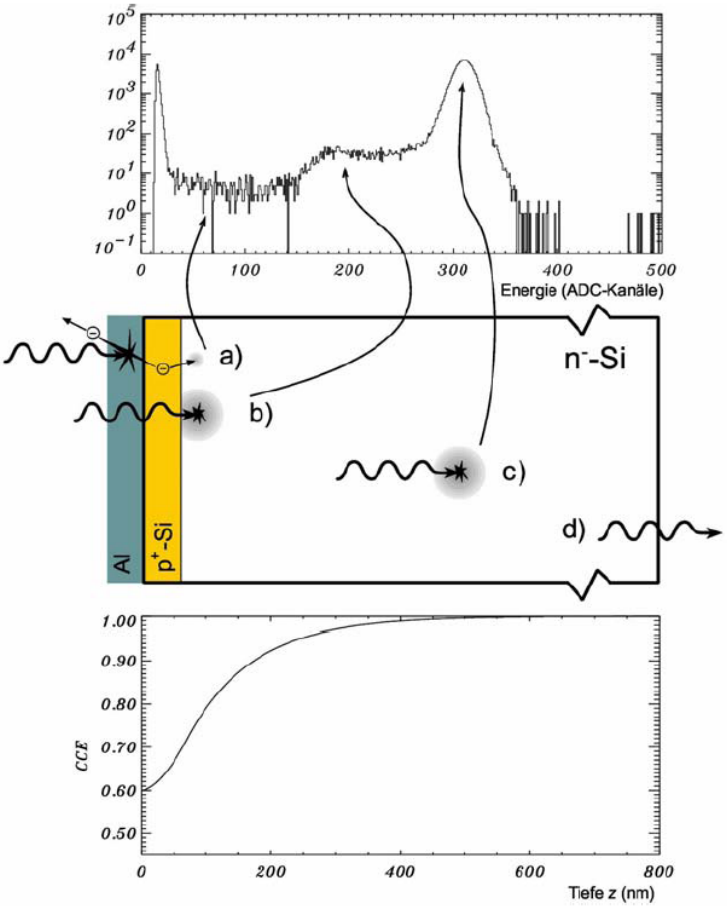


Abb. 4.53: Die verschiedenen Prozesse, die für die unvollständige Ladungssammlung verantwortlich sind [PAH2]:

a) Ladungserzeugung an der Grenzfläche zwischen Aluminium und Si. Röntgenphotonen können in der dünnen Metallbeschichtung oder an der Grenzfläche zwischen Metall und dem p+-Si absorbiert werden.
b) Rekombination der Signalladungen in der Nähe der Grenzfläche p+-Implantation und n−-Silizium.
c) Vollständige Ladungssammlung.
d) Hochenergetische Röntgenstrahlung verlässt ohne Wechselwirkung den Detektor.

4.9 Definition der Nachweisgrenze (Limit Of Detection)

Für die Intensität I des Fluoreszenzsignals gilt einerseits

$$I = k \cdot m$$

mit der Empfindlichkeit k

$$k = \frac{dI}{dm}$$

und der Konzentration des Elements m, und andererseits

$$I = \frac{N_N}{t} = \frac{N_P - N_B}{t}$$

wobei N_N die Netto-Counts, N_P die Gesamt-Counts des Peaks, N_B die Counts des Hintergrunds und t die Messzeit darstellen.
Wird die Probenmenge nun geringer, so wird auch die Gesamtintensität kleiner. Im Grenzfall sehr geringer Probenmengen wird es schwierig, ein Fluoreszenzsignal der Probe von den Schwankungen des Hintergrunds zu unterscheiden.

Auf Vorschlag der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) wird die 3σ-Regel verwendet. Man fordert eine Vertrauensgrenze von 95,4%, was der Gesamtschwankung von 2σ in der Gauß'schen Normalverteilung entspricht. Die Messung eines Fluoreszenzsignals mit Zählrate *N* unterliegt aber einer Poissonverteilung mit dem Fehler

$$\sigma_N = \sqrt{N}$$

Daraus folgt mit $N_N = N_P - N_B$

$$\sigma_N = \sqrt{{\sigma_P}^2 + {\sigma_B}^2} = 2\sqrt{{\sigma_B}^2}$$

da im Bereich der Nachweisgrenze $\sigma_P \approx \sigma_B$ gilt.
Mit der Forderung von oben ergibt sich:

$$N_{\min} = 2\sigma_N = 2\sqrt{2{\sigma_B}^2} \approx 3\sqrt{{\sigma_B}^2} = 3\sqrt{N_B}$$

Aus dieser Rechnung ergibt sich für die kleinste nachweisbare Probenmenge m_{min}:

$$m_{\min} = \frac{I_{\min}}{k} = \frac{N_{\min}}{k \cdot t} = \frac{3}{k \cdot t}\sqrt{N_B} = \frac{3}{k}\sqrt{\frac{t \cdot I_B}{t^2}} = \frac{3}{k}\sqrt{\frac{I_B}{t}}$$

Nach dieser Formel gilt: je länger die Messzeit wird, desto kleiner wird auch die Nachweisgrenze. Eine derartige Verringerung der kleinsten nachweisbaren Menge lässt sich aber nicht durch eine beliebige Verlängerung der Messzeit erreichen, da dann Instabilitäten von Betriebs- und Messgeräten bemerkbar werden. Je nach Probe sind in der RFA Messzeiten zwischen 100s und einer Stunde realistisch.
Damit die Leistungsfähigkeit der einzelnen Verfahren verglichen werden kann, werden Nachweisgrenzen nach einer Messung extrapoliert. Dabei gilt mit der Probenmasse m_S:

$$LOD = \frac{3\sqrt{N_B}}{N_N} m_S = \frac{3\sqrt{I_B \cdot t}}{I_N \cdot t} m_S = \frac{3}{S}\sqrt{\frac{I_B}{t}}$$

wobei die sogenannte Empfindlichkeit (engl.: „sensitivity“) $S = I_N/m_S$ [cps/ng] eingeführt wurde.
Die Nachweisgrenzen sind typischerweise auf 1000s Messdauer normiert.

4.10 Energieauflösung

Die Energieauflösung eines energiedispersiven Spektrometers beschriebt seine Fähigkeit charakteristische Fluoreszenzlinien einer Multielementprobe trennen zu können. Allgemein kann man sagen, dass das Auflösungsvermögen umso besser ist, je kleiner der Kristall ist. Wie in Kapitel 3.1 erwähnt, wird das Auflösungsvermögen als Breite der Linie an der Stelle der halben Höhe angegeben und ist energieabhängig (engl.: „**f**ull **w**idth at **h**alf **m**aximum“, FWHM). Üblich ist die Angabe bei der Energie 5.9keV (Mn-Kα Linie) wo die Auflösung zwischen 130 und 200eV beträgt. Diese Linie wird gewählt, da sie leicht durch Emission radioaktiver ^{55}Fe-Präparate erzeugt werden kann und außerdem so niederenergetisch ist, dass sowohl die Aufspaltung in Kα1 und Kα2-Linie als auch die natürliche Linienbreite vernachlässigt werden kann. Die natürliche Linienbreite entsteht durch die Unschärfe der am Übergang beteiligten Energieniveaus des Atoms.

Grundsätzlich ist die Energieauflösung eines Halbleiterdetektors (bei Vernachlässigung der natürlichen Linienbreite) eine Funktion zweier voneinander unabhängigen Parametern:

$$(\Delta E_{total})^2 = (\Delta E_{\det})^2 + (\Delta E_{elec})^2$$

ΔE_{det} : Der Beitrag des Detektors
ΔE_{det} : Der Beitrag der elektronischen Signalverarbeitung (elektronisches Rauschen)

Der Beitrag des Detektors entsteht durch die statistische Erzeugung freier Ladungsträger und den durch thermische Anregung erzeugten Leckstrom. Die im Mittel erzeugte Anzahl von Elektronen-Loch-Paaren <n>, die durch ein einfallendes Photon erzeugt werden, kann berechnet werden, indem man die Photonenenergie E_γ durch die mittlere Energie ε dividiert, welche für die Produktion eines einzelnen Paares benötigt wird. Geht man von einer Poisson-Statistik aus, ist die Varianz mit √<n> bestimmt. Da die Prozesse, die zur Erzeugung der Ladungsträger führen, aber nicht unabhängig voneinander sind, ergibt sich eine Abweichung von der Poisson-Statistik, die durch die Einführung des Fano-Faktors F berücksichtigt wird:

$$(\Delta E_{\det})^2 = (2.35)^2 \cdot E_\gamma \varepsilon F$$

Der Faktor 2.35 rührt vom Wert der Halbwertsbreite für eine Gauss-Verteilung her:

$$\exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma^2}\right) \overset{!}{=} 0.5 \qquad \Leftrightarrow \qquad x = \sqrt{2\ln 2}\cdot\sigma$$

$$\Rightarrow \qquad FWHM = 2\cdot\sqrt{2\ln 2}\cdot\sigma \approx 2.35\cdot\sigma$$

Der Fanofaktor liegt für Silizium im Bereich von 0.12 und kann als beobachtete Varianz der Ladungsträgerverteilung σ_{beob}^2, dividiert durch die Varianz σ_{Pois}^2, die man bei einer Poisson-Verteilung erwarten würde, interpretiert werden:

$$F = \frac{\sigma_{beob}^2}{\sigma_{Pois}^2}$$

4.11 Rauschen

Bei den verschiedenen Rauschquellen im Detektor-Ausleseelektronik-System muss zwischen den Detektor-inhärenten und den elektronischen Rauschquellen unterschieden werden. Zu den detektor-inhärenten Rauschquellen zählt neben der natürlichen Linienbreite auch das Fanorauschen. Die natürliche Linienbreite ist jedoch so schmal, dass sie vernachlässigt werden kann. Unter elektronischem Rauschen versteht man das thermische Rauschen, das Schrot- oder Leckstromrauschen sowie das 1/f Rauschen.
Die einzelnen Rauschquellen sollen im Folgenden kurz erläutert werden. Üblicherweise werden Rauschwerte als n_{ENC}, d.h. als die Anzahl der Elektronen der äquivalenten Rauschladung ENC, angegeben. Der Wert für ENC leitet sich aus der Überlegung ab, welche Ladung auf das Gate des Transistors gegeben werden muss, um die dem Rauschen entsprechende Änderung des Drainstromes zu bewirken.
Das Fanorauschen beschreibt die Schwankung der erzeugten Ladungsträger pro einfallendem Photon bei gleicher Energie und kann mit Hilfe des Fanofaktors beschrieben werden (vgl. Kapitel 4.10):

$$n_{ENC_{Fano}} = \sqrt{\frac{E_\gamma}{\varepsilon} F}$$

Das Rauschen, das bei einer Messung der im Detektor erzeugten Ladung auftritt, kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$n_{ENC}^2 = \underbrace{A_1 \frac{2k_B T}{g_m} \frac{C^2}{\tau}}_{thermisches Rauschen} + \underbrace{A_2 \left(2\pi a_f C^2 + \frac{b_f}{2\pi} \right)}_{1/f\ Rauschen} + \underbrace{A_3 \left(qI_l + \frac{2k_B T}{R_f} \right) \tau}_{Leckstromrauschen}$$

g_m : Der Gegenwirkleitwert des JFET. Er ist näherungsweise durch das Verhältnis aus Drain-Strom und thermischer Spannung gegeben:

$$g_m \approx \frac{|I_D|}{k_B T / q}$$

A1, A2, A3 : Konstanten, die von den Filterfunktionen des Pulsformers (siehe Kapitel 4.5) abhängen
T : Die Temperatur
C : Die Kapazität der Anode
a_f und b_f : Konstanten, die das 1/f Rauschen parametrisieren
I_l : Der Leckstrom des Detektors
R_f : Widerstand der Rückkopplungs-Schaltung im Vorverstärker (vgl. Kap. 4.5)
τ : Die Pulsformungs-Zeit (engl.: „shaping-time“) (vgl. Kapitel 4.5)

Man sieht anhand der Gleichung, dass in erster Linie die Kapazität C, die Temperatur T, sowie der Leckstrom I_l klein sein müssen, um das Rauschen zu minimieren. Außerdem hängen die verschiedenen Komponenten in unterschiedlicher Weise von der Shaping-Zeit ab. Es gilt

- für thermisches Rauschen: $n_{ENC} \propto \tau^{-1/2}$
- für Schrotrauschen: $n_{ENC} \propto \tau^{1/2}$
- während das 1/f Rauschen von τ unabhängig ist.

Könnte man den Leckstrom des Detektors unendlich klein machen (z. B. durch Kühlung des Kristalls und der Elektronik), so müsste man die Shaping-Zeit so groß wie möglich machen,

um das Rauschen zu minimieren, bis das 1/f Rauschen die obere Grenze für das Rauschen bildet. Dies steht jedoch im Widerspruch zur hohen Zählratenfähigkeit, denn lange Shaping-Zeiten führen zu Summenpeaks (vgl. Kapitel 4.5 und Kapitel 4.7). Um das zu verhindern, muss also die Kapazität C verringert werden, um trotz kurzer Shaping-Zeit ein niedriges Rauschen zu erhalten.

5 VERWENDETE DETEKTOREN

Die im Zuge dieser Arbeit verwendeten Detektoren waren ein 80mm² SiLi-Detektor der Firma OXFORD, ein 10mm² SDD der Firma KETEK und der 50mm² SDD VORTEX von RADIANT.

Technische Daten des OXFORD 80mm² SiLi-Detektors

Typ:	PiN; Lithium gedrifteter Silzium Kristall Si(Li) mit integriertem FET
Aktive Fläche:	80 mm^2
Halbwertsbreite (FWHM):	148 eV Auflösung bei 5.895 keV (Mn Kα)
Fenster:	12 µm Beryllium
Kühlung:	flüssiger Stickstoff
Dewar:	8 Liter LN_2.
Bias Spannung:	- 500V

Technische Daten des KETEK 10mm² SD-Detektors

Typ:	PsN; Silzium-Drift-Detektor mit ringförmiger Geometrie und integriertem FET
Aktive Fläche:	10 mm^2
Halbwertsbreite (FWHM):	140 eV Auflösung bei 5.895 keV (Mn Kα)
Fenster:	8 µm Beryllium
Kühlung:	Peltier-Kühlelement
Kollimator:	Zirkon
Bias Spannung:	- 180V

Technische Daten des RADIANT 50mm² VORTEX SD-Detektors

Typ:	PsN; Silzium-Drift-Detektor mit ringförmiger Geometrie und integriertem FET
Aktive Fläche:	50 mm^2
Halbwertsbreite (FWHM):	142 eV Auflösung bei 5.895 keV (Mn Kα)
Fenster:	25 µm Beryllium
Kühlung:	Peltier-Kühlelement
Kollimator:	Zirkon
Bias Spannung:	-110 V

6 DIE ATOMIKA TXRF 8030W ANLAGE

6.1 Einleitung

Die ATOMIKA TXRF 8030W Anlage wurde für die Bedürfnisse der Halbleiterindustrie entwickelt, um die Oberfläche von Silizium-Wafern auf Verunreinigungen zu untersuchen. Kontaminationen auf solchen Wafern sind eines der größten Probleme bei der Herstellung von Silizium-Chips und die TXRF-Analyse hat sich als sehr geeignet herausgestellt, um schnell und ortsaufgelöst, geringe Elementkonzentrationen nachzuweisen.

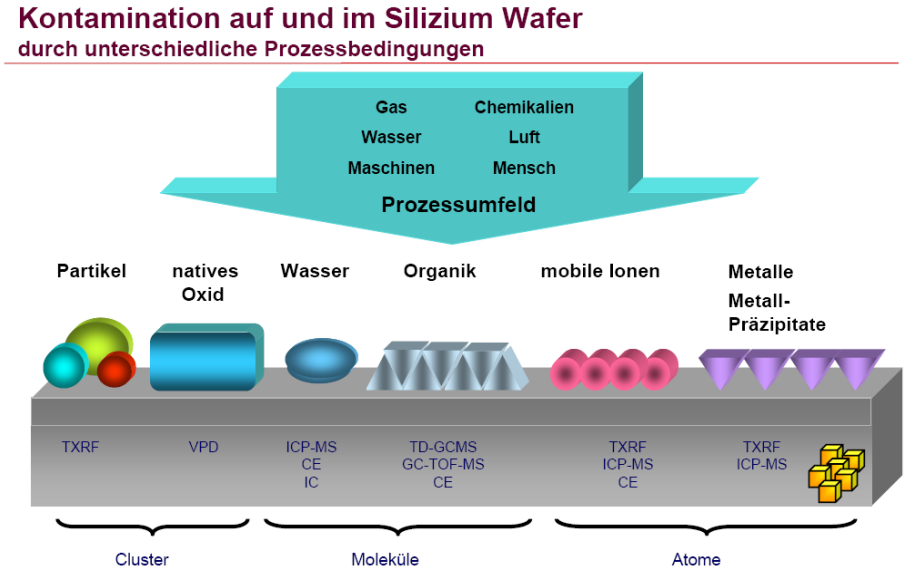


Abb. 6.1: Verunreinigungen auf und in Si-Wafern [PAH1]

Ursachen und Auswirkungen verschiedener Kontaminationen

Kontamination	Ursache	Auswirkung
Partikel	Equipment, Umgebung, Gase, Reinstwasser, Chemikalien	dielektrischer Durchbruch, Poly-Si und Kurzschlüsse führen zu niedrigen Ausbeuten
Metalle	Equipment, Chemikalien, *Reactive Ion Etching*, *Implantation*	Ausbeuteverluste durch niedrige Durchbruchsspannung Kriechströme verringerte Minoritätslebensdauer
Organik	Ausgasungen Rückstände der Photolithographie Wafer-Boxen, Chemikalien	verändertes Oxidationsverhalten Benetzbarkeit
Mikro-Rauhigkeit	Rohmaterial des Wafers Chemikalien	dielektrischer Durchbruch niedrige Mobilität der Ladungsträger
Native Oxide	Luftfeuchte Spülen mit Reinstwasser	zu geringe *Gate*-Oxid-Dicke geringe Qualität der Epi-Schicht hoher Kontaktwiderstand schlechte Silicid-Bildung

Abb.6.2: Ursachen und Auswirkungen von Kontaminationen von Si-Wafern [PAH1]

Um weitere Kontaminationen während der Analyse zu vermeiden, ist die Anlage zum Betrieb in einem Reinraum entwickelt worden. Außerdem erfolgt die Handhabung der Proben durch

einen Roboter, der die Wafer aus einer Transport-Kassette, der sogenannten Horde, entnimmt und an den Messplatz im Inneren der Anlage befördert.

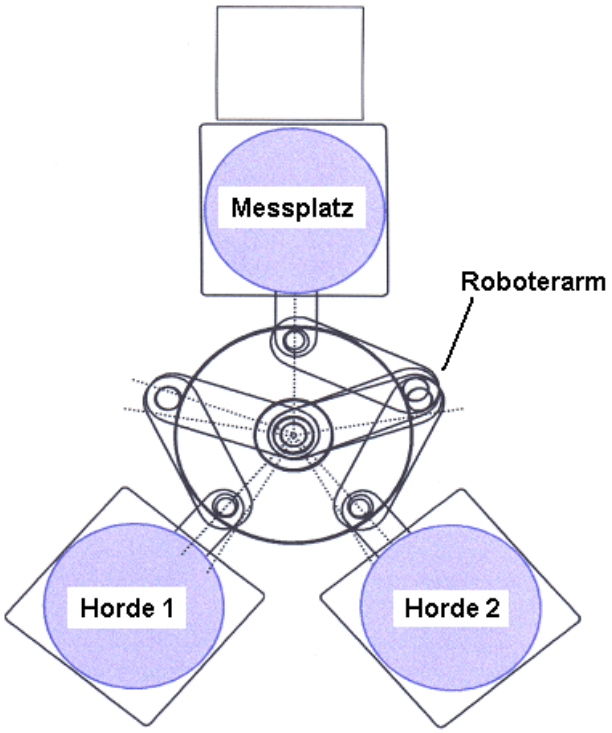


Abb. 6.3: Skizze des Robotersystems (Draufsicht) [PAH1]

Abb. 6.4: DieATOMIKA TXRF 8030W Anlage [PAH1]

Die weiteren Komponenten der Anlage sind ein Generator für die Energieversorgung aller Komponenten, eine Röntgenröhre, ein Monochromatorsystem bestehend aus zwei Multilayern, ein motorbetriebener Probentisch zur automatischen Probenanpassung und ein stickstoffgekühlten SiLi-Detektor.
Die Steuerung der Anlage erfolgt über ein PC-System, welches mit Generator, Roboter, Detektor und den Motoren des Probentisches kommuniziert.

Abgesehen vom Starkstromanschluss zur Energieversorgung benötigt die Anlage einige weitere Anschlüsse:

- Der Generator und die Röntgenröhre werden mit Wasser gekühlt, daher ist ein Wasseranschluss nötig.
- Roboter und Probentisch erfordern den Anschluss einer Vakuumpumpe, da der Wafer bei der Handhabung angesaugt wird um ein Verrutschen zu verhindern.
- Die Steuerung der Ladeluke erfolgt pneumatisch, also ist auch eine Versorgung mit Pressluft notwendig.
- Schließlich erfordert die Benützung der Helium-Spülung eine Versorgung mit Helium. Diese He-Flutung der Waferoberfläche hat den Sinn, die Luft, welche sich zwischen Probe und Detektor befindet, zu verdrängen, um die Anregung des Argons in der Luft und die Streuung des Fluoreszenzsignals der Probe an der Luft zu verhindern.

6.2 Technische Daten

6.2.1 Generator

Bei dem eingebauten Generator handelt es sich um das hochstabilisierte Röntgengeneratorgerät SEIFERT ISO-DEBYEFLEX 3003.

Anschlusswerte und mechanische Abmessungen

Elektr. Anschluss:	1/N~ 230 V ±10%, 50/60 Hz
Aufnahmeleistung:	4150 W bei 60 kV, 58 mA
Max. Stromaufnahme:	24 A
Netzsicherung:	32 A (nach VDE)
Schutzleiteranschluss:	6 mm² 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
Ausgabeleistung:	3.5 kW
Ausgabewerte:	60 kV, 80 mA, 3.5 kW
Röhrenspannung:	
	von 2 - 60 kV in Schritten von 1 kV
	absolute Genauigkeit ± 2 %
	Stabilität ± 0.01%
Röhrenstrom:	
	von 2 - 80 mA in Schritten von 1 mA
	absolute Genauigkeit 1 %
	Stabilität ± 0.01%

6.2.2 Röntgenröhre

Die eingesetzte Röntgenröhre ist eine “long-fine-focus“ Röhre der Firma Philips mit Molybdän-Anode.

Röhrenleistung:	3000 W
Röhrenspannung:	60 kV

6.2.3 Roboter

Es handelt sich um den Roboterarm Gencobot 4 der Firma Genmark. Dieses System wurde eigens zur automatischen Handhabung von Wafern unter Reinraumbedingungen entwickelt. In der Anlage integriert ist eine Ausrichtungs- und Zentrierungseinheit, die den Wafer bezüglich seiner „Notch“ oder „Flat“ ausrichtet und zentriert in der Messkammer ablegt. Die „Notch“ eines Wafers ist eine Einkerbung und die „Flat“ eine Kante an der runden Silzium-Scheibe um die Lage der Kristallebenen anzuzeigen.

Spezifikationen

Z-Achse

Bewegungsachsen:

- **θ** - Rotation des Armes um die Z-Achse
- **R** - Ausfahren des Armes (Abstand von Z-Achse)
- **Z** - Bewegung des ganzen Armes in Z-Richtung

Reichweiten und Reproduzierbarkeit:

θ -	360°	± 0.01°
R -	367 mm total	± 0.025 mm
Z -	178 mm	± 0.025 mm

Geschwindigkeiten und Beschleunigungen:

θ -	800°/sec.	2000°/sec²
R -	1270 mm/ sec.	5080 mm/sec^2
Z -	2540 mm/sec.	1524 mm/sec^2

Ausrichte- und Zentrierstation:

Genauigkeit der Zentrierung:	0.063mm
Genauigkeit der Ausrichtung:	0.125°
Dauer der Ausrichtung:	<12sekunden
Waferdurchmesser:	100 bis 200mm

6.2.4 Detektorsystem (Oxford – ISIS)

Das ISIS System besteht aus:

- Der TRANSLINK PCI-Steckkarte für einen PC
- Der „ISIS-Box“ bestehend aus
  PSU (Power Supply)
  XAC II (X- ray Acquisition board)
  und DXP50 (Digital Pulse Processor / ADC)
- Mit flüssigem Stickstoff gekühltem SiLi-Detektor

Abb. 6.5: Die „ISIS-Box“ [OXF]

Detektordaten

Detektor: Si(Li), 80 mm^2 Fläche, 148 eV FWHM Auflösung bei 5.895 keV (Mn Kα)
Fenster: 12 µm Beryllium
Dewar: 8 Liter LN_2.
Bias Spannung: - 500V

6.2.5 Sonstige Anschlüsse

He-Versorgung: 50ml/min.

Vakuum-Anschluss:
Pumpleistung: 0.85 m^3/h
Druck: 4 mbar

6.3 Funktionsweise

Die Abb. 6.6 zeigt die Messanordnung im Inneren der Messkammer.

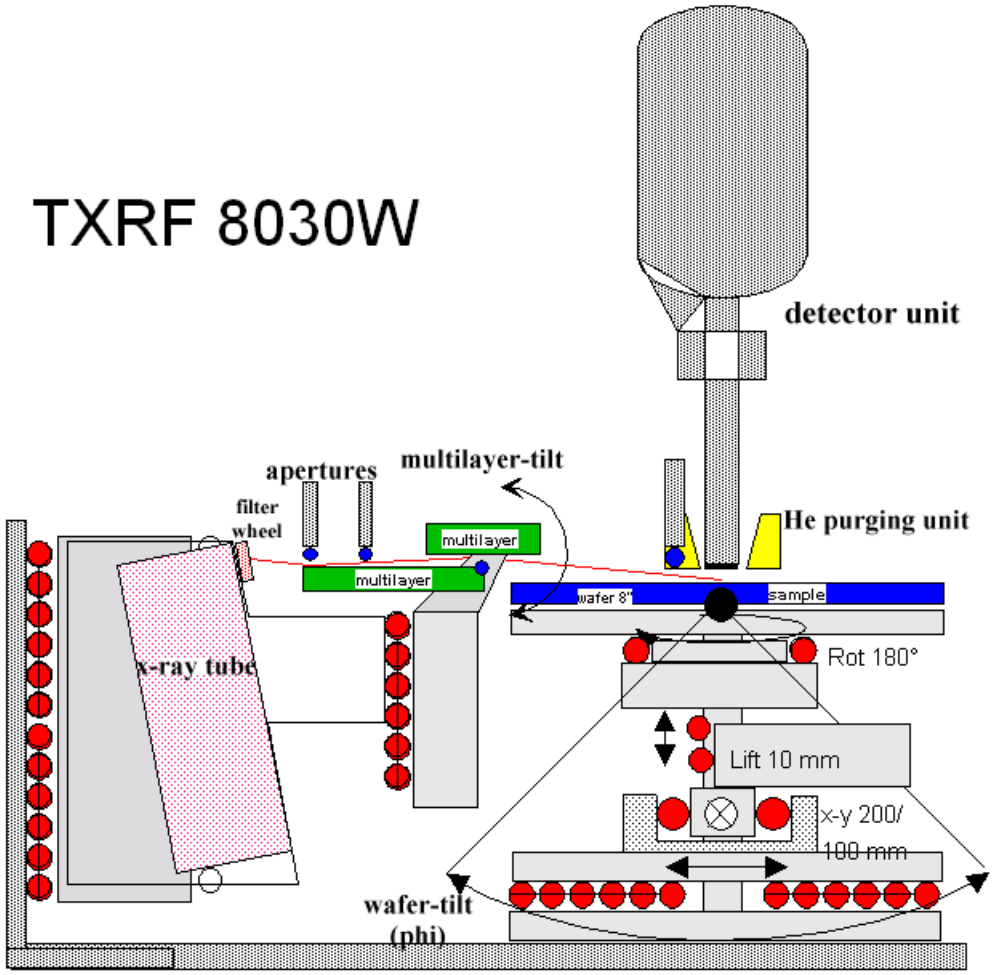


Abb. 6.6: Schematische Darstellung der Messkammer der TXRF 8030W Anlage [PAH1]

Die Funktionsweise der Anlage soll anhand der notwendigen Einstellungen beschrieben werden, die vor einer ersten Messung z.B. nach einem Röhrenwechsel durchzuführen sind.

6.3.1 Monochromatisierung

Als Monochromatoren werden Multilayer eingesetzt, die einen eingegrenzten Energiebereich der einfallenden Strahlung reflektieren (siehe Kapitel 3.3).
Je nach verwendeter Röhre müssen daher die Winkel, unter denen der Strahl auf die Multilayer trifft, eingestellt werden. Der ML-Block ist daher bezüglich der Röhre in Höhe und Neigung verstellbar.
Eine Beschreibung der notwendigen Einstellungen des Multilayer-Systems findet man im Service-Handbuch der 8030 Anlage. Der Vorgang muss manuell durchgeführt werden und erfordert einiges an Zeit und Mühe. Im Wesentlichen wird dabei die ML-Einheit abwechseln höher gefahren und gekippt, bis die gewünschte Monochromatisierung erreicht ist. Ist diese allerdings einmal erreicht, können die gefundenen Einstellungen für diese Röhre bis zum nächsten Röhrenwechsel beibehalten werden.
Die folgende Abbildung zeigt die Form des Wolfram L-Beta Peaks nach einem solchen Einstellvorgang der Monochromatoreinheit für eine Röntgenröhre mit Wolfram-Anode.

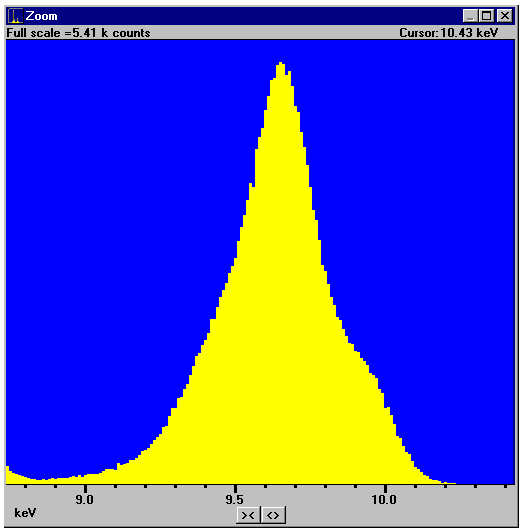


Abb. 6.7: Gewünschte Form des anregenden W-LB Peaks

6.3.2 Röhrenhöhe

Um die maximale Zählrate zu erreichen, sollte der Strahl die Probe möglichst knapp unter dem Detektor anregen. Um den Abstand zwischen Strahl und Detektor zu minimieren, wird die Röhre samt ML-Block, der sich bei einer Höhenverstellung der Röhre mitbewegt, nach oben (d.h. in Richtung Detektor; in positiver Z-Richtung) gefahren, bis die Zählrate abnimmt. 100 µm unterhalb dieser Position wird dann die neue Röhrenhöhe gewählt.

Alle weiteren Parametereinstellungen erfolgen automatisch, wobei allerdings vernünftige Startwerte vorhanden sein sollten. Daher kann es notwendig sein, die im folgenden beschriebenen automatischen Anpassungen ein erstes Mal manuell durchzuführen um solche brauchbaren Werte zu ermitteln.

Der nächste Schritt ist die Aufnahme einer Si-Kurve („Si-curve“) mit einem sauberen Wafer. Dabei werden Referenzzählraten für die Höhen- und Winkelanpassung zukünftiger Proben gespeichert.

6.3.3 Höhenanpassung der Probe

Dieser Vorgang hat den Zweck, die Höhe des Probentisches zu finden, bei der die Intensität des gemessenen Signals am größten ist. Aufgrund der geringen Neigungen des Probentisches (im mrad Bereich) kann man annehmen, dass das dort ist, wo der Strahl den Wafer genau unter dem Detektor trifft.

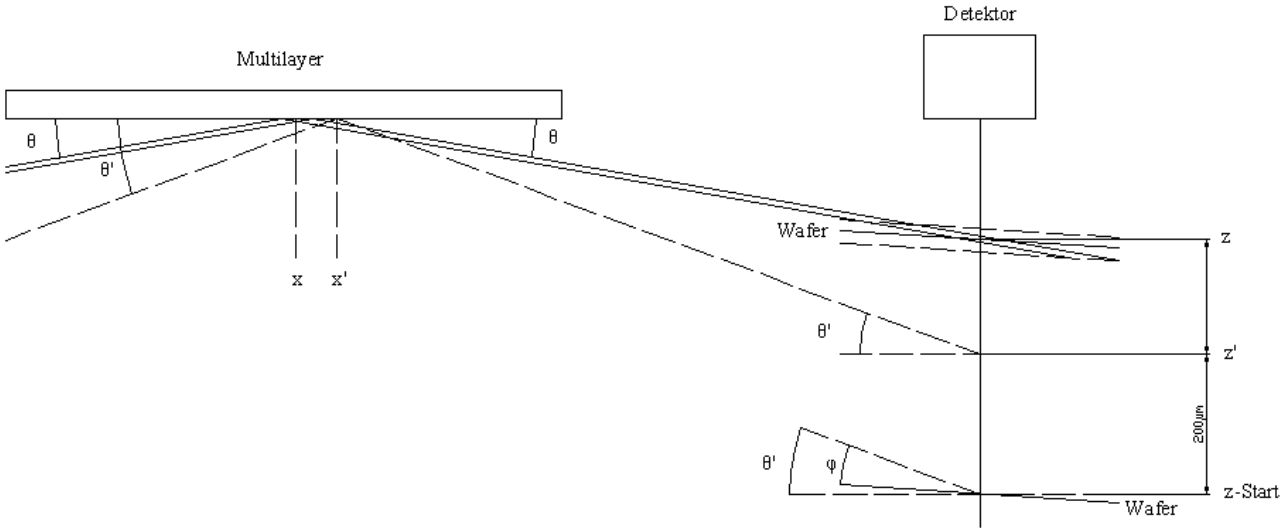


Abb. 6.8: Skizze des Strahlenganges bei einer Höhenanpassung der Probe. Die Winkel sind stark vergrößert dargestellt.

In der Skizze ist der Strahlengang einer früheren Einstellung eingezeichnet (z.B. für eine andere Röhre). Die alten Werte waren Θ' für den Einfallswinkel auf dem Wafer und z' für die optimale Probenhöhe. Diese Werte können nun als Startwerte für eine neue Anpassung verwendet werden. So liegt z.B. der Startwert für z um 200µm unterhalb der letzten optimalen Höhe. Der optimale Messwinkel φ wird erst später bei der Winkelanpassung ermittelt, daher wird für die Höhenanpassung der in der Datenbank des Systems gespeicherte Wert für „heightadjustment-angle" gewählt.

Der saubere Wafer wird nun auf z-Start bewegt, dann erst in 40µm Schritten und bei Erreichen von 70% der gespeicherten Referenzzählrate in 10µm Stufen höher gefahren. Dabei wird jeweils die Intensität des Signals gemessen. Da der Auftreffpunkt des Strahls auf dem Wafer sehr stark von der Höhe abhängt, schwankt auch die Intensität messbar. Der Vorgang endet bei einer Unterschreitung von 70% der Referenzzählrate.

Nun wird aus dem Intensitätsverlauf die maximale Intensität, welche auch die neue Referenzzählrate darstellt, berechnet, und damit die optimale Probenhöhe bestimmt.

Die Daten der Messungen und Berechnungen werden in den Dateien SiHicurv.dat und Sihipain.dat gespeichert und können mit dem Programm Txpa_.exe des Softwarepakets der 8030 Anlage dargestellt werden (siehe Abb. 6.9).

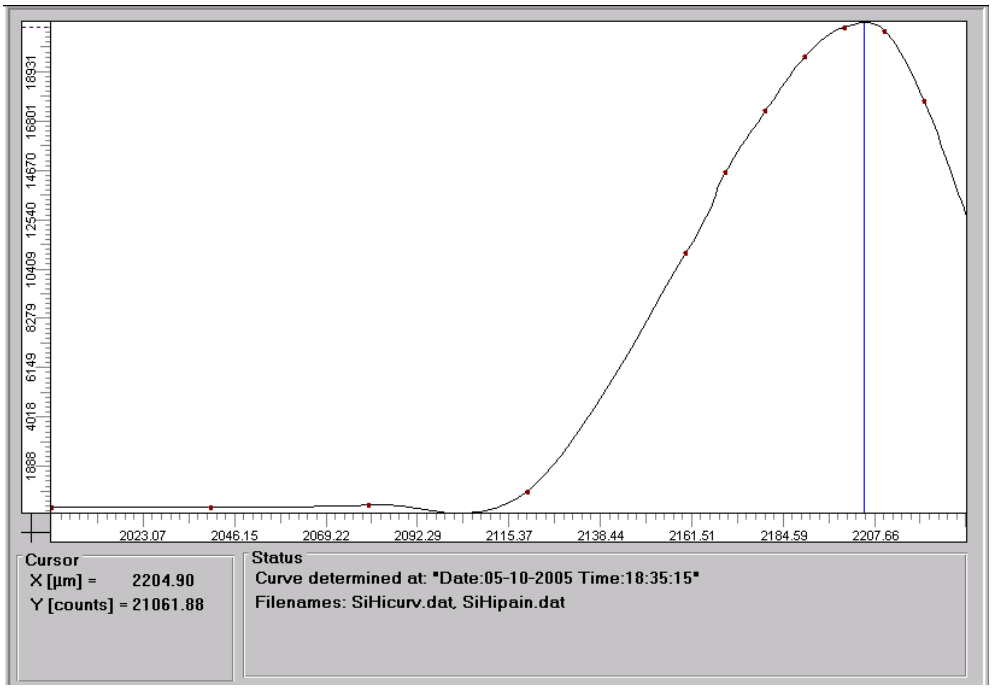


Abb. 6.9: Intensitätsverlauf des Röntgensignals bei einer automatischen Höhenanpassung

6.3.4 Winkelanpassung der Probe

Im nächsten Schritt erfolgt eine Winkelanpassung der Probe, bei der der optimale Messwinkel ermittelt wird.

Die Anlage ermittelt dabei den (intern relativen) Grenzwinkel der Totalreflexion für Si in Bezug auf den theoretischen Grenzwinkel. Die theoretischen Grenzwinkel, $\varphi_{crit,W} \approx 3.28$ mrad und $\varphi_{crit,Mo} \approx 1.77$ mrad, sind als „Referenzangle“ in der Datenbank des Systems gespeichert.
Zuerst wird der Einfallswinkel φ in Bezug auf den letzten gespeicherten Wert eingestellt. Dann wird φ in 0.2mrad Schritten vergrößert.. Pro Winkel wird nun die **Si-Intensität** gemessen und in der Datei Sicurve.dat gespeichert.

Die gemessene Kurve wird nun mit der Referenzkurve aus der Datei MOKSi verglichen und mit Hilfe eines aus diesem Vergleich berechneten Skalenfaktors angepasst. Durch Überlagerung der beiden Kurven wird der sogenannte „angle-shift“ ermittelt, der die Verschiebung zwischen dem systemeigenen, relativen, und dem reellen Einfallswinkel darstellt. Das heißt, man erhält den kritischen Winkel des Systems aus den Werten für „referenzangle“ und „angle-shift“ (in den Abbildungen: –6.6993 = 1.77 – 8.4693)

An der Stelle dieses Winkels werden die neuen Referenzwerte errechnet. So gelangt man zu den Werten für die Referenzzählrate „Ref.Cts“ und den Anstieg „Slope (Count-Rate/Skt.)“ der Kurve im Punkt des kritischen Winkels (vgl. Abb. 6.11).
Mit diesen Werten werden die Winkelanpassungen und Berechnungen für spätere Proben durchgeführt.

Wichtig bei dieser automatischen Anpassung ist natürlich ein guter Startwert für die Variation des Winkels, da sonst der kritische Winkel womöglich nicht gefunden wird.

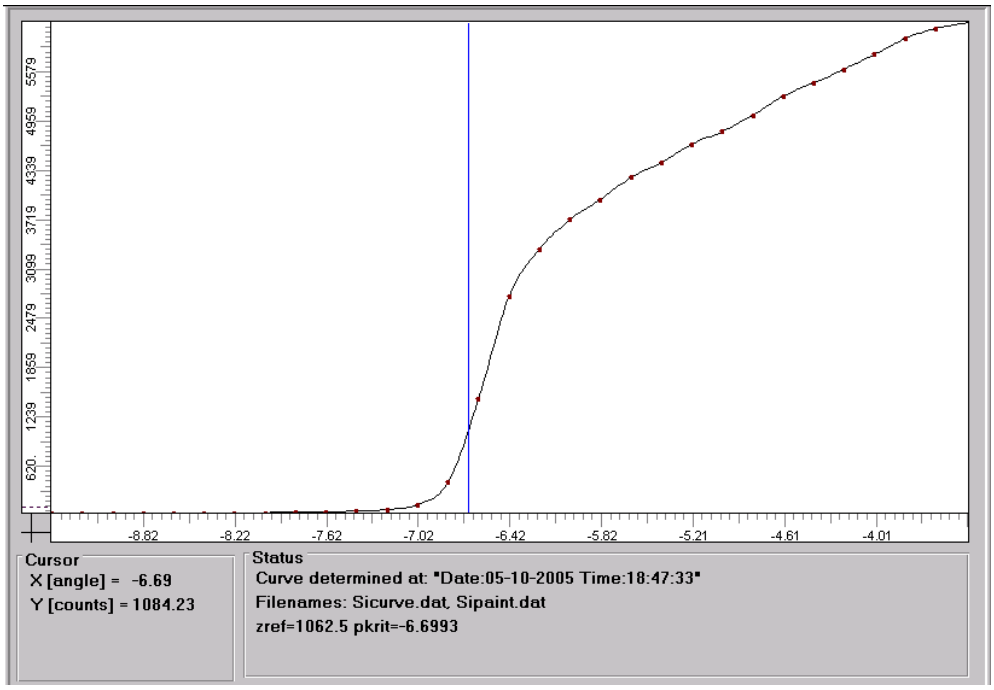


Abb. 6.10: Intensitätsverlauf des Si-Signals bei der automatischen Winkelanpassung

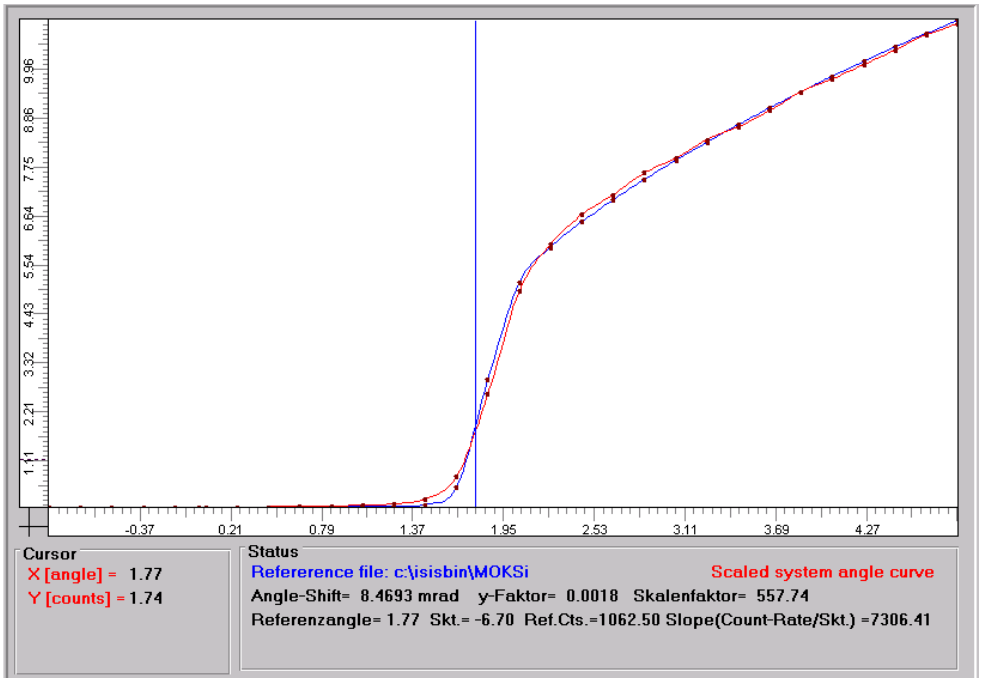


Abb. 6.11: Vergleich der Referenzkurve MOKSi mit der gemessenen Kurve

Bei der Messung von Proben erfolgt dann auf die selbe Weise eine Höhen- und Winkelanpassung aufgrund der mit Hilfe des sauberen Si-Wafers ermittelten Referenzdaten. Bei der Aufnahme des Spektrums wird danach für die Anregung mit Molybdän ein um 1.3mrad kleinerer als der kritische Winkel eingestellt. Für die Anregung mit Wolfram wird ein um 2mrad kleinerer Winkel gewählt.

7 ANBINDUNG DER SDDS AN DIE ATOMIKA 8030W ANLAGE

7.1 Aufgabenstellung

Hauptaufgabe der Diplomarbeit war es, einen SD-Detektor der Firma Ketek so in die ATOMIKA 8030 Anlage zu integrieren, dass ein vollautomatischer Betrieb des Waferanalysators weiterhin möglich ist. Dazu war erstens die Entwicklung einer Haltevorrichtung für den neuen Detektor nötig und zweitens die elektronische Anbindung des SDDs an die TXRF 8030W Anlage unumgänglich.
Außerdem sollten Vergleichsmessungen mit einem 50mm² SDD der Firma Vortex in identischer Messgeometrie vorgenommen werden, was die Entwicklung einer zweiten Haltevorrichtung nötig machte.

7.2 Die Kommunikation der TXRF 8030W Anlage

Die ATOMIKA Anlage benützt ursprünglich einen 80mm² SiLi-Detektor, der mit der ISIS-Box (siehe Abb. 7.1) kommuniziert. Diese besteht aus dem digitalen Pulsprozessor DXP50 und dem XAC-II („X-Ray acquisition board“). Mittels der PCI-Steckkarte („peripheral component interconnect“) TRANSLINK und einem Softwarepaket für PCs werden die (nun digitalen) Messdaten an den Computer übertragen und dort analysiert.

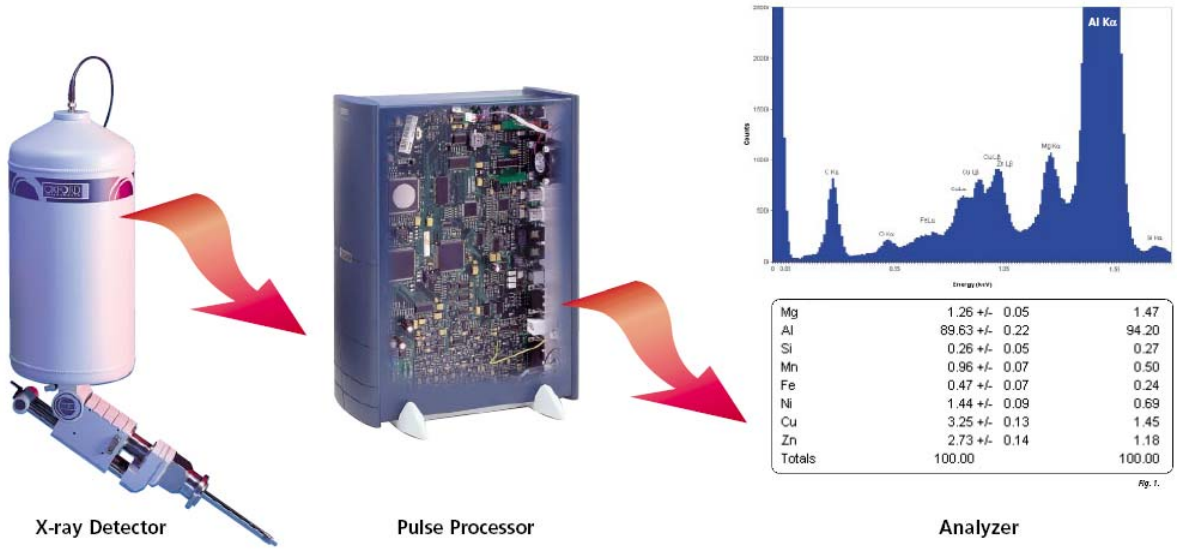


Abb. 7.1: Schematische Darstellung des ISIS Systems [OXF]

Die Steuerung der restlichen Komponenten des 8030 erfolgt über drei COM-Schnittstellen („communication“), daher ist bei den meisten PC’s eine PCI-Steckkarte mit zwei zusätzlichen COM-Anschlüssen notwendig. Die Kommunikation erfolgt über eine RS-232 („recommended standard 232“) Verbindung, also durch serielle Datenübertragung. Als Steckverbindungen werden Sub-D Stecker und Buchsen verwendet und zwar die heute üblichen 9-poligen auf der Computerseite und 25-polige am 8030. Die Abb. 7.2 zeigt die Belegung der Anschlüsse am PC und der ATOMIKA Anlage.

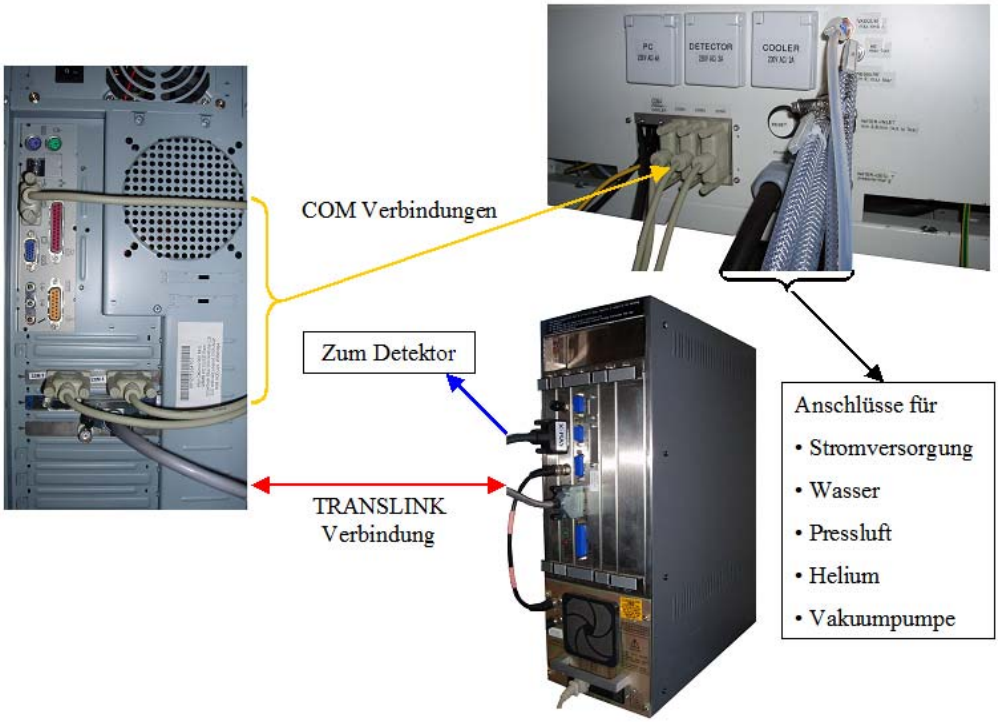


Abb. 7.2: Anschlüsse an PC, ISIS-Box und TXRF 8030W Anlage

Der große Vorteil des vollautomatischen Betriebes der Anlage ist, dass die Probe aufgrund zahlreicher Kurzzeitmessungen automatisch in die optimale Position gebracht wird. Das heißt, in diesem Betriebsmodus erfolgt die Steuerung der Motoren, welche die Probenposition bestimmen, aufgrund kurz zuvor ermittelter Messdaten. Daher ist eine Kommunikation zwischen Detektor und Steuerungssoftware nötig. Soll nun ein anderer Detektor verwendet werden, muss dieser Datenfluss intakt bleiben.

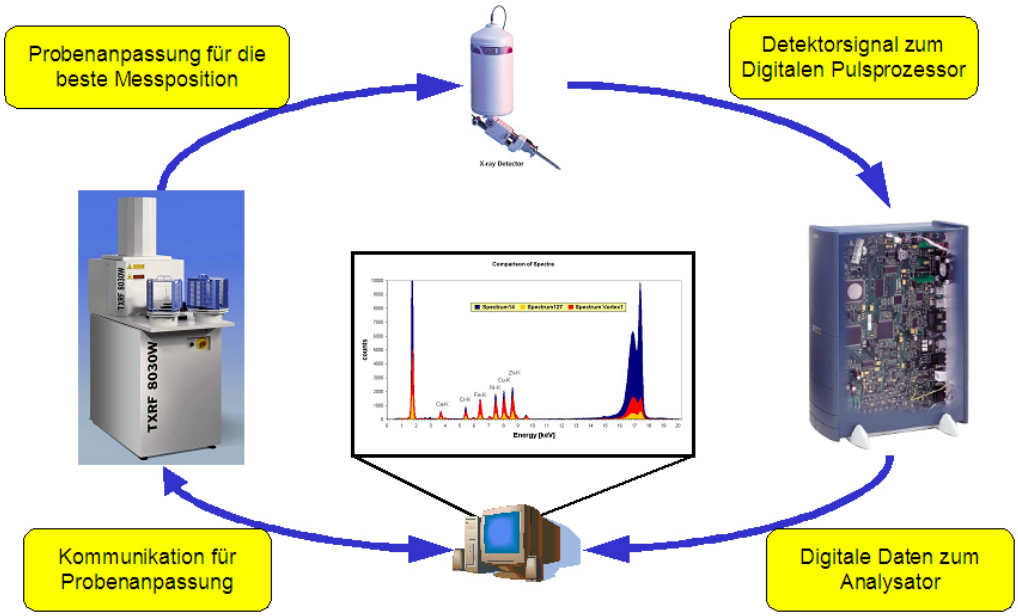


Abb. 7.3: Der Kommunikationskreis der TXRF 8030W Anlage

Für einen Eingriff in den Datenfluss zwischen Detektor, ISIS-Box und PC bestehen drei Möglichkeiten.

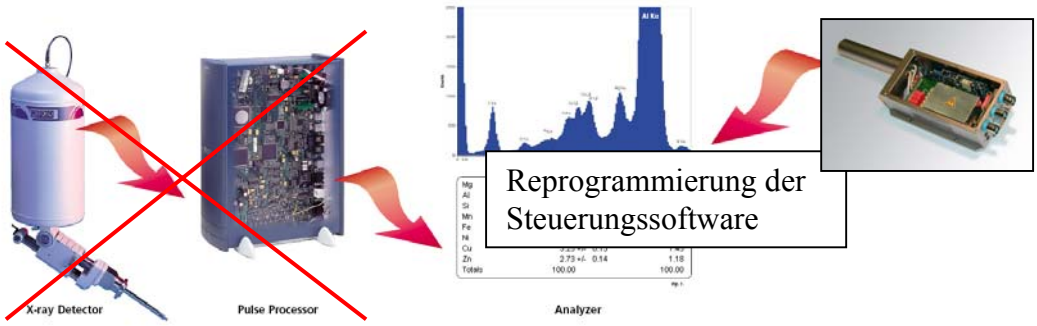


Abb. 7.4: 1. Möglichkeit der Anbindung des KETEK-AXAS Systems an die 8030 Anlage

Erstens ist es wahrscheinlich möglich, das gesamte ISIS-System durch ein anderes Detektor-ADC System zu ersetzen. Dafür wäre allerdings eine Neuprogrammierung der Softwareschnittstelle zwischen den ATOMIKA Steuerungsprogrammen und dem neuen Analysesystem nötig. Ein Unternehmen, das sicher den weitaus größten Aufwand bedeutet und ohne den Quellcode der ATOMIKA-Programme mit großer Wahrscheinlichkeit zum Scheitern verurteilt ist.

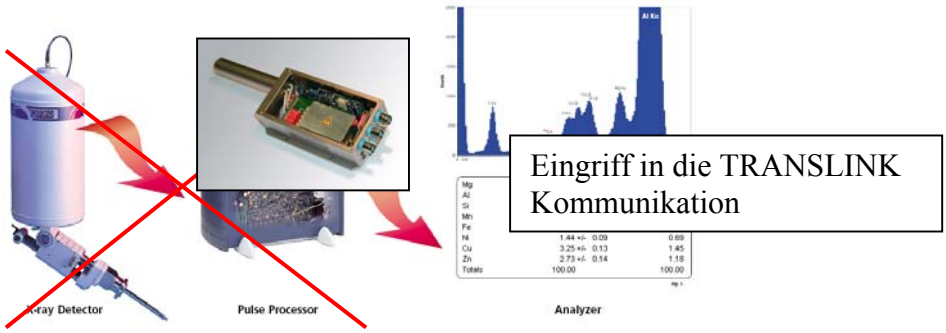


Abb. 7.5: 2. Möglichkeit der Anbindung des KETEK-AXAS Systems an die 8030 Anlage

Zweitens ist es theoretisch möglich, die Kommunikation zwischen TRANSLINK-Karte und ISIS-Box umzuleiten. Dazu müsste das Datenprotokoll zwischen Box und PCI-Karte entschlüsselt und die Daten eines fremden Detektors in diesem Format codiert werden. Da es sich hierbei nur um einen Eingriff in die digitale Datenübertragung handelt, ist dieser Eingriff am besten mit zusätzlicher Software zu realisieren. Der Aufwand dieses Verfahrens ist allerdings schwer abzuschätzen, da keinerlei Herstellerdaten zu Datenübertragungs-protokollen zur Verfügung stehen. Sicher ist nur ein größerer Programmieraufwand.

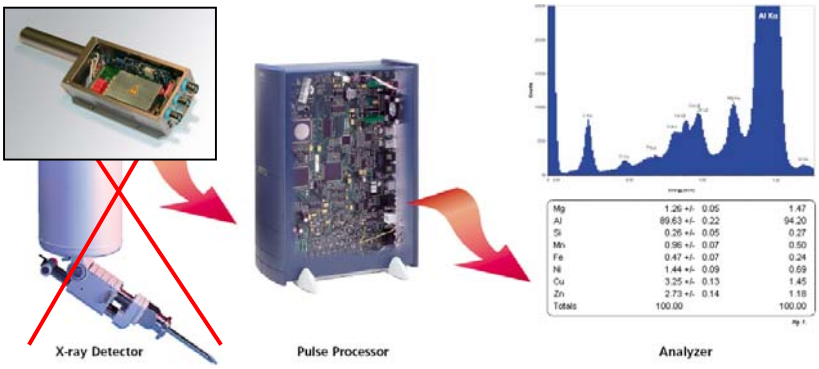


Abb. 7.6: 3. Möglichkeit der Anbindung des KETEK-AXAS Systems an die 8030 Anlage

Die dritte Möglichkeit lässt das PC – ISIS System intakt und greift in die Datenübertagung zwischen Detektor und digitalem Pulsprozessor ein. Vereinfacht gesagt heißt das, „dem ISIS System einen Detektor vorzugaukeln, den es versteht“. Da auch die Spannungsversorgung des Detektors über diese Verbindung erfolgt, greift man allerdings nicht nur in eine hochfrequente Analogverbindung ein, sondern muss auch auf hohe Spannungen achten. Trotzdem versprach diese Möglichkeit den schnellsten Erfolg.

7.3 Erste Messungen

Im nächsten Schritt musste die Kommunikation zwischen Detektor und ISIS-Box untersucht werden. Die Verbindung besteht aus einem 15-poligen Kabel mit Sub-D Steckern (einmal weiblich, einmal männlich), wobei die Pinbelegung laut Handbuch der Firma Oxford durch die Messungen bestätigt wurde.

15-Way D-Type Pin Number	Signal	
1	CONDITIONER	← Für Aufwärmzyklus
2	**SIGNAL IN**	← Im weiteren SGN genannt
3		
4		
5		
6	AGND	
7		
8	RESTORE	← Für Entladung des Kondensators im Detektor-Vorverstärker
9	**SIGNAL RTN**	← Separater GND für SGN
10		
11	HIGH VOLTAGE	
12		
13	TEST PULSE	
14	+24V	
15	-24V	

Abb. 7.7: X-Ray Kabel und Pinbelegung des Kabels
Die Leitungen 5 und 7 werden zwar durchgeführt, sind aber nicht in Verwendung

Um die Signale im Betrieb messen zu können wurde eine sehr einfache Messbox gebaut, die es ermöglicht, jede einzelne Leitung abzutasten und, falls gewünscht, dabei die Verbindung zur ISIS-Box zu unterbrechen. Außerdem kann bei Unterbrechung anstelle des Detektorsignals ein fremdes Signal eingespeist werden, welches dann zum DXP50 weitergeleitet wird.

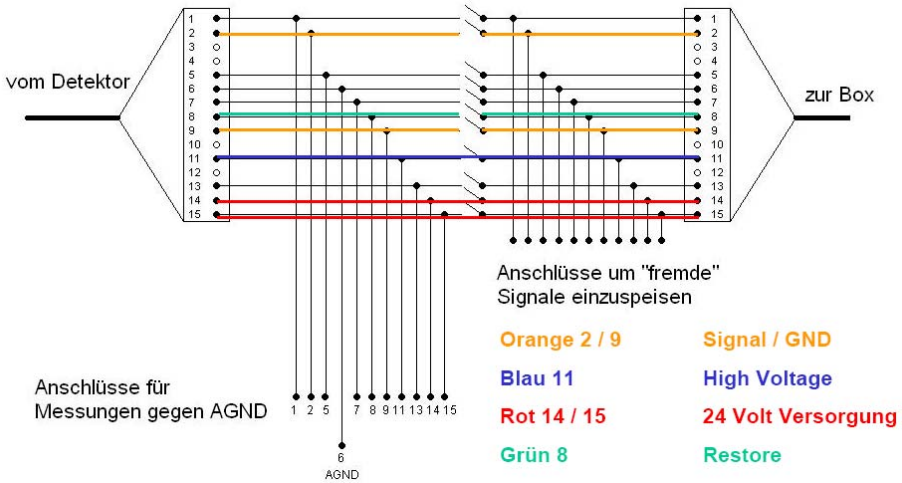


Abb. 7.8: Schematische Darstellung der Messbox zwischen Detektor und ISIS-Box

Abb. 7.9: Messbox mit BNC-Abtastkopf zum Anschluss an ein Oszilloskop und Innenansicht

Auf diese Weise wurde zuerst das Signal der Leitung SGN, welches ja das Detektorsignal darstellt untersucht. Die Abb. 7.10 zeigt den Verlauf des Signals während des Einschaltvorgangs. Im Zuge dieses Einschaltvorgangs stellt die Software zur Steuerung des ISIS-Systems die Verbindung zur ISIS-Box her und führt ein „hardware-reset“ durch. Nach diesem „reset“ sind die in der Abbildung gezeigten Signale zu erkennen.

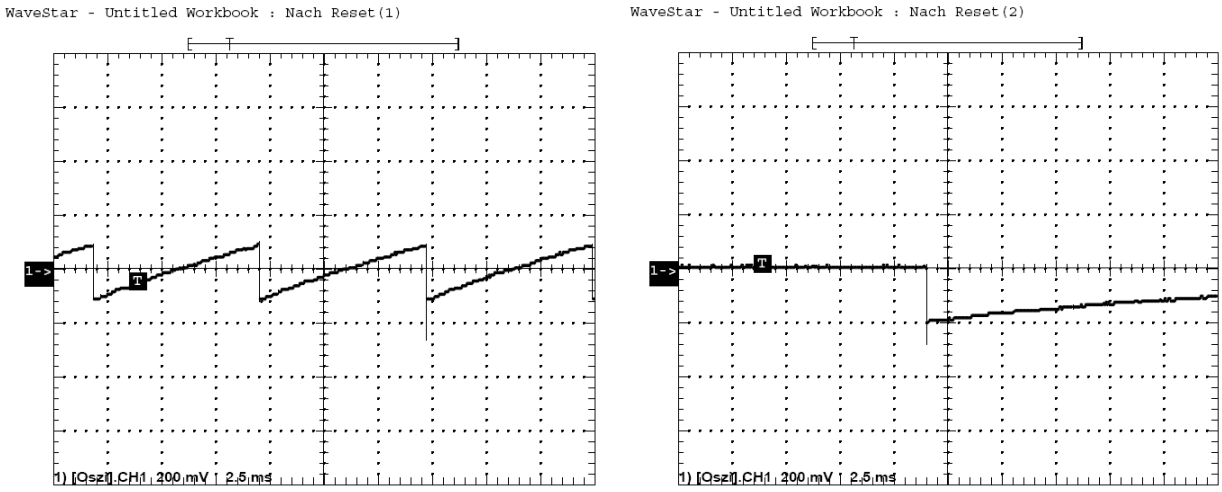


Abb. 7.10: Verlauf von SGN während des Einschaltvorgangs.

Man erkennt die erwartete Sägezahnspannung des Detektorsignals, die durch den Leckstrom des Detektors erzeugt wird. Die Zeitabstände zwischen den Spannungsspitzen werden mit der Zeit größer, bis sich nach einiger Zeit ein stationärer Zustand einstellt.

Im nächsten Schritt wurde zusätzlich zum SGN Signal die RESTORE Leitung untersucht, um einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Signalen zu finden, da die Vermutung nahe lag, dass das RESTORE Signal eine Entladung des Rückkopplungskondensators im Vorverstärker des Detektors hervorruft.

Die folgenden Abbildungen zeigen die beiden Signale einmal ohne und einmal mit Röntgenquelle vor dem Detektorfenster.

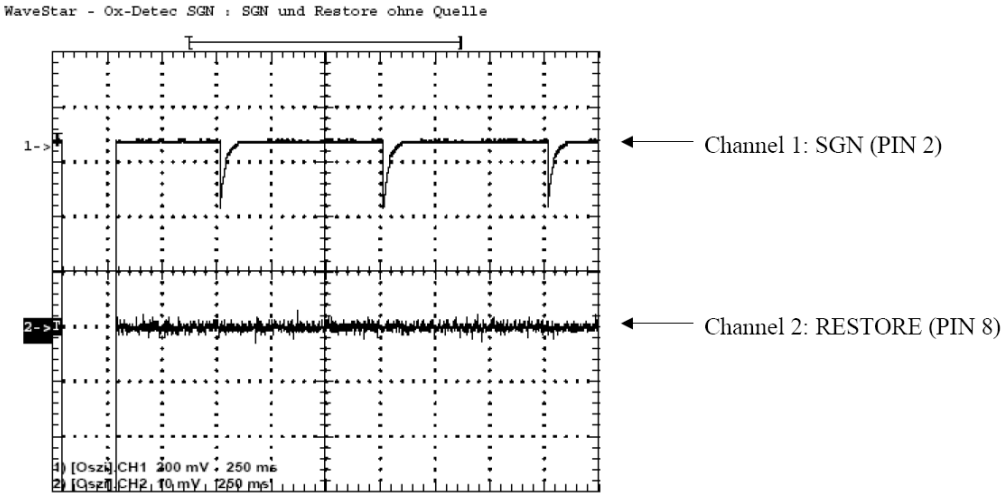


Abb. 7.11: Messung ohne Quelle: keine Zählrate, kein RESTORE Signal

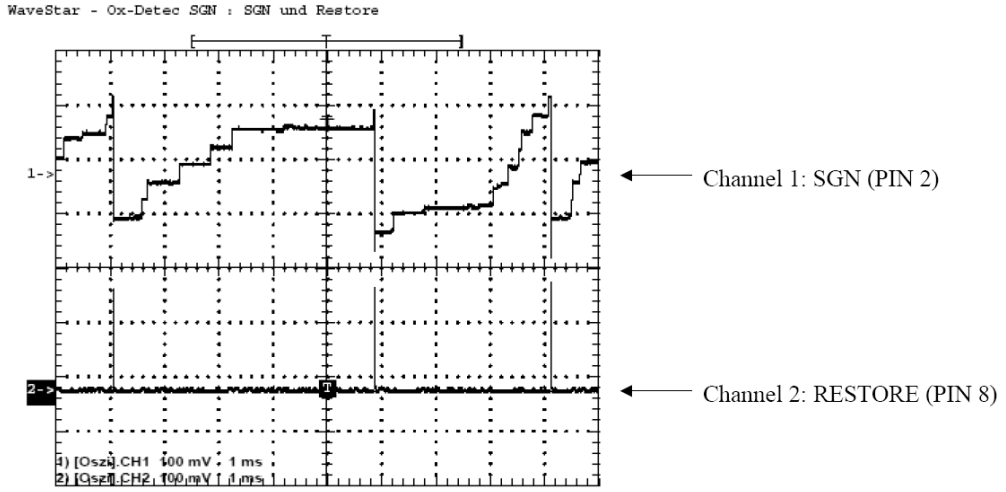


Abb. 7.12: Messung mit Quelle: Zählrate im kcps Bereich, Totzeit 10-20%

Wie man sieht wird die Vermutung bestätigt – das RESTORE Signal wird vom DXP50 an den Detektor gesandt um den Kondensator zu entladen. Das heißt aber, die Kommunikation zwischen ISIS-Box und Detektor verläuft bidirektional, was einen Eingriff erschwert. Um einen SDD Detektor der Firma KETEK zu integrieren, muss nun dessen Signal betrachtet werden.

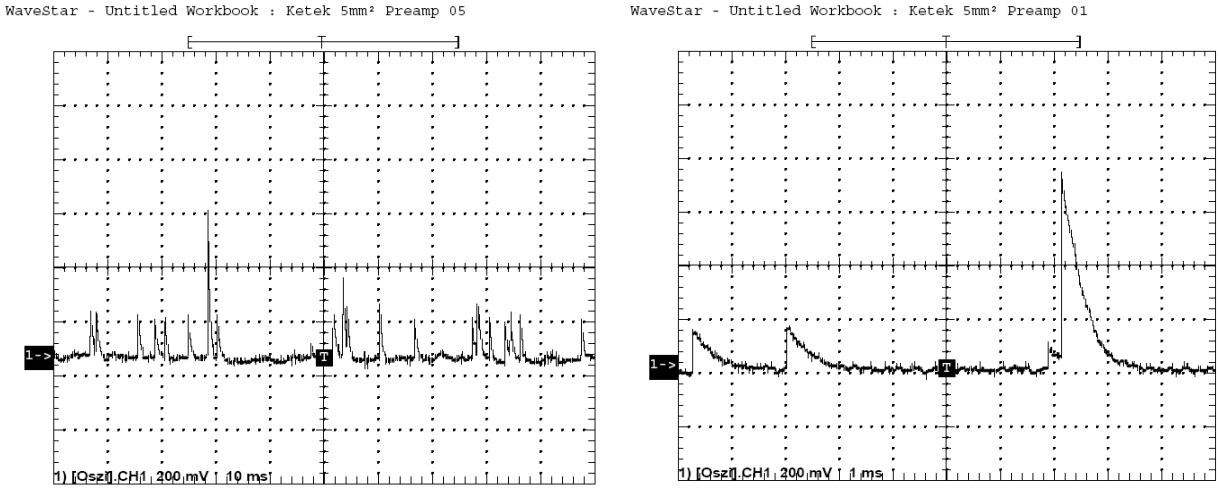


Abb. 7.13: Vorverstärkersignal des KETEK 5mm² SDD Detektors

Die Abb. 7.13 zeigt das Vorverstärkersignal des 5mm² KETEK Detektors, welches sich vom 10mm² Signal nur durch die Polarität unterscheidet.

Jeder Impuls entspricht einem detektierten Photon, wobei die Impulshöhe proportional der Photonenenergie ist. Die Impulsbreite beträgt ca. 1ms.

7.4 Entwicklung der W-Box

Um das Signal des KETEK Detektors dem DXP50 der ISIS-Box verständlich zu machen, ist es nötig, daraus ein Stufensignal zu erzeugen. Dabei müssen die Höhen der einzelnen Stufen des neuen Signals und die Impulshöhen des alten (KETEK) Signals übereinstimmen, und das RESTORE Signal der ISIS-Box soll die so entstehende Treppe zurücksetzten.

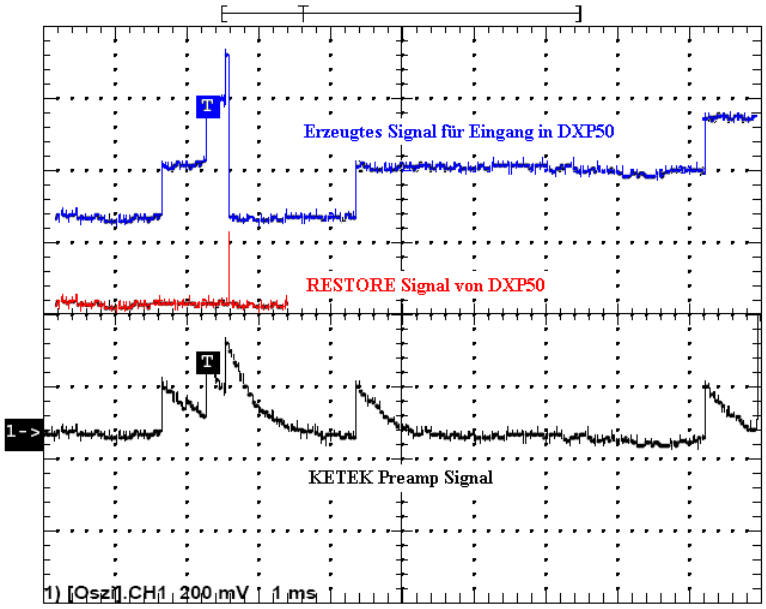


Abb. 7.14: Schematische Darstellung der Erzeugung des Stufensignals aus dem KETEK Vorverstärkersignal. (Das blaue und das rote Signal sind gezeichnet)

Um das in Abb. 7.14 blau dargestellte Signal zu erzeugen, war die Entwicklung einer elektronischen Schaltung nötig, die auf den Entwürfen von Univ. Prof. P. Westphal beruht, der so freundlich war, sich der Lösung dieses Problems anzunehmen. Der detaillierte Schaltplan sowie das Platinenlayout wurden vom Autor entworfen. Es folgte eine ausgiebige Test- und Entwicklungsphase des ersten Prototypen, die in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Kernelektronik des Atominstitutes durchgeführt wurde. Danach erfolgte die Konstruktion des zweiten Prototyps, mit dem alle Messungen durchgeführt worden sind.

Die folgenden Abbildungen zeigen die fertige Schaltung und die Box welche diese enthält. Beides wurde in Zusammenarbeit mit Hr. P. Schröder entwickelt.

Der Schaltplan der WBox wird nicht abgedruckt, da er geistiges Eigentum von Univ. Prof. Westphal bleibt. Aus diesem Grund wird auch das Platinenlayout nicht veröffentlicht.

Abb. 7.15: Die W-Box

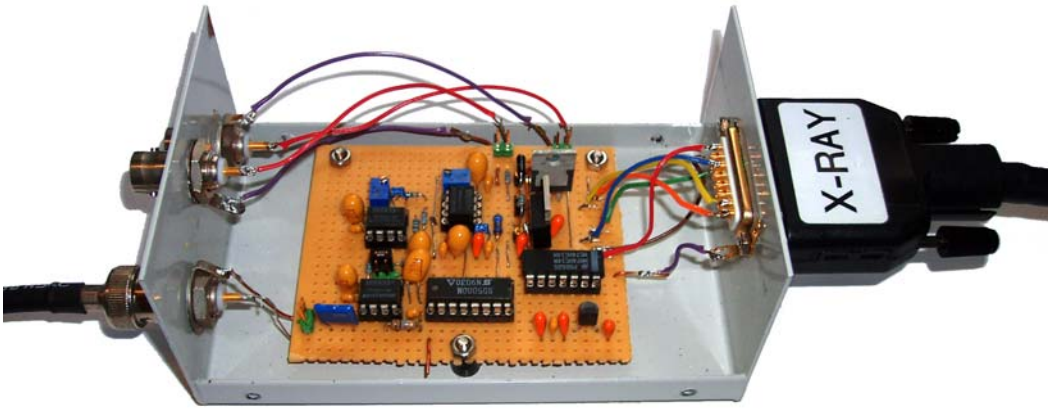


Abb. 7.16: Das Innere der W-Box

Diese Box, im Weiteren W-Box genannt, wird also einerseits mit dem KETEK SDD Detektor und andererseits mit der ISIS-Box verbunden. Stromversorgung und RESTORE Signal werden vom DXP50 bezogen und das KETEK Vorverstärkersignal wie gewünscht verändert.

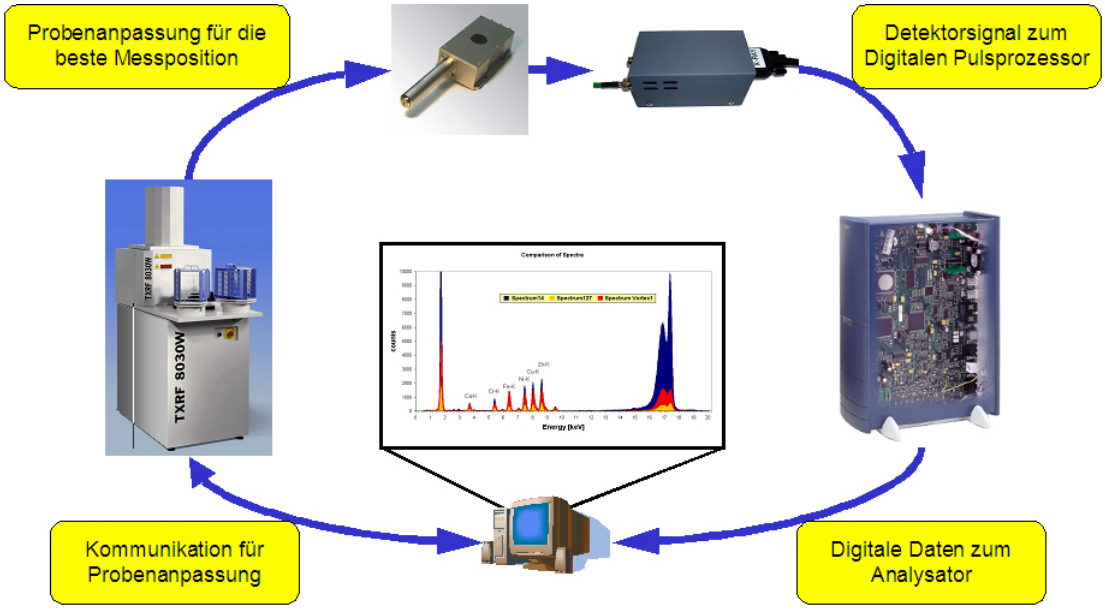


Abb. 7.17: Kommunikationskreis der TXRF 8030W Anlage mit dem KETEK 10mm² SDD

So kann durch die Verwendung der W-Box die Kommunikation innerhalb der TXRF 8030W Anlage wiederhergestellt werden.

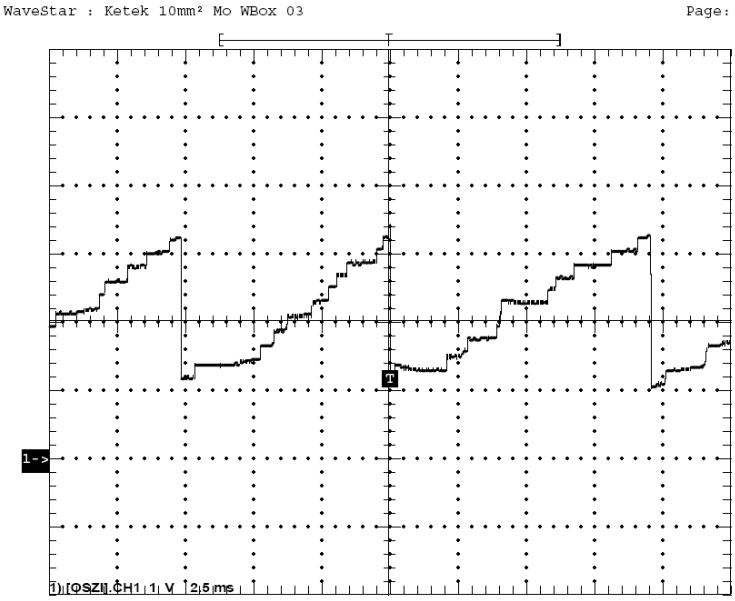


Abb. 7.18: Das von der W-Box aus dem KETEK 10mm² Vorverstärkersignal erzeugte Stufensignal.

In Abb. 7.19 wird die Verwendung des DXP50 RESTORE Signals gezeigt. Man sieht, dass das Zurücksetzen des Stufensignals ca. 200ns und damit ungefähr gleich lange dauert, wie der dazu verwendete RESTORE Impuls.

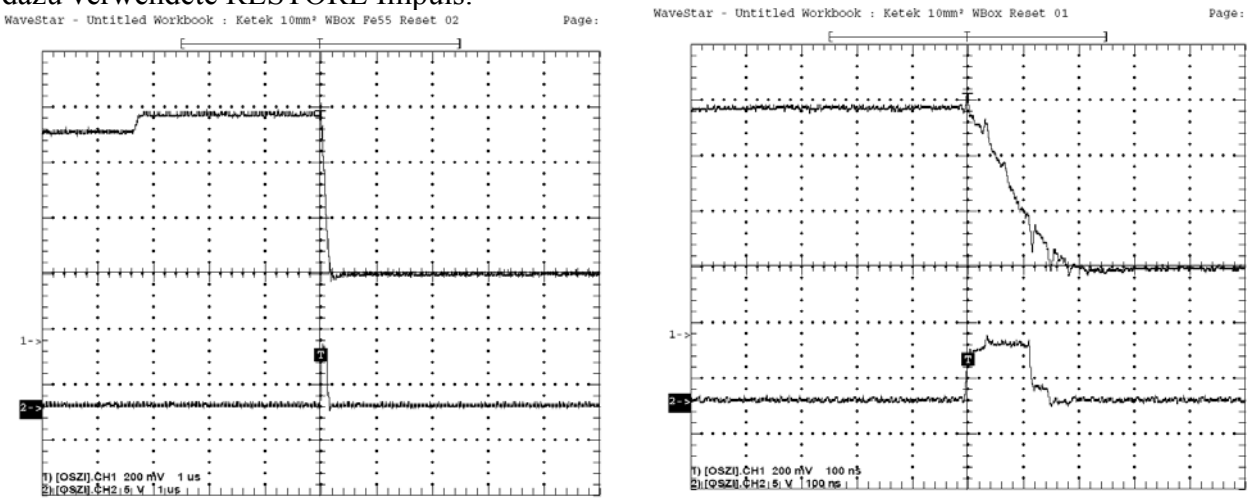


Abb. 7.19: Erzeugtes Stufensignal und RESTORE Signal der ISIS-Box.

7.5 Erste Funktionstests mit der W-Box

Die ersten Messungen zur Überprüfung der Arbeitsweise der W-Box wurden durchgeführt, indem das Vorverstärkersignal des KETEK Detektors gleichzeitig über die CANBERRA 2025 Verstärkerkarte in Verbindung mit der PCI-Steckkarte PCA2 und die W-Box in Verbindung mit dem ISIS System ausgewertet wurde. Die Ergebnisse dieser unterschiedlichen Auswertungen zeigten bei allen Messungen (im Bereich der Zählstatistik) identische Zählraten, was Veranlassung genug war, sich nun um die mechanische Implementierung des Detektors in die 8030 Anlage zu kümmern.

Während der eigentlichen Messungen wurden drei Messserien zur Funktionskontrolle der W-Box durchgeführt, die simultan den „regulären“ AXAS-Ausgang des KETEK SDD benützten.

7.6 Einbau des KETEK 10mm² SD-Detektors

Um den KETEK Detektor in der 8030 Anlage zu befestigen wurde eine Haltevorrichtung entwickelt, die so konstruiert ist, dass sich die Öffnung des Detektorfingers an der selben Stelle befindet, wie die des ursprünglichen Si(Li) Detektors. Damit wird der Aufwand der bei jedem Detektorwechsel nötigen Neukalibrierung von Probentisch und Röntgenröhrenhöhe minimiert (siehe Kapitel 6).

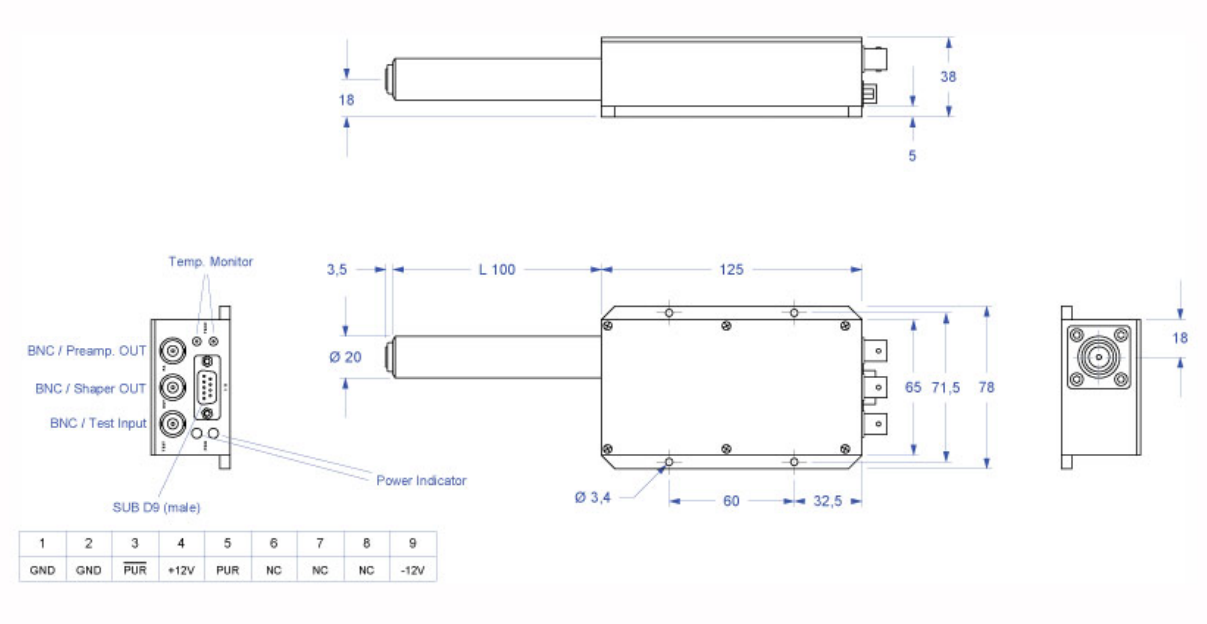


Abb. 7.20: KETEKs Analog X-ray Acquisition System (AXAS) [AXA]

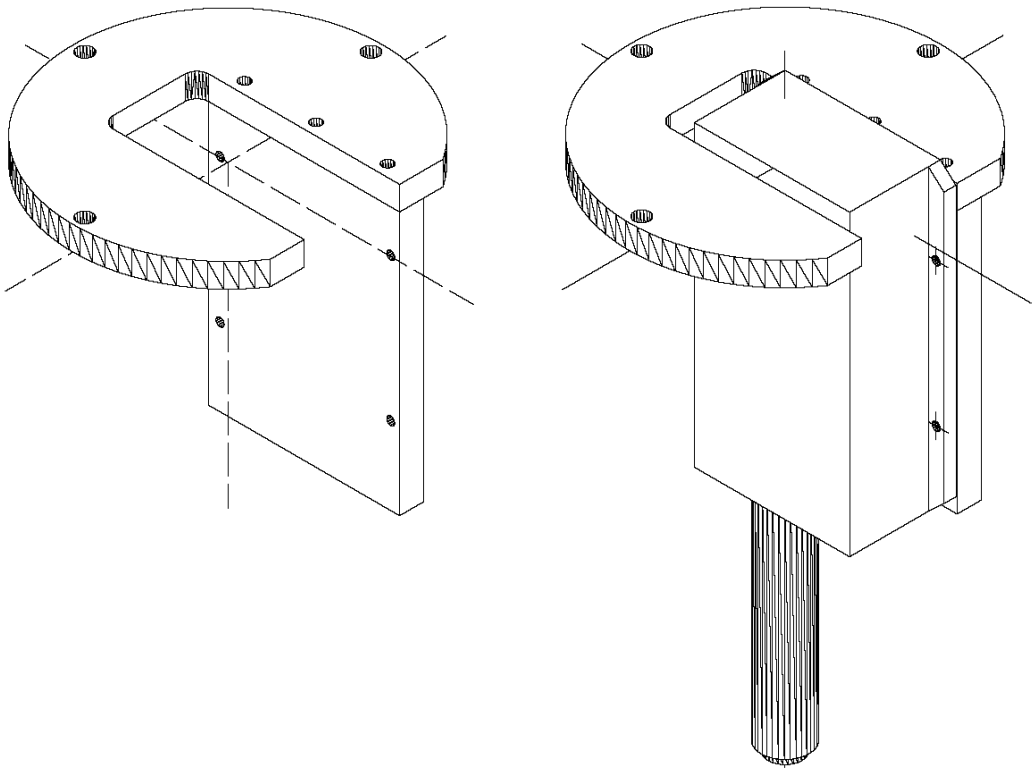


Abb. 7.21: Haltevorrichtung für den KETEK Detektor mit AXAS

Abb. 7.22: Der KETEK Detektor in der ATOMIKA 8030W Anlage eingebaut

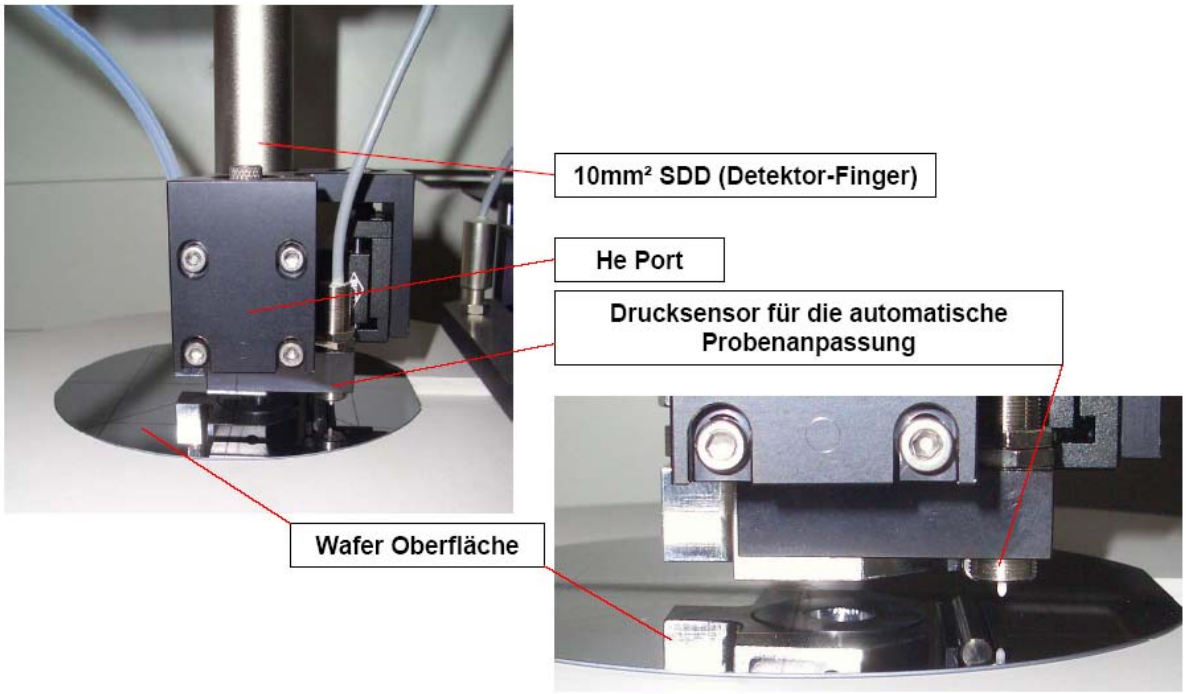


Abb. 7.23: Eingebauter SDD mit montiertem He-Port.

Die Abbildung 7.23 zeigt den eingebauten SDD und den am Detektor befestigten He-Port. Man erkennt den Drucksensor, der notfalls verhindert, dass die Probe bei der automatischen Höhenanpassung gegen den Detektor stößt. Ein vollautomatischer Betrieb ist daher ohne Benutzung des He-Ports nicht ratsam.
In der Spiegelung des Wafers im rechten Teil der Abbildung erkennt man außerdem das Eintrittsfenster des He-Ports, das zusätzlich Fluoreszenzstrahlung der Probe absorbiert.

7.7 Einbau des VORTEX 50mm² SD-Detektors

Um den Vortex 50mm² SDD mit den anderen beiden Detektoren zu vergleichen, war es nötig auch für diesen Detektor eine Haltevorrichtung zu entwickeln. Da sich das Konzept des „KETEK-Trägers“ bewährt hatte und der Einbau möglichst einfach vorgenommen werden sollte, wurden die vorhandenen Teile modifiziert und erweitert.

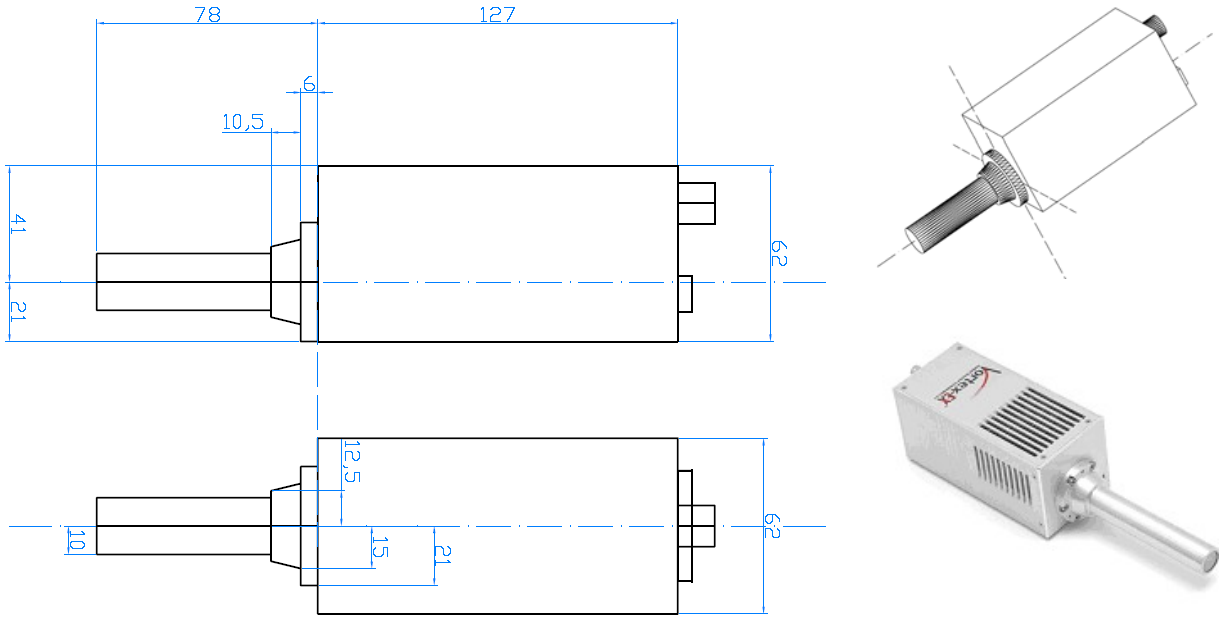


Abb. 7.24: Der Vortex 50mm² SDD der Firma Radiant.
(Das Foto zeigt einen Detektor mit etwas längerem Detektorfinger.)

Die Deckplatte der ersten Halterung wurde um drei Löcher und eine Ausfräsung erweitert, um sie umgeklappt weiterverwenden zu können.
Dabei war zu beachten, dass die Achse des Detektorfingers des VORTEX Detektors in der neuen Halterung mit der Achse des Detektorfingers des KETEK Detektors in der ersten Halterung und des OXFORD Detektors in der Originalposition zur Deckung kommt.

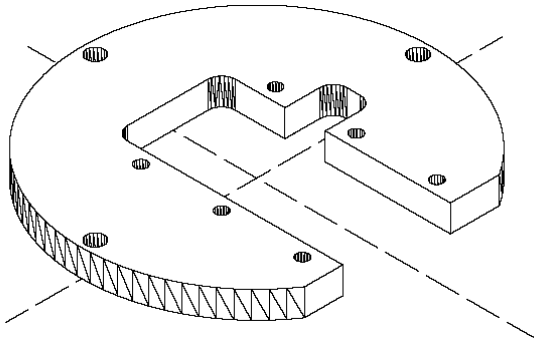


Abb. 7.25: Erweiterungen der Deckplatte

Dazu passend wurde eine neue Trägerplatte samt Haltevorrichtung entworfen.

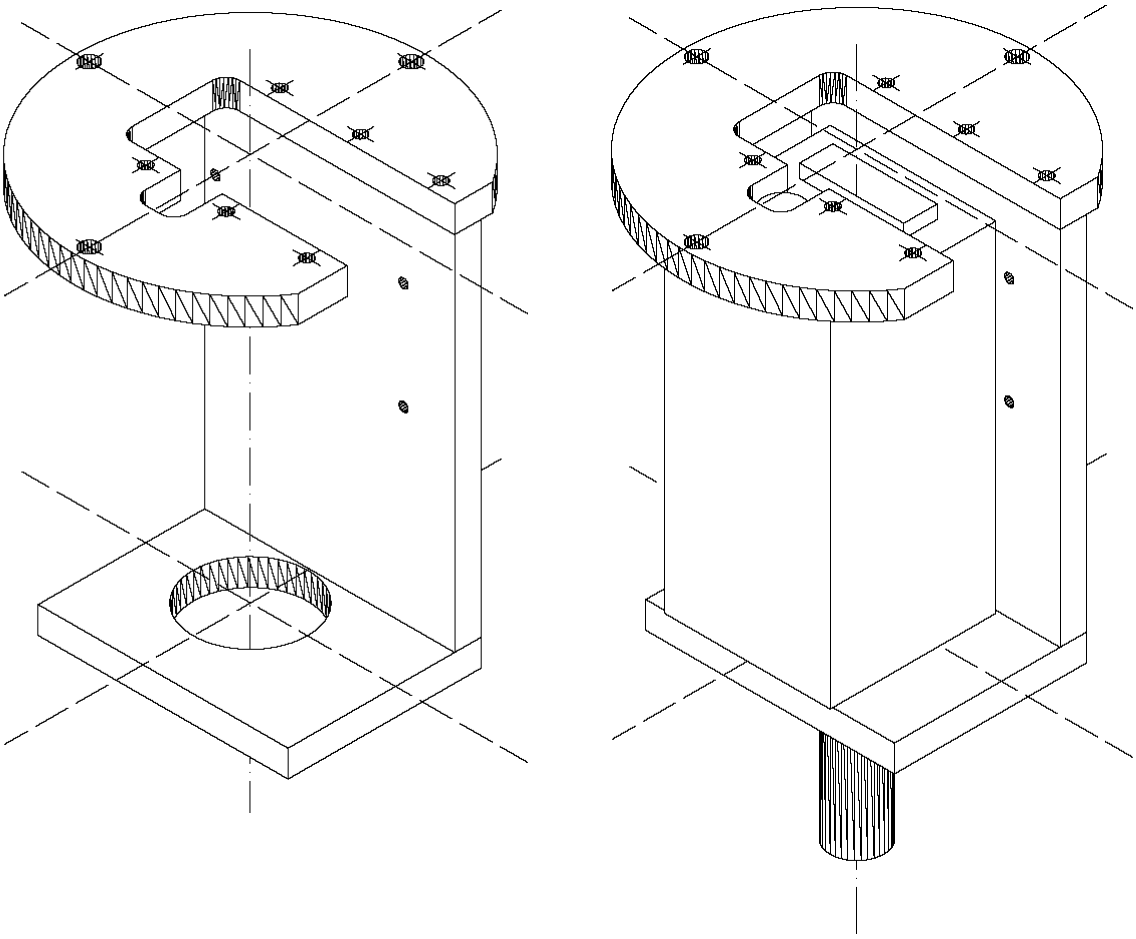


Abb. 7.26: Haltevorrichtung für den VORTEX Detektor

Die Baupläne aller Haltevorrichtungen befinden sich in Anhang A.

8 MESSUNGEN

8.1 Einleitung

Die Messungen gliedern sich in drei Teile:

1. Messungen mit dem KETEK 10mm² SD-Detektor
2. Messungen mit dem Oxford 80mm² SiLi-Detektor
3. Messungen mit dem Vortex 50mm² SD-Detektor

Die Messungen mit dem Detektor „Vortex“ der Firma Radiant wurden durchgeführt, um eine Einschätzung zu ermöglichen, ob und wie die größere Fläche dieses SD-Detektors die Nachweisgrenzen der Anlage verbessert.

Vor den eigentlichen Messungen zum Vergleich der Detektoren wurden einige Testmessungen mit selbstpräparierten Proben durchgeführt. Diese Testmessungen sollten überprüfen, ob die Detektoren eine lineare Zählrate bei Variation der Röhrenleistung zeigen. Sowohl der SiLi-Detektor als auch der Ketek SDD 10mm² wurden diesem Test unterzogen – bei letzterem wurde dabei auch eine Überprüfung der Funktion der W-Box vorgenommen.

Alle anderen Messungen wurden mit Proben durchgeführt, die von C. Mantler, Siltronic AG, hergestellt worden sind. Die Ergebnisse wurden mit den Angaben der Hersteller verglichen.

Die Messserien 1 und 2 wurden im vollautomatischen Betrieb durchgeführt, wobei während der Serie 1 zwei weitere Funktionskontrollen der W-Box erfolgten.

Bei Messserie 3 erfolgte die Probenanpassung (Höhe und Winkel) manuell. Die Verarbeitung der Spektren der Serie 3 übernahm die Vortex Elektronik (DPP 1324) und die dazugehörige Software PI-Spec.

8.2 Die Proben

8.2.1 Der Testwafer

Für die Detektortestmessungen wurde im Zentrum eines gereinigten 100mm Si-Wafers 1µl einer zuvor hergestellten 1ppm Ni Lösung aufgebracht um die gewünscht Probenmenge von ~1ng Ni zu erhalten.. Die Trocknung der Probe erfolgte im Vakuum.

8.2.2 Die Standardproben

Bei den Proben handelt es sich um zwei Silizium-Wafer mit 150mm Durchmesser, auf die je 12 Tropfen von Multielementlösungen mit verschiedenen Konzentrationen aufgebracht worden sind. Verwendet wurden vier verschiedene Lösungen, welche die Elemente Ca, Cr, Fe, Ni, Cu und Zn jeweils mit den Konzentrationen 1pg, 10pg, 100pg und 1000pg enthielten.

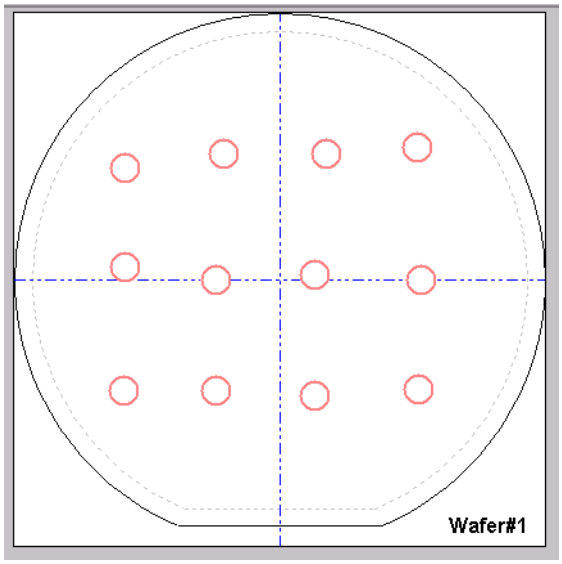
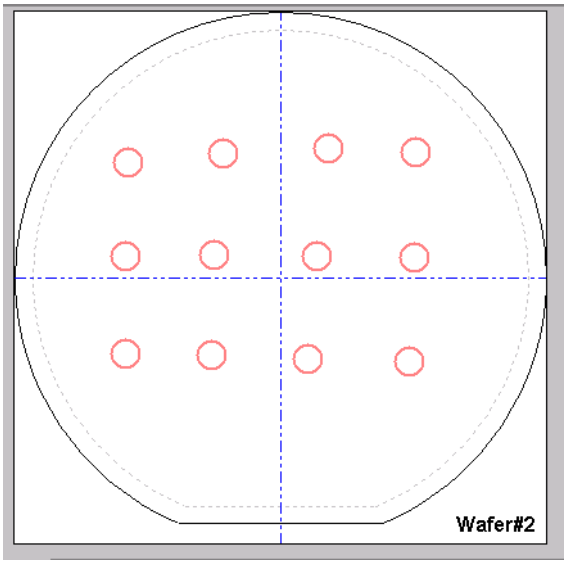


Abb. 8.1: Messpunkte auf Wafer Nr.1



Messpunkte auf Wafer Nr.2

Die Messpunkte, die in Abb. 2.1 zu sehen sind, bezeichnen die Orte, an denen die Tropfen platziert wurden. Nach dem Aufbringen ist die Probe in einer Stickstoff-Atmosphäre getrocknet worden und die genauen Koordinaten der Messpunkte wurden bestimmt.

Danach ist von Siltronic eine Messung mit der firmeneigenen ATOMIKA TXRF 8300W Anlage vorgenommen worden, um die Elementkonzentrationen der Proben zu überprüfen.

8.2.2.1 Wafer Nr.1

Die Abbildungen 2.2 und 2.3 zeigt die vorgenommene Aufteilung in Messserien der Farben Grün, Blau und Gelb sowie die Konzentrationsverteilung der Proben.

Serie	Punkt	Koordinaten	Konzentration
Grün	A	-43.7 / 31.7	1 pg
	B	-15.9 / 35.6	10 pg
	C	13 / 35.7	100 pg
	D	38.8 / 37.5	1000 pg
Blau	A	-43.8 / 3.8	1 pg
	B	-18 / 0	10 pg
	C	9.8 / 1.7	100 pg
	D	40 / 0	1000 pg
Gelb	A	-44.2 / -31	1 pg
	B	-18 / -31.2	10 pg
	C	9.9 / -32.5	100 pg
	D	39.4 / -30.8	1000 pg

Tabelle 8.1: Übersicht über die Messpunkte

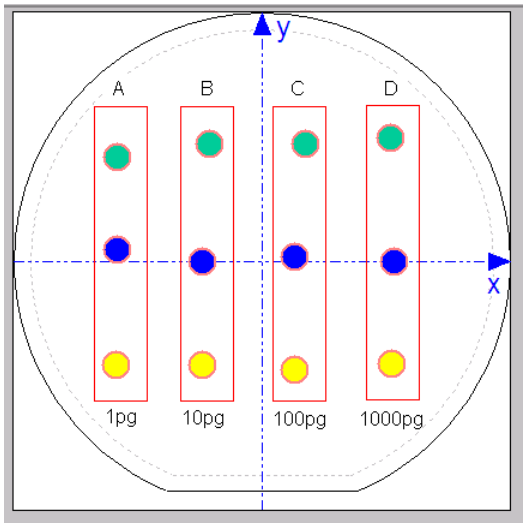


Abb. 8.2: Serien und Konzentrationen

8.2.2.2 Wafer Nr.2

Serie	Punkt	Koordinaten	Konzentration
Grün	A	-43.1 / 32.5	1 pg
	B	-16.5 / 35.3	10 pg
	C	13.3 / 36.6	100 pg
	D	38 / 35.5	1000 pg
Blau	A	-43.6 / 6.1	1 pg
	B	-18.8 / 6.8	10 pg
	C	10.3 / 6.2	100 pg
	D	37.5 / 5.9	1000 pg
Gelb	A	-44 / -21.5	1 pg
	B	-19.4 / -21.6	10 pg
	C	7.8 / -22.7	100 pg
	D	36.1 / -23.4	1000 pg

Tabelle 8.2: Übersicht über die Messpunkte

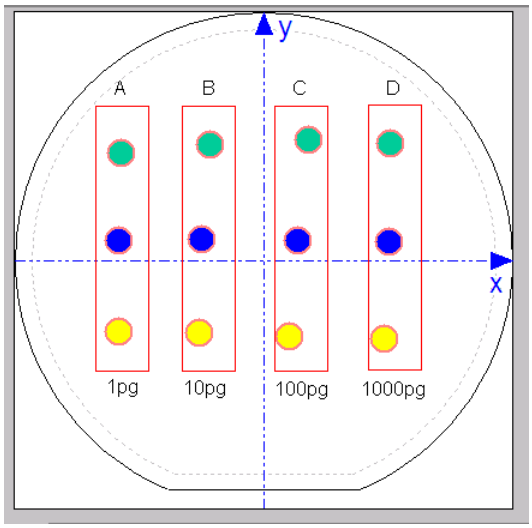


Abb. 8.3: Serien und Konzentrationen

8.3 Die Messungen

8.3.1 Testmessungen

Die Linearitätstests wurden alle an der ATOMIKA 8030W Anlage mit einer Röntgenröhre mit Molybdän-Anode und dem 1ng-Ni-Testwafer durchgeführt. Die Probenanpassung erfolgte für die erste Messung (mit den Betriebsdaten 50kV und 55mA) vollautomatisch, wobei die Parameter (Probenhöhe, -winkel, -position) notiert wurden. Für die restlichen Messungen mit geringerer Leistung wurden dieselben Parameter manuell eingestellt, da die automatische Probenanpassung nur bei voller Betriebsleistung zuverlässig funktioniert. Die Variation der Röhrenleistung erfolgte über den Strom, welcher in 5mA Schritten geändert wurde.
Die restlichen Messeinstellungen waren:

Livetime:	300s
He-Spülung:	~1bar

Mit dem KETEK 10mm² SDD wurden drei Messserien durchgeführt und mit dem OXFORD 80mm² SiLi-Detektor zwei Serien.

Beim dritten Linearitätstest erfolgte die Aufnahme der Spektren gleichzeitig über die W-Box und über den „regulären“ AXAS-Ausgang des SDD. Diese Aufnahmen wurden über die MCA-Steckkarte PCA2 mit der zugehörigen Software PCA3 verarbeitet und die Spektren im entsprechenden Format gespeichert (siehe Kap. 8.3.3 Tabellen).

8.3.2 Messungen der Standardproben

Die Messungen erfolgten alle an der ATOMIKA 8030W Anlage mit einer Röntgenröhre mit Molybdän-Anode und den folgenden Betriebsdaten:

Röhrenspannung:	50kV
Röhrenstrom:	55mA
Livetime:	500s
He-Spülung:	~1bar

Jede Probe wurde jeweils dreimal mit dem SDD 10mm² und dem SiLi 80mm² Detektor gemessen. Mit dem SDD 50mm² erfolgte lediglich eine Messung aller 1000pg Proben sowie der 10pg und 100pg Probe der blauen Serie von Wafer Nr.1, da diese, wie oben erwähnt, nur zur Abschätzung des Flächeneffektes dienen sollten.

Um die Funktion der W-Box zu kontrollieren, wurden zwei Messserien (Messung03 an Wafer Nr.1 und Messung01 an Wafer Nr.2) wie beim Linearitätstest gleichzeitig über die W-Box und über das AXAS + PCA-System aufgenommen (siehe Kap. 8.3.3 Tabellen).

8.3.3 Übersichtstabellen der durchgeführten Messungen

8.3.3.1 Messungen mit dem KETEK 10mm² SDD

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum		mA
		8030-SPE Suffix: *.txt	PCA3-ASC & SPT Suffix: *.asc & *.spt	
25.01.2005	KETEK Linearitätstest 01	LINT01N.TXT		55
	Probe:	LINT02N.TXT		50
	Testwafer an Position 0/0	LINT03.TXT		45
	~ 1ng Ni	LINT04.TXT		40
	LT: 300s	LINT05.TXT		35
	kV: 50	LINT06.TXT		30
	mA: 5 bis 55	LINT07.TXT		25
	He: on	LINT08.TXT		20
	Ergebnis-File:	LINT09.TXT		15
	LinTest01 Ketek10mm²	LINT10.TXT		10
		LINT11.TXT		5
26.01.2005	KETEK Linearitätstest 02	LINT2-01.TXT		55
	Probe:	LINT2-02.TXT		50
	Testwafer an Position 0/0	LINT2-03.TXT		45
	~ 1ng Ni	LINT2-04.TXT		40
	LT: 300s	LINT2-05.TXT		35
	kV: 50	LINT2-06.TXT		30
	mA: 5 bis 55	LINT2-07.TXT		25
	He: on	LINT2-08.TXT		20
	Ergebnis-File:	LINT2-09.TXT		15
	LinTest02 Ketek10mm²	LINT2-10.TXT		10
		LINT2-11.TXT		5
27.01.2005	KETEK Linearitätstest 03	LINT3-01.TXT	LINT3-01	55
	Probe:	LINT3-02.TXT	LINT3-02	50
	Testwafer an Position 0/0	LINT3-03.TXT	LINT3-03	45
	~ 1ng Ni	LINT3-04.TXT	LINT3-04	40
	LT: 100s	LINT3-05.TXT	LINT3-05	35
	kV: 50	LINT3-06.TXT	LINT3-06	30
	mA: 5 bis 55	LINT3-07.TXT	LINT3-07	25
	He: on	LINT3-08.TXT	LINT3-08	20
	Ergebnis-File:	LINT3-09.TXT	LINT3-09	15
	LinTest03 Ketek10mm²	LINT3-10.TXT	LINT3-10	10
		LINT3-11.TXT	LINT3-11	5

Tabelle 8.3: Messungen am Testwafer

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum		Punkt
		8030-SPE Suffix: *.spe	PCA3-ASC & SPT Suffix: *.asc & *.spt	
18.04.2005	KETEK SDD 10mm² Messung 01	112		Gelb B
	Probe:	113		Grün A
	SILTRONIC Wafer #1	114		Blau A
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	115		Gelb A
	LT: 500s	116		Grün D
	kV: 50	117		Blau D
	mA: 55	118		Gelb D
	He: on	119		Grün C
		120		Blau C
		121		Gelb C
		122		Grün B
		123		Blau B
20.04.2005	KETEK SDD 10mm² Messung 02	126		Grün D
	Probe:	127		Blau D
	SILTRONIC Wafer #1	128		Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	129		Grün C
	LT: 500s	130		Blau C
	kV: 50	131		Gelb C
	mA: 55	132		Grün B
	He: on	133		Blau B
		134		Gelb B
		135		Grün A
		136		Blau A
		137		Gelb A
25.04.2005	KETEK SDD 10mm² Messung 03	143	PUNKT01	Grün D
	Probe:	144	PUNKT02	Blau D
	SILTRONIC Wafer #1	145	PUNKT03	Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	146	PUNKT04	Grün C
	LT: 500s	147	PUNKT05	Blau C
	kV: 50	148	PUNKT06	Gelb C
	mA: 55	149	PUNKT07	Grün B
	He: on	150	PUNKT08	Blau B
		151	PUNKT09	Gelb B
		152	PUNKT10	Grün A
		153	PUNKT11	Blau A
		154	PUNKT12	Gelb A

Tabelle 8.4: Messungen an Wafer Nr.1

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum		Punkt
		8030-SPE Suffix: *.spe	PCA3-ASC & SPT Suffix: *.asc & *.spt	
25.04.2005	KETEK SDD 10mm² Messung 01	156	PUNKT01	Grün D
	Probe:	157	PUNKT02	Blau D
	SILTRONIC Wafer #2	158	PUNKT03	Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	159	PUNKT04	Grün C
	LT: 500s	160	PUNKT05	Blau C
	kV: 50	161	PUNKT06	Gelb C
	mA: 55	162	PUNKT07	Grün B
	He: on	163	PUNKT08	Blau B
		164	PUNKT09	Gelb B
		165	PUNKT10	Grün A
		166	PUNKT11	Blau A
		167	PUNKT12	Gelb A
26.04.2005	KETEK SDD 10mm² Messung 02	168		Grün D
	Probe:	169		Blau D
	SILTRONIC Wafer #2	170		Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	171		Grün C
	LT: 500s	172		Blau C
	kV: 50	173		Gelb C
	mA: 55	174		Grün B
	He: on	175		Blau B
		176		Gelb B
		177		Grün A
		178		Blau A
		179		Gelb A
26.04.2005	KETEK SDD 10mm² Messung 03	180		Grün D
	Probe:	181		Blau D
	SILTRONIC Wafer #2	182		Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	183		Grün C
	LT: 500s	184		Blau C
	kV: 50	185		Gelb C
	mA: 55	186		Grün B
	He: on	187		Blau B
		188		Gelb B
		189		Grün A
		190		Blau A
		191		Gelb A

Tabelle 8.5: Messungen an Wafer Nr.2

8.3.3.2 Messungen mit dem OXFORD SiLi-Detektor

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum	Punkt
		8030-SPE Format (*.spe)	
04.05.2005	OXFORD SiLi-Detektor 80mm² Messung 01	1	Grün D
	Probe:	2	Blau D
	SILTRONIC Wafer #1	3	Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	4	Grün C
	LT: 500s	5	Blau C
	kV: 50	6	Gelb C
	mA: 55	7	Grün B
	He: on	8	Blau B
		9	Gelb B
		10	Grün A
		11	Blau A
		12	Gelb A
09.05.2005	OXFORD SiLi-Detektor 80mm² Messung 02	13	Grün D
	Probe:	14	Blau D
	SILTRONIC Wafer #1	15	Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	16	Grün C
	LT: 500s	17	Blau C
	kV: 50	18	Gelb C
	mA: 55	19	Grün B
	He: on	20	Blau B
		21	Gelb B
		22	Grün A
		23	Blau A
		24	Gelb A
09.05.2005	OXFORD SiLi-Detektor 80mm² Messung 03	27	Grün D
	Probe:	28	Blau D
	SILTRONIC Wafer #1	29	Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	30	Grün C
	LT: 500s	31	Blau C
	kV: 50	32	Gelb C
	mA: 55	33	Grün B
	He: on	34	Blau B
		35	Gelb B
		36	Grün A
		37	Blau A
		38	Gelb A

Tabelle 8.6: Messungen an Wafer Nr.1

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum	Punkt
		8030-SPE Format (*.spe)	
10.05.2005	OXFORD SiLi-Detektor 80mm² Messung 01	39	Grün D
	Probe:	40	Blau D
	SILTRONIC Wafer #2	41	Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	42	Grün C
	LT: 500s	43	Blau C
	kV: 50	44	Gelb C
	mA: 55	45	Grün B
	He: on	46	Blau B
		47	Gelb B
		48	Grün A
		49	Blau A
		50	Gelb A
10.05.2005	OXFORD SiLi-Detektor 80mm² Messung 02	51	Grün D
	Probe:	52	Blau D
	SILTRONIC Wafer #2	53	Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	54	Grün C
	LT: 500s	55	Blau C
	kV: 50	56	Gelb C
	mA: 55	57	Grün B
	He: on	58	Blau B
		59	Gelb B
		60	Grün A
		61	Blau A
		62	Gelb A
11.05.2005	OXFORD SiLi-Detektor 80mm² Messung 03	63	Grün D
	Probe:	64	Blau D
	SILTRONIC Wafer #2	65	Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	66	Grün C
	LT: 500s	67	Blau C
	kV: 50	68	Gelb C
	mA: 55	69	Grün B
	He: on	70	Blau B
		71	Gelb B
		72	Grün A
		73	Blau A
		74	Gelb A

Tabelle 8.7: Messungen an Wafer Nr.2

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum	mA
		8030-SPE Format (*.spe)	
12.05.2005	OXFORD Linearitätstest 01	75	55
	Probe:	76	50
	Testwafer an Position 0/0	77	45
	~ 1ng Ni	78	40
	LT: 300s	79	35
	kV: 50	80	30
	mA: 5 bis 55	81	25
	He: on	82	20
	Ergebnis-File:	83	15
		84	10
		85	5
12.05.2005	OXFORD Linearitätstest 02	88	55
	Probe:	89	50
	Testwafer an Position 0/0	90	45
	~ 1ng Ni	91	40
	LT: 300s	92	35
	kV: 50	94	30
	mA: 5 bis 55	95	25
	He: on	96	20
	Ergebnis-File:	97	15
		98	10
		99	5

Tabelle 8.8: Messungen am Testwafer

8.3.3.3 Messungen mit dem VORTEX 50 mm ² SDD

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum	Punkt
		8030-SPE Format (*.spe)	
30.08.2005	VORTEX SDD 50mm² Messung 01	Vortex1	Blau D
31.08.2005	Probe:	Vortex2	Blau C
	SILTRONIC Wafer #1	Vortex3	Blau B
01.09.2005	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	Vortex4	Grün D
	LT: 500s	Vortex5	Gelb D
	kV: 50		
	mA: 55		
	He: on		
02.09.2005	VORTEX SDD 50mm² Messung 02	Vortex6	Grün D
	Probe:	Vortex7	Blau D
	SILTRONIC Wafer #2	Vortex8	Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)		
	LT: 500s		
	kV: 50		
	mA: 55		
	He: on		

Tabelle 8.9: Messungen mit dem VORTEX 50mm² SDD

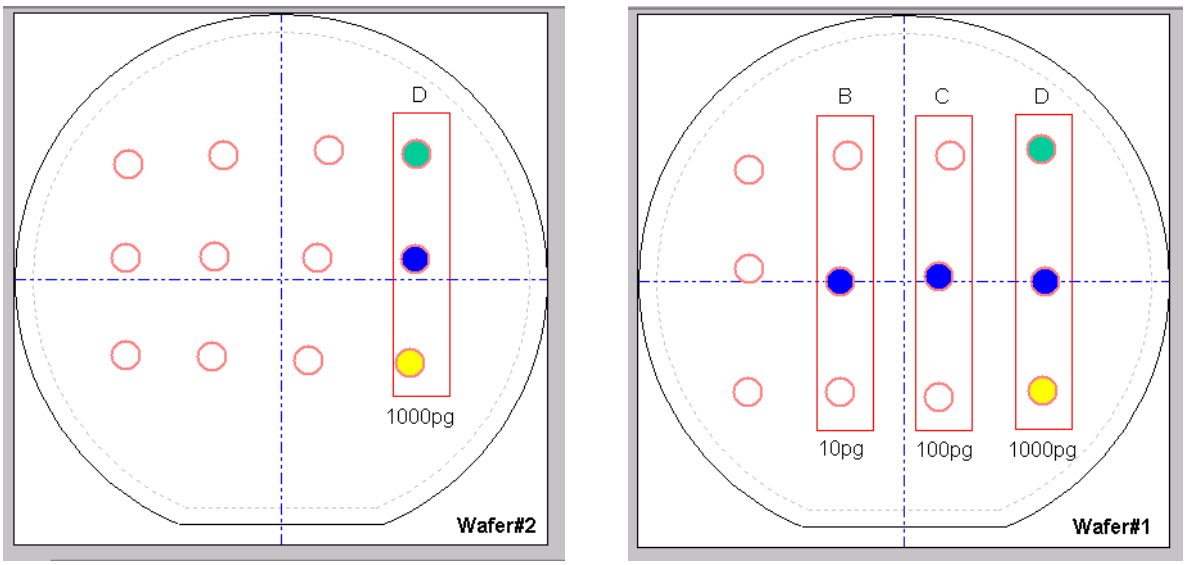


Abb. 8.4: Messpunkte der Messungen mit dem VORTEX 50mm² SDD

9 AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE

9.1 Einleitung

Die Auswertung der aufgenommenen Spektren hatte mehrere Ziele:

1. Die Funktion der entwickelten W-Box zu überprüfen
2. Einen Vergleich der drei Detektoren zu ermöglichen
3. Die Quantifizierung der ATOMIKA Anlage im Betrieb mit SDD und SiLi-Detektor zu vergleichen

Aufgrund dieser Ziele war es notwendig, die Daten in ein einheitliches Format zu bringen, um alle gemessenen Spektren mit demselben Auswerteprogramm bearbeiten zu können. Das Programm der Wahl war AXIL (für DOS), da es sich in der Vergangenheit als das zuverlässigste erwiesen hat.

9.2 Verwendete Software

Da die ATOMIKA TXRF 8030W Anlage die aufgenommenen Spektren in einem eigenen Format speichert, welches von AXIL nicht gelesen werden kann, war es notwendig, einige Konvertierungsprogramme zu benützen bzw. zu entwickeln.

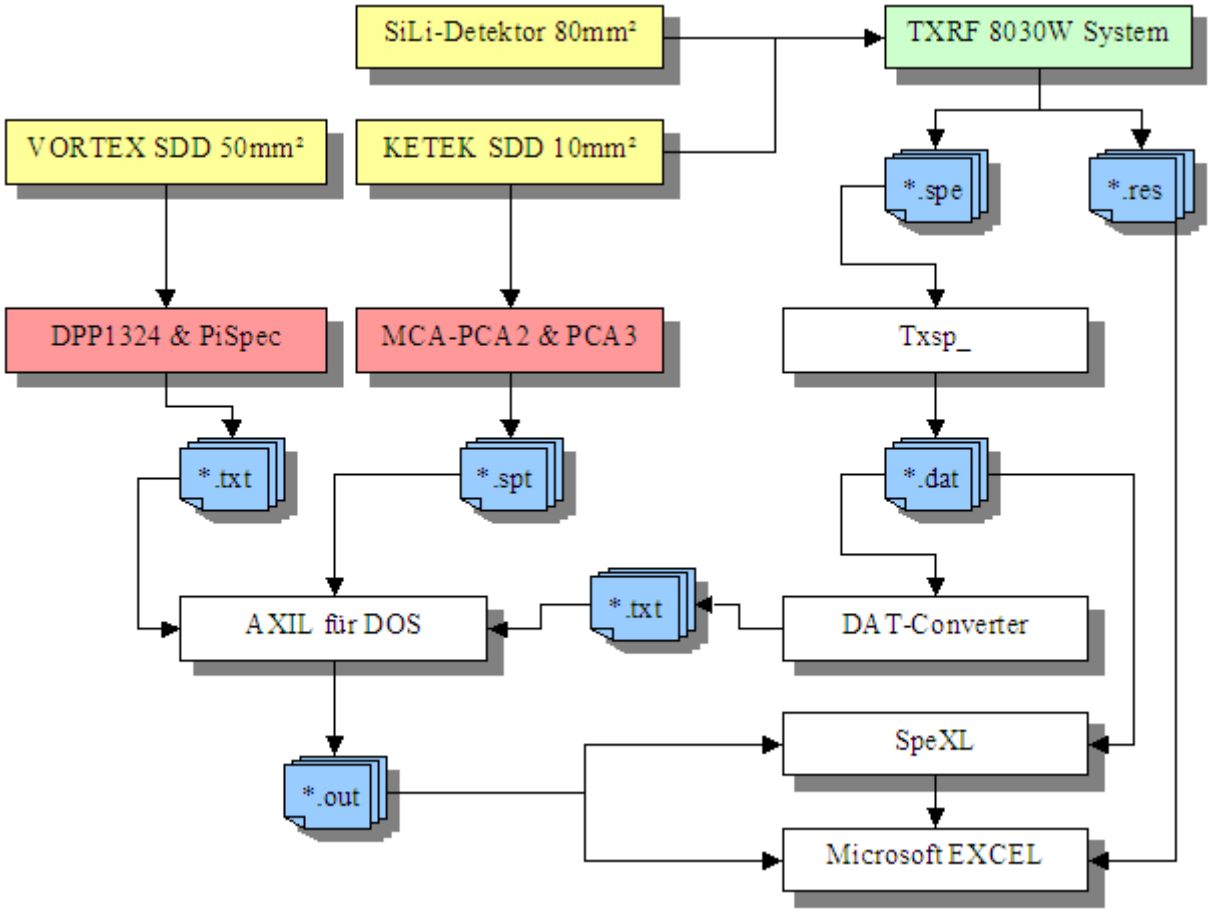


Abb. 9.1: Flussdiagramm der Datenauswertung

Die verwendeten Programme waren:

- *Atomika TXRF 8030W_.exe*
  Diese Software dient zur Steuerung der TXRF 8030W Anlage. Damit können die mit dem 8030 System aufgenommenen Spektren im systemeigenen spe-Format und die Daten der Quantifizierung im ASCII-Format in Dateien mit dem Suffix „res“ gespeichert werden.

- *Txsp_.exe*
  Mit Hilfe dieses im Softwarepaket der Analyseanlage enthaltenen Programms können aus den spe-Dateien dat-Dateien im ASCII-Format erzeugt werden.

- *DAT-Converter.exe*
  Dieses vom Autor selbstgeschriebene Programm erzeugt aus den dat-Dateien txt-Dateien, damit die Daten in AXIL eingelesen werden können.

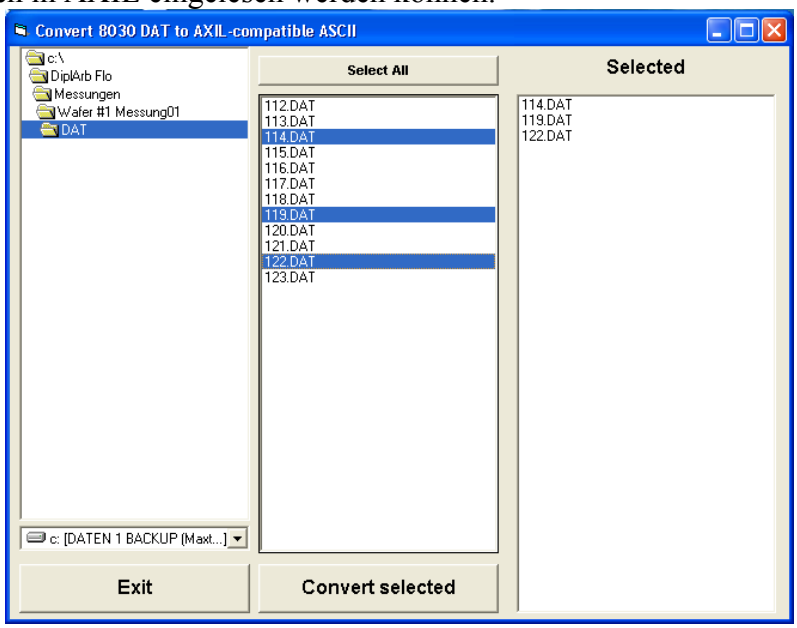


Abb. 9.2: Das Programm DAT-Converter

- *PCA3.exe*
  Diese Software gehört zur gleichnamigen MCA PCI-Steckkarte. Die aufgenommenen Spektren werden im spt-Format gespeichert, können von AXIL eingelesen und konvertiert verarbeitet werden.

- *PI-Spec.exe*
  Ein Programm der Firma Radiant, das zur Auswertung der Detektordaten des Vortex 50mm² SDDs verwendet wird. Die Spektren können in einem ASCII-Format gespeichert werden, welches von AXIL verarbeitet werden kann.

- *AXIL.exe (QXAS, IAEA Version 1996)*
  AXIL („**A**nalysis of **X**-Ray spectra by **I**terative **L**east squares fitting) ist das Auswerteprogramm mit dem alle Spektren analysiert worden sind. Es erfolgte eine Energiekalibrierung, bei der den Kanälen des Spektrums der richtige Energiebereich zugeordnet worden ist, und ein sogenannter „fit“, bei dem mit Hilfe eines Rechenmodells (iterative Anpassung einer Verteilungsfunktion mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate an die tatsächliche Zählratenverteilung) die Fläche unter den einzelnen „Peaks“ des Spektrums berechnet worden ist. Die Daten dieser Analyse können in Dateien im out-

Format gespeichert werden. Diese Dateien können über ein Makro in Microsoft™ Excel eingelesen werden.

- *SpeXL.exe*
  SpeXL ist ein selbstverfasstes Programm, welches Spektren im dat- oder txt-Format einliest, mit den Analysedaten aus den zugehörigen out-Dateien verknüpft und in Microsoft™ Excel exportiert. Dabei wird automatisch ein Diagramm des Spektrums erstellt.

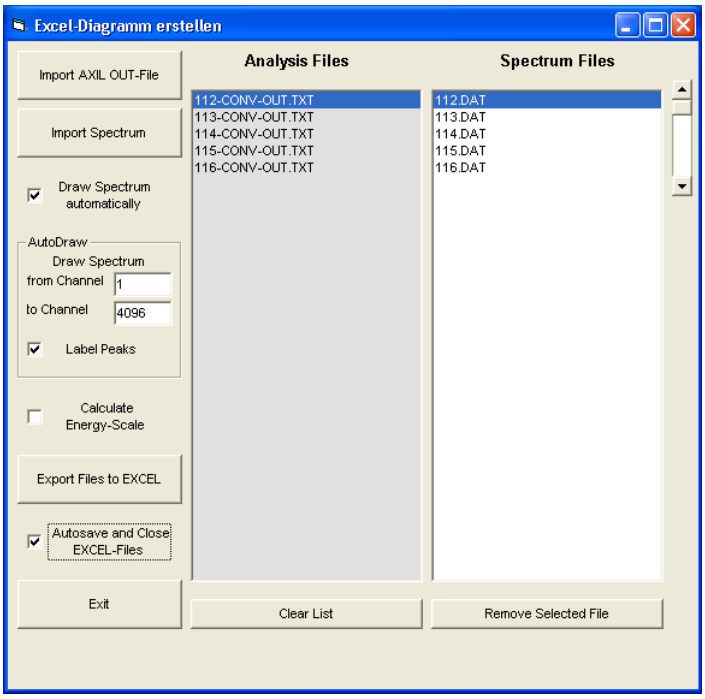


Abb. 9.3: Das Programm SpeXL

Alle selbstentwickelten Programme wurden in Visual Basic programmiert. Der Quellcode dieser Software befindet sich in Anhang B.

9.3 Ergebnisse der Funktionstests der W-Box

Wie im Kapitel 8 beschrieben dienten diese Aufnahmen zur Funktionskontrolle der W-Box. Die simultanen Messungen sollten zeigen, dass das W-Box + ISIS-Box System dieselben Ergebnisse liefert wie das sonst mit dem KETEK SDD eingesetzte AXAS + PCA3 System. Die Tabelle 9.1 zeigt diese Simultan-Messungen noch einmal zusammengefasst.

Datum	**Messung**	**aufgenommenes Spektrum**		**mA**
		8030-SPE Suffix: *.txt	**PCA3-ASC & SPT Suffix: *.asc & *.spt**	
27.01.2005	KETEK Linearitätstest 03	LINT3-01.TXT	LINT3-01	55
	Probe:	LINT3-02.TXT	LINT3-02	50
	Testwafer an Position 0/0	LINT3-03.TXT	LINT3-03	45
	~ 1ng Ni	LINT3-04.TXT	LINT3-04	40
	LT: 100s	LINT3-05.TXT	LINT3-05	35
	kV: 50	LINT3-06.TXT	LINT3-06	30
	mA: 5 bis 55	LINT3-07.TXT	LINT3-07	25
	He: on	LINT3-08.TXT	LINT3-08	20
	Ergebnis-File:	LINT3-09.TXT	LINT3-09	15
	LinTest03 Ketek10mm²	LINT3-10.TXT	LINT3-10	10
		LINT3-11.TXT	LINT3-11	5
25.04.2005	KETEK SDD 10mm² Messung 03	143	PUNKT01	Grün D
	Probe:	144	PUNKT02	Blau D
	SILTRONIC Wafer #1	145	PUNKT03	Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	146	PUNKT04	Grün C
	LT: 500s	147	PUNKT05	Blau C
	kV: 50	148	PUNKT06	Gelb C
	mA: 55	149	PUNKT07	Grün B
	He: on	150	PUNKT08	Blau B
		151	PUNKT09	Gelb B
		152	PUNKT10	Grün A
		153	PUNKT11	Blau A
		154	PUNKT12	Gelb A
25.04.2005	KETEK SDD 10mm² Messung 01	156	PUNKT01	Grün D
	Probe:	157	PUNKT02	Blau D
	SILTRONIC Wafer #2	158	PUNKT03	Gelb D
	Multielement (Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn)	159	PUNKT04	Grün C
	LT: 500s	160	PUNKT05	Blau C
	kV: 50	161	PUNKT06	Gelb C
	mA: 55	162	PUNKT07	Grün B
	He: on	163	PUNKT08	Blau B
		164	PUNKT09	Gelb B
		165	PUNKT10	Grün A
		166	PUNKT11	Blau A
		167	PUNKT12	Gelb A

Tabelle 9.1: Alle simultan über W-Box und AXAS aufgenommenen Spektren

9.3.1 KETEK Linaritätstest03

Die Tabelle zeigt die Ergebnisse der Messserie KETEK Linearitätsstest03. Die Spektren sind mit AXIL und Microsoft™ EXCEL ausgewertet worden. Die Gesamtzählrate jedes Spektrums wurde durch Addition der einzelnen Zählraten pro Kanal ermittelt. Da die Anzahl der Kanäle von MCA PCA3 und DXP50 im gleichen Energiebereich unterschiedlich ist, wurden jeweils die Kanäle addiert, die ungefähr dem selben Energiebereich entsprechen (1 bis 1024 bei PCA3 und 101 bis 2000 bei DXP50). Die Ermittlung der Zählrate für Ni erfolgte mit Hilfe von AXIL. Das Ergebnis dieser Auswertung stellt die Gesamt-Zählrate für den entsprechenden Energiebereich dar.

Einstellungen		
Tube lift	300	µm
ML lift	1090	µm
ML tilt	2,9	mrad
Wafer tilt	-5,013333	mrad
Filter	Zr20	
Wafer X	0	µm
Wafer Y	0	µm
Wafer lift	2490	µm
Wafer rotation	645,7716	mrad
LT	100	s
DT	0-1%	

Messungen AXAS + PCA3						
Spectrum	kV	mA	Ni counts PCA3	Gesamtzählrate (Kanal 1-1024) PCA3	cps Gesamt PCA3	cps Ni PCA3
LinT3-01	50	55	3158	279808	2798,08	31,58
LinT3-02	50	50	2920	299238	2992,38	29,2
LinT3-03	50	45	2605	300482	3004,82	26,05
LinT3-04	50	40	2348	294185	2941,85	23,48
LinT3-05	50	35	2044	270369	2703,69	20,44
LinT3-06	50	30	1826	250133	2501,33	18,26
LinT3-07	50	25	1491	223513	2235,13	14,91
LinT3-08	50	20	1193	190126	1901,26	11,93
LinT3-09	50	15	912	149641	1496,41	9,12
LinT3-10	50	10	608	103853	1038,53	6,08
LinT3-11	50	5	309	53981	539,81	3,09

Energy Window
7.24 - 7.77

Messungen WBOX + DXP50						
Spectrum	kV	mA	Ni counts DXP50	Gesamtzählrate (Kanal 101-2000) DXP50	cps Gesamt DXP50	cps Ni DXP50
LinT3-01	50	55	3366	290781	2907,81	33,66
LinT3-02	50	50	2903	305143	3051,43	29,03
LinT3-03	50	45	2679	311511	3115,11	26,79
LinT3-04	50	40	2422	304164	3041,64	24,22
LinT3-05	50	35	2058	278753	2787,53	20,58
LinT3-06	50	30	1856	256809	2568,09	18,56
LinT3-07	50	25	1517	228617	2286,17	15,17
LinT3-08	50	20	1227	193442	1934,42	12,27
LinT3-09	50	15	927	151567	1515,67	9,27
LinT3-10	50	10	631	104828	1048,28	6,31
LinT3-11	50	5	313	54124	541,24	3,13

Energy Window
7.22 - 7.73

Tabelle 9.2: Ergebnisse der Messungen von KETEK Linearitätstest03

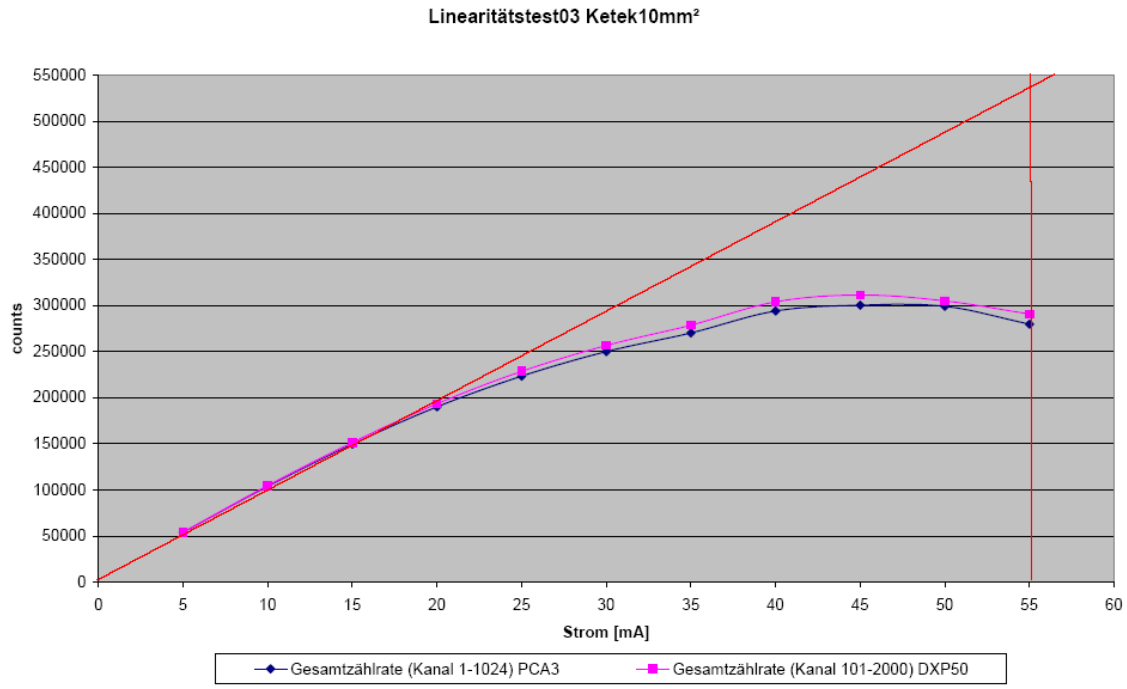


Abb. 9.4: Gesamtzählrate von Linearitätstest03 KETEK SDD 10mm²

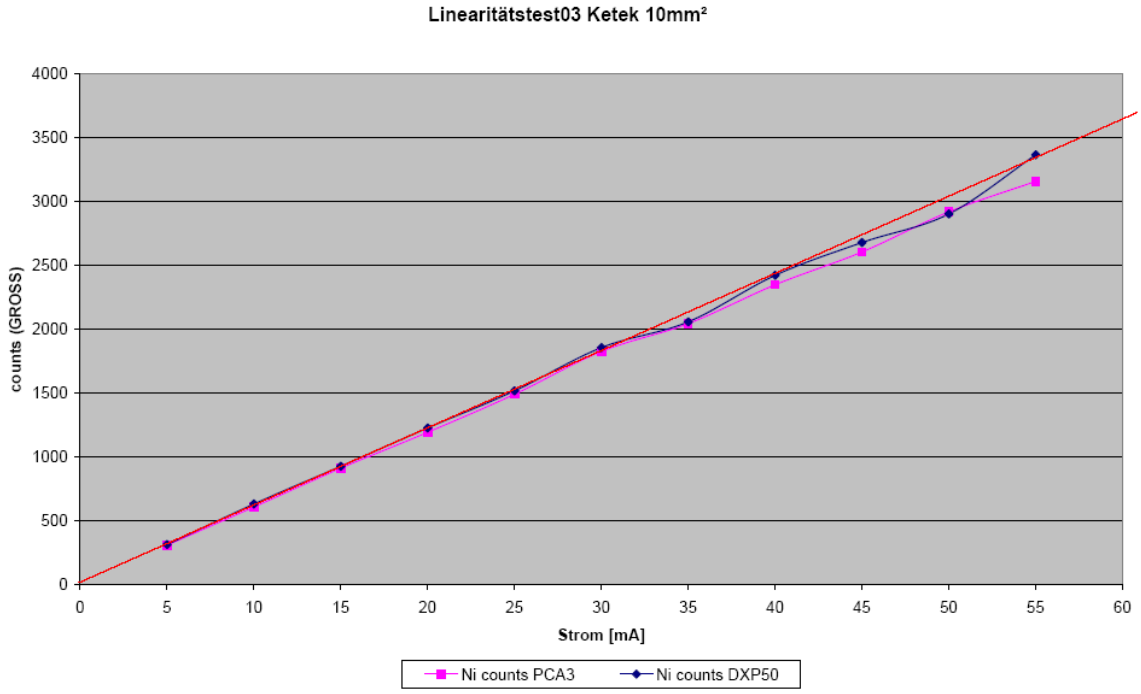


Abb.9.5: Zählrate für Ni nach Auswertung mit AXIL für Linearitätstest03 KETEK SDD 10mm²

Die Abbildungen zeigen den Verlauf der Zählraten für die Spektren der simultanen Messungen. Man erkennt im Bereich der Zählstatistik nahezu identische Zählraten für die beiden unterschiedlichen Aufnahmeverfahren – eine Bestätigung für die Funktion der W-Box.

Der merkwürdige Unterschied im Linearitätsverhalten des KETEK SDDs bei Gesamtzählrate und Ni-Zählrate konnte auch nach Rücksprache mit Hr. DI S. Pahlke und der Firma KETEK nicht ganz geklärt werden (ein Erklärungsversuch erfolgt in Kapitel 9.4.1).

9.3.2 Messungen der Standardproben

Die Messungen der Standardproben (Wafer#1 und #2) wurden wie in der Einleitung beschrieben mit AXIL und Excel ausgewertet. Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils den Vergleich zweier Spektren die simultan gemessen wurden. Aus Platzgründen soll hier nur die Auswertung einer Messung an Wafer#1 und einer Messung an Wafer#2 gezeigt werden. Beide Messungen untersuchten Punkte mit gleichen Elementkonzentrationen.

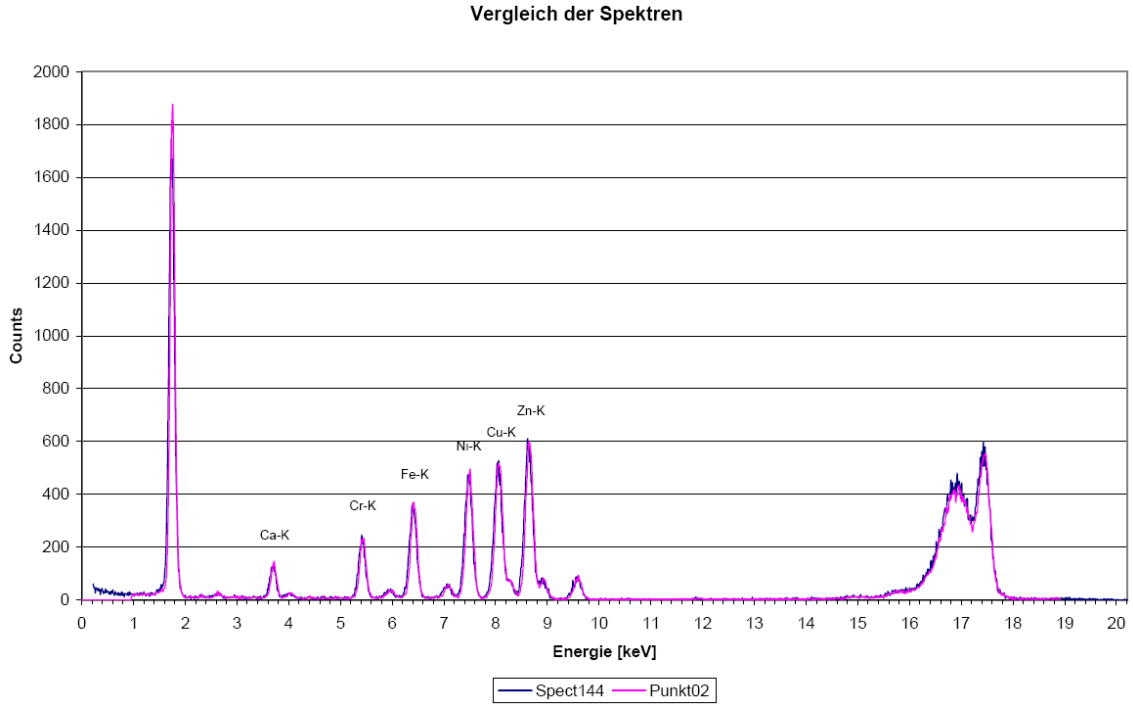


Abb. 9.6: Vergleich der simultan gemessenen Spektren „144“ und „Punkt02“ (Wafer#1, Messung 03, Messpunkt Blau D: 1000pg Multielementstandard)

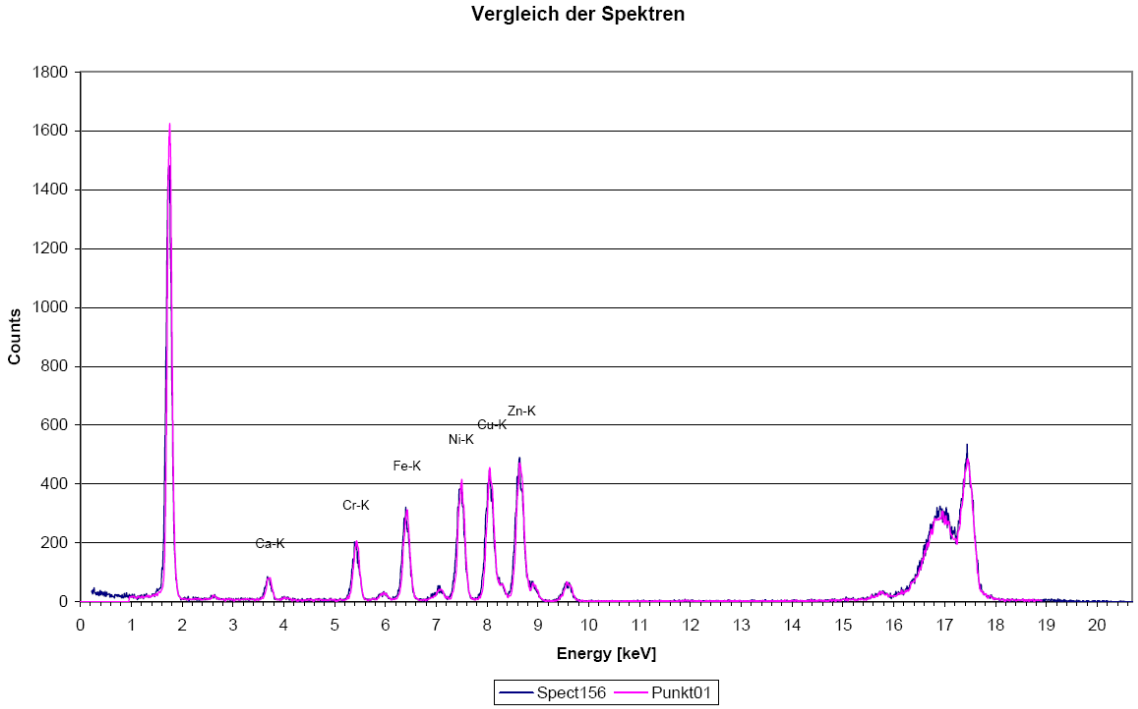
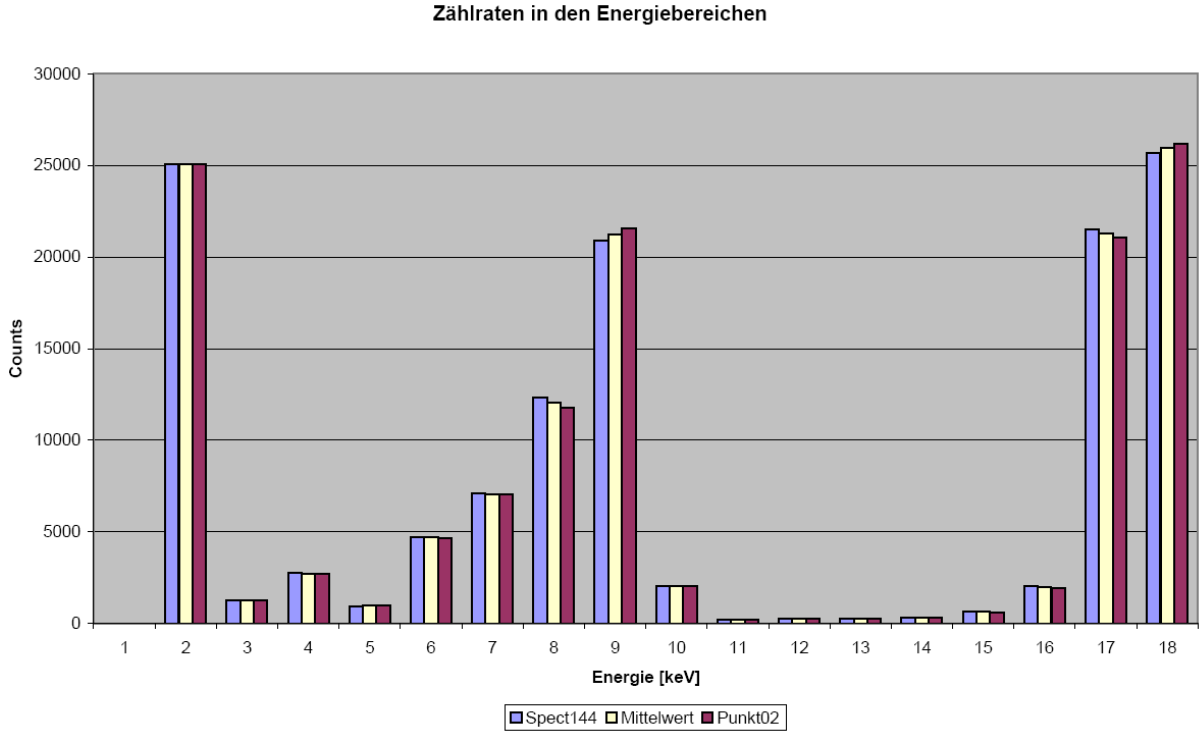


Abb. 9.7: Vergleich der simultan gemessenen Spektren „156“ und „Punkt01“ (Wafer#2, Messung 01, Messpunkt Grün D: 1000pg Multielementstandard)

Die Abbildungen 9.8 und 9.9 zeigen die Auswertung der Spektren bezüglich ihrer Zählraten in den jeweiligen Energiebereichen. Der gesamte Energiebereich wurde in 1keV Intervalle unterteilt und die Zählraten der Kanäle in jedem Intervall addiert. Der Mittelwert beider Auswertungen (für jedes Spektrum eine) ist zwischen den Summen dargestellt.



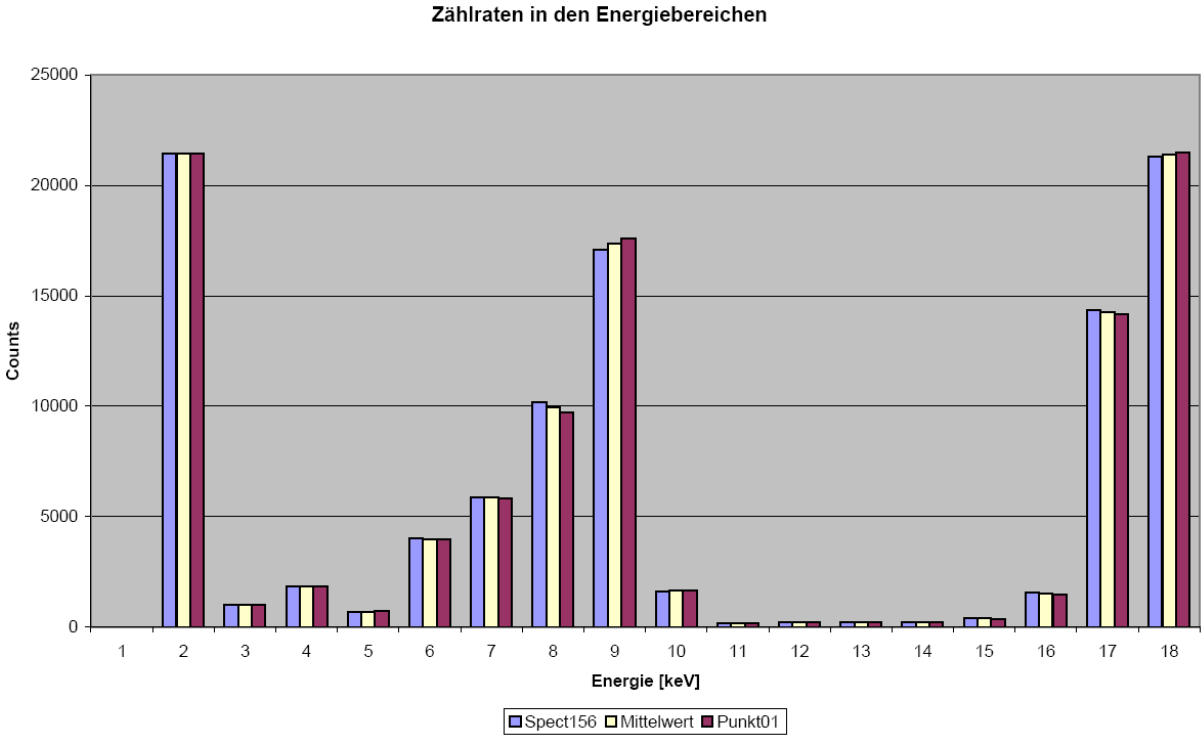


Abb. 9.8 und Abb. 9.9: Darstellungen der Zählraten pro Energiebereich (1keV-Intervalle)

Zur besseren Übersicht wurde die Differenz der Zählraten in den einzelnen Energiebereichen in Prozent des Mittelwertes berechnet. Die folgende Abbildung zeigen das Ergebnis dieser Auswertung. Das heißt z.B. die Differenz der Zählraten von Spektrum „144“ und „Punkt02“ im Energieintervall 9 bis 10 keV beträgt 1.4% des Mittelwertes der Zählraten in diesem Bereich.

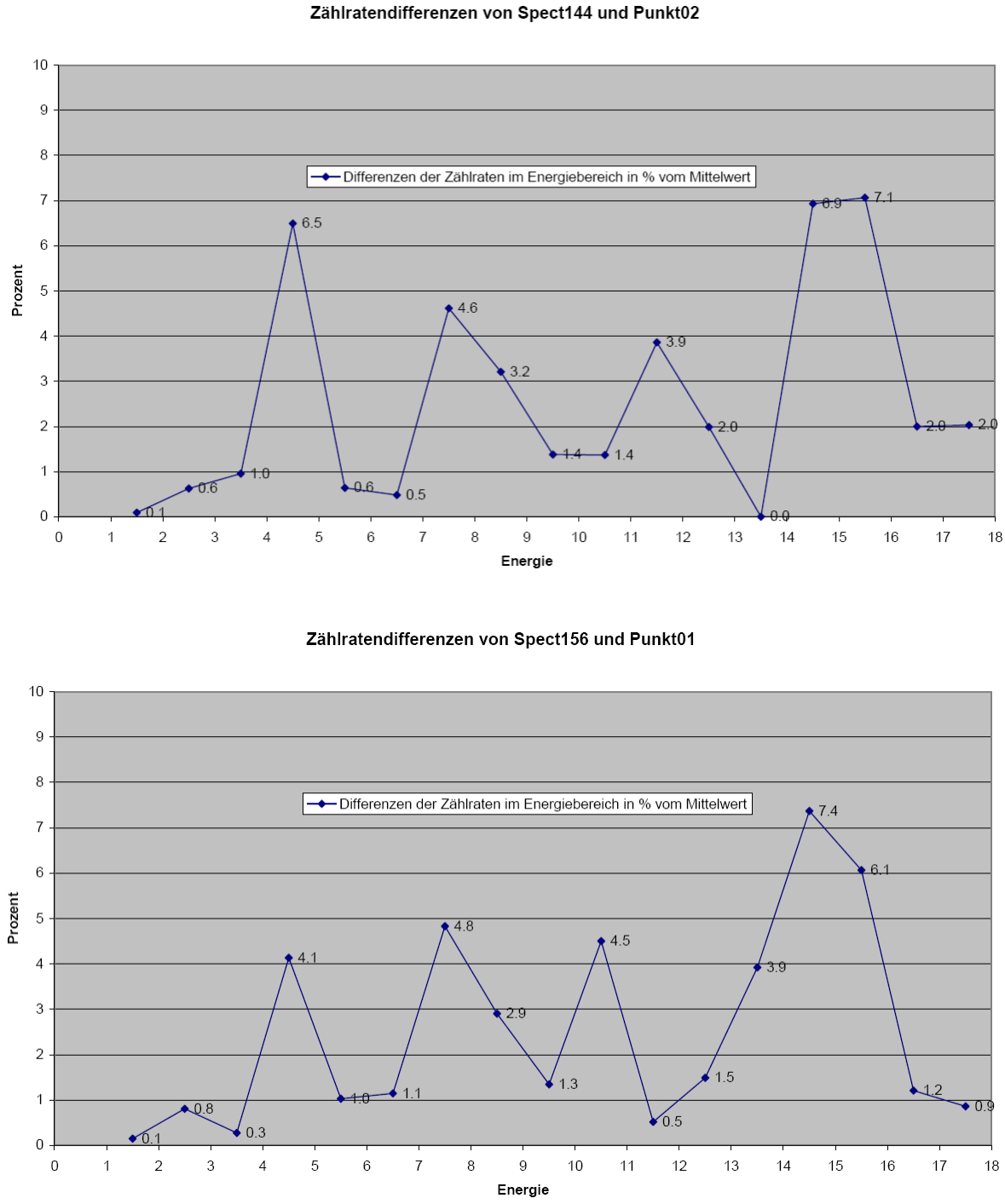


Abb. 9.10: Zählratendifferenzen der Energiebereiche in Prozent des Mittelwertes

Schließlich erfolgte ein Vergleich der Auswertungen durch AXIL. Beide, simultan gemessenen Spektren, wurden bezüglich der Elemente Ca, Cr, Fe, Ni, Cu und Zn evaluiert. Die Ergebnisse der Auswertungen sind in den folgenden Abbildungen und Tabellen zusammengefasst und dargestellt. Verglichen wurden die Flächen unter der

Zählratenverteilung („peak area“) der einzelnen Fluoreszenzlinien. Dabei erkennt man, dass die Flächenunterschiede der Peaks der gleichzeitig aufgenommenen Spektren innerhalb der Standardabweichungen der berechneten Werte liegen.

AXIL IBM-PC V3.00		04-26-2005 10:58:10		
Spectrum: C:\WORK\SPE03\144-CONV.SPE				
Fitting Region: channels 270 -1070		3 iterations done		
ChiSquare = 1.4	last change = -7.66%	lambda= 0.E+00		
PEAK DATA				
Nr.	Line	peak area		st. dev
1	Ca-K	2012	±	51
2	Cr-K	3960	±	69
3	Fe-K	6652	±	88
4	Ni-K	9415	±	105
5	Cu-K	10642	±	110
6	Zn-K	12587	±	117

AXIL IBM-PC V3.00		05-13-2005 16:54:06		
Spectrum: C:\WORK\SPE07\PUNKT02.SPE				
Fitting Region: channels 200 - 550		4 iterations done		
ChiSquare = 1.2	last change = -.07%	lambda= 1.E-06		
PEAK DATA				
Nr.	Line	peak area		st. dev
1	Ca-K	2072	±	52
2	Cr-K	3985	±	69
3	Fe-K	6697	±	88
4	Ni-K	9433	±	104
5	Cu-K	10679	±	110
6	Zn-K	12645	±	117

Tabelle 9.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Evaluierung durch AXIL

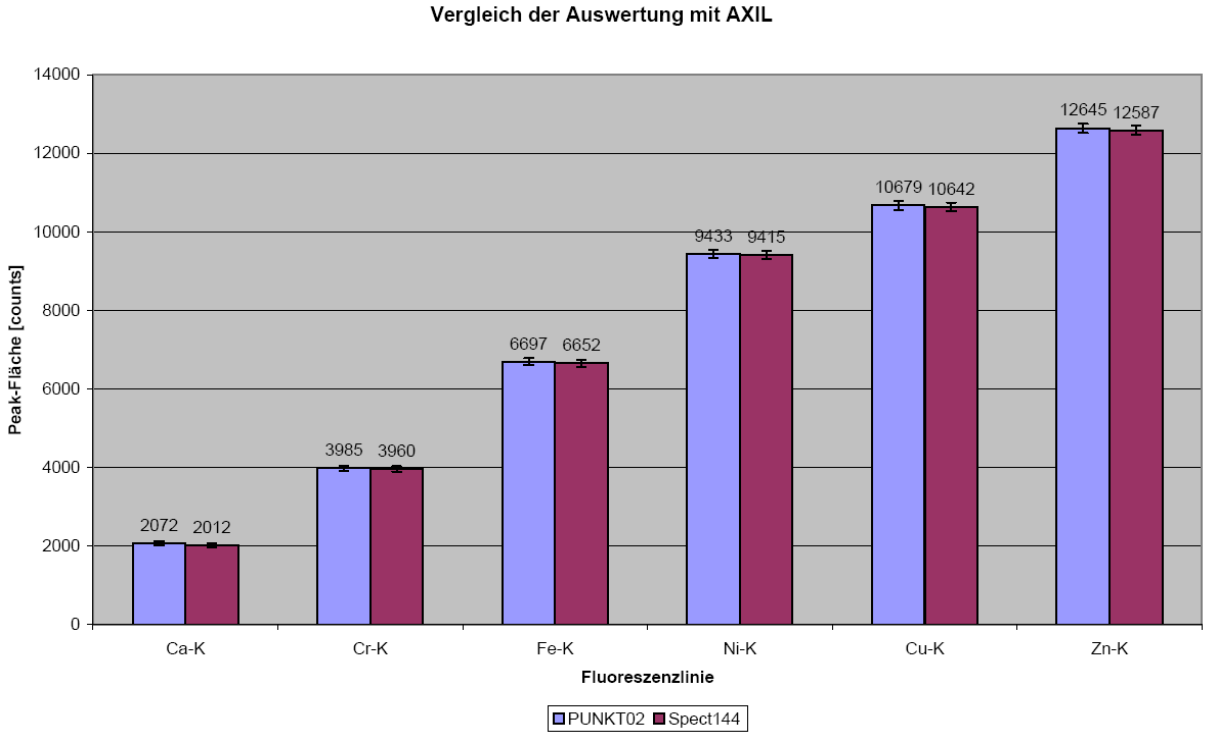


Abb. 9.11: Graphische Darstellung des Vergleichs der Evaluierung durch AXIL

AXIL IBM-PC V3.00		04-26-2005 11:27:12		
Spectrum: C:\WORK\SPE03\156-CONV.SPE				
Fitting Region: channels 270 -1070		5 iterations done		
ChiSquare = 1.3	last change = -9.46%	lambda= 0.E+00		
PEAK DATA				
Nr.	Line	peak area		st. dev
1	Ca-K	1198	±	40
2	Cr-K	3417	±	63
3	Fe-K	5447	±	79
4	Ni-K	7843	±	95
5	Cu-K	8856	±	100
6	Zn-K	10020	±	104

AXIL IBM-PC V3.00		05-13-2005 17:01:01		
Spectrum: C:\WORK\SPE07\PUNKT01.SPE				
Fitting Region: channels 200 - 550		5 iterations done		
ChiSquare = 1.4	last change = -4.11%	lambda= 0.E+00		
PEAK DATA				
Nr.	Line	peak area		st. dev
1	Ca-K	1187	±	41
2	Cr-K	3398	±	63
3	Fe-K	5422	±	79
4	Ni-K	7806	±	95
5	Cu-K	8909	±	101
6	Zn-K	10071	±	105

Tabelle 9.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Evaluierung durch AXIL

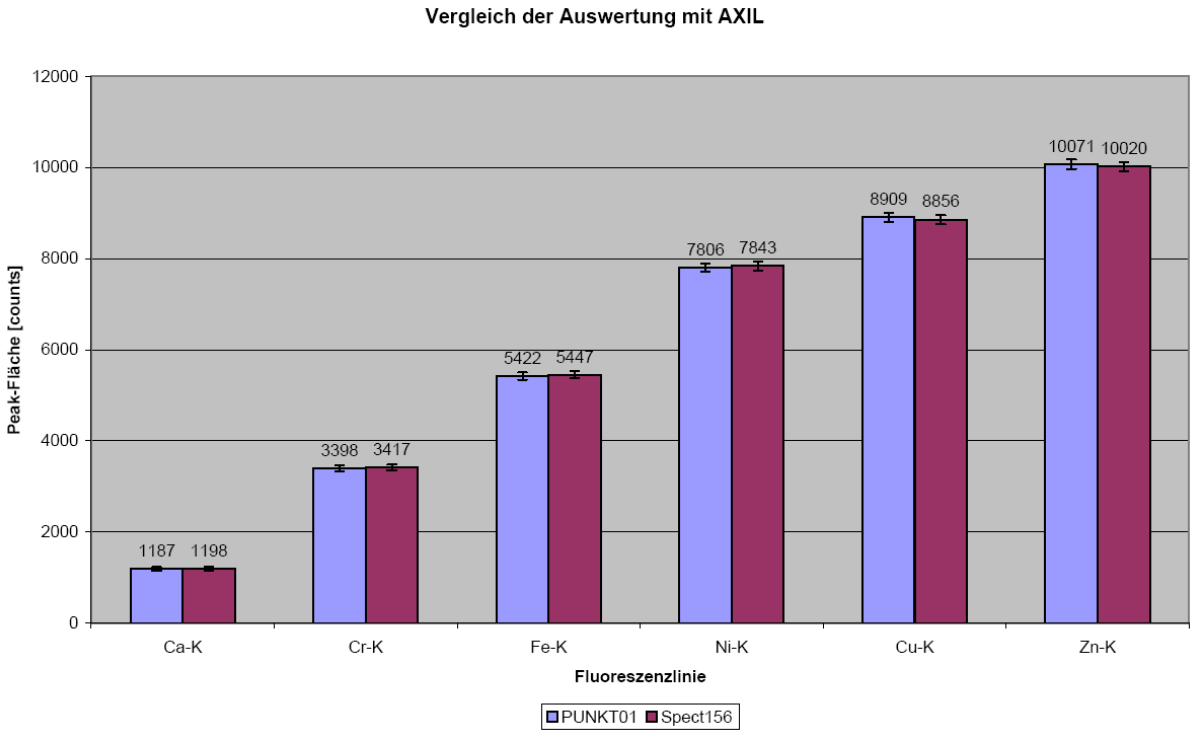


Abb. 9.12: Graphische Darstellung des Vergleichs der Evaluierung durch AXIL

9.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Alle durchgeführten Messungen und deren Auswertungen zeigten, dass die Zählraten der Spektren, die über die WBox und über AXAS aufgenommen worden sind, praktisch identisch sind. Die Differenzen der Zählraten sind in allen Energiebereichen kleiner als 8% des Mittelwertes.
Auch die Auswertungen der simultan gemessenen Spektren mit AXIL lieferten Ergebnisse deren Differenzen sich im Bereich der Standardabweichung der berechneten Werte befinden.

Abschließend kann gesagt werden, dass in zahlreichen Messungen die Funktion der WBox eindeutig bestätigt wurde.

9.4 Vergleich der Detektoren

9.4.1 Ergebnisse der Linearitätstests

Wie im Kapitel Messungen beschrieben, wurden der KETEK SDD 10mm² und der OXFORD SiLi 80mm² Linearitätstest unterzogen.
Die Abbildungen 9.4 und 9.5 in Kapitel 9.3.1 zeigen bereits zwei Ergebnisse des dritten Tests für den KETEK Detektor, daher sollen hier nur mehr die restlichen Ergebnisse dieser Messserie und die Ergebnisse der zweiten Messserie für den SiLi-Detektor gezeigt werden.

Einstellungen		
Tube lift	300	µm
ML lift	1090	µm
ML tilt	2.9	mrad
Wafer tilt	-5.013333	mrad
Filter	Zr20	
Wafer X	0	µm
Wafer Y	0	µm
Wafer lift	2490	µm
Wafer rotation	645.7716	mrad
LT	100	s
DT	0-1%	

Messungen				Gesamtzählrate		
Spectrum	kV	mA	Ni counts	(Kanal 101-2000)	cps Gesamt	cps Ni
LinT3-01	50	55	3366	290781	2907.81	33.66
LinT3-02	50	50	2903	305143	3051.43	29.03
LinT3-03	50	45	2679	311511	3115.11	26.79
LinT3-04	50	40	2422	304164	3041.64	24.22
LinT3-05	50	35	2058	278753	2787.53	20.58
LinT3-06	50	30	1856	256809	2568.09	18.56
LinT3-07	50	25	1517	228617	2286.17	15.17
LinT3-08	50	20	1227	193442	1934.42	12.27
LinT3-09	50	15	927	151567	1515.67	9.27
LinT3-10	50	10	631	104828	1048.28	6.31
LinT3-11	50	5	313	54124	541.24	3.13

Energy Window
7.22 - 7.73

Tabelle 9.5: der Ergebnisse der Messungen von KETEK Linearitätstest03

Einstellungen		
Tube lift	300	µm
ML lift	1090	µm
ML tilt	2.9	mrad
Wafer tilt	-7.65	mrad
Filter	Zr20	
Wafer X	0	µm
Wafer Y	0	µm
Wafer lift	2265	µm
Wafer rotation	645.7716	mrad
LT	100	s
DT	0-1%	

Messungen				Gesamtzählrate		
Spectrum	kV	mA	Ni counts	(Kanal 101-2000)	cps Gesamt	cps Ni
LTOx2-01	50	55	18698	240734	2407.34	186.98
LTOx2-02	50	50	17359	230533	2305.33	173.59
LTOx2-03	50	45	16311	215265	2152.65	163.11
LTOx2-04	50	40	14912	184652	1846.52	149.12
LTOx2-05	50	35	13118	175455	1754.55	131.18
LTOx2-06	50	30	10994	150037	1500.37	109.94
LTOx2-07	50	25	9216	125966	1259.66	92.16
LTOx2-08	50	20	7219	101695	1016.95	72.19
LTOx2-09	50	15	5354	76693	766.93	53.54
LTOx2-10	50	10	3460	50703	507.03	34.6
LTOx2-11	50	5	1692	25307	253.07	16.92

Energy Window
7.22 - 7.73

Tabelle 9.6: Ergebnisse der Messungen von OXFORD Linearitätstest02

Die Gesamtzählrate ist die Summe aller „counts“ in den angegebenen Kanälen. Die Zählraten von Nickel („Ni-counts“) wurden mit Hilfe von AXIL im entsprechenden Energiebereich ermittelt und stellen die Gesamtzählrate (Nettozählrate plus Hintergrund) in diesem Bereich dar.
In den Abbildungen 9.13 bis 9.16 werden die Zählraten pro Sekunde („counts per second“) dargestellt. Ein exakter, direkter Vergleich der Zählraten der Detektoren lässt sich hier noch nicht ziehen, da die Parameter der Messung - im speziellen Probenhöhe („wafer lift“) und Probenneigung („wafer tilt“) - für die zwei Messserien unterschiedlich sind und starken Einfluss auf die Zählraten haben.

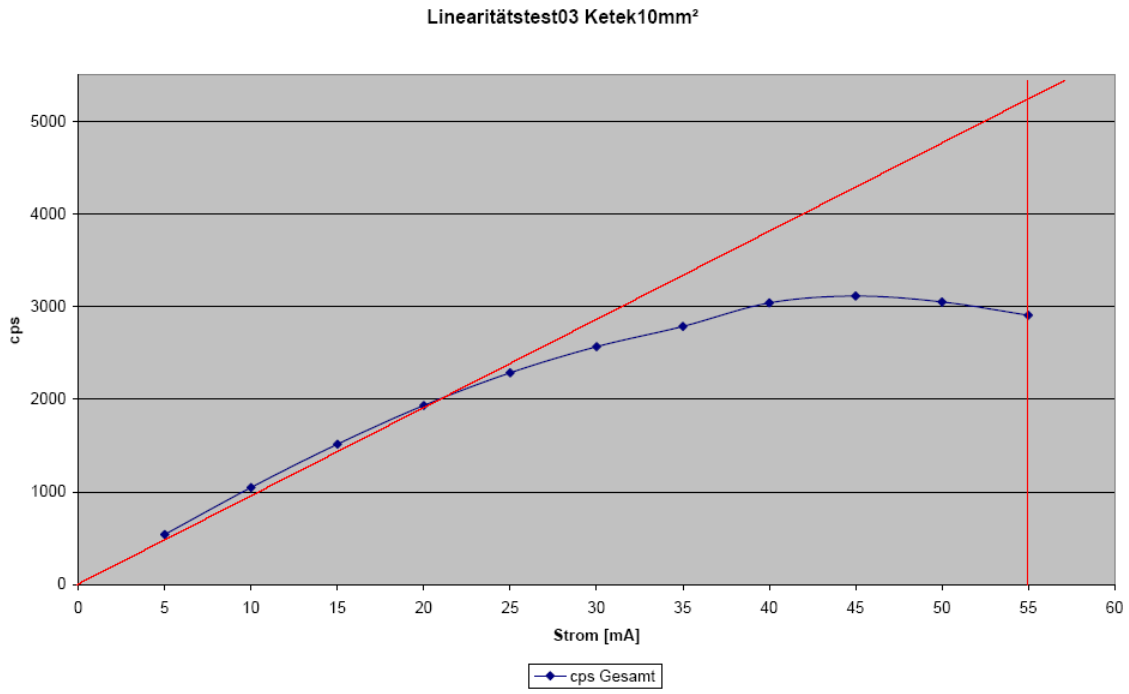


Abb. 9.13: Gesamtzählrate (Kanal 101 –2000) in cps für den KETEK Linearitätstest03

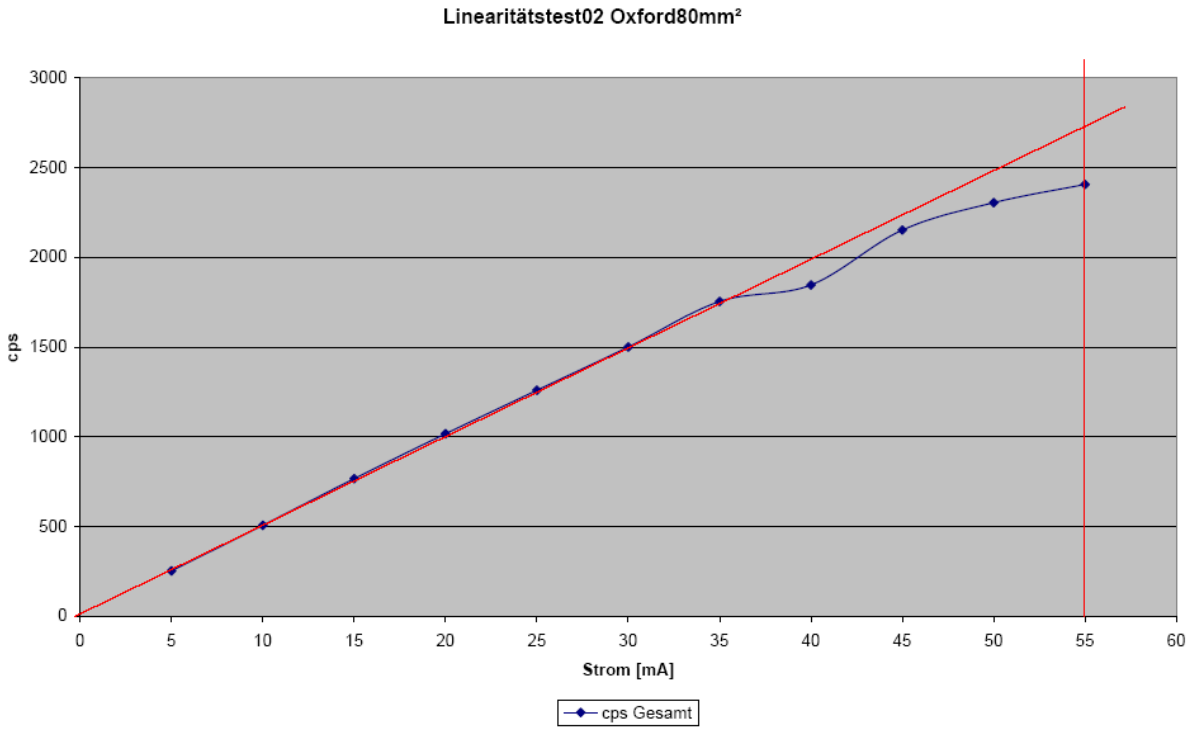


Abb. 9.14: Gesamtzählrate (Kanal 101 –2000) in cps für den OXFORD Linearitätstest02

Wie in Kapitel 9.3.1 bereits erwähnt konnte für die Abweichung der Zählrate von der Linearität bei höheren Leistungen keine zufriedenstellende Erklärung gefunden werden. Ein Erklärungsversuch wird auf der nächsten Seite erläutert.

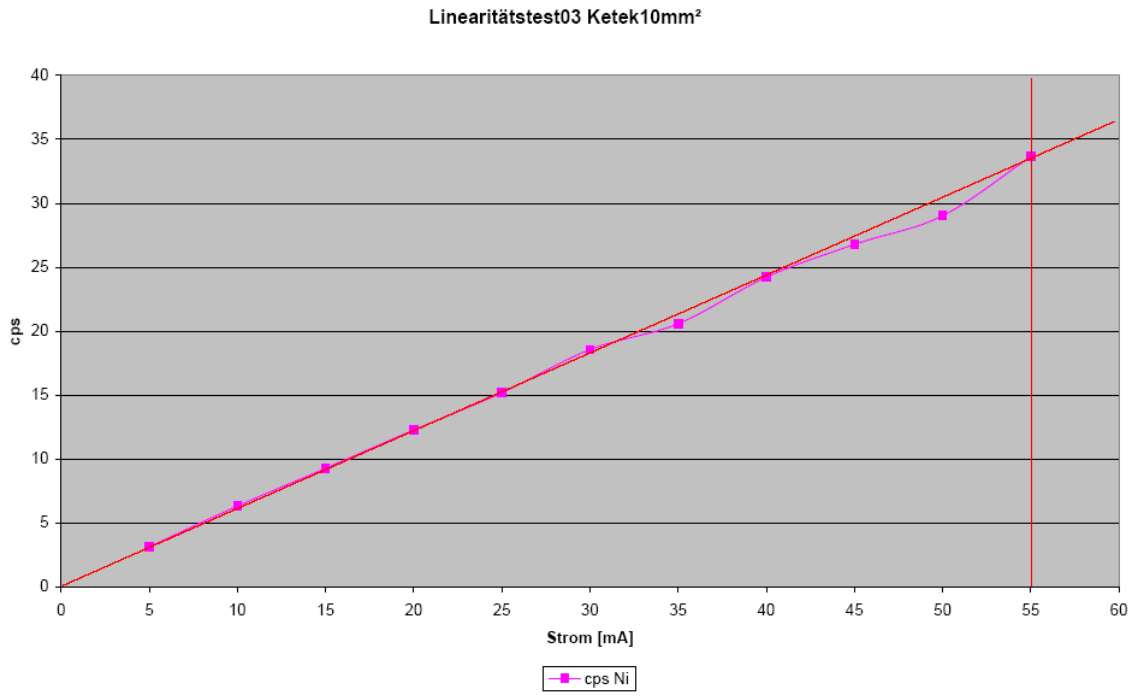


Abb. 9.15: Zählrate für Nickel in cps für den KETEK Linearitätstest03

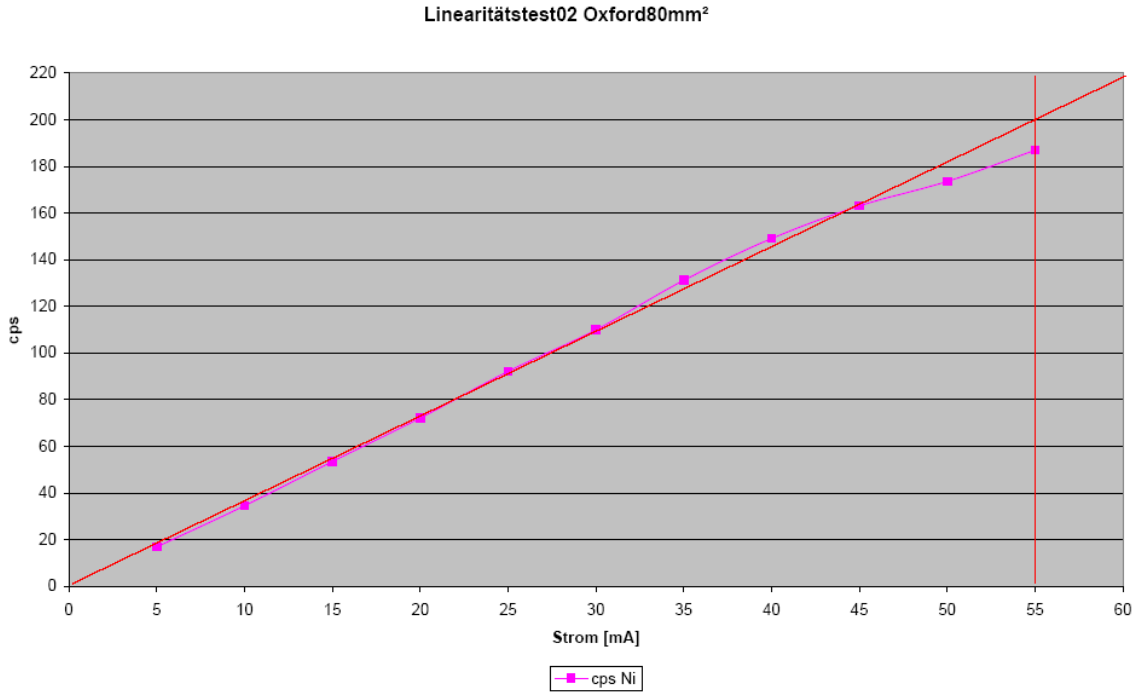


Abb. 9.16: Zählrate für Nickel in cps für den OXFORD Linearitätstest02

Im Gegensatz zur Gesamtzählrate zeigt die Zählrate für Nickel zufriedenstellende Linearität.

Ein Erklärungsversuch:
Da die Gesamtzählrate vor allem von der Zählrate des Silizium-Signals bestimmt wird, könnte eine Erklärung des ungewöhnlichen Verhaltens der Gesamtzählrate sein, dass die Variation der Röhrenleistung aus ungeklärter Ursache dazu führt, dass die Intensität des Si-Signals schwankt. Da das Si-Signal extrem empfindlich gegenüber Veränderungen des Winkels des einfallenden Röntgenstrahls ist, wäre eine Schlussfolgerung, dass sich dieser Winkel

geringfügig ändert (im 0.1 mrad Bereich; φ_{crit} = 1.8mrad) wenn die Röhrenleistung variiert wird. Dafür könnten vor allem thermische Veränderungen im Strahlengang verantwortlich gemacht werden.
Das würde auch erklären, warum die Intensitäten der Fluoreszenzlinien der Probenelemente, die nicht so empfindlich gegenüber Änderungen des Einfallswinkels sind, bessere Linearität gegenüber einer Variation des Röhrenstroms zeigen.

9.4.2 Ergebnisse der Messungen an den Standardproben

Um einen zuverlässigen Vergleich von SiLi-Detektor und SDD durchzuführen wurden beide Detektoren im vollautomatischen Betrieb der Anlage unter den selben Bedingungen getestet.

Da das Labor, in dem die Messungen durchgeführt wurden, über keinen Reinraum verfügt, kam es im Laufe der Zeit zu Kontaminationen der Wafer. Durch den Kontakt mit der Laborluft während den Messungen stiegen die Ca und Fe Konzentrationen auf den Proben an.

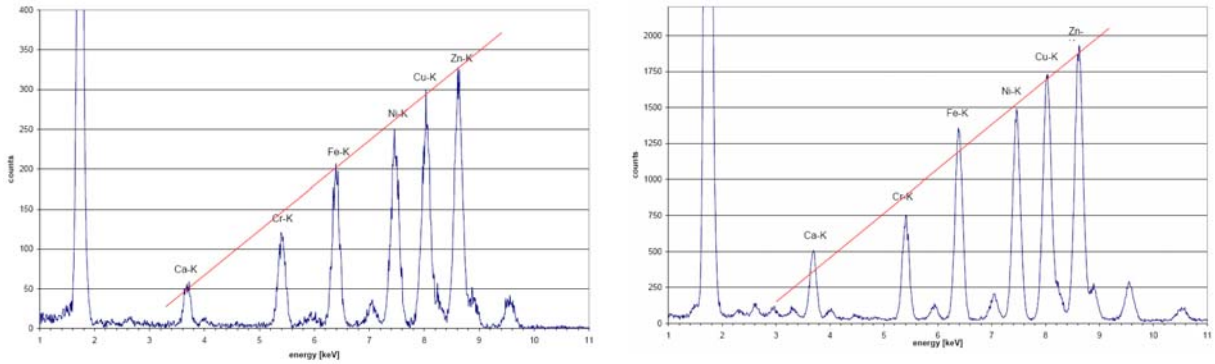


Abb. 9.17: Kontamination der Proben durch die Laborluft

Die Abb. 9.17 zeigt die erste und die letzte Messung des selben Messpunktes (Wafer#1 Grün D). Die erste Messung wurde am 18.04.05 mit dem KETEK SDD durchgeführt (Spektrum 116) und man erkennt den linearen Verlauf der Intensitäten gleicher Elementkonzentrationen. Das rechte Spektrum (Spektrum 27) entstand durch Messung des selben Punktes mit dem OXFORD SiLi-Detektor am 09.05.05. Man sieht deutlich die Zunahme der Konzentrationen von Ca und Fe. (Die eingetragenen Geraden haben den selben Anstieg.)
Bei der Quantifizierung der Spektren muss daher auf den Zeitpunkt der Aufnahme des Spektrums geachtet werden.

Die dargestellten Spektren werden aufgrund der großen Anzahl an durchgeführten Messungen im folgenden auf eine repräsentative Auswahl beschränkt. Aus optischen Gründen wurden dabei meist die Messungen der Punkte mit den 1000pg Konzentrationen gewählt.

9.4.2.1 Reproduzierbarkeit

Jeder Messpunkt der Standardproben wurde drei mal vermessen. Dabei wurden nicht einfach drei Messungen desselben Punktes hintereinander ausgeführt, sondern jeder Wafer wurde einmal komplett vermessen (alle 12 Punkte hintereinander). Das heißt die Probenanpassung erfolgte bei gleichen Punktkoordinaten jedes Mal neu. Damit konnte auch die Reproduzierbarkeit der Probenanpassung getestet werden.

Die folgenden Abbildungen zeigen einen Vergleich der Spektren der drei Messungen des Punktes Blau D auf Wafer#2 jeweils mit dem SDD und dem SiLi Detektor aufgenommen.

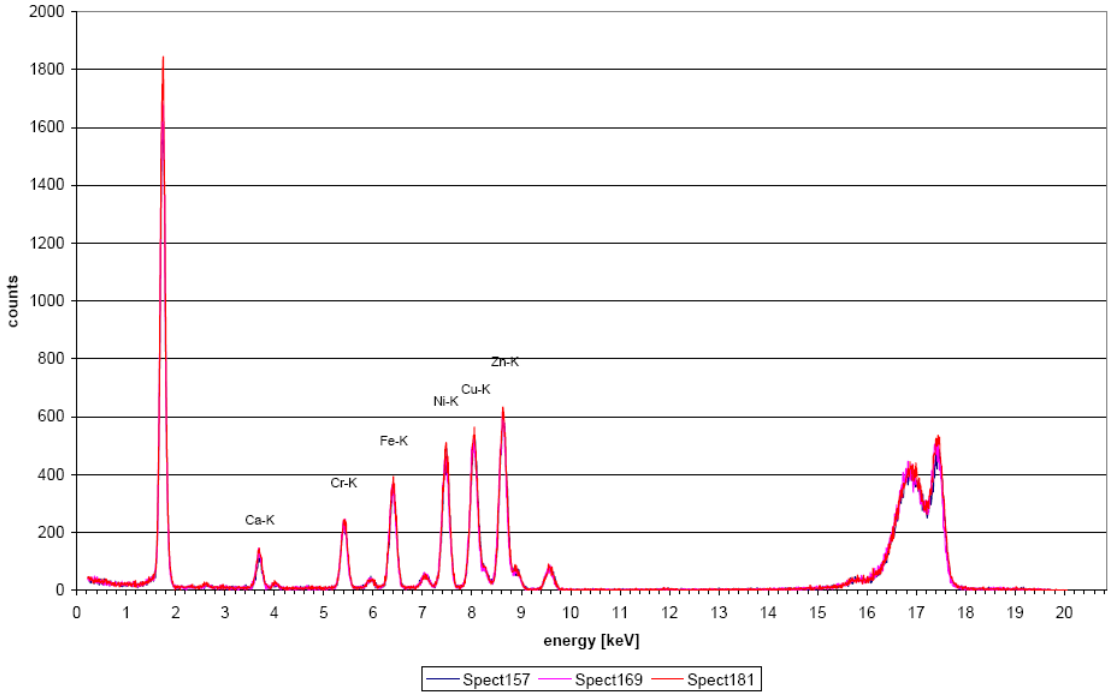


Abb. 9.18: Vergleich der drei Messungen desselben Punktes mit dem SDD. (Wafer#2, Messpunkt Blau D: 1000pg Multielementstandard)

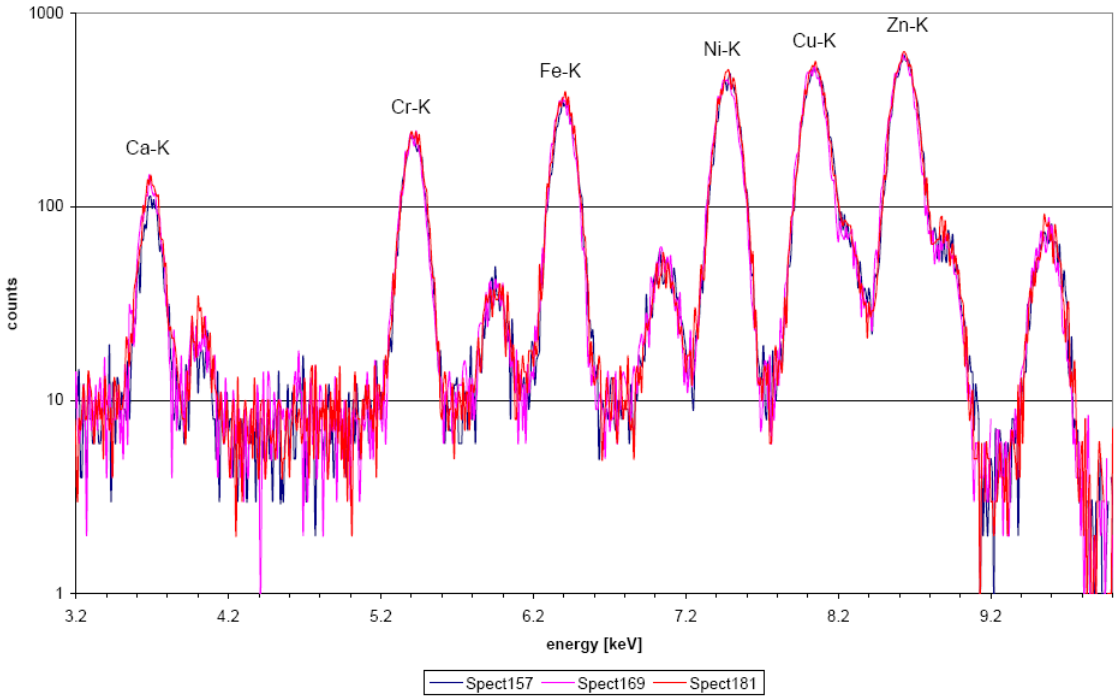


Abb. 9.19: Vergrößerter Ausschnitt von Abb. 9.18 in halblogarithmischem Maßstab

Wie man sieht sind die Unterschiede der Zählraten sehr gering, was die Zuverlässigkeit des Systems bestätigt.

In den folgenden zwei Abbildungen ist der selbe Vergleich für den SiLi-Detektor dargestellt.

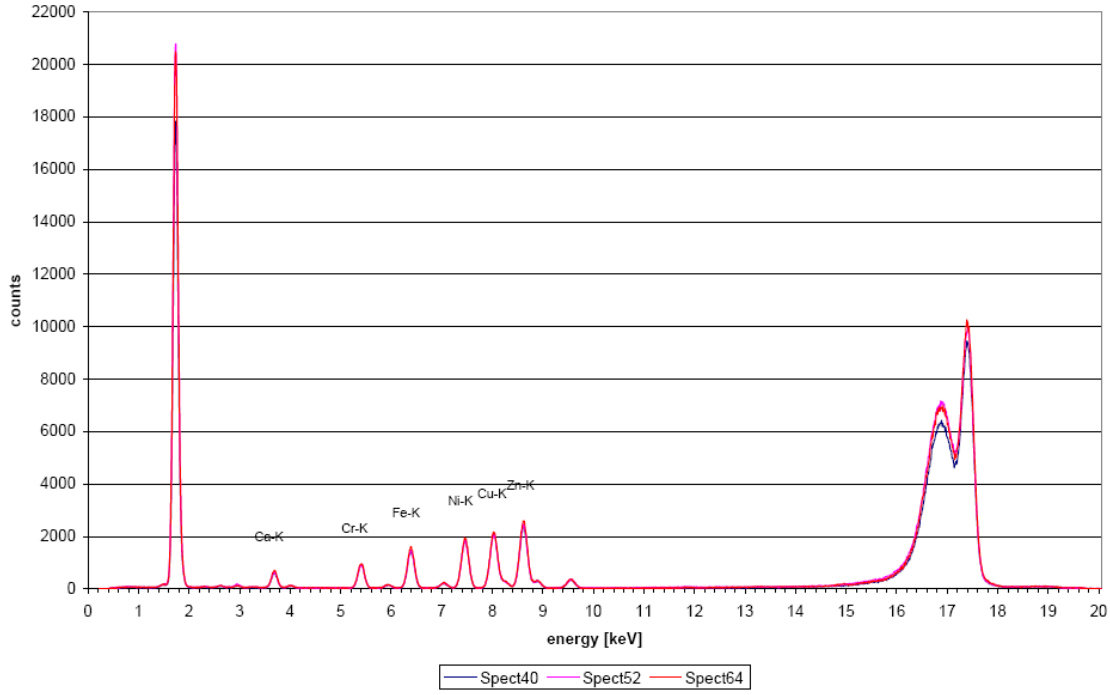


Abb. 9.20: Vergleich der drei Messungen desselben Punktes mit dem SiLi-Detektor (Wafer#2, Messpunkt Blau D: 1000pg Multielementstandard)

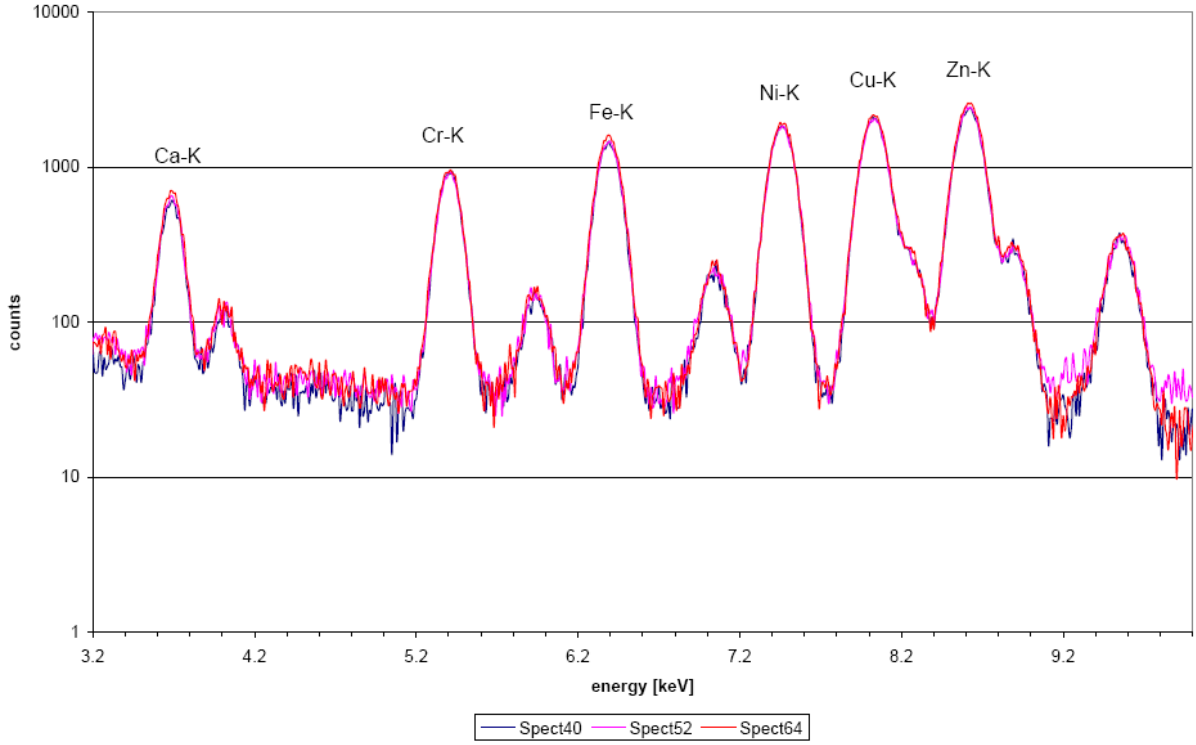


Abb. 9.21: Vergrößerter Ausschnitt von Abb. 9.20 in halblogarithmischem Maßstab

Auch hier erkennt man ein hohes Maß an Übereinstimmung.

Aus dem Vergleich der Spektren in halblogarithmischer Darstellung für den SDD und den SiLi-Detektor erkennt man bereits einen wesentlichen Unterschied zwischen den beiden Detektoren. Die Zählrate des OXFORD 80mm² Detektors ist wesentlich höher. Das gilt sowohl für die Gesamtzählrate als auch für den Hintergrund. Im nächste Kapitel werden die beiden Detektoren nun direkt gegenübergestellt und dieser Unterschied genauer untersucht.

9.4.2.2 Direkter Vergleich der Detektoren

Der erste Detektorvergleich erfolgte durch Gegenüberstellung der Zählraten. Das heißt, es wurden die Spektren verglichen und die sogenannte Empfindlichkeit („sensitivity“) für jeden Detektor ermittelt. Im zweiten Schritt wurde eine Evaluierung der Spektren mit AXIL durchgeführt um die Nachweisgrenze („limit of detection“ – LOD) der jeweiligen Messung zu ermitteln. Die LODs für jeden Detektor wurden verglichen.

Im folgenden wird als Beispiel für alle Messserien die Messung 02 der Serie Blau des Wafers#1 besprochen. Die Abbildungen zeigen alle Spektren dieser Messreihe.

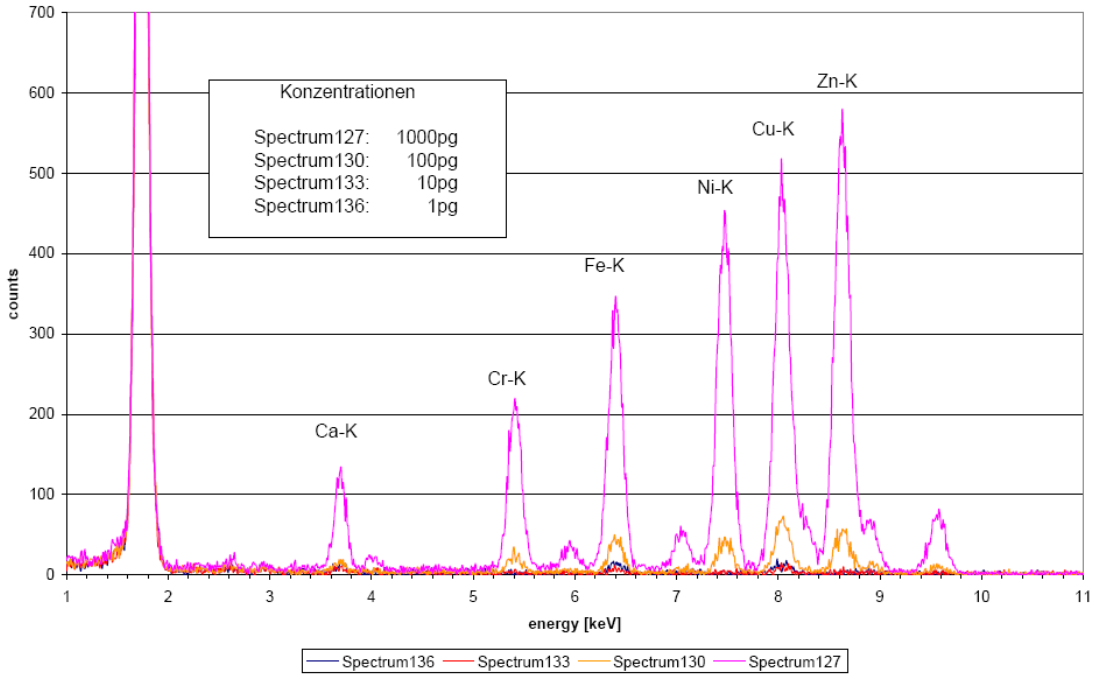


Abb. 9.22: Alle Spektren des SD-Detektors der Messung 02 der Serie Blau des Wafers#1

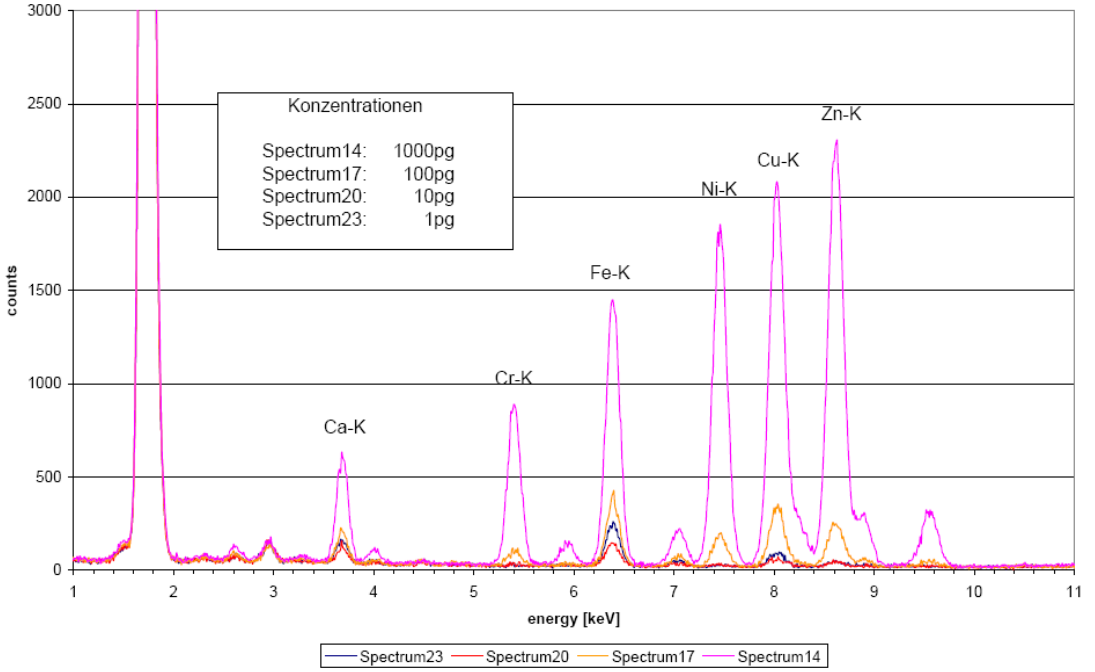


Abb. 9.23: Alle Spektren des SiLi-Detektors der Messung 02 der Serie Blau des Wafers#1

In Abb. erkennt man den Einfluss der Labor-Kontamination von Kalzium, Eisen und Kupfer auf die Spektren (höhere peaks der Fluoreszenzlinien). Dieser Einfluss wird später auch im Kapitel 9.5 noch einmal deutlich. Wie man bereits an den Spektren erkennt, wird die Kontamination die Quantifizierung dieser Elemente verfälschen.

An den Abbildungen 9.22 und 9.23 wird auch deutlich, dass die Messungen der 1pg und 10pg Konzentrationen problematisch sind, da man in den Bereich der Nachweisgrenzen kommt. Bei den Spektren dieser Messpunkte sind kaum noch Maxima wahrzunehmen und bei den Peaks von Ca, Fe und Cu handelt es sich um Verunreinigungen durch die Laborluft. Die folgenden Abbildungen zeigen dieses Problem deutlicher. Dabei wurde die Linearität der Netto-Zählrate (d.h. Gesamtzählrate minus Hintergrund) gegenüber den Elementkonzentrationen untersucht. Die Auswertung erfolgte in AXIL und ist in doppelt logarithmischem Maßstab dargestellt.

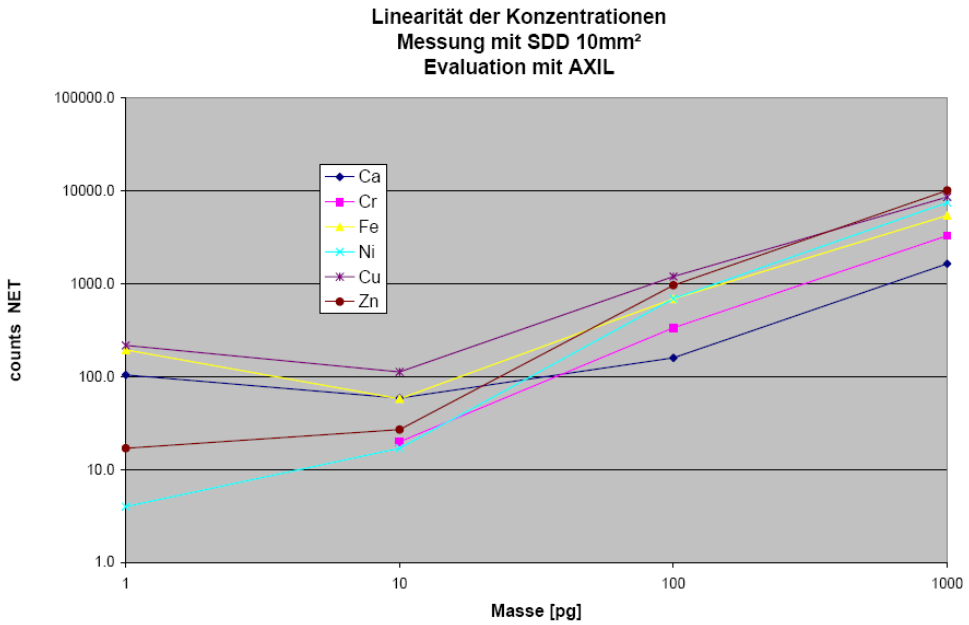


Abb. 9.24: Linearität der Konzentrationen; Datenquelle: SDD-Spektren 127,130,133,136

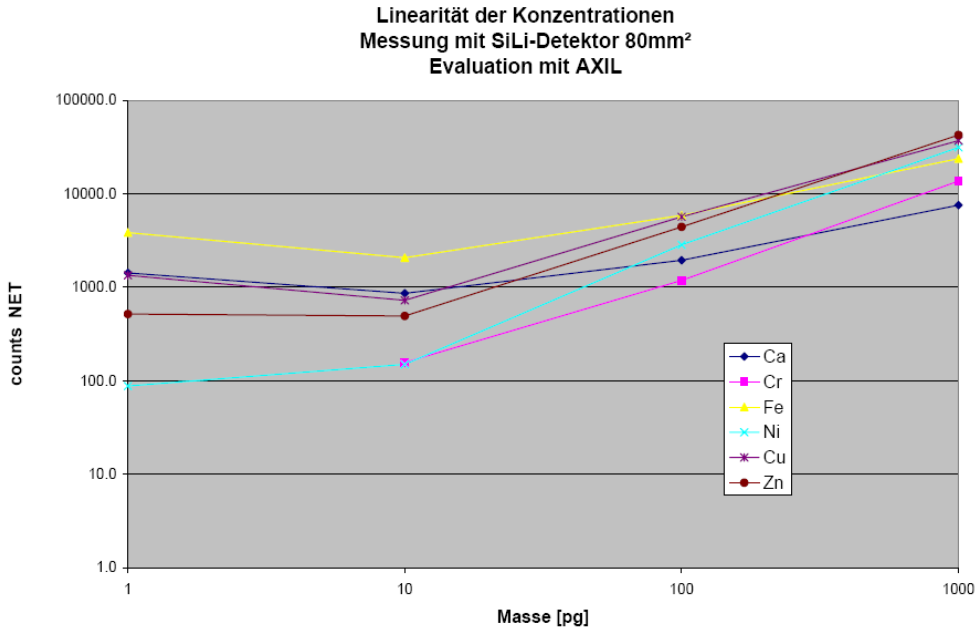


Abb. 9.25: Linearität der Konzentrationen; Datenquelle: SiLi-Spektren 14,17,20,23

Die Abbildungen 9.26 zeigt nun den direkten Vergleich dreier Spektren desselben Messpunktes – einmal mit dem Ketek 10mm² SDD, einmal mit dem Oxford 80mm² SiLi-Detektor und einmal mit dem Vortex 50mm² SDD aufgenommen.

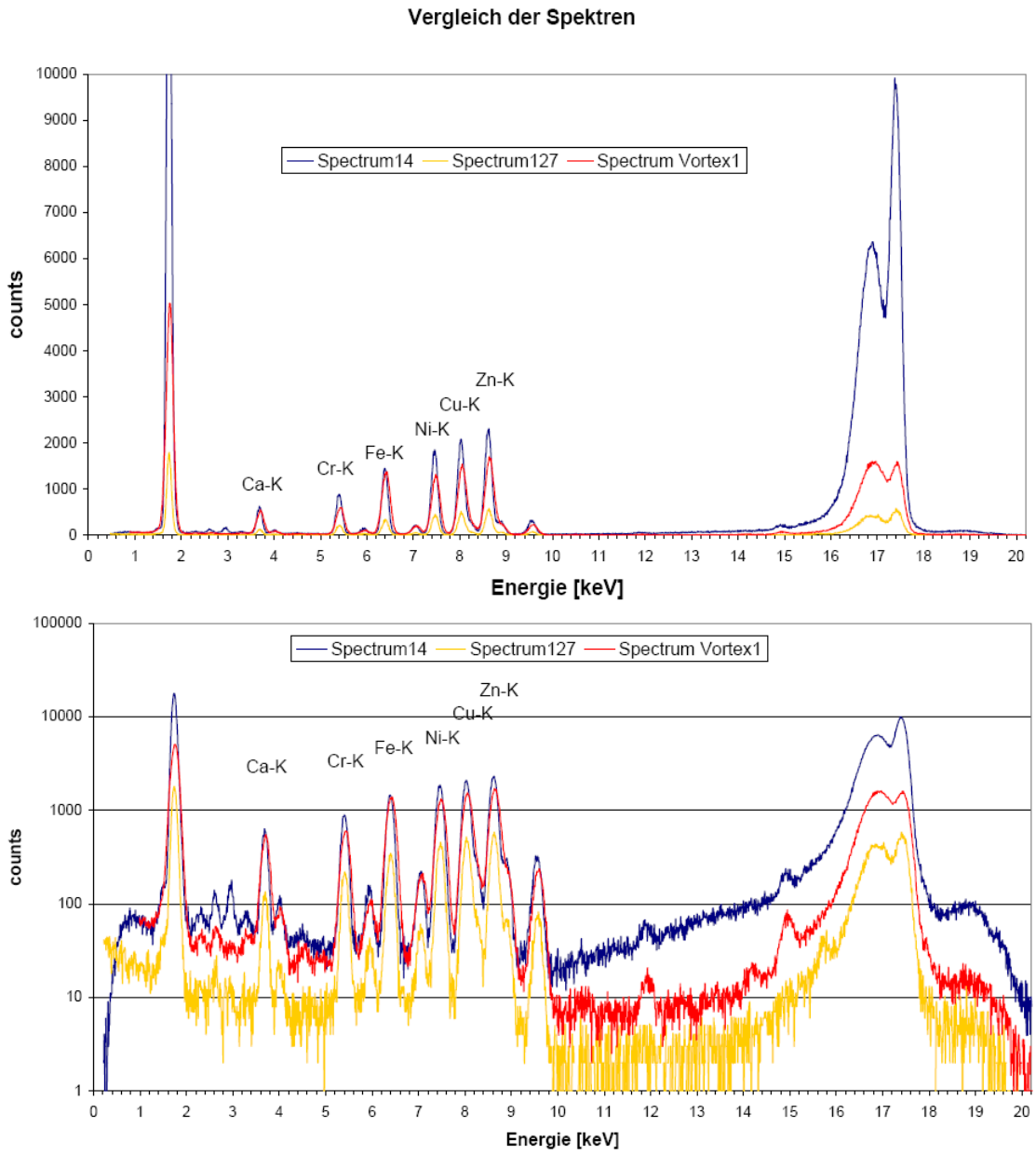


Abb.9.26: Vergleich der Spektren von SiLi-Detektor (*Spectrum14*) und SD-Detektoren (KETEK 10mm² SDD: *Spectrum127*; VORTEX 50mm² SDD: *Spectrum Vortex1*).

Diese Abbildung zeigt den deutlichen Unterschied in den Zählraten und den niedrigeren Hintergrund im Spektrum der SD-Detektoren.

Die Messung mit dem SDD 50mm² Detektor, die gemacht wurde um den Einfluss der Fläche des SDD auf die Zählrate einzuschätzen, zeigt, dass die größere Fläche eine deutliche Zählratensteigerung bewirkt. Dabei bleibt gleichzeitig der Vorteil des niedrigen Hintergrundes bei Messungen mit SDDs erhalten.

Um eine aussagekräftigere Bewertung der Detektoren zu erhalten ist ein Vergleich der Nettozählraten (in cps) einer Elementkonzentration pro Masseneinheit (in ng) üblich. Dieser Wert wird als „Sensitivity“ bezeichnet.
Zu diesem Zweck wurde die Nickel-Fluoreszenzlinie ausgewertet. Die Tabelle 9.7 zeigt die Ergebnisse dieser Auswertung für die Messserie Blau des Wafers#1 für alle drei Detektoren.

Punkt	Element
	Ni
Wafer#1	Mass (pg)
	1000
Serie Blau	
Punkt D	
Koord.: (40/0)	

	Ketek (LT = 500s)			Oxford (LT = 500s)			Vortex (LT = 1000s)
	1st meas.	2nd meas.	3rd meas.	1st meas.	2nd meas.	3rd meas.	
GROSS	7594	7828	8531	29953	32382	31346	58771
cps	15.188	15.656	17.062	59.906	64.764	62.692	58.771
NET	7304	7528	8244	29026	31307	30281	56772
cps	14.608	15.056	16.488	58.052	62.614	60.562	56.772
BG	290	300	287	927	1075	1065	1999
cps	0.58	0.6	0.574	1.854	2.15	2.13	1.999
LOD-500 [pg]	7.0	6.9	6.2	3.1	3.1	3.2	
LOD-1000 [pg]	4.9	4.9	4.4	2.2	2.2	2.3	2.4
LOD-1000 mean		**4.7**			**2.2**		**2.4**
Sensitivity (cps/ng)	14.6	15.1	16.5	58.1	62.6	60.6	56.8
S-mean		**15**			**60**		**57**
Spectrum ID	117.spe	127.spe	144.spe	2.spe	14.spe	28.spe	Vortex1.spd

Tabelle 9.7: Auswertung der Messergebnisse für alle drei Detektoren

Die Nachweisgrenzen wurden mit Hilfe der Formel

$$LOD = \frac{3 \cdot \sqrt{BG}}{NET} \cdot mass$$

für eine Livetime von 1000 Sekunden (LOD-1000) berechnet. Bei mehreren Messungen wurde außerdem deren Mittelwert bestimmt.

Die Tabelle 9.7 zeigt den Vergleich der ermittelten Nachweisgrenzen und der Sensitivities für den SiLi-Detektor, den SDD 10mm² und den SDD 50mm². Man sieht, dass der SiLi- und der SD- 50mm² Detektor fast gleiche Ergebnisse erzielen:

SiLi-Detektor:	**LOD: 2.2 pg**	**Sensitivity: 60 cps/ng**
SDD 50mm²:	**LOD: 2.4 pg**	**Sensitivity: 57 cps/ng**

Der KETEK SDD, mit der um einen Faktor 8 bzw. 5 kleineren Fläche, liefert etwa den doppelten Wert für die Nachweisgrenzen und einen 4-fach kleineren Wert für die Sensitivity:

SDD 10mm²:	**LOD: 4.7 pg**	**Sensitivity: 15 cps/ng**

9.5 Vergleich der Quantifizierungen

Um auch die Zuverlässigkeit der automatischen Quantifizierung des TXRF 8030W Systems mit eingebautem SDD zu überprüfen, wurden die Spektren des SiLi-Detektors und des 10mm² SD-Detektors quantifiziert. Dabei wurden die Soll-Werte (1pg bis 1000pg) mit den Messergebnissen von Siltronic und der Quantifizierung der 8030W Anlage (jeweils mit SDD und SiLi-Detektor) verglichen.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Quantifizierungen der 1000pg und 100pg Proben. Verwendet wurden die Daten der Messung 02 von Messserie Blau des Wafers#1. Die Konzentrationen 1pg und 10pg liegen bei einer Messdauer von 500s für den 10mm² SDD unterhalb der Nachweisgrenzen (vgl. Tabelle 9.7) und wurden daher nicht dargestellt. Außerdem ist der Einfluss der Kontamination durch das Labor in diesen Bereichen sehr groß.

Da die Kalibrierung des 8030-Systems (siehe Kapitel 6) natürlich mit dem jeweiligen Detektor erfolgte, war es nicht besonders überraschend, dass die Quantifizierung funktioniert. Diese Überprüfung zeigt aber, dass die Anlage auch nach der Adaption in vollem Umfang funktioniert.

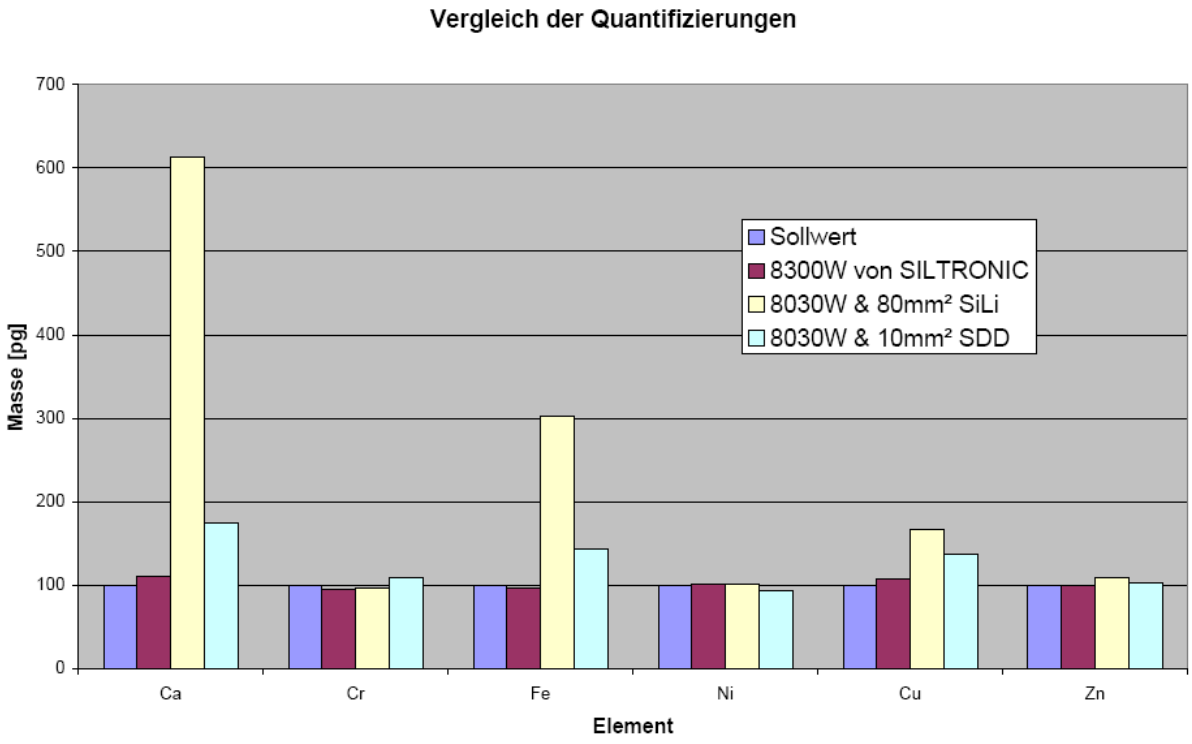


Abb. 9.27: Vergleich der Quantifizierungen für den 100pg Messpunkt (Messung 02, Messreihe Blau, Wafers#1).

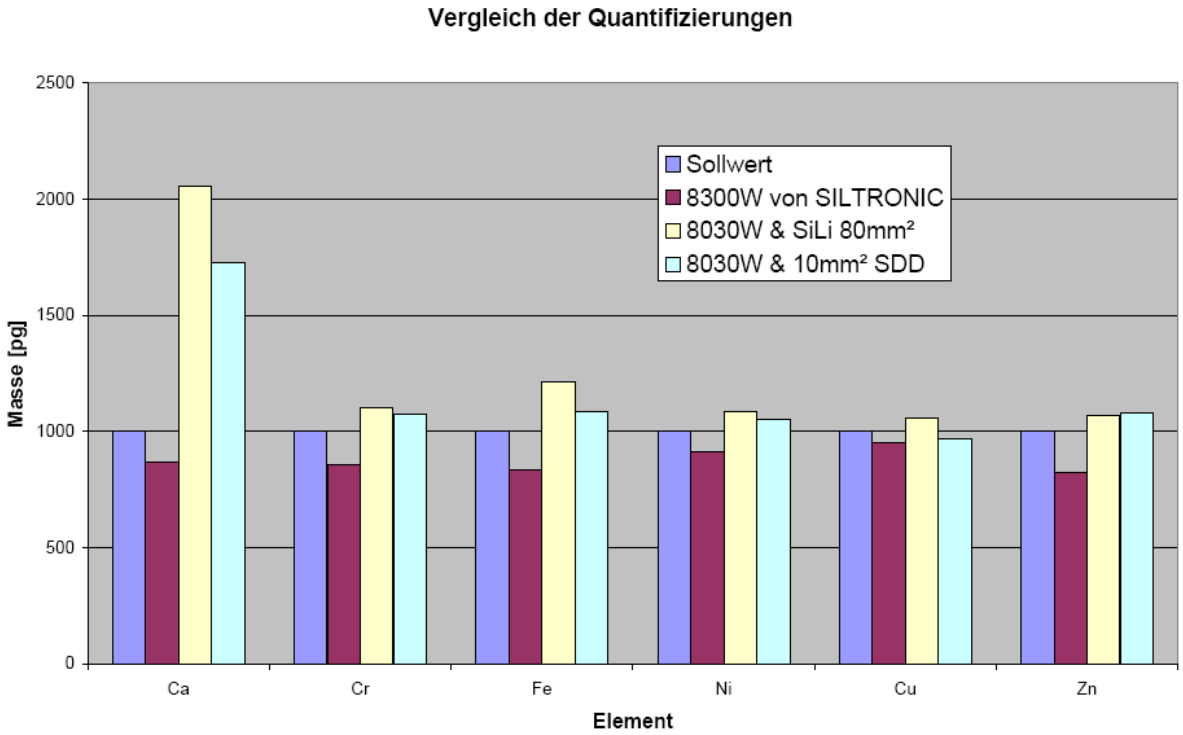


Abb. 9.28: Vergleich der Quantifizierungen für den 1000pg Messpunkt (Messung 02, Messreihe Blau, Wafers#1).

Wie bereits oben erwähnt, erkennt man auch in diesen Darstellungen die zunehmende Kontamination der Proben durch Ca, Fe und Cu. Für die Messungen des SiLi-Detektors, die nach den Messungen mit dem SDD stattfanden, ist die Verunreinigung deshalb größer. Für die restlichen Elemente findet man gute Übereinstimmung mit den Sollwerten.

10 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

"**In bunten Bildern wenig Klarheit,**
Viel Irrtum und ein Fünkchen Wahrheit,..."
Aus Goethes "Faust", Vers 171 und 172

Ziel dieser Arbeit war es, einen Silizium Drift Detektor der Firma Ketek so in die TXRF 8030W Anlage zu integrieren, dass ein vollautomatischer Betrieb des Systems weiterhin möglich ist.

Die Verwendung eines Peltier-gekühlten SD-Detektors hat im Vergleich zum Betrieb der Anlage mit einem SiLi-Detektor den Vorteil, dass die Verwendung von flüssigem Stickstoff entfällt. Dies ist speziell unter Reinraumbedingungen, wie sie in einem industriellen Labor zur Analyse von Si-Wafern herrschen, von großem Vorteil.

Die Vorarbeiten auf diesem Gebiet, im speziellen die Diplomarbeit von F. Osmic, gaben Anlass zu der Annahme, dass die Verwendung eines SD-Detektors außerdem auch die Nachweisgrenzen der Anlage verbessern könnte, da der Detektorkristall aufgrund der Bauweise des SDDs näher an die Waferoberfläche herangebracht werden kann. Die äußerst guten Ergebnisse im Bereich der Nachweisgrenzen beruhten bei dieser Arbeit allerdings auch auf der Tatsache, dass bei den Messungen mit dem SDD der Helium-Port der Anlage nicht benützt wurde. Dadurch konnte nämlich der Detektor noch einige mm näher an die Probe herangebracht werden als der SiLi-Detektor. Ein vollautomatischer Betrieb ist bei der TXRF 8030W Anlage so allerdings nicht ratsam, da der He-Port nicht nur zur Spülung der Waferoberfläche mit Helium dient, sondern auch einen Sensor besitzt, der notfalls verhindert, dass die Probe bei der automatischen Höhenanpassung gegen den Detektor stößt. Auch das Problem der Kommunikation zwischen Detektor und Anlage wurde nicht behandelt. Daher wurden damals alle Messungen mit manueller Probenanpassung durchgeführt.

Die Aufgabenstellung dieser fortführenden Arbeit war also die Herstellung der Kommunikation zwischen SDD und 8030-System, die mechanische Integration dieses Detektors in die Anlage und die Durchführung einer Messreihe um anhand der Ergebnisse einen Vergleich der Detektoren bei einem Betrieb in identischer Messgeometrie ziehen zu können.

Um auch noch den Einfluss der Fläche des Detektorkristalls auf die Zählrate abschätzen zu können wurden zuletzt auch Messungen mit dem Vortex 50mm² SDD der Firma Radiant durchgeführt. Diese Messungen wurden zwar im manuellen Modus aber in identischer Messgeometrie, d.h. mit He-Port durchgeführt.

Das Kommunikationsproblem wurde durch die Entwicklung der W-Box gelöst, welche die Signale des SDD für den digitalen Pulsprozessor der 8030 Anlage verständlich macht. Zur Befestigung des Detektors wurde eine Halterung gebaut, die den Detektorfinger in die selbe Position bringt wie den des SiLi-Detektors und die Messungen erfolgten mit eigens dafür hergestellten Multielement-Proben der Firma Siltronic.

Bei der Durchführung der Messungen zeigte sich, dass alle entwickelten Komponenten zuverlässig funktionieren.

Die Auswertung der Messungen erfolgte mit AXIL für DOS und dem Softwarepaket des TXRF 8030-Systems, wobei einige Konvertierungsprogramme neu entwickelt wurden um die Vielzahl an verschiedenen Dateiformaten, in denen die Spektren nach der Aufnahme vorlagen in ein einheitliches, von AXIL und danach von Microsoft™ EXCEL lesbares, Format zu bringen.

Die folgende Tabelle fasst die Ergebnisse der Messungen mit den drei verschiedenen Detektoren zusammen.

	Sensitivity [cps/ng]	LOD-1000 [pg]
SDD 10mm²	16	4.5
Si(Li) 80mm²	63	2.2
SDD 50mm²	57	2.4

Tabelle 10.1: Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Werte die mit dem Ketek SDD erreicht wurden, liegen hinter den Erwartungen aufgrund der Vorarbeiten. Dies ist eine direkte Folge des Betriebes im vollautomatischen Modus, der die drei Detektoren in identische Messgeometrie vergleicht.

Für die Zukunft wäre es sehr interessant, die nächste Generation von Ketek 100mm² SD-Detektoren zu testen, für deren Vorverstärkersignal die W-Box entwickelt wurde. Die Messungen mit dem 50mm² SDD der Firma Radiant haben nämlich fast gleiche Werte ergeben, wie für den SiLi-Detektor mit 80mm² Kristallfläche. Eine Verbesserung der Nachweisgrenzen scheint mit diesen Detektoren in Reichweite.
Außerdem könnten diese neuen SDDs ein entscheidender Vorteil bei der Technik des Wafer-Mappings sein, bei der die Oberfläche eines ganzen Wafers vermessen wird. Denn eventuell kann die Anzahl der dazu nötigen Messpunkte durch die große Fläche des Detektorkristalls reduziert werden.

Um die Nachweisgrenzen der TXRF 8030W Anlage, die zur Verfügung stand, zu verbessern ist ein Umbau auf ein Monochromatorsystem mit gekrümmtem Multilayer möglich.

Des weiteren könnte der Nachweis von Elementen niedriger Ordnungszahl ($Z<14$), welcher in der Halbleiterindustrie ein immer dringenderes Anliegen wird, durch einen Umbau des Systems für den Betrieb mit einer Röntgenröhre mit Chromanode untersucht werden. Auch dabei wäre der Einsatz von SDDs, die mit extrem dünnen Detektorfenstern bestückt werden können, denkbar.

QUELLENNACHWEIS

[AXA] **axasdrawsmall.gif: www, 26.09.05,** http://www.ketek.net/Media/product/axasdrawsmall.gif

[BIL] **BILDERBACK, D.H., LAIRSON, B.M., BARBEE, T.W. Jr., LEE, G.E., SPARKS, C.J., Jr.,** Nucl. Instr. and Meth. 208, 251 (1983)

[BÖH] **BÖHM, M.: Physikalische und Technologische Grundlagen der Informatik,** Vorlesungsskriptum, Universität-Gesamthochschule Siegen

[BUR] **BURTE, E. P.: Technologie der Halbleiterfertigung,** Vorlesungsskriptum, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

[DTV1] **dtv3226, BREUER H.: dtv-Atlas zur Physik Band 1,** Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH & Co. KG, München, 5. Auflage September 1996

[DTV2] **dtv3227, BREUER H.: dtv-Atlas zur Physik Band 2,** Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH & Co. KG, München, 4. Auflage Mai 1996

[DTV3] **dtv3009, BRÖCKER B.: dtv-Atlas zur Atomphysik,** Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH & Co. KG, München, 5. Auflage Februar 1993

[EGG] **EGGERT, T.: Der Ketek Silizium Driftdetektor: Grundlagen Anwendungen Funktionsprinzipien, www, 18.11.04,** http://www.ketek.net

[ETFH] **Tiegelfreies Zonenschmelzverfahren.jpg & Czochralski-Verfahren.jpg: www, 17.06.05,** http://www.et.fh-mannheim.de/kni/pvr/pv/halbleiter/halbleiter_band.html

[FOE] **FÖLL, H., CARSTENSEN, J.: Einführung in die Materialwissenschaft II, www, 06.04.05,** http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw2_ge/index.html

[GÖR] **GÖRGL, R.:** Dissertation TU-Wien 1995

[HER] **HERGLOTZ, H.K., BIRKS, S.: X-ray Spectrometry**, Pract Spectrometry Vol.2, Marcel Dekker Inc., 1978

[IEAP] **Diodenkennlinie01.jpg & Kennlinie Ge-Si01.jpg: www, 18.02.05,** http://www.ieap.uni-kiel.de/plasma/ag-piel/elektronik/V9.html

[JEN81] **JENKINS, R., GOULD, R.W., GEDCKE, D.: Quantitative X-Ray Spectrometry**, Marcel Dekker, Inc. 1981

[JEN99] **JENKINS, R.: X-Ray Fluorescence Spectrometry,** 2nd ed.; Chemical Analysis Vol. 152: John Wiley & Sons Inc., New York 1999

[KEM] **KEMMER, J.: New Concepts of Silicon Drift Detectors and Electronics for Industrial Applications,** Vortragsunterlagen, 2004

[KLO] **KLOCKENKÄMPER, R.: Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis,** J. Wiley & Sons Inc., 1997

[KRA] **KRAMERS, H.A.:** Phil. Mag. 46 (1923) 836-871 **On the Theory of X-Ray Absorption and of the Continuous X-Ray Spectrum**

[KRE] **KREGSAMER, P., STRELI, C., WOBRAUSCHEK, P., GATTERBAUER, H., PIANETTA P., PALMETSHOFER, L., BREHM, L.: Synchrotron Radiation-excited Glancing Incidence XRF for Depth Profile and Thin-Film Analysis of Light Elements** X-Ray Spectrom. 28, 292-296 (1999)

[KUE] **KUECK, H.: Vorlesungsskript, www, 18.11.2005,** http://www.uni-stuttgart.de/izfm/lehre/Dotier.pdf

[LAD] **LADISICH, W.:** Dissertation TU-Wien 1993

[MAR] **MARTI, O., PLETTL, A.,: Physikalische Elektronik und Messtechnik,** Vorlesungsskriptum, Universität Ulm, 3. Juni 2005

[MET] **METZGER, D.: Elektrische Schaltungen und Bauelemente,** Skript zur Vorlesung von Prof. Dr. Ing. habil. Meusel, 2001

[MOX] **MoxtekAP3DataSheet.pdf, www, 12.10.05,** http://www.moxtek.com

[OSM] **OSMIC, F.:** Diplomarbeit TU-Wien 2002

[OXF] **OXFORD INTRUMENTS**: **Energy Dispersive X-Ray Microanalysis Hardware,** Artikel, Oxford Instruments Analytical Ltd., 2002

[PAH1] **PAHLKE, S.: Analytik in der Halbleiterindustrie am Beispiel der "Total X-Ray-Fluorescence" TXRF,** Vortragsunterlagen, 2004

[PAH2] **PAHLKE, A.:** Dissertation Technische Universität München 2004

[POH] **POHL, M.:** Dissertation Universität Bielefeld 2002

[PRA] **PRANGE A., SCHWENKE H.:** Adv. X-ray Anal. 35, 899 (1993)

[SIE] **SIEGBAHN, M.: Spektroskopie der Röntgenstrahlen**, 2.Aufl., Berlin: Springer 1931

[SKA] **SKALICKY, P.: Einführung in die Festkörperphysik,** Vorlesungsskriptum, Version 1.3 (1991)

[SLS] **LightTube1.jpg: www, 09.10.2005,** http://sls.web.psi.ch/view.php/about/whatis/description/whatis/LightTube1.jpg

[STR] **STRELI, C.: X-Ray Analysis with Synchrotron Radiation,** Vorlesungsskriptum, Version 1.3 (1999)

[ULR] **ULREY, C.T.**: Phys. Rev. 11 (1918) 401-410 **An Experimental Investigation of the Energy in the Continuous X-Ray Spectra of Certain Elements**

[WEI] **WEISBROD, U., GUTSCHKE, R., KNOTH, J., SCHWENKE, H.**: Fresenius Z. Anal. Chem. 83, 341 (1991)

[WHI] **WHISTON C.: X-Ray Methods,** Wiley and Sons, London 1987, ISBN: 0 471 91386 3

[WOB] **WOBRAUSCHEK, P.: Doktorarbeit**, TU-Wien 1975

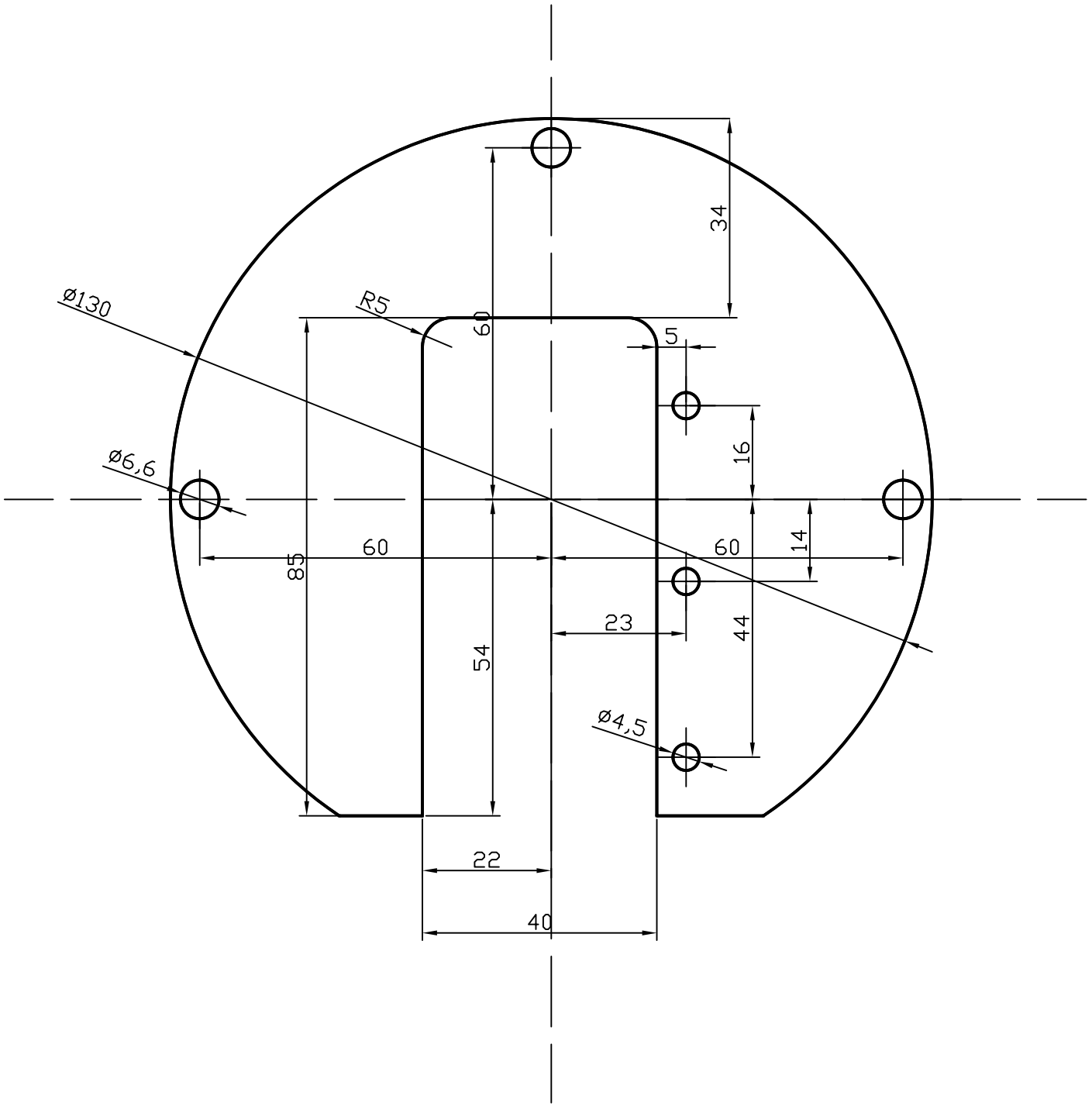
[WOB1] **WOBRAUSCHEK, P., STRELI, C.: Total Reflection X-ray Fluorescence** Encyclopedia of Analytical Chemistry, pp. 13384-13414; John Wiley & Sons Ltd., Chichester 2000;

[WOB2] **WOBRAUSCHEK, P.: Spezialverfahren der Röntgenfluoreszenzanalyse,** Vorlesungsskriptum

[YON] **YONEDA, Y., HORIUCHI, T.:** Rev. Sci. Inst. 42, 1069 (1971)

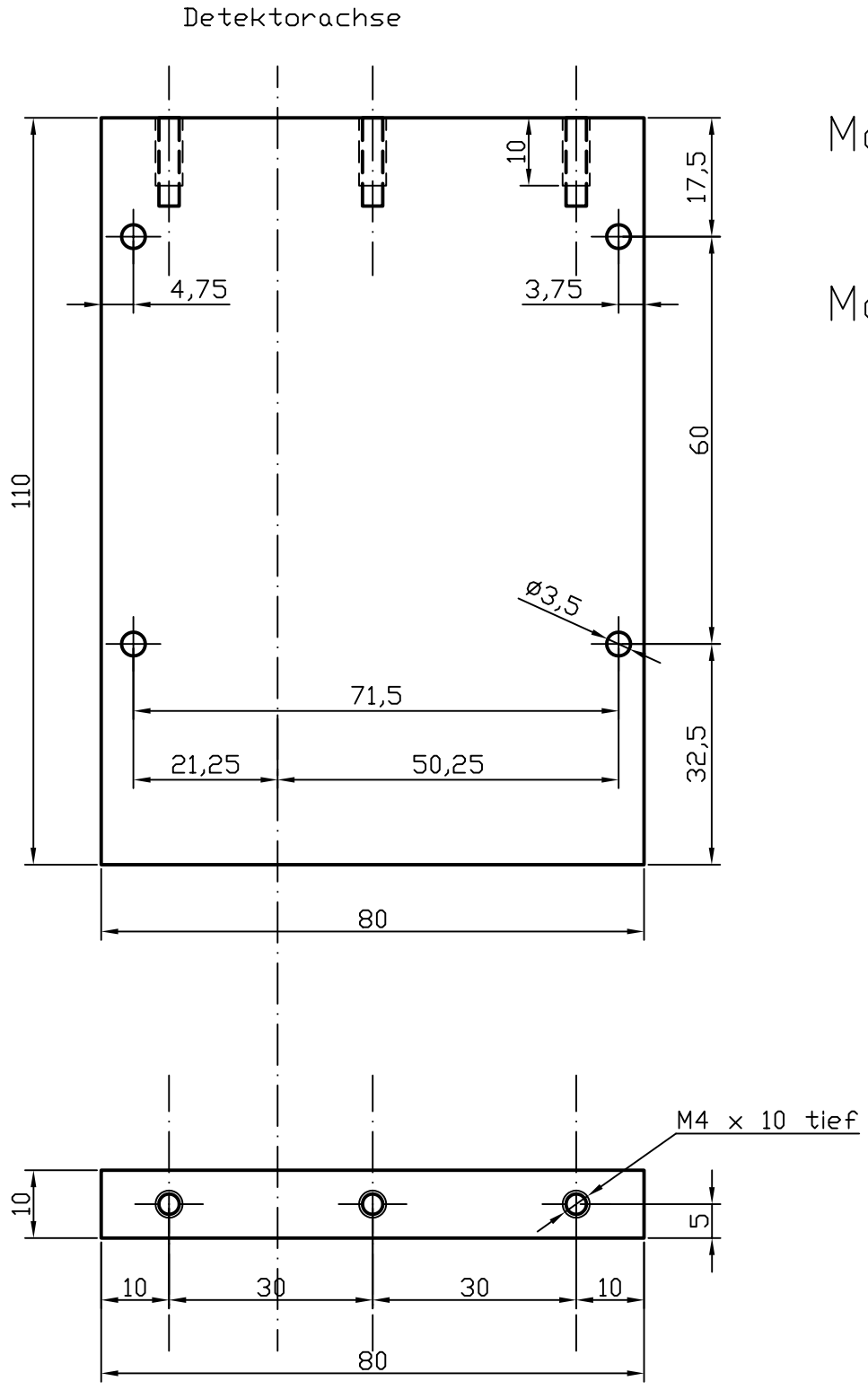
ANHANG A

Dieser Anhang enthält die Baupläne der Haltevorrichtungen, die zum Einbau der Silzium-Drift-Detektoren in die TXRF 8030W Anlage nötig waren.



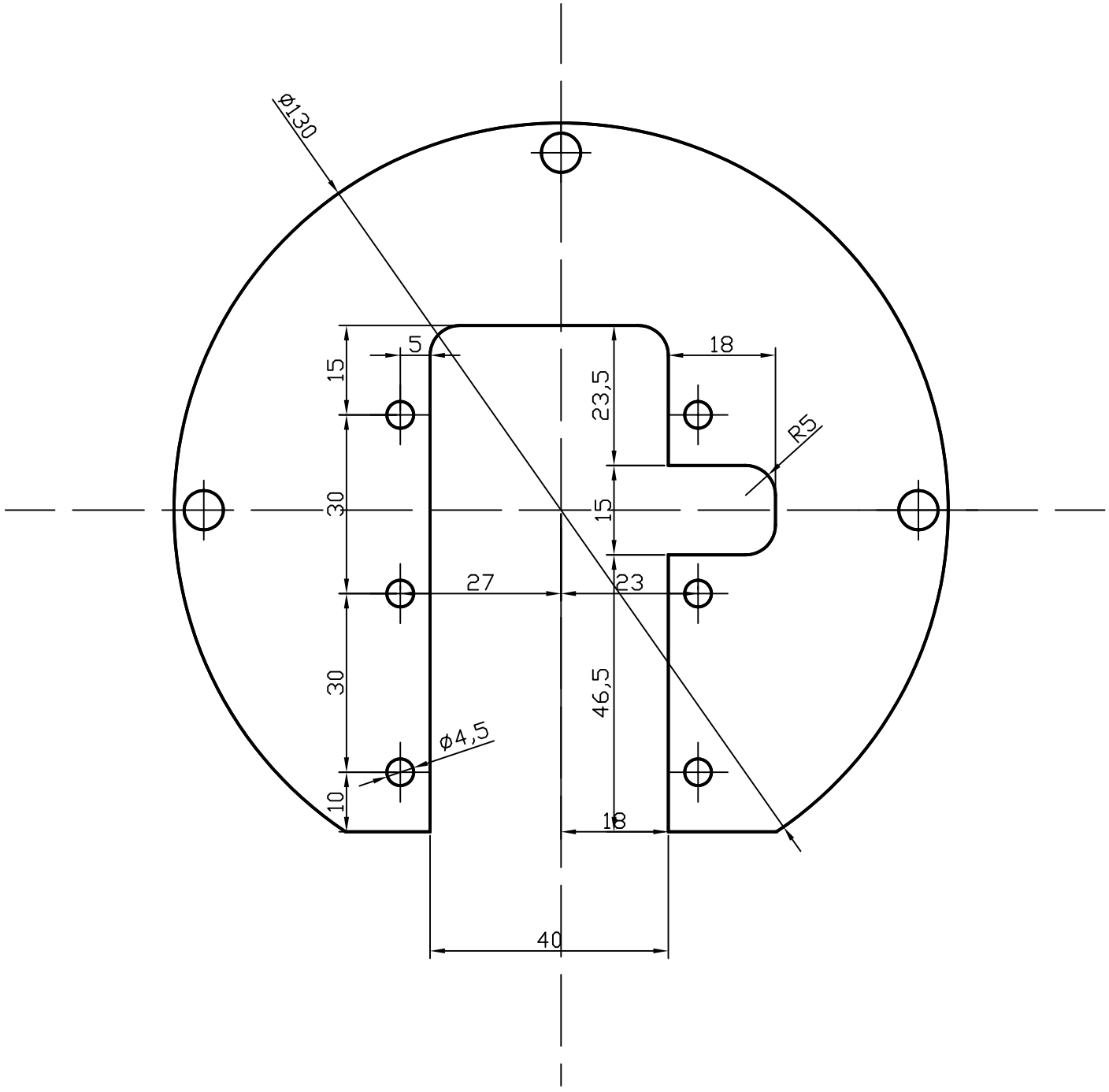
Material: Aluminium
Dicke: 10

Maßstab: 1:1



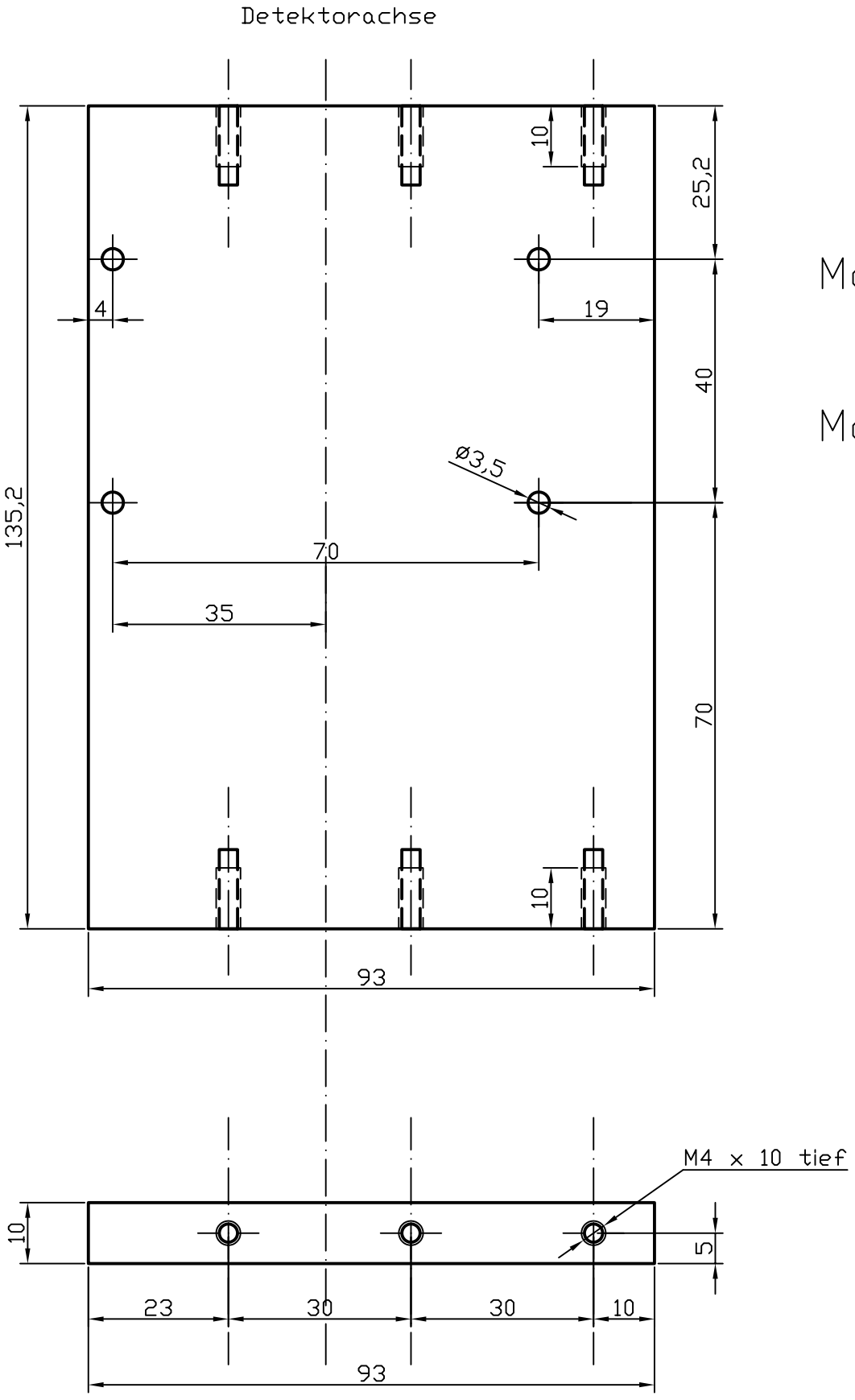
Material:
Aluminium

Maßstab: 1:1



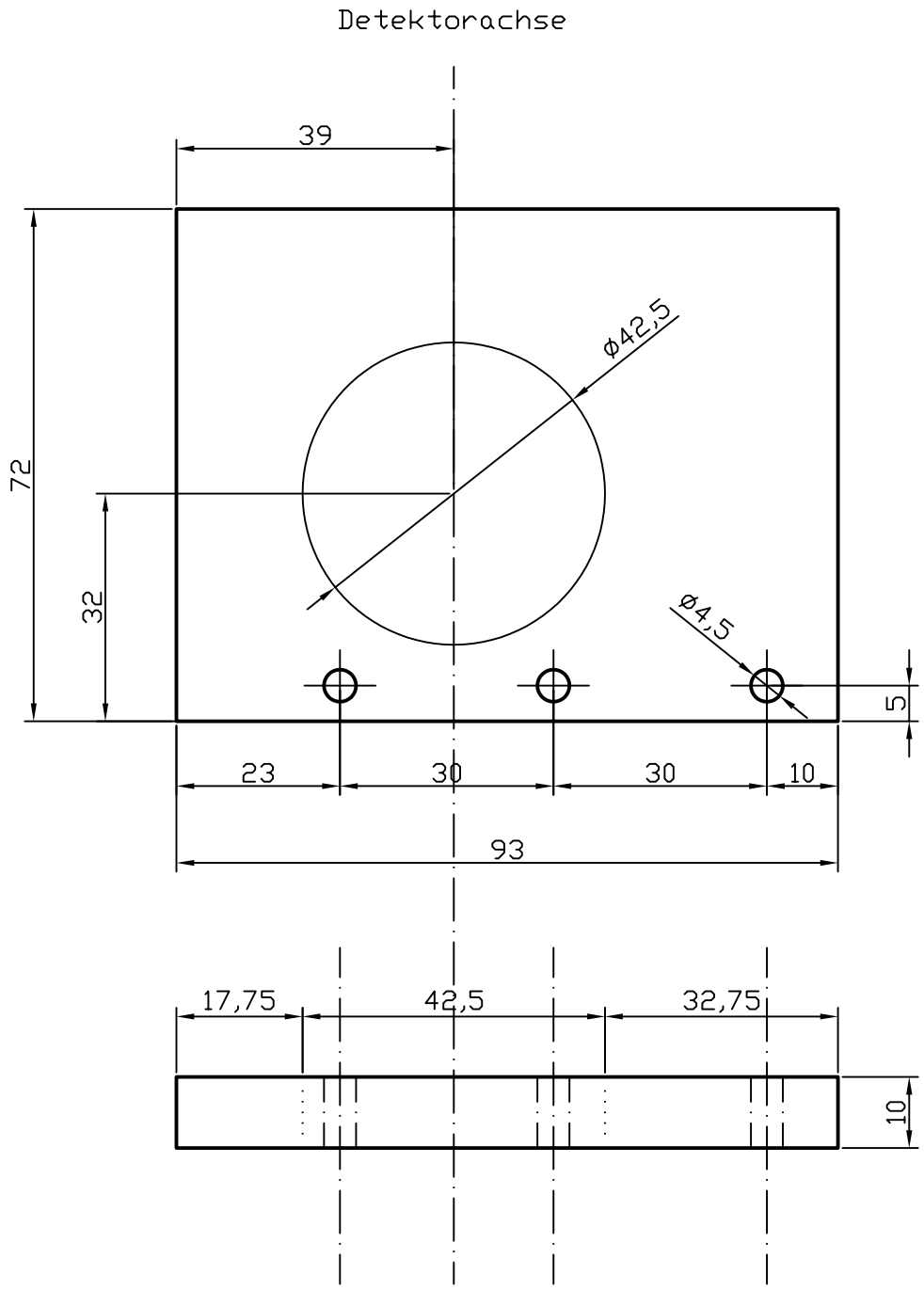
Material: Aluminium
Dicke: 10

Maßstab: 1:1



Material:
Aluminium

Maßstab: 1:1



Material:
Aluminium

Maßstab: 1:1

ANHANG B

Anhang B enthält den Quellcode aller Programme, die im Zuge dieser Arbeit geschrieben wurden.

Quellcode zum Programm Dat-Converter

Quellcode zum Programm SpeXL

Form1 - 1

```
Private Sub Convert_Click()
    Dim i, j, n, s1, s2, s3 As Integer
    Dim PfadName, NewFile, FileName As String
    Dim Zeile, DatenZeile, Wort() As String
    Dim PeakData As Boolean


    PeakData = False
    n = 0
    DatenZeile = ""

    If SelList.ListCount <> 0 Then
        For i = 1 To SelList.ListCount

            FileName = SelList.List(i - 1)
            PfadName = File1.Path + "\" + FileName
            NewFile = Mid(PfadName, 1, Len(PfadName) - 4) + "-ASCII.TXT"

            On Error GoTo DateiFehler
            Open PfadName For Input As #1
            Open NewFile For Output As #2
            While Not EOF(1)
                Line Input #1, Zeile
                s1 = InStr(Zeile, Chr(186))
                If s1 <> 0 Then
                    Zeile = Replace(Zeile, Chr(241), Chr(177))  'plusminus ersetzung
                    Zeile = Mid(Zeile, s1 + 1)
                    Zeile = Replace(Zeile, Chr(186), Chr(9))    '"°" durch tab ersetzt
                    Zeile = Trim(Zeile)
                    s2 = InStr(Zeile, "PEAK")
                    If s2 <> 0 Then
                        Print #2, Zeile
                        Print #2,
                        Line Input #1, Zeile
                        Line Input #1, Zeile
                        Line Input #1, Zeile
                        Line Input #1, Zeile
                        Line Input #1, Zeile
                        PeakData = True
                    ElseIf PeakData Then
                        If Zeile = "" Then
                            Print #2,
                        Else
                            s3 = InStr(Zeile, "BACKGROUND")
                            If s3 = 0 Then
                                Wort() = Split(Zeile)
                                Zeile = ""
                                j = 0
                                While Wort(j) <> Chr(9)
                                    If Wort(j) <> "" Then
                                        DatenZeile = DatenZeile + Wort(j) + Chr(9)
                                        n = n + 1
                                    End If
                                    j = j + 1
                                Wend
                                If n = 5 Then
                                    Print #2,
                                    Print #2, "Nr."; Chr(9); "Line"; Chr(9); "peak area"; Chr(9); C
hr(9); "st. dev"
                                    Print #2, DatenZeile
                                    n = 0
                                    DatenZeile = ""
                                    Print #2, Chr(9); Chr(9); "E(keV)"; Chr(9); "rel. int."; Chr(9)
; "peak area"; Chr(9); Chr(9); "st. dev"; Chr(9); "chi-sq"; Chr(9); "chan#"; Chr(9); "fwhm (eV)"; C
hr(9); "Backgr"; Chr(9); "tot.abs"
                                ElseIf n = 11 Then
                                    Print #2, Chr(9); DatenZeile
                                    n = 0
                                    DatenZeile = ""
                                End If
                            Else
                                Print #2, Zeile
                                PeakData = False
                            End If
                        End If
                    Else
```

```
                        Print #2, Zeile
                    End If
                Else
                    Print #2,
                End If

            Wend
            Close #1
            Close #2
        Next i
    Call MsgBox("Conversion finished!", 0)
    End If
    Exit Sub
DateiFehler:
    Call MsgBox(Err.Description + " File: " + FileName, 16)
    If Err.Number = 62 Then
        Close #1
        Close #2
        Kill NewFile
    End If
    Call MsgBox("Conversion abortet!", 16)
End Sub

Private Sub Dir1_Change()
    SelList.Clear
    File1.Path = Dir1.Path
End Sub

Private Sub Drive1_Change()
    On Error GoTo LaufwerksFehler
    SelList.Clear
    Dir1.Path = Drive1.Drive
    File1.Path = Dir1.Path
    Exit Sub
LaufwerksFehler:
    Call MsgBox(Err.Description, 16, "Error")
    File1.Path = Dir1.Path
End Sub

Private Sub Exit_Click()
    SelList.Clear
    End
End Sub

Private Sub File1_Click()
    Dim i As Integer
    SelList.Clear
    For i = 1 To File1.ListCount
        If File1.Selected(i - 1) Then SelList.AddItem (File1.List(i - 1))
    Next i
End Sub

Private Sub Form_Load()
    Call Drive1_Change
    Call Dir1_Change
End Sub

Private Sub SelAll_Click()
    Dim i As Integer
    SelList.Clear
    For i = 1 To File1.ListCount
        File1.Selected(i - 1) = True
        Call File1_Click
    Next i
End Sub
```

ConvForm1 - 1

```
Option Explicit

Private Sub ConvertOUT()
    Dim i, j, n, s1, s2, s3 As Integer
    Dim PfadName, NewFile, FileName As String
    Dim Zeile, DatenZeile, Wort() As String
    Dim PeakData As Boolean


    PeakData = False
    n = 0
    DatenZeile = ""

    If SelList.ListCount <> 0 Then
        For i = 1 To SelList.ListCount

            FileName = SelList.List(i - 1)
            PfadName = File1.Path + "\" + FileName
            NewFile = Mid(PfadName, 1, Len(PfadName) - 4) + "-OUT.TXT"

            On Error GoTo DateiFehler
            Open PfadName For Input As #1
            Open NewFile For Output As #2
            While Not EOF(1)
                Line Input #1, Zeile
                s1 = InStr(Zeile, Chr(186))
                If s1 <> 0 Then
                    Zeile = Replace(Zeile, Chr(241), Chr(177))  'plusminus ersetzung
                    Zeile = Mid(Zeile, s1 + 1)
                    Zeile = Replace(Zeile, Chr(186), Chr(9))    '"°" durch tab ersetzt
                    Zeile = Trim(Zeile)
                    s2 = InStr(Zeile, "PEAK")
                    If s2 <> 0 Then
                        Print #2, Zeile
                        Print #2,
                        Line Input #1, Zeile
                        Line Input #1, Zeile
                        Line Input #1, Zeile
                        Line Input #1, Zeile
                        Line Input #1, Zeile
                        PeakData = True
                    ElseIf PeakData Then
                        If Zeile = "" Then
                            Print #2,
                        Else
                            s3 = InStr(Zeile, "BACKGROUND")
                            If s3 = 0 Then
'--------------------------- "echte" Daten einlesen
                                Wort() = Split(Zeile)
                      'jedes durch space getrennte wort wird ein wort(index)
                                Zeile = ""
                                j = 0
                                While Wort(j) <> Chr(9)
                                    If Wort(j) <> "" Then
                    If Wort(j + 1) = "-K" Or Wort(j + 1) = "-L" Or Wort(j + 1) = "-esc" Then
' wenn das nächste wort eigentlich noch zu diesem gehört weil:
' 1.) manche elemente haben nur einen buchstaben - diese zeilen werden  mit 6 worten gezählt,
'     weil AXIL einen abstand einfügt. BSP.: Phosphor: P -K dagegen Silizium: Si-K
' 2.) AXIL schreibt auch escape peaks in dieser Form in OUT Files: KA1 -esc
'     daher haben manche Zeilen auch 12 Worte bei der Zählung
                                        DatenZeile = DatenZeile + Wort(j)
'                         dann ohne tabulator dahinter und keine erhöhung von n
                     Else
                                        DatenZeile = DatenZeile + Wort(j) + Chr(9)
                                        n = n + 1
                     End If
                                    End If
                                    j = j + 1
                                Wend
                                If n = 5 Then
                                    Print #2,
                                    Print #2, "Nr."; Chr(9); "Line"; Chr(9); "peak area"; Chr(9); C
hr(9); "st. dev"
                                    Print #2, DatenZeile
                                    n = 0
                                    DatenZeile = ""
```

```
                                    Print #2, Chr(9); Chr(9); "E(keV)"; Chr(9); "rel. int."; Chr(9)
; "peak area"; Chr(9); Chr(9); "st. dev"; Chr(9); "chi-sq"; Chr(9); "chan#"; Chr(9); "fwhm (eV)"; C
hr(9); "Backgr"; Chr(9); "tot.abs"
                                ElseIf n = 11 Then
                                    Print #2, Chr(9); DatenZeile
                                    n = 0
                                    DatenZeile = ""
                                End If
                            Else
                                Print #2, Zeile
                                PeakData = False
                            End If
                        End If
                    Else
                        Print #2, Zeile
                    End If
                Else
                    Print #2,
                End If

            Wend
            Close #1
            Close #2
        Next i
        Call MsgBox("Conversion finished!", 0)
'------------------ Liste der convertierten dateien an mainform übergeben
        MainForm.OpenFilesPath = File1.Path
        For i = 1 To SelList.ListCount
            FileName = SelList.List(i - 1)
            FileName = Mid(FileName, 1, Len(FileName) - 4) + "-OUT.TXT"
            MainForm.OpenFiles.AddItem (FileName)
        Next i
        Call Abort_Click    ' ... und zurück zu mainform
    Else
        Call MsgBox("No Files selected!", vbExclamation, "Problem")
    End If
    Exit Sub
DateiFehler:
    Call MsgBox(Err.Description + " File: " + FileName, 16, "Problem")
    If Err.Number = 62 Then
        Close #1
        Close #2
        Kill NewFile
    End If
    Call MsgBox("Conversion abortet!", 16, "Problem")
End Sub

Private Sub ImportSPE()
    Dim i As Integer
    If SelList.ListCount <> 0 Then
        MainForm.OpenSpectPath = File1.Path
        For i = 1 To SelList.ListCount
            MainForm.OpenSpect.AddItem (SelList.List(i - 1))
        Next i
    Else
        Call MsgBox("No Files selected!", vbExclamation, "Problem")
    End If
    Call Abort_Click
End Sub

Private Sub cmbImport_Click()
    If MainForm.FileTypeOUT Then
        Call ConvertOUT
    Else
        Call ImportSPE
    End If
End Sub

Private Sub Dir1_Change()
    SelList.Clear
    File1.Path = Dir1.Path
End Sub

Private Sub Drive1_Change()
    On Error GoTo LaufwerksFehler
    SelList.Clear
```

```
    Dir1.Path = Drive1.Drive
    File1.Path = Dir1.Path
    Exit Sub
LaufwerksFehler:
    MsgBox Err.Description, vbCritical, "Problem"
    File1.Path = Dir1.Path
End Sub

Private Sub Abort_Click()
    SelList.Clear
    Unload Me
End Sub

Private Sub File1_Click()
    Dim i As Integer
    SelList.Clear
    For i = 1 To File1.ListCount
        If File1.Selected(i - 1) Then SelList.AddItem (File1.List(i - 1))
    Next i
End Sub

Private Sub Form_Load()
    If MainForm.FileTypeOUT Then
        ConvForm1.Caption = "Convert and Import AXIL-OUT Files"
        If MainForm.OpenFilesPath <> "" Then
            Drive1.Drive = Mid(MainForm.OpenFilesPath, 1, 1)
            Dir1.Path = MainForm.OpenFilesPath
        End If
        File1.Pattern = "*.OUT"
    Else
        ConvForm1.Caption = "Import Spectrum Files (ASCII Format)"
        If MainForm.OpenSpectPath <> "" Then
            Drive1.Drive = Mid(MainForm.OpenSpectPath, 1, 1)
            Dir1.Path = MainForm.OpenSpectPath
        End If
        File1.Pattern = "*.*"
        cmbImport.Caption = "Import Selected Spectra"
    End If
    Call Drive1_Change
    Call Dir1_Change
End Sub

Private Sub SelAll_Click()
    Dim i As Integer
    SelList.Clear
    For i = 1 To File1.ListCount
        File1.Selected(i - 1) = True
        Call File1_Click
    Next i
End Sub
```

```
MainForm - 1

Option Explicit

Public FileTypeOUT, Sortieren, SpectOnly, WithEnergy As Boolean
Public OpenFilesPath As String
Public OpenSpectPath As String
'fixe pixelwerte fürs spektrum-diagramm (ecken des diagramms in der plot-area)
Const X0 = 58.5, Y0 = 16.5, XMax = 704.5, YMax = 393

Dim Yunit, Xunit As Single  'Zeicheneinheit[pixel] je achse innerhalb des diagramms
Dim ChFirst, ChLast As Double
Dim xlAppl As Excel.Application
Dim xlDummy As Excel.Application
Dim xlApplLiefNicht As Boolean
Dim xlWBName, xlSheetName As String
Dim xlChart As Excel.Chart
Dim xlSheet As Excel.Worksheet
Dim xlSheetOUT As Excel.Worksheet

Private Sub AutoDraw_Click()
 If AutoDraw.Value = 0 Then
    FrameAutoDraw.Visible = False
 Else
    FrameAutoDraw.Visible = True
    TBoxChFirst.Text = "1"
    TBoxChLast.Text = "4096"
    LabelPeaks.Value = 0
 End If
End Sub

Private Sub ClearActiveList_Click()
    If OpenFiles.Tag = "active" Then
        OpenFiles.Clear             ' aktive Liste löschen
        LabelPeaks.Value = 0
        EnergyScale.Value = 0
        OpenSpect.SetFocus          ' Fokus auf andere setzen
    End If
    If OpenSpect.Tag = "active" Then
        OpenSpect.Clear             ' analog zu oben
        OpenFiles.SetFocus
    End If
End Sub

Private Sub DeleteSelected_Click()
    If OpenFiles.Tag = "active" Then
        If OpenFiles.ListIndex = -1 Then
            MsgBox "No File selected!", vbCritical, "Problem"
        Else
            OpenFiles.RemoveItem (OpenFiles.ListIndex)
            If OpenFiles.ListCount = 0 Then
                LabelPeaks.Value = 0
                EnergyScale.Value = 0
            End If
            OpenFiles.SetFocus      'Liste und scrollbar "aktualisieren"
        End If
    End If
    If OpenSpect.Tag = "active" Then
        If OpenSpect.ListIndex = -1 Then
            MsgBox "No File selected!", vbCritical, "Problem"
        Else
            OpenSpect.RemoveItem (OpenSpect.ListIndex)
            OpenSpect.SetFocus      'Liste und scrollbar "aktualisieren"
        End If
    End If
End Sub

Private Sub Form_Initialize()

  ChFirst = Val(TBoxChFirst.Text)
  ChLast = Val(TBoxChLast.Text)
  ProgressBar.Visible = False
  'Prüfen, ob Excel bereits ausgeführt wird:
  On Error Resume Next
  Set xlAppl = GetObject(, "Excel.Application")
  If Err.Number <> 0 Then xlApplLiefNicht = True
  Err.Clear   ' Err-Objekt im Fehlerfall löschen
```

```
MainForm - 2

End Sub

Private Sub DrawSpect()
    With xlAppl
    'Excel-Diagramm hinzufügen:
        Set xlChart = .Charts.Add(Before:=xlSheet)
        With xlChart
            .Name = "Spectrum"
        'Diagramm formatieren:
            xlChart.ChartType = xlXYScatterSmooth
        'Datenbereich auswählen:
            xlChart.SetSourceData Source:=xlAppl.Sheets(xlSheetName). _
                Range(xlSheet.Cells(ChFirst, 1), _
                    xlSheet.Cells(ChLast + ChFirst - 1, 2)), PlotBy:=xlColumns
            .Location Where:=xlLocationAsNewSheet
            .HasTitle = False
            .HasLegend = False
        ' Diagrammfläche formatieren:
            With .PlotArea.Border
                .ColorIndex = 16
                .Weight = xlThin
                .LineStyle = xlContinuous
            End With
            .PlotArea.Interior.ColorIndex = xlNone
        ' Kurve formatieren:
            With .SeriesCollection(1)
                .Border.Weight = xlThin
                .Border.LineStyle = xlAutomatic
                .MarkerBackgroundColorIndex = xlAutomatic
                .MarkerForegroundColorIndex = xlAutomatic
                .MarkerStyle = xlCircle
                .Smooth = True
                .MarkerSize = 2
                .Shadow = False
            End With
        'Achsen formatieren:
            .Axes(xlCategory, xlPrimary).HasTitle = True
            If WithEnergy Then
                .Axes(xlCategory, xlPrimary).AxisTitle.Characters.Text = "energy [keV]"
            Else    ' enweder mit energie-skala oder mit kanälen als x-achsenskalierung
                .Axes(xlCategory, xlPrimary).AxisTitle.Characters.Text = "channel number"
            End If
            .Axes(xlValue, xlPrimary).HasTitle = True
            .Axes(xlValue, xlPrimary).AxisTitle.Characters.Text = "counts"
            ' y-Achse:
            With .Axes(xlValue)
                .MinimumScale = 0
                .MaximumScaleIsAuto = True
            'Yunit bestimmen (für peak-labeling)
                Yunit = (YMax - Y0) / .MaximumScale
                .MinorUnitIsAuto = True
                .MajorUnitIsAuto = True
                .Crosses = xlAutomatic
                .ReversePlotOrder = False
                .ScaleType = xlLinear
                .DisplayUnit = xlNone
            End With
            ' x-Achse:
            With .Axes(xlCategory)      'unterschiedliche skalierungen je nachdem ob:
                If WithEnergy Then      ' mit energie-skala:
                    .MaximumScale = xlSheet.Cells(ChLast + ChFirst - 1, 1).Value
                    .MajorUnit = 1
                Else                    ' oder ohne:
                    .MaximumScale = ChLast
                    .MajorUnit = .MaximumScale / 10
                End If
                .MinimumScale = 0
                .MinorUnitIsAuto = True
            'Xunit bestimmen (für peak-labeling)
                Xunit = (XMax - X0) / (.MaximumScale - .MinimumScale)
                .Crosses = xlAutomatic
                .ReversePlotOrder = False
                .ScaleType = xlLinear
                .DisplayUnit = xlNone
                .MajorTickMark = xlOutside
                .MinorTickMark = xlOutside
```

```
                .TickLabelPosition = xlNextToAxis
            End With
        End With
    End With
    'falls gewünscht und möglich noch Peaks benennen:
    If Not SpectOnly And LabelPeaks.Value = 1 Then Call PeakLabel
End Sub

Private Sub cmdBeenden_Click()

  'excel offenlassen aber:
  'Verweise freigeben:
  Set xlChart = Nothing
  Set xlAppl = Nothing
  Set xlSheet = Nothing
  Set xlSheetOUT = Nothing

  Unload Me
  End
End Sub

Private Sub SaveFile()
    Dim FName As String
'Excel "aufräumen":
    FName = OpenSpectPath & "\" & Mid(xlWBName, 1, Len(xlWBName) - 4) & ".xls"
    On Error Resume Next
    xlAppl.Workbooks(xlWBName).SaveAs FileName:=FName, FileFormat:=xlNormal
    xlAppl.Workbooks(xlWBName).Close savechanges:=False
'Wenn Excel nicht bereits ausgeführt wurde, schliessen:
    If xlApplLiefNicht Then xlAppl.Application.Quit
'Verweise freigeben:
    Set xlChart = Nothing
    Set xlAppl = Nothing
    Set xlSheet = Nothing
    Set xlSheetOUT = Nothing

End Sub

Private Sub ImportOUT_Click()
    OpenFiles.Tag = "active"    'OpenFiles als aktiv erklärt damit ...
    OpenSpect.Tag = ""
    Call ClearActiveList_Click  ' ... diese Liste hier gelöscht wird
    FileTypeOUT = True
    ConvForm1.Show vbModal      'Filehandler für OUT-Files aufrufen
'------ Listbox der OUT-Files falls nicht leer (abbruch im filehandle) anklicken an position 0 der
liste
    If OpenFiles.ListCount <> 0 Then
        OpenFiles.SetFocus
        OpenFiles.ListIndex = 0
        Call OpenFiles_Click
    End If
End Sub

Private Sub ImportSPE_Click()
    OpenFiles.Tag = ""
    OpenSpect.Tag = "active"    'OpenSpect als aktiv erklärt damit ...
    Call ClearActiveList_Click  ' ... diese Liste hier gelöscht wird
    FileTypeOUT = False
    ConvForm1.Show vbModal      'Filehandler für Spektren aufrufen
' Listbox der Spektren falls nicht leer (abbruch im filehandle) anklicken an position 0 der liste
    If OpenSpect.ListCount <> 0 Then
        OpenSpect.SetFocus
        OpenSpect.ListIndex = 0
        Call OpenSpect_Click
    End If
End Sub

Private Sub ExportToEXCEL_Click()
    Dim FZahl, i As Integer ' FZahl = Index der zu exportierenden Files
    Dim MsgText, answer As String

    If OpenSpect.ListCount = 0 Then         ' keine spektren da zum exportieren
        MsgBox "No Spectrum found to export!", vbCritical, "Problem"
        Exit Sub                            ' und aus
    End If
```

```
    If OpenFiles.ListCount = 0 Then         ' keine OUT-Files da zum exportieren
        SpectOnly = True
    Else: SpectOnly = False                 ' falls doch
    End If

    MsgText = "The following Files will be exported to Excel:" & Chr(13) & Chr(13)
    FZahl = OpenSpect.ListCount - 1
    If Not SpectOnly Then           ' falls nicht nur spektren zum exportieren da
        If OpenSpect.ListCount > OpenFiles.ListCount Then FZahl = OpenFiles.ListCount - 1
    End If                          ' falls mehr spektren als OUT-Files vorhanden
    For i = 0 To FZahl              ' wird FZahl auf die kleinere Menge beschränkt
        If SpectOnly Then           ' unterschiedliche Meldung je nach SpectOnly
              MsgText = MsgText & OpenSpect.List(i) & " ---> " & "EXCEL-Map: " _
              & Left(OpenSpect.List(i), Len(OpenSpect.List(i)) - 4) & Chr(13)
        Else: MsgText = MsgText & OpenFiles.List(i) & " + " & OpenSpect.List(i) _
              & " ---> " & "EXCEL-Map: " & Left(OpenSpect.List(i), Len(OpenSpect.List(i)) - 4) & Ch
r(13)
        End If
    Next i
    answer = MsgBox(MsgText, vbOKCancel)    ' meldung was exportiert wird; bestätigung verlangt
    If answer = vbOK Then           ' user hat bestätigt
        ProgressBar.Min = 0
        ProgressBar.Max = (FZahl + 1) * 4   ' 4 schritte pro file
        ProgressBar.Value = 0
        ProgressBar.Visible = True
'-------------------- schleife für alle Files in der liste ------------------------
        For i = 0 To FZahl
        ' Spektrum-File in Excel exportieren:
            Call ExportSpe(OpenSpectPath & "\" & OpenSpect.List(i))
            If xlAppl Is Nothing Then
            Else
                ProgressBar.Value = ProgressBar.Value + 1
        ' falls da, OUT File in Excel exportieren:
                If Not SpectOnly Then Call ExportOUT(OpenFilesPath & "\" & OpenFiles.List(i))
                ProgressBar.Value = ProgressBar.Value + 1
        ' falls energieskala berechnet werden soll:
                If Not WithEnergy And Not SpectOnly And EnergyScale.Value = 1 Then
                    LabelCalcE.Visible = True
                    Call CalcEScale
                    LabelCalcE.Visible = False
                End If
                ProgressBar.Value = ProgressBar.Value + 1
        ' Spektrum zeichnen:
                If AutoDraw.Value = 1 Then Call DrawSpect
                ProgressBar.Value = ProgressBar.Value + 1
                If AutoSave.Value = 1 Then Call SaveFile
            End If
        Next i
'------------------------------ schleife aus ----------------------------------
        ProgressBar.Visible = False
        ProgressBar.Value = 0
        ' falls es was geworden ist...
        If xlAppl Is Nothing Then
        ' ...fertiges Excel-File anzeigen
            Else: xlAppl.Application.Visible = True
            End If
    End If
    MainForm.Show       ' zurück zum programm
End Sub

Private Sub CalcEScale()
    Dim Zeile, i As Integer
    Dim energyAlt, energyNeu, channelAlt, channelNeu As Single
    Dim EDiff, ChDiff, Ratio As Single  'Ratio ist der Energiebereich[keV]) pro Kanal

    ProgressBarCalcE.Visible = True
    ProgressBarCalcE.Min = 0
    ProgressBarCalcE.Max = 4100
    ProgressBarCalcE.Value = 1
    energyAlt = 0
    channelAlt = 0
    Ratio = 0
    Zeile = 0
    With xlAppl.Worksheets("Analysis Data")
        While Ratio = 0                 ' Schleife bis Relation <> 0 ermittelt
            Zeile = Zeile + 1
```

```
            If .Cells(Zeile, 2).Value = "KA1" Then
                    energyNeu = .Cells(Zeile, 3).Value    'energie einlesen
                    channelNeu = .Cells(Zeile, 9).Value   'und dazugehörigen kanal
                    EDiff = energyNeu - energyAlt         'Differenzen berechnen
                    ChDiff = channelNeu - channelAlt
                    If EDiff <> energyNeu Then Ratio = EDiff / ChDiff 'Relation bestimmen
                    energyAlt = energyNeu
                    channelAlt = channelNeu
            End If
        Wend
    End With
    ProgressBarCalcE.Value = ProgressBarCalcE.Value + 1
    With xlAppl.Sheets(xlSheetName)
        .Columns("A:A").ClearContents           ' Zellenbereich mit Kanälen löschen
        .Cells(1, 1).Value = "energy [keV]"     ' Überschrift einfügen
        ProgressBarCalcE.Value = ProgressBarCalcE.Value + 1
        i = 0
        For Zeile = channelAlt To 1 Step -1     ' Werte eintragen:
            .Cells(Zeile, 1).Value = energyAlt - (i * Ratio)
            i = i + 1
            ProgressBarCalcE.Value = ProgressBarCalcE.Value + 1
        Next Zeile
        i = 0
        For Zeile = channelAlt To 4096
            .Cells(Zeile, 1).Value = energyAlt + (i * Ratio)
            i = i + 1
            ProgressBarCalcE.Value = ProgressBarCalcE.Value + 1
        Next Zeile
    End With
    ProgressBarCalcE.Visible = False
    ProgressBarCalcE.Value = 0
    WithEnergy = True      ' ab jetzt mit energieskala
End Sub

Private Sub ExportSpe(SpeFName As String)
  'Wenn Excel nicht bereits ausgeführt wird, Excel starten:
    On Error GoTo errorMsgExcel
    If xlAppl Is Nothing Then Set xlAppl = CreateObject("Excel.Application")
    On Error GoTo 0
  'Excel unsichtbar um alle aktionen zu verbergen
    xlAppl.Application.Visible = False
  'Excel-Arbeitsmappe hinzufügen und Name zurückgeben:
    With xlAppl
    On Error GoTo errorFile
    .Workbooks.OpenText FileName:=SpeFName, DataType:=xlDelimited, Tab:=True
    On Error GoTo 0
    xlWBName = .ActiveWorkbook.Name
    xlSheetName = .ActiveSheet.Name
    Set xlSheet = .ActiveSheet
  ' Überprüfen, ob energy-scala vorhanden (d.h. zwei spalten mit daten da)
    If .Cells(1, 2).Value = "" Then
        WithEnergy = False
    Else
        WithEnergy = True
    End If
  ' Falls keine Energieskala da: Kanalnummern einfügen (in spalte vor counts)
    If Not WithEnergy Then
        .Cells(1, 1).Select
        .Selection.EntireColumn.Insert  'spalte einfügen
        .ActiveCell.FormulaR1C1 = "1"   '1 in erste zeile schreiben
        .Range("A2").Select
        .ActiveCell.FormulaR1C1 = "2"   '2 in zweite zeile schreiben
        .Range("A1:A2").Select
    ' alle zeilen von 1 bis 4096 mit nummern füllen:
        .Selection.AutoFill Destination:=.Range("A1:A4096"), Type:=xlFillDefault
    End If
  'Spalten mit Überschriften versehen
    .Rows("1:1").Select
    .Application.CutCopyMode = False
    .Selection.Insert Shift:=xlDown
    .Range("A1").Select
    If WithEnergy Then
        .ActiveCell.FormulaR1C1 = "energy [keV]"
    Else
        .ActiveCell.FormulaR1C1 = "channel"
    End If
```

```
    .Range("B1").Select
    .ActiveCell.FormulaR1C1 = "counts"
    End With
  Exit Sub
' Fehlerhandling
errorMsgExcel:
    MsgBox "Could not connect to Excel!", vbCritical, "Problem"
errorFile:
    MainForm.Show
    MsgBox Err.Description & Chr(13), vbCritical, "Problem"
    xlAppl.Application.Quit
    Set xlChart = Nothing
    Set xlAppl = Nothing
End Sub

Private Sub ExportOUT(OUTFName As String)
  'Wenn Excel-Dummy nicht bereits ausgeführt wird, Excel starten und Dummy erzeugen:
    On Error GoTo errorMsgExcel
    If xlDummy Is Nothing Then Set xlDummy = CreateObject("Excel.Application")
    On Error GoTo 0
  'Excel-Dummy unsichtbar:
    xlDummy.Application.Visible = False
    With xlDummy
  'in Excel-Dummy Arbeitsmappe aus Textfile importieren
        On Error GoTo errorFile
        .Workbooks.OpenText FileName:=OUTFName, DataType:=xlDelimited, Tab:=True
    'alles markieren und in xlAppl kopieren
        .Cells.Copy     ' alles in zwischenablage
    ' neues blatt in xlAppl erzeugen
        Set xlSheetOUT = xlAppl.Worksheets.Add(After:=xlSheet)
        xlSheetOUT.Name = "Analysis Data"
        With xlAppl.Worksheets(xlSheetOUT.Name)
            .Paste                      ' zwischenablage einfügen
            .Cells.Columns.AutoFit      ' optimale breite für spalten
            .Columns("A:A").ColumnWidth = 14
            .Range("A1").Select         'um auswahl aufzuheben
        End With
    ' zwischenablage löschen und dummy schließen
        .Application.CutCopyMode = False
        .Workbooks(.ActiveWorkbook.Name).Close savechanges:=False
        .Application.Quit
    End With
    Set xlDummy = Nothing
    On Error GoTo 0
  Exit Sub

' Fehlerhandling
errorMsgExcel:
    MsgBox "Could not connect to Excel!", vbCritical, "Problem"
errorFile:
    MainForm.Show
    MsgBox Err.Description & Chr(13), vbCritical, "Problem"
    xlDummy.Application.Quit
    SpectOnly = True
    Set xlDummy = Nothing
End Sub

Private Sub PeakLabel()
    Dim Zeile, kanal, z As Integer
    Dim energy, counts, countsMax, x1, y1 As Single ' x1, y1 sind koord. in pixel
    Dim label As String

    With xlAppl.Worksheets("Analysis Data") ' aus OUT-File-Daten Peaks ermitteln:
        For Zeile = 1 To 500
            energy = 0
            countsMax = 0
            If .Cells(Zeile, 2).Value = "Line" Then
                label = .Cells(Zeile + 1, 2).Value      'Name des Peaks
            ElseIf .Cells(Zeile, 2).Value = "KA1" Then
                energy = .Cells(Zeile, 3).Value         'dazugehörige energy
                kanal = .Cells(Zeile, 9).Value          'bzw. kanalnummer
'die folgende schleife prüft, welche kanalnummer in einer umgebung von 5 um kanal
'tatsächlich die höchste zählrate (peakmaximum) hat (bestimmt die höhe der textbox).
                For z = kanal - 5 To kanal + 5
                    counts = xlAppl.Worksheets(xlSheet.Name).Cells(z, 2).Value
                    If counts > countsMax Then countsMax = counts
```

```
                Next z
                y1 = YMax - (countsMax * Yunit) - 25    'Textbox-höhe bestimmen...
                If WithEnergy Then
                    x1 = X0 + (energy * Xunit) - 13     '... und x-Position
                Else
                    x1 = X0 + (kanal * Xunit) - 13      ' detto ohne energie-skala
                End If
' textbox erzeugen...
                With xlAppl
                    .Charts(xlChart.Name).Select
                    .ActiveChart.Shapes.AddTextbox(1, x1, y1, 30, 20).Select
                    .Selection.Characters.Text = label
                    .Selection.AutoScaleFont = True
                End With
' ... und formatieren:
                With xlAppl.Selection.Characters(Start:=1, Length:=4).Font
                    .Name = "Arial"
                    .FontStyle = "Standard"
                    .Size = 8
                End With
' chart-area aktivieren damit nicht letzte textbox aktiv (rein optische gründe)
                xlAppl.Charts(xlChart.Name).ChartArea.Select
            End If
        Next Zeile
    End With
End Sub

Private Sub LabelPeaks_Click()
    If LabelPeaks.Value = 1 And OpenFiles.ListCount = 0 Then
        MsgBox "Peaks cannot be labeled without OUT-Files!", vbInformation, "Problem"
        LabelPeaks.Value = 0
    End If
End Sub

Private Sub EnergyScale_Click()
    If EnergyScale.Value = 1 And OpenFiles.ListCount = 0 Then
        MsgBox "Energy-Scale cannot be calculated without OUT-Files!", vbInformation, "Problem"
        EnergyScale.Value = 0
    End If
End Sub

Private Sub OpenSpect_Click()
    If OpenSpect.ListCount <> 0 Then
        With VScroll1
            Sortieren = False   ' aufruf von Vscroll1 von hier aus soll keine sortierung verlangen
            .Max = OpenSpect.ListCount - 1      ' .Min ist fix 0
            .Value = OpenSpect.ListIndex        ' auf position des angeklickten elements setzen
            Sortieren = True
        End With
    End If
End Sub

Private Sub OpenFiles_Click()
    If OpenFiles.ListCount <> 0 Then
        With VScroll1
            Sortieren = False   ' aufruf von Vscroll1 von hier aus soll keine sortierung verlangen
            .Max = OpenFiles.ListCount - 1      ' .Min ist fix 0
            .Value = OpenFiles.ListIndex        ' auf position des angeklickten elements setzen
            Sortieren = True
        End With
    End If
End Sub

Private Sub OpenSpect_GotFocus()
    OpenSpect.Tag = "active"
    OpenFiles.Tag = ""
    OpenSpect.BackColor = &H80000005
    OpenFiles.BackColor = &HE0E0E0
    If OpenSpect.ListCount <> 0 Then
        If OpenSpect.ListIndex = -1 Then
            OpenSpect.ListIndex = 0
            Call OpenSpect_Click
        Else
            Call OpenSpect_Click
        End If
    End If
```

```
MainForm - 8

End Sub

Private Sub OpenFiles_GotFocus()
    OpenFiles.Tag = "active"
    OpenSpect.Tag = ""
    OpenFiles.BackColor = &H80000005
    OpenSpect.BackColor = &HE0E0E0
    If OpenFiles.ListCount <> 0 Then
        If OpenFiles.ListIndex = -1 Then
            OpenFiles.ListIndex = 0
            Call OpenFiles_Click
        Else
            Call OpenFiles_Click
        End If
    End If
End Sub

Private Sub TBoxChFirst_LostFocus()
    If Val(TBoxChFirst.Text) = 0 Then TBoxChFirst.Text = "1"
    If Val(TBoxChFirst.Text) < ChLast Then
        ChFirst = Val(TBoxChFirst.Text)
    Else: TBoxChFirst.Text = ChFirst
    End If
End Sub

Private Sub TBoxChLast_LostFocus()
    If Val(TBoxChLast.Text) > 4096 Then TBoxChLast.Text = "4096"
    If Val(TBoxChLast.Text) > ChFirst Then
        ChLast = Val(TBoxChLast.Text)
    Else: TBoxChLast.Text = ChLast
    End If
End Sub
'Nur Zahlen zulassen:
Private Sub TBoxChFirst_KeyPress(keyascii As Integer)
  Select Case keyascii
    Case Asc("0") To Asc("9"), 8, 13 'inkl. BackSpace & Return
  Case Else
    keyascii = 0
  End Select
End Sub
'Nur Zahlen zulassen:
Private Sub TBoxChLast_KeyPress(keyascii As Integer)
  Select Case keyascii
    Case Asc("0") To Asc("9"), 8, 13 'inkl. BackSpace & Return
  Case Else
    keyascii = 0
  End Select
End Sub

Private Sub VScroll1_Scroll()
    If Sortieren Then Call sort
End Sub
Private Sub VScroll1_Change()
    If Sortieren Then Call sort
End Sub
'---------ermöglicht Verschieben eines Elements der Spektrum-Liste mit CTRL und Arrow Keys
 Private Sub OpenSpect_KeyDown(Keycode As Integer, Shift As Integer)
    Dim CtrlDown
    If OpenSpect.ListCount <> 0 Then
        CtrlDown = (Shift And vbCtrlMask) > 0
        If Keycode = vbKeyUp Then
            If CtrlDown Then
                If VScroll1.Value <> VScroll1.Min Then
                    VScroll1.Value = VScroll1.Value - 1
                    OpenSpect.ListIndex = OpenSpect.ListIndex + 1
                End If
            End If
        End If
        If Keycode = vbKeyDown Then
        If CtrlDown Then
                If VScroll1.Value <> VScroll1.Max Then
                    VScroll1.Value = VScroll1.Value + 1
                    OpenSpect.ListIndex = OpenSpect.ListIndex - 1
                End If
            End If
        End If
```

```
    End If
End Sub
'---------ermöglicht Verschieben eines Elements der OUT-Files-Liste mit CTRL und Arrow Keys
 Private Sub OpenFiles_KeyDown(Keycode As Integer, Shift As Integer)
    Dim CtrlDown
    If OpenFiles.ListCount <> 0 Then
        CtrlDown = (Shift And vbCtrlMask) > 0
        If Keycode = vbKeyUp Then
            If CtrlDown Then
                If VScroll1.Value <> VScroll1.Min Then
                    VScroll1.Value = VScroll1.Value - 1
                    OpenFiles.ListIndex = OpenFiles.ListIndex + 1
                End If
            End If
        End If
        If Keycode = vbKeyDown Then
        If CtrlDown Then
                If VScroll1.Value <> VScroll1.Max Then
                    VScroll1.Value = VScroll1.Value + 1
                    OpenFiles.ListIndex = OpenFiles.ListIndex - 1
                End If
            End If
        End If
    End If
End Sub

Private Sub sort()
    Dim FName As String

    If OpenSpect.Tag = "active" And OpenSpect.ListCount <> 0 Then
        With OpenSpect                                  ' wenn von ListBox Spektren aufgerufen
            If .ListIndex <> VScroll1.Value Then    'nur wenn der index des ausgewählten (angeklick
ten)
                FName = .List(.ListIndex)           'elements der FileListBox NICHT mit der positio
n
                .RemoveItem (.ListIndex)            'im Scrollbar übereinstimmt ist ist ein umsorti
eren
                .AddItem FName, VScroll1.Value      'der liste nötig
                .ListIndex = VScroll1.Value
            End If
        End With
    End If
    If OpenFiles.Tag = "active" And OpenFiles.ListCount <> 0 Then
        With OpenFiles                                  ' wenn von FileBox Spektren aufgerufen
            If .ListIndex <> VScroll1.Value Then    'nur wenn der index des ausgewählten (angeklick
ten)
                FName = .List(.ListIndex)           'elements der FileListBox NICHT mit der positio
n
                .RemoveItem (.ListIndex)            'im Scrollbar übereinstimmt ist ist ein umsorti
eren
                .AddItem FName, VScroll1.Value      'der liste nötig
                .ListIndex = VScroll1.Value
            End If
        End With
    End If

End Sub
```