

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/>).



DIPLOMARBEIT

EINFLUSS DER PROBENMORPHOLOGIE AUF DIE TOTALREFLEXIONS- RÖNTGENFLUORESCENZANALYSE

ausgeführt am

ATOMINSTITUT
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Ao. Univ.-Prof. DI Dr. Christina Strelt

durch

Christine Horntrich

Währingerstr. 188/15/16
1180 Wien

Wien, Oktober 2007

DANKSAGUNG

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

Frau Univ. Prof. DI Dr. Christina Strelí für die hervorragende Betreuung während dieser Diplomarbeit

Herrn DI Florian Meirer für die tatkräftige Unterstützung und die guten Nerven

Herrn DI Dr. Peter Kregsamer für die Einbringung seines umfangreichen Wissens und die Hilfe bei den Messungen

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

der gesamten ROELAB-Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima

INHALTSVERZEICHNIS

1	<i>EINLEITUNG</i>	5
2	<i>PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN</i>	6
2.1	Röntgenstrahlung	6
2.2	Wechselwirkung von Strahlung mit Materie	6
2.2.1	Photoeffekt	6
2.2.2	Auger-Effekt und Fluoreszenzausbeute	8
2.2.3	Elastische Streuung	8
2.2.4	Inelastische Streuung	8
2.2.5	Schwächung der Strahlung	9
2.3	Erzeugung von Röntgenstrahlung	11
2.3.1	Kontinuierliches Spektrum	12
2.3.2	Charakteristisches Spektrum	13
3	<i>RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE</i>	14
3.1	Grundlagen	14
3.1.1	Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDXRF)	14
3.1.2	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF)	14
3.2	Intensität der Fluoreszenzstrahlung	15
3.3	Monochromatisierung von Röntgenstrahlung	18
3.3.1	Kristallmonochromatoren	18
3.3.2	Multilayer	19
4	<i>TOTALREFLEXIONS- RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE (TXRF)</i>	21
4.1	Einleitung	21
4.2	Prinzip der Totalreflexion	21
4.3	Winkelabhängigkeit des Fluoreszenzsignals	24
4.4	Cut-Off-Reflektor	25
5	<i>HALBLEITERDETEKTOREN</i>	27
5.1	Einleitung	27
5.2	PSN- und PIN-Struktur	27
5.3	Halbleiterdetektoren	27

5.3.1	Der Kristalldetektor	27
5.3.2	Der Sperrschichtdetektor	28
5.3.3	Der Lithium-Drift-Detektor	28
5.5	Signalverarbeitung	29
5.6	Detektorartefakte	30
5.7	Wirkungsgrad	32
5.8	Energieauflösung	32
5.9	Resultierender Hintergrund	33
5.10	Nachweisgrenzen	33
6	<i>Theoretische Berechnungen der Fluoreszenzintensität</i>	35
6.1	Rechteckige Probe	35
6.2	Berechnung des Silizium-Signals	37
6.2.1	Simulation eines Winkelscans	38
6.3	Probe beliebiger Form (2-dimensional)	39
6.3.1	Fallunterscheidung	40
6.3.2	Berechnung	41
6.4	Probe beliebiger Form (3-dimensional)	46
6.4.1	Programmaufbau	46
6.4.2	Beispiel: rechteckige Probe angenähert durch Türmchen	47
6.4.3	Untersuchung der Absorptionseffekte an einer Testprobe	48
7	<i>PROBENVERMESSUNG</i>	53
7.1	Konfokale Raster-Lichtmikroskopie	53
7.1.2	µsurf	54
7.2	Ebenenkorrektur	55
7.3	Auflistung der vermessenen Proben	57
8	<i>DIE VERWENDETEN MESSANLAGEN</i>	58
8.1	ATI – TXRF Vakuum Kammer (“Alex-Kammer“)	58
8.2	Die ATOMIKA EXTRA-IIA-Anlage	60
8.2.1	Technische Daten der Extra IIA-Anlage [ATO]	61
8.2.2.1	Röntgensystem	61
8.2.2.2	Detektorsystem	61
8.2.2.3	Probenwechsler	62
9	<i>MESSUNGEN</i>	63

9.1	Einleitung	63
9.2	Die Proben	63
9.3	Die Messungen	64
9.3.1	Übersichtstabellen der durchgeführten Messungen	64
9.3.1.1	Messungen mit der Alex-Kammer	64
9.3.1.2	Messungen mit der Extra-IIA	67
10	<i>AUSWERTUNG</i>	70
10.1	Auswertung der Messergebnisse	70
10.1.1	Linearitätstest	70
10.1.2	Unterschiedliche Probenformen	72
10.2	Auswertung der Vermessungsdaten	72
10.2.1	Erklärung	72
10.2.2	Berechnung der Fluoreszenzintensität für den Linearitätstest	76
10.2.3	Simulation eines Höhengscans	78
10.2.4	Einfluss der Probenform	79
10.3	Vergleich von Berechnungen und Messungen	83
10.3.1	Linearitätsvergleich	83
10.3.2	Probenformbedingter Fluoreszenzunterschied	85
11	<i>ZUSAMMENFASSUNG</i>	87
	<i>QUELLENVERZEICHNIS</i>	89

1 EINLEITUNG

Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) ist ein Verfahren zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse. Bei der TXRF wird das Phänomen der Totalreflexion von Röntgenstrahlung an einem Reflektor ausgenutzt, wodurch die Probe doppelt angeregt wird. Mit der TXRF können sehr kleine Probenmengen analysiert werden - die Nachweisgrenzen liegen im pg-Bereich. Die TXRF wird unter anderem von der Halbleiterindustrie als Standardanalyseverfahren bei der Untersuchung von Silizium-Waferoberflächen auf Verunreinigungen eingesetzt.

Bei der TXRF werden Absorptionseffekte betreffend anregende und detektierte Strahlung vernachlässigt, was bei den üblicherweise verwendeten kleinen Probenmengen durchaus gerechtfertigt ist. Die meist verwendete Dünnschichtnäherung geht nämlich davon aus, dass, wenn die Probe sehr dünn ist, die Absorption vernachlässigt werden kann.

Das Ziel dieser Arbeit war es nun, die Parameter zu untersuchen, die diese Absorptionseffekte beeinflussen und herauszufinden, wann diese nicht mehr vernachlässigbar sind. Wenn möglich sollten die Absorptionseffekte simuliert und ein Korrekturalgorithmus entwickelt werden.

Zu diesem Zweck sollten Untersuchungen hinsichtlich der Probengeometrie vorgenommen werden, da diese die Absorption beeinflussen kann. Zusätzlich sollte untersucht werden, ob Proben auf verschiedenen Reflektormaterialien unterschiedlich austrocknen, um verschiedene Probenformen zu bekommen.

Das Element, das in dieser Arbeit untersucht werden soll, ist Arsen. Bei vorangegangenen Messungen konnte nämlich festgestellt werden, dass bei großen Probenmengen Abweichungen von dem bekannten linearen Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Probenmenge auftreten.

Für die Simulation der Absorptionseffekte sollte ein Computerprogramm entwickelt werden. Um die für das Programm nötigen Parameter (Abmessungen der realen Proben, Volumen, etc.) zu bestimmen, sollen Arsen-Proben mit verschiedenen Mengen von Arsen hergestellt und vermessen werden.

Die hergestellten Proben sollen mit zwei verschiedenen Anlagen – Eigenbau-Spektrometer mit Vakuum-Kammer für TXRF vom ATI und kommerzielles TXRF Spektrometer von ATOMIKA (Extra IIA-Anlage) – gemessen werden, um eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

2 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Röntgenstrahlung

Beim Arbeiten mit elektrischen Entladungsröhren entdeckte Wilhelm Conrad Röntgen unsichtbare Strahlen, die für das sichtbare Licht undurchlässige Materie durchdringen können. Ende 1895 gab er seine Entdeckung von X-Strahlen bekannt, die jetzt zu seinen Ehren auch als Röntgenstrahlen bezeichnet werden.

Röntgenstrahlung besteht aus elektromagnetischen Wellen, die eine Wellenlänge besitzen, die kleiner ist als die von ultraviolettem Licht. Sie kann entsprechend ihrer Wellenlänge bzw. Energie in drei Bereiche eingeteilt werden:

weiche Röntgenstrahlung	$\lambda = 1 - 10 \text{ nm}$	$E = 0,01 - 1 \text{ keV}$
klassische Röntgenstrahlung	$\lambda = 0,02 - 1 \text{ nm}$	$E = 1 - 60 \text{ keV}$
harte Röntgenstrahlung	$\lambda < 0,02 \text{ nm}$	$E > 60 \text{ keV}$

2.2 Wechselwirkung von Strahlung mit Materie

Wenn ein Röntgenstrahl eine Materieschicht passiert, so kommt es zu Wechselwirkungen mit den Atomen des Materials. Die Wechselwirkungen die stattfinden, sind:

- photoelektrischer Effekt
- elastische Streuung
- inelastische Streuung

2.2.1 Photoeffekt

Wenn ein Photon und ein gebundenes Elektron zusammenstoßen und die Photonenenergie größer ist als die Bindungsenergie des Elektrons in der betreffenden Schale (z.B. K-Schale), kann das Elektron die gesamte Energie des Photons absorbieren. Das Elektron übernimmt als Bewegungsenergie die Differenz aus Photonenenergie und Elektronenbindungsenergie und kann aus seiner Schale in eine höhere Schale oder ins Kontinuum gehoben werden. Diese Elektronen werden dann als Photoelektronen bezeichnet.

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

E_{el}	Bewegungsenergie des Photoelektrons
E	Energie des einfallenden Teilchens
E_K	Elektronenenergie in der K-Schale
W	Austrittsarbeit

Bei diesem Vorgang kommt es zu einer Ionisation des Atoms und es entsteht ein Loch in der Schale, welches durch ein Elektron einer höheren Schale (z.B. L-Schale) mit geringerer Bindungsenergie aufgefüllt wird. Dabei wird ein Photon mit der Energie

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

emittiert. Diese Strahlung wird als Fluoreszenzstrahlung bezeichnet.

E_K und E_L sind die Elektronenenergien der entsprechenden Schalen. Es sind nur diejenigen Übergänge erlaubt, welche die folgenden Auswahlregeln erfüllen:

$$\Delta n \neq 0$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

n: Hauptquantenzahl; $n = 1, 2, 3, \dots$

l: Bahndrehimpulsquantenzahl; $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

j: Gesamtdrehimpulsquantenzahl; $j = l \pm \frac{1}{2}$

Die Wahrscheinlichkeit mit der eine Photoabsorption stattfindet, wird durch den Photoabsorptionskoeffizienten τ beschrieben und ist am größten, wenn die Energie der anregenden Strahlung knapp über der Kantenenergie (siehe Kapitel 2.2.5) des jeweiligen Elements liegt.

In Abbildung 2.1 ist die Entstehung der Fluoreszenzstrahlung dargestellt.

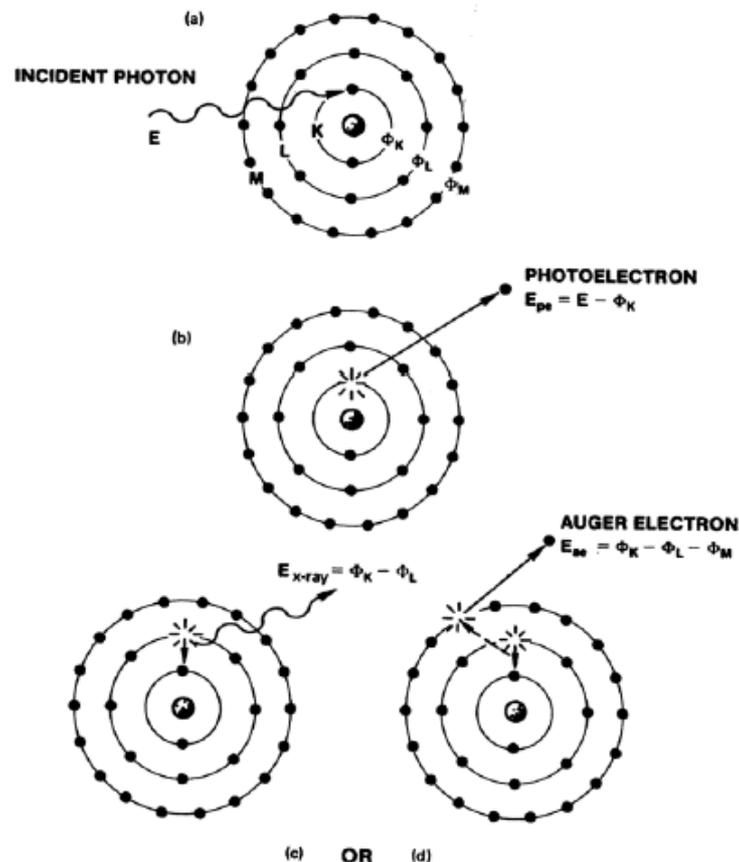


Abb.2.1 Entstehung von charakteristischer Strahlung und Auger-Elektronen [JEN81]

2.2.2 Auger-Effekt und Fluoreszenzausbeute

Die Energie, die durch den Übergang eines ionisierten Atoms in den Grundzustand, frei wird, nachdem ein Elektron aus einer inneren Schale entfernt wurde, kann als Fluoreszenzstrahlung emittiert werden (Photoeffekt). Andererseits kann das angeregte Atom in einen Zustand niedrigerer Energie zurückkehren, indem ein Elektron aus einem weniger stark gebundenen Zustand emittiert wird. Dieser strahlungslose Übergang wird als Auger-Effekt bezeichnet und die emittierten Elektronen nennt man Auger-Elektronen (siehe Abbildung 2.1).

Eine wichtige Konsequenz des Auger-Effekts ist die Tatsache, dass die Zahl der produzierten Röntgenphotonen kleiner als erwartet ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Loch in einer Atomschale durch einen Strahlungsübergang gefüllt wird, bezeichnet man als Fluoreszenzausbeute ω_K . Die Anwendung dieser Definition auf die K-Schale eines Atoms führt zu:

$$\omega_K = \frac{I_K \text{ (Zahl der emittierten charakteristischen K-Röntgenstrahlen)}}{n_K \text{ (Zahl der primären K-Schalen Löcher)}}$$

2.2.3 Elastische Streuung

Bei der elastischen oder Rayleigh-Streuung werden Photonen an den im Atom gebundenen Elektronen gestreut. Das Atom wird dabei weder ionisiert noch angeregt. Das Photon ändert durch die Streuung zwar seine Richtung, seine Energie bleibt aber erhalten. Der differentielle elastische Streuwirkungsquerschnitt für unpolarisierte Photonen ist gegeben durch:

$$\frac{d\sigma_{el}(\theta, E)}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \cdot (1 + \cos^2\theta) \cdot |F(x, Z)|^2 \quad \text{mit} \quad x = \frac{\sin\theta}{2} \cdot \frac{1}{\lambda}$$

r_0	klassischer Elektronenradius
θ	Streuwinkel (Winkel zwischen einfallender und gestreuter Strahlung)
$\frac{1 + \cos^2\theta}{2}$	Polarisationsfaktor (gibt den Grad der Polarisation der gestreuten Welle an)

$F(x, Z)$ ist der Formfaktor, der sich aus der Integration über die Ladungsverteilung der Z Elektronen ergibt. Er berücksichtigt die Tatsache, dass in einem realen Atom alle Elektronen zur Streuung beitragen.

2.2.4 Inelastische Streuung

Unter inelastischer oder auch inkohärenter bzw. Compton-Streuung versteht man die Wechselwirkung eines Photons mit einem äußeren, nur schwach gebundenen (quasifreien) Elektron. Dabei wird ein Teil der Energie und des Impulses des Photons auf das Elektron übertragen. Wenn die übertragene Energie größer ist als die Bindungsenergie des Elektrons, kann dieses das Atom verlassen (Compton-Elektron). Das gestreute Photon ändert dabei sowohl seine Richtung, als auch seine Energie und seinen Impuls.

Unter Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung, folgt für die Energie des gestreuten Photons:

$$E = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{m_0 c^2} \cdot (1 - \cos \theta)}$$

- E_0 primäre Photonenenergie
 E Energie des Photons nach der Streuung
 $m_0 c^2$ Ruheenergie des Elektrons (511keV)
 θ Streuwinkel

Für die Energie des Compton-Elektrons ergibt sich:

$$E_e = E_0 - E$$

Der differentielle inelastische Streuwirkungsquerschnitt lautet:

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

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

$S(x, Z)$ ist die inkohärente Streufunktion, durch die berücksichtigt wird, dass die äußeren Elektronen nicht frei, sondern gebunden sind.

2.2.5 Schwächung der Strahlung

Durch diese verschiedenen Wechselwirkungen kommt es zu Energieverlusten der Strahlung und somit zu einer Abnahme der Intensität.

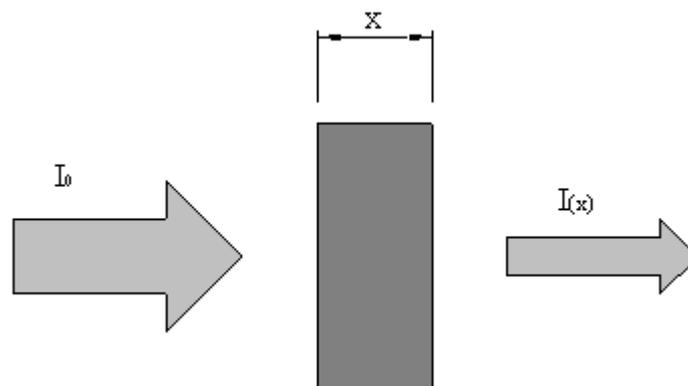


Abb.2.2 Schwächung der Intensität beim Durchgang durch Materie

Wenn I_0 die Intensität vor der Materieschicht ist und I die Intensität nach der Schicht, so ist I durch das Beert-Lambert'sche Gesetz gegeben:

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

$\mu(E)$	linearer Schwächungskoeffizient [1/cm]
μ/ρ	Massenschwächungskoeffizient [cm^2/g]
x	Dicke der Materieschicht [cm]
m	Masse der Materieschicht [g]
F	Fläche der Materieschicht [cm^2]

Der lineare Schwächungskoeffizient setzt sich aus einem Beitrag τ für den photoelektrischen, σ_{el} für den elastischen und σ_{in} für den inelastischen Streukoeffizienten zusammen:

$$\mu = \tau + \sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{in}}$$

Analoges gilt für den Massenschwächungskoeffizient.

Die Schwächungskoeffizienten hängen von der Energie der Strahlung, der chemischen Zusammensetzung und der Dichte des absorbierenden Materials ab. Mit steigender Energie ändert sich der Wert des Massenschwächungskoeffizienten sprunghaft bei bestimmten Energien. Reicht die Energie der Strahlung aus um Atome zu ionisieren, steigt die Absorption sprunghaft an. Mit wachsender Energie können nacheinander auch die inneren Schalen ionisiert werden. Diese sprunghaften Veränderungen werden als Absorptionskanten bezeichnet (siehe Abbildung 2.3).

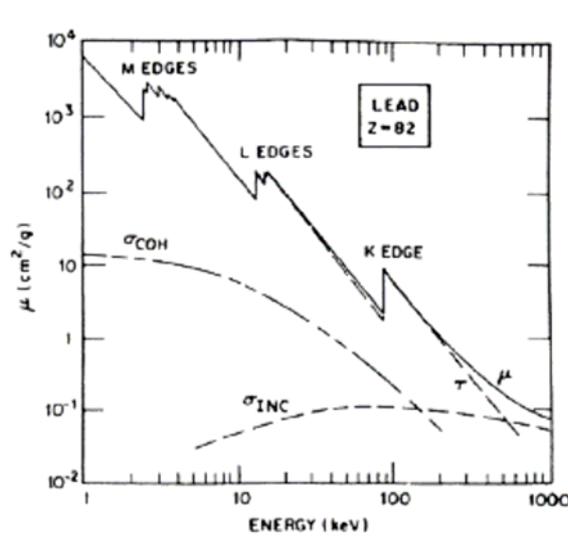


Abb.2.3 Massenschwächungskoeffizient von Blei als Funktion der Energie [JEN81]

2.3 Erzeugung von Röntgenstrahlung

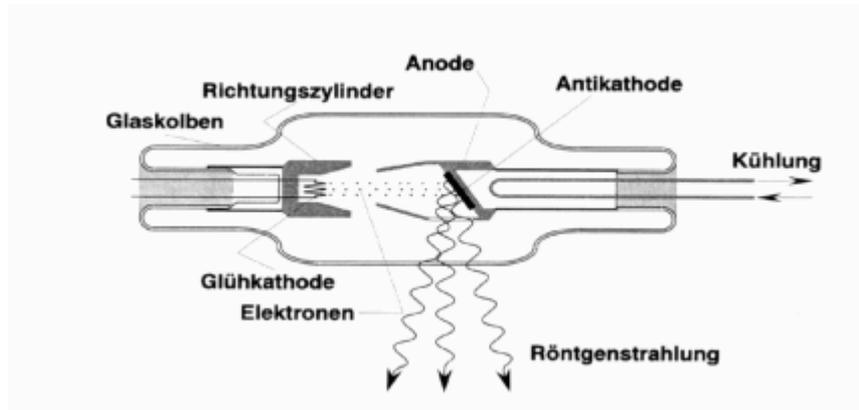


Abb. 2.4 Aufbau einer Röntgenröhre [UH]

Eine Röntgenröhre ist eine Hochvakuumröhre, in der sich eine Glühkathode und eine Anode befinden. Die Anode wird aus einem Material mit hoher Ordnungszahl hergestellt (z.B. Wolfram, Kupfer, Molybdän). Die Kathode besteht aus einer Wolframwendel und dient als Elektronenquelle. Zwischen Kathode und Anode wird eine hohe Gleichspannung angelegt, wodurch ein elektrisches Feld entsteht. Die Wolframwendel wird zur Glühemission gebracht, die ausgesandten Elektronen werden durch einen Wehneltzylinder gebündelt und durch die Hochspannung zur Anode hin beschleunigt. Die auf die Anode auftreffenden Elektronen treten mit dem Anodenmaterial in Wechselwirkung und dadurch wird kontinuierliche- und charakteristische Röntgenstrahlung emittiert (siehe Kapitel 2.3.1 und 2.3.2).

Unter dem Wirkungsgrad η einer Röntgenröhre versteht man den Quotienten aus der Strahlungsleistung und der Anodenleistung. η ist für nicht zu hohe Leistungen proportional zur Anodenspannung U_A und proportional zur Ordnungszahl Z des Anodenmaterials:

$$\eta = k \cdot Z \cdot U_A$$

k ist eine Konstante und hat etwa den Wert $10^{-9}/V$. Damit ergibt sich für eine Molybdän-Anode ($Z=42$) für $U_A = 100kV$ ein Wirkungsgrad von ca. 0,4%.

Es wird also der größte Teil der zugeführten Energie in Wärme umgewandelt, wodurch sich die Anode stark erhitzt. Sie muss daher gekühlt werden. Für kleinere Röhren reicht oft Luftkühlung aus, Röhren mit größerer Leistung erfordern eine Wasser- oder Ölkühlung.

2.3.1 Kontinuierliches Spektrum

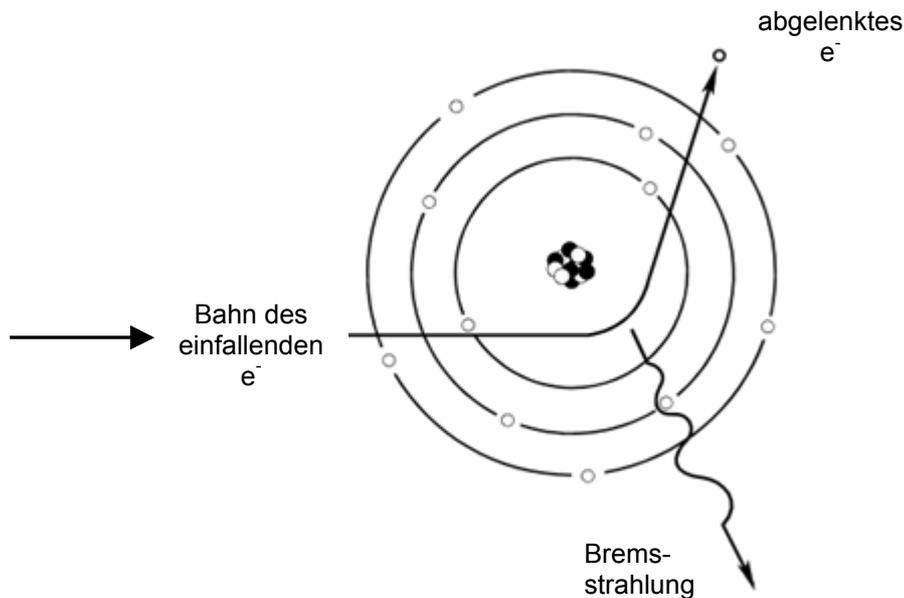


Abb.2.5 Wechselwirkung eines geladenen Teilchens mit Materie [EHS]

Kontinuierliche Röntgenstrahlung entsteht, wenn Elektronen oder geladene Teilchen mit hoher Energie im Coulombfeld der Atomkerne abgelenkt werden. Da eine solche Ablenkung eine Beschleunigungsänderung darstellt, emittieren die Elektronen Energie in Form von Bremsstrahlungsphotonen. Da es bei diesem Prozess keine Quantisierungsvorschrift für die Energieabgabe gibt, entsteht ein kontinuierliches oder "weißes" Spektrum. Für die Energie der ausgesandten Photonen gilt folgende Beziehung:

$$h\nu = E_0 - E_e$$

Dabei ist E_0 die Energie des Elektrons vor der Ablenkung und E_e die Energie nach der Emission. Gibt das Elektron seine gesamte Energie bei nur einer einzigen Wechselwirkung mit dem Atomkern ab, so folgt für die maximale Energie der Photonen:

$$E_{\max} = h\nu_{\max} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\min}} = E_0$$

c Lichtgeschwindigkeit

Wird das kontinuierliche Spektrum durch eine Röntgenröhre erzeugt, kann die Energie der Elektronen aus der angelegten Spannung U und der Elektronenladung e berechnet werden:

$$eU_0 = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\min}} \quad \text{Gesetz von Duane-Hunt}$$

Dabei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum. Die Grenzwellenlänge λ_{\min} hängt somit von der angelegten Spannung ab und verschiebt sich mit zunehmender Röhrensprechung zu kleineren Wellenlängen.

Die Energie der Strahlung lässt sich nach Einsetzen der Konstanten wie folgt angeben:

$$E [\text{keV}] = 1,2396 / \lambda[\text{nm}]$$

Das Spektrum wird beschrieben als Intensität pro Einheit der Wellenlänge oder Energieintervall:

$$I_E dE = I_\lambda d\lambda$$

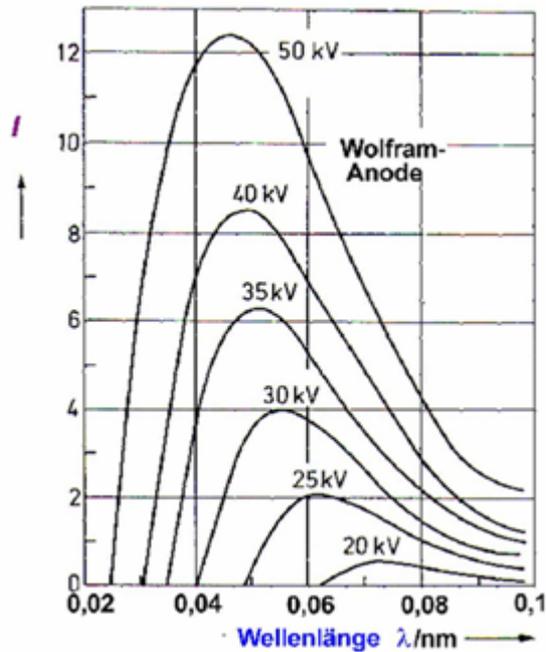


Abb.2.6 Intensitätsverteilung der Bremsstrahlung [BR]

2.3.2 Charakteristisches Spektrum

Charakteristische Röntgenstrahlung oder Fluoreszenzstrahlung entsteht durch Elektronenübergänge zwischen den einzelnen Atomschalen (siehe Kapitel 2.2.1 Photoeffekt). Diese monochromatischen Spektrallinien sind dem kontinuierlichen Spektrum überlagert. Diese Strahlung besitzt für jedes betrachtete Element eine wohldefinierte Energie bzw. Wellenlänge.

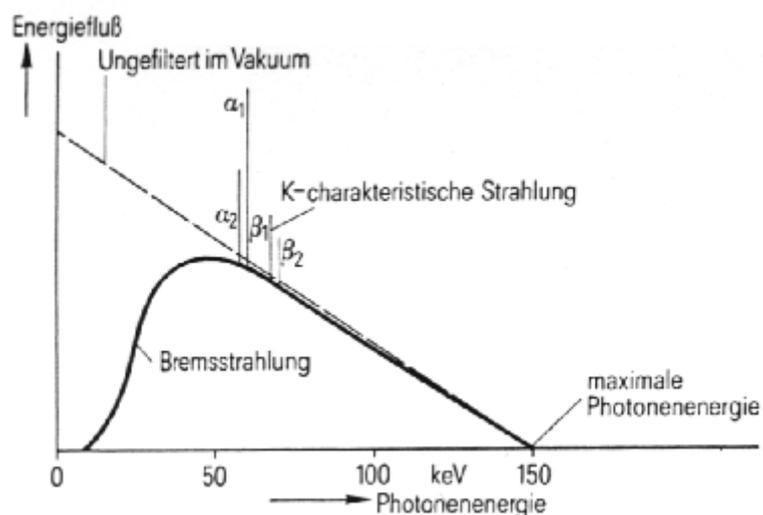


Abb.2.7 Überlagerung von charakteristischer und kontinuierlicher Strahlung [UA]

3 RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE

3.1 Grundlagen

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (kurz RFA oder XRF) ist ein Verfahren zur Elementanalyse. Dabei werden die Atome der zu untersuchenden Probe durch ionisierende Strahlung zur Emission von Fluoreszenzstrahlung angeregt (siehe Kapitel 2.2.1 Photoeffekt).

Die RFA basiert auf dem Gesetz von Moseley, welches besagt, dass es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl Z und der Energie der charakteristischen Strahlung eines Elements gibt:

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

K Konstante, abhängig von der betrachteten Linie

σ Abschirmkonstante, abhängig von der Ordnungszahl und der betrachteten Linie

Dadurch wird eine qualitative Analyse der zu untersuchenden Probe ermöglicht. Des Weiteren kann auch eine quantitative Analyse durchgeführt werden, da die Intensität der Strahlung von der Konzentration des Elements in der Probe abhängt.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist ein zerstörungsfreies Verfahren für das keine oder nur eine simple Probenpräparation nötig ist. Die Elemente die analysiert werden können, liegen zwischen $Z=5$ (B) – meistens aber effektiver für $Z > 11$ (Na) - und $Z=92$ (U).

Bei der Analyse kann grundsätzlich zwischen zwei Verfahren unterschieden werden: wellenlängendispersive und energiedispersive Verfahren.

3.1.1 Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDXRF)

Bei der Wellenlängendispersiven Methode wird ein Kristallspektrometer verwendet um die charakteristischen Linien verschiedener Elemente zu trennen. Durch Variation des Einfallswinkels θ wird mittels Bragg-Reflexion die Wellenlänge λ der von der Probe emittierten Fluoreszenzstrahlung ermittelt:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin\theta \quad n=1,2,3,\dots$$

n Ordnung des Bragg-Reflexes

d Netzebenenabstand des Kristalls

Wellenlängendispersive Spektrometer besitzen ein hohes Auflösungsvermögen, haben jedoch den Nachteil einer geringeren Detektor-Efficiency (siehe Kapitel 5.7).

3.1.2 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF)

Bei der EDXRF wird die Fluoreszenzstrahlung von einem Detektor gemessen, der Pulse produziert, welche der Energie der Strahlung proportional sind. Dieses Signal wird elektronisch verstärkt und mit einem Vielkanalanalysator in Form eines Spektrums dargestellt. Die Messung der verschiedenen Elemente erfolgt simultan.

Bei der EDXRF ist die elastische und die inelastische Streuung der einfallenden Strahlung von der Röntgenröhre (auch anderer Quellen) ein großes Problem, da sie zu einem

signifikanten Hintergrund führt. Um den Hintergrund im interessanten Energiebereich zu reduzieren, wird meistens monochromatische Strahlung zur Anregung bevorzugt (siehe Kapitel 3.3).

Das Auflösungsvermögen bestimmt die Möglichkeit eines Röntgenspektrometers charakteristische Röntgenlinien einer Multielementprobe aufzulösen und wird üblicherweise als die Breite der Linie an der Stelle der halben Höhe angegeben (FWHM – full width at half-maximum) und ist energieabhängig. Üblich ist die Angabe bei der Energie 5,9 keV (Mn-K α Linie), wo die Auflösung im Bereich von 130 - 200 eV liegt.

3.2 Intensität der Fluoreszenzstrahlung

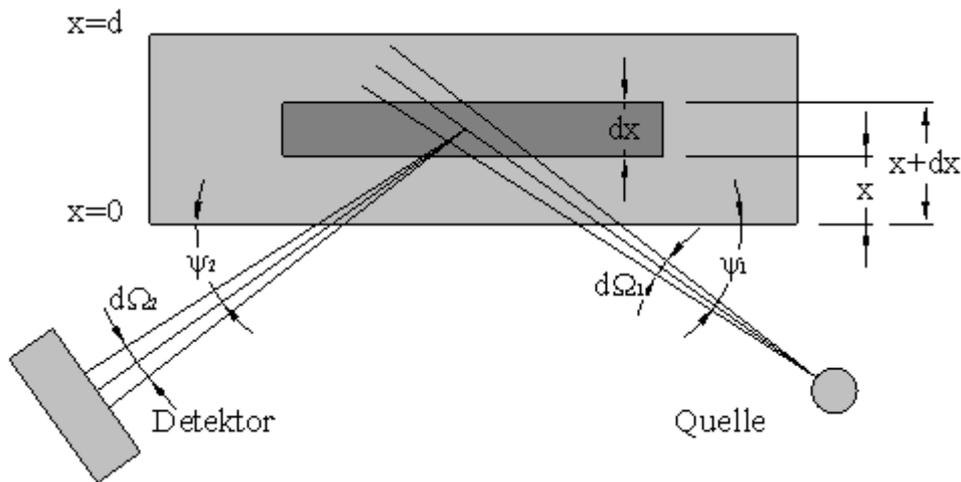


Abb.3.1 Geometrie für die Ableitung der Fluoreszenzintensität [nach GOE95]

Die Abbildung 3.1 zeigt die Geometrieüberlegungen für die Intensitätsberechnung der Fluoreszenzstrahlung. Aus einer Röntgenröhre wird Strahlung emittiert, welche unter dem Winkel ψ_1 auf die Probe trifft. Während die Strahlung bis in die Tiefe x der Probe vordringt, kommt es zur Wechselwirkung der Strahlung und der Materie, wodurch u.a. Fluoreszenzstrahlung erzeugt wird. Die Fluoreszenzstrahlung durchquert wieder die Probe und verlässt diese unter dem Winkel ψ_2 . Annahmen für die Berechnung:

- Die Probe ist homogen und hat eine ebene Oberfläche.
- Das Messsystem befindet sich im Vakuum (keine Absorption zwischen Röhre und Probe sowie Probe und Detektor).

Die Schwächung der Röntgenstrahlung mit der Primärintensität I_0 innerhalb der Probe, ergibt sich aus dem Beer-Lambert'schen Gesetz zu:

$$I(x) = I_0(E_0) \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin \psi_1} \right] d\Omega_1$$

ρ Dichte der Probe
 $\mu(E_0)/\rho$ Massenschwächungskoeffizient der Probe bei der Energie E_0

Da in der betrachteten Schicht der Dicke dx nicht alle Photonen über den photoelektrischen Effekt mit der Materie wechselwirken, wird die Intensität um folgenden Faktor verringert:

$$\frac{\tau_j^i(E_0)}{\rho} \cdot \rho \cdot \frac{dx}{\sin\psi_1}$$

$\tau(E_0)/\rho$ photoelektrischer Massenschwächungskoeffizient der Probe bei der Energie E_0
 Wird ein Photon absorbiert, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es dabei die Schale j ionisiert, gleich :

$$\frac{r_{ij} - 1}{r_{ij}}$$

r_{ij} Absorptionskantensprung

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Loch in einer Atomschale j des Elements i durch einen Strahlungsübergang gefüllt wird, bezeichnet man als Fluoreszenzausbeute ω_j^i .

Die Wahrscheinlichkeit, dass eine bestimmte Röntgenlinie emittiert wird, ist die Emissionswahrscheinlichkeit $p_{j,k}^i$. Diese bezieht sich auf die Wahrscheinlichkeit, dass ein Loch in der Schale j durch ein Elektron aus der Schale k aufgefüllt wird.

Die erzeugte Fluoreszenzstrahlung wird auf dem Weg durch die Probe ebenfalls absorbiert. Die Schwächung ist gegeben durch:

$$\exp\left[-\left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin\psi_2}\right]$$

$\mu(E_{j\alpha})/\rho$ Massenschwächungskoeffizient der Probe bei der Energie $E_{j\alpha}$

Weiters muss berücksichtigt werden, dass die emittierte Fluoreszenzstrahlung über den ganzen Raum verteilt ist, der Detektor aber nur die Strahlung mit dem Verhältnis $d\Omega_2/4\pi$ erfasst.

Letztendlich gehen in die Gleichung noch die Detektor-Efficiency ε für die Energie einer bestimmten Linie (siehe Kapitel 5.7), die Konzentration des Elements i in der Probe c^i und eine Berücksichtigung der Sekundäranregung $V^i(E_0)$ ein. Unter Sekundäranregung versteht man die Anregung von Elementen in der Probe durch die Fluoreszenzstrahlung eines anderen Probenelements.

Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ergibt sich somit zu:

$$I(E_{j\alpha}^i) = \int_{E_{abs}}^{E_{max}} dE_0 \int_0^d dx \cdot I_0(E_0) \cdot \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi} \cdot \frac{\rho}{\sin\varphi_1} \cdot \frac{\tau_j^i(E_0)}{\rho} \cdot \omega_j^i \cdot p_{j,k}^i \cdot c^i \cdot \varepsilon(E_{j\alpha}^i) \cdot \frac{r_{ij} - 1}{r_{ij}} \cdot V^i(E_0) \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \frac{1}{\sin\psi_1} + \frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \frac{1}{\sin\psi_2}\right) \cdot \rho \cdot x\right]$$

Nach der Integration über x ergibt sich für die Intensität:

$$I(E_{j\alpha}^i) = \int_{E_{\text{abs}}}^{E_{\text{max}}} dE_0 \cdot I_0(E_0) \cdot \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi} \cdot \frac{\rho \cdot d}{\sin\varphi_1} \cdot \frac{\tau_j^i(E_0)}{\rho} \cdot \omega_j^i \cdot p_{j,k}^i \cdot c^i \cdot \varepsilon(E_{j\alpha}^i) \cdot \frac{r_{ij}-1}{r_{ij}} \cdot V^i(E_0) \cdot 1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \frac{1}{\sin\psi_1} + \frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \frac{1}{\sin\psi_2}\right) \cdot \rho \cdot d\right] \cdot \frac{1}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \frac{1}{\sin\psi_1} + \frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \frac{1}{\sin\psi_2}\right) \cdot \rho \cdot d}$$

Nun wird der Absorptionsfaktor A eingeführt:

$$A(E) = \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \frac{1}{\sin\psi_1} + \frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \frac{1}{\sin\psi_2}\right) \cdot \rho \cdot d\right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \frac{1}{\sin\psi_1} + \frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \frac{1}{\sin\psi_2}\right) \cdot \rho \cdot d}$$

Die fundamentalen Parameter können zum Fluoreszenz-Wechselwirkungsquerschnitt $\sigma_{j\alpha}^i(E_0)$ zusammengefasst werden:

$$\sigma_{j\alpha}^i(E_0) = \frac{\tau_j^i(E_0)}{\rho} \cdot \omega_j^i \cdot p_{j,k}^i$$

Dann kann noch ein Sensitivity-Faktor für das System und für das Element i definiert werden:

$$S^i = \sigma_{j\alpha}^i(E_0) \cdot \frac{r_{ij}-1}{r_{ij}} \cdot \varepsilon(E_{j\alpha}^i)$$

Jetzt kann die ursprüngliche Gleichung geschrieben werden als:

$$I(E_{j\alpha}^i) = \int_{E_{\text{abs}}}^{E_{\text{max}}} dE_0 \cdot I_0(E_0) \cdot \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi} \cdot \frac{\rho \cdot d}{\sin\psi_1} \cdot S^i \cdot A(E) \cdot c^i \cdot V^i(E_0)$$

Sonderfälle:

- Monoenergetische Anregung:

Hier fällt die Integration über dE weg und man erhält:

$$I(E_{j\alpha}^i) = I_0(E_0) \cdot \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi} \cdot \frac{\rho \cdot d}{\sin\psi_1} \cdot S^i \cdot A(E_0) \cdot c^i \cdot V^i(E_0)$$

- Unendlich ausgedehnte Probe:

Der Ausdruck für den Absorptionsfaktor wird vereinfacht, da sich die Integration über dx in diesem Fall von $x = 0$ bis $x = \infty$ erstreckt.

$$A(E) = \frac{1}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \frac{1}{\sin\psi_1} + \frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \frac{1}{\sin\psi_2}\right) \cdot \rho}$$

Diese Annahme kann jedoch nur getätigt werden, wenn eine Erhöhung der Probendicke nicht zu einer Erhöhung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung führt.

- Dünnschichtproben:

Ist die Probe sehr dünn ($d \rightarrow 0$), so folgt aus der Integration über x :

$$A(E) = \lim_{d \rightarrow 0} \left(\frac{1 - \exp(-a \cdot d)}{a \cdot d} \right) = 1$$

In diesem Fall können sowohl Absorption als auch Sekundäranregung vernachlässigt werden und die Beziehung zwischen Konzentration und Fluoreszenzintensität ist linear:

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

Die Empfindlichkeit S hängt nur von den fundamentalen Parametern und den Messbedingungen ab. Sie kann für ein bestimmtes Spektrometer als konstant angesehen werden. So können nun die relativen Empfindlichkeiten verschiedener Elemente i in Bezug auf die Intensität eines Standardelements (interner Standard) I^S bestimmt werden:

$$S_{\text{rel}}^i = \frac{I^i}{I^S}$$

Wenn die Konzentration eines in der Probe enthaltenen Standardelements bekannt ist und die relativen Sensitivitäten bestimmt wurden, dann kann die Konzentration c^i des Elements i in der Probe berechnet werden:

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

3.3 Monochromatisierung von Röntgenstrahlung

Es gibt eine Vielzahl von Techniken um aus einem polychromatischen Spektrum monochromatische Strahlung zu erzeugen. Die wichtigsten sind Kristalle, Absorptionsfilter, Totalreflexions-Spiegel und künstlich hergestellte Vielschichtsysteme („Multilayer“). Hier werden nun kurz Kristall- und Multilayer-Monochromatoren beschrieben.

3.3.1 Kristallmonochromatoren

Die Bedingung für Röntgenbrechung in einem Einkristall wird durch das Bragg'sche Gesetz gegeben:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin\theta \quad n=1,2,3,\dots$$

n Ordnung des Bragg-Reflexes

d Netzebenenabstand des Kristalls

λ Wellenlänge

θ Winkel zwischen einfallendem Strahl und reflektierender Fläche

Da $\sin\theta$ kleiner als Eins ist, reflektieren Bragg-Flächen – mit Netzebenenabstand d – keine Wellenlängen, die größer sind als $2d$. Daraus folgt, dass man zur Monochromatisierung von weicher Röntgenstrahlung Kristalle mit großen Netzebenenabständen benötigt.

Eine wichtige Eigenschaft eines Monochromators ist die Energieauflösung. Differenziert man die Bragg-Gleichung

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} = \Delta\theta \cdot \cot\theta_B$$

so wird die Energieauflösung durch den Bragg-Winkel θ_B und die Winkelunschärfe $\Delta\theta$ bestimmt. Es gibt zwei Beiträge zu $\Delta\theta$:

- 1) die Winkelunschärfe des einfallenden Strahls
- 2) die intrinsische Reflexionsbreite des Monochromators

Ersterer hängt von der Geometrie des Experiments ab und wird durch die Winkelbreite der Quelle und/oder davor befindlichen Optiken und dem Abstand von der Quelle bestimmt. Kristalle mit Mosaikstruktur haben viel größere Reflexionsbreiten als Perfektkristalle.

Eine weitere wichtige Eigenschaft eines Monochromators ist die Intensität der Reflexion. Es gibt zwei Eigenschaften zwischen denen unterschieden werden muss: die Reflektivität, die Höhe der "rocking curve" P und die integrale Reflexionskraft, die Fläche unterhalb der "rocking curve" R.

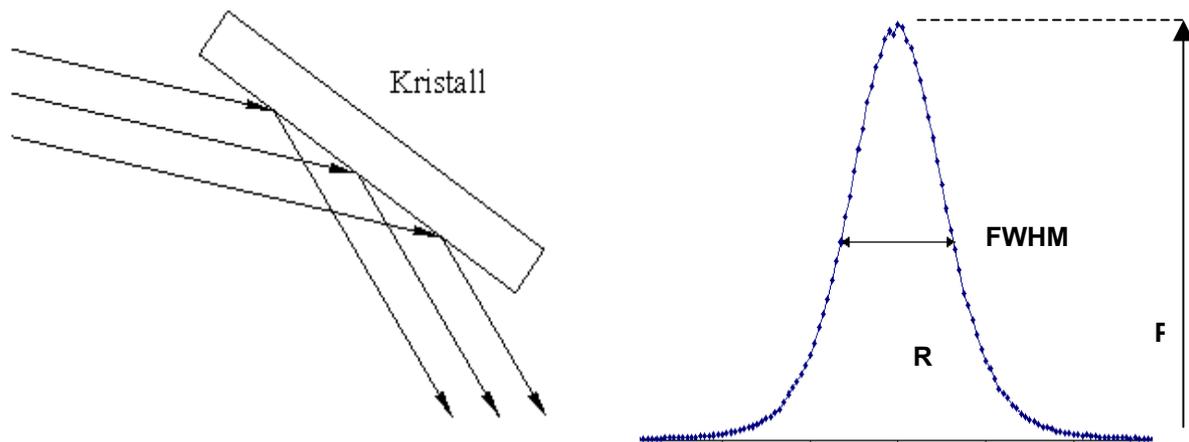


Abb.3.2 Rocking curve – durch Brechung paralleler monochromatischer Strahlung an einem Kristall [HXS]

Die Intensität des reflektierten Strahls wird durch das Gitter bestimmt, wenn die Winkelunschärfe des einfallenden Strahls viel größer ist als die Breite der "rocking curve". Beide Eigenschaften werden durch die Perfektion des Kristalls beeinflusst. Perfektkristalle erreichen hohe Reflektivitäten (bis zu 100%) und niedrige integrale Reflexionskräfte. Bei Mosaikkristallen ist es genau umgekehrt.

3.3.2 Multilayer

Multilayer (kurz ML) sind Mehrschichtsysteme, bestehend aus einer periodischen Abfolge zweier Schichtmaterialien mit konstanter Doppelschichtdicke $d = d_a + d_b$. Bei nahezu senkrechtem Lichteinfall beruht die Röntgenreflektivität eines solchen Multilayers auf dem Kontrast der komplexen Brechungsindizes der beiden Schichtmaterialien bei der entsprechenden Wellenlänge. Alle Materialien haben im Bereich der Röntgenstrahlung einen Realteil des Brechungsindex von kleiner als Eins. Deshalb 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 und der Absorber soll einen möglichst großen Kontrast zum Spacer bei möglichst geringer Absorption bieten. Die Mehrschichtsysteme bestehen somit oft aus Materialien mit niedriger (Spacer) und hoher (Absorber) Ordnungszahl Z.

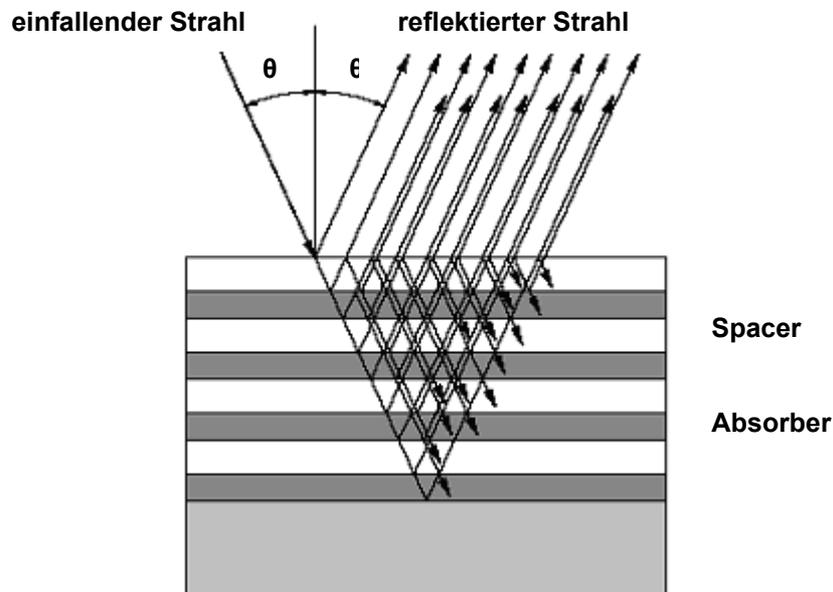


Abb. 3.3 Schematische Darstellung eines Multilayers [POH]

Bei ausreichend kleiner Periodendicke d erlauben Multilayer die Reflexion unter größeren Winkeln als Spiegel. Da die Anzahl der zur Reflexion beitragenden Lagen gering ist, im Vergleich zur großen Anzahl, die in einem Bragg-reflektierenden Kristall, beitragenden Ebenen, haben Multilayer eine geringe Energieauflösung. Das ermöglicht den Aufbau von breitbandigen Monochromatoren, die einen hohen Strahlungsdurchsatz zulassen.

Die Lagen des Elements mit dem höheren Z (Absorber) können als die Reflexionsebenen angesehen werden. Diese sind nun nicht durch den Abstand der Atomebenen wie bei einem Kristall, sondern durch das Material mit niedrigerem Z (Spacer) getrennt.

Die Zahl der produzierten Perioden beträgt meistens etwa 10-200. Die Periodendicke variiert von 10\AA bis zu 100\AA und mehr. Für Röntgenoptiken sind vor allem kleine Perioden relevant, da dadurch bei den verwendeten Wellenlängen die größten Bragg-Winkel ermöglicht werden. Das Reflexionsmaximum eines solchen Interferenzspiegels wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben:

$$n\lambda = 2d \cos \theta \quad n = 1,2,3,\dots$$

- d Periodendicke
- θ Einfallswinkel
- n Ordnung des Bragg- Reflexes

Durch Berücksichtigung des Bragg'schen Gesetzes können Multilayer hergestellt werden, die einen begrenzten Energiebereich der einfallenden Strahlung reflektieren.

Da die Energiebandbreite eines Multilayers im Vergleich zu einem Kristallmonochromator höher ist, kann der gesamte Energiebereich der charakteristischen Strahlung der Röntgenröhre für die Anregung der Probe zur Fluoreszenzstrahlung verwendet werden.

4 TOTALREFLEXIONS-RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE (TXRF)

4.1 Einleitung

Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse ist ein Spezialverfahren der energie-dispersiven RFA. Bei der TXRF trifft ein Röntgenstrahl mit geringer Divergenz unter einem Winkel, der kleiner als der Grenzwinkel der Totalreflexion ist, auf eine flache glatte Reflektoroberfläche. Ein Großteil des Strahls wird totalreflektiert und nur ein kleiner Anteil kann in den Reflektor eindringen. Der Reflektor dient in diesem Fall als Probenträger und es wird die Röntgenfluoreszenz einer aufliegenden Probe gemessen. Dadurch ergeben sich folgende Vorteile:

- Geringer Abstand zwischen Probe und Detektor
- Doppelte Anregung der Probe (durch primären und reflektierten Strahl)
- Reduktion des Hintergrunds
- Sehr kleines Probenvolumen nötig
- Die Nachweisgrenzen liegen im pg – Bereich

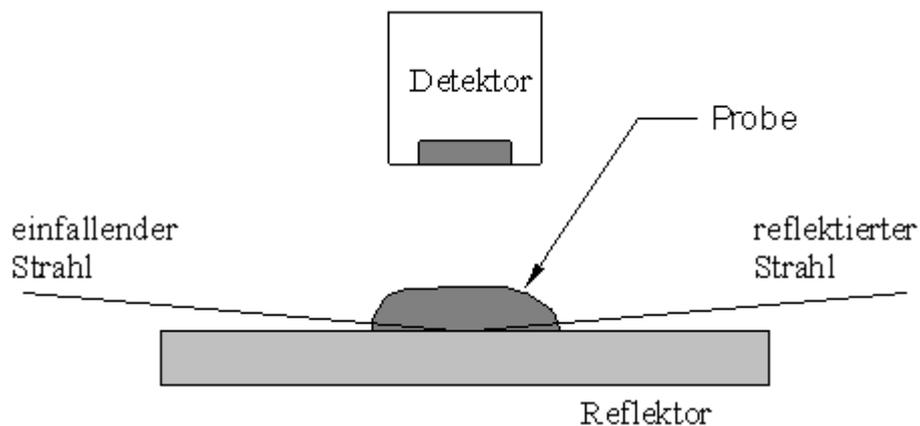


Abb.4.1 Schematische Darstellung der TXRF-Geometrie [STR]

Der Hintergrund wird reduziert, da der größte Teil des Strahls reflektiert wird und die Eindringtiefe somit sehr gering ist. Die Linienintensität wird hingegen um einen Faktor 2 vergrößert, da auch der reflektierte Strahl zur Anregung beiträgt. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Probe als unendlich dünn angesehen werden kann. Durch Zugabe eines internen Standards ist eine einfache Quantifizierung möglich (siehe Kapitel 3.2 Intensität der Fluoreszenzstrahlung).

4.2 Prinzip der Totalreflexion

Wenn es um Reflexion und Brechung elektromagnetischer Wellen geht, ist der Brechungsindex n eine der wichtigsten Größen. Er ist definiert als das Verhältnis der Phasengeschwindigkeiten in den beiden Medien und ist meist eine reelle Zahl. Wird jedoch

die Brechung und Absorption von Röntgenstrahlung behandelt, so muss ein komplexer Brechungsindex definiert werden, dessen Imaginärteil die Absorption im Medium beschreibt. Wie bereits erwähnt dringt nämlich selbst bei Totalreflexion ein kleiner Teil der Röntgenstrahlung in den Reflektor ein. Der komplexe Brechungsindex n kann folgendermaßen dargestellt werden:

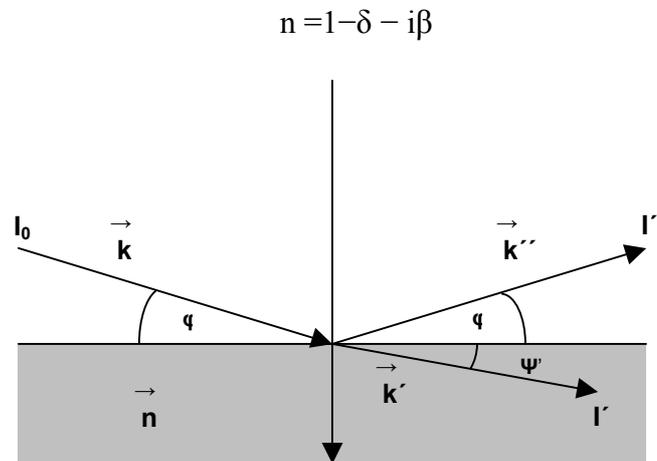


Abb.4.2 Reflexion und Brechung an der Grenzfläche zwischen zwei Medien [STR]

δ beschreibt die Dispersion und β die Absorption im Medium. Sie sind definiert als:

$$\delta = \frac{r_0 \cdot \lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{N_A}{A} \cdot \rho \cdot f_1(E) = 4,15 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\rho}{A} \cdot \frac{1}{E^2} \cdot f_1(E)$$

$$\beta = \frac{r_0 \cdot \lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{N_A}{A} \cdot \rho \cdot f_2(E) = 4,15 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\rho}{A} \cdot \frac{1}{E^2} \cdot f_2(E)$$

f_i Atomstreu faktoren ($f = f_1 + if_2 \rightarrow$ Atomstrefunktion)

r_0 klassischer Elektronenradius

λ Wellenlänge der einfallenden Strahlung

E Energie des einfallenden Strahls [keV]

N_A Avogadro-Konstante

A Atomgewicht

ρ Dichte in [g/cm³]

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

$$\phi_{\text{crit}} = \sqrt{2 \cdot \delta}$$

ableiten.

Für eine Einfallenergie von 17,44 keV ist der kritische Winkel für Silizium 1,79 mrad.

Durch Verwendung der Fresnel-Formeln können nun die Reflektivität - Verhältnis der Intensitäten von einfallendem und reflektiertem Strahl - und die Transmission - Verhältnis der Intensitäten von einfallendem und transmittiertem Strahl - berechnet werden.

Für den Reflexions- und den Transmissionskoeffizienten erhält man:

$$R = \frac{|E_0'|}{|E_0|} = \frac{4\Psi^2(X - \Psi)^2 + Y^2}{4\Psi^2(X + \Psi)^2 + Y^2}$$

$$T = \frac{|E_0''|}{|E_0|} = \frac{16X\Psi^3}{4\Psi^2(X + \Psi)^2 + Y^2}$$

E_0 Amplitude des einfallenden Strahls
 E_0' Amplitude des reflektierten Strahls
 E_0'' Amplitude des gebrochenen Strahls

mit $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{(\sqrt{(X^2 - 1)^2 + Y^2} + X^2 - 1)}$

und $X = \frac{\sin\varphi}{\sqrt{2\delta}} = \frac{\sin\varphi}{\varphi_{\text{crit}}}$, $Y = \frac{\beta}{\delta}$

Der Brechungswinkel ψ' bei Totalreflexion kann ebenfalls mit Hilfe der Fresnel-Formeln berechnet werden. Man erhält:

$$\sin\psi' = \frac{\Psi \cdot \varphi_{\text{crit}}}{\sqrt{\cos^2\varphi + \Psi^2 \cdot \varphi_{\text{crit}}^2}} \approx \Psi \cdot \varphi_{\text{crit}}$$

Je größer die Energie ist, desto kleiner ist der Brechungswinkel unterhalb des kritischen Winkels. Interessant ist, dass der Brechungswinkel auch für $\varphi=0$ einen endlichen Wert hat.

Aus dem Beer-Lambert'schen Schwächungsgesetzes kann nun die Eindringtiefe z_p normal zur Grenzfläche bestimmt werden. Die Eindringtiefe ist jene Tiefe, in der die Intensität auf $1/e$ abgefallen ist. Der Abfall der Intensität ist gegeben durch:

$$\frac{I(z)}{I(0)} = \exp\left(-\mu \cdot \rho \cdot \frac{z}{\sin\psi'}\right)$$

$$\rightarrow z_p = \frac{\sin\psi'}{\mu \cdot \rho}$$

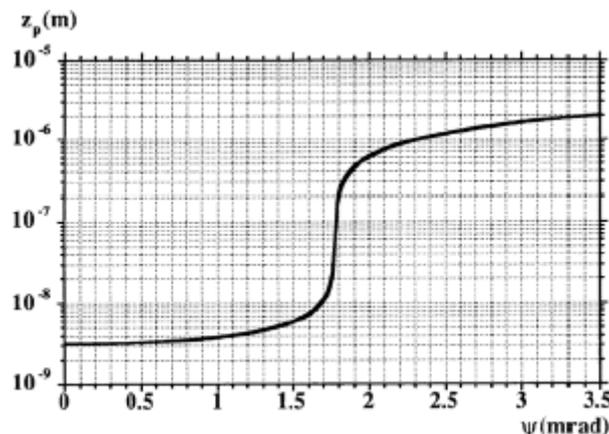


Abb.4.3 Eindringtiefe z_p für Mo-K α Strahlung in Silizium in Abhängigkeit vom Einfallswinkel [LAD]

In der Abbildung 4.3 sieht man, dass die Eindringtiefe des gebrochenen Strahls bei Einfallswinkeln unterhalb des kritischen Winkels nur wenige Nanometer beträgt. Oberhalb des kritischen Winkels hingegen steigt die Eindringtiefe um mehrere Größenordnungen an.

4.3 Winkelabhängigkeit des Fluoreszenzsignals

Wird Röntgenstrahlung an einer Grenzfläche reflektiert, dann kommt es zur Interferenz zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl. Dadurch bildet sich oberhalb der reflektierenden Fläche eine stehende Welle aus.

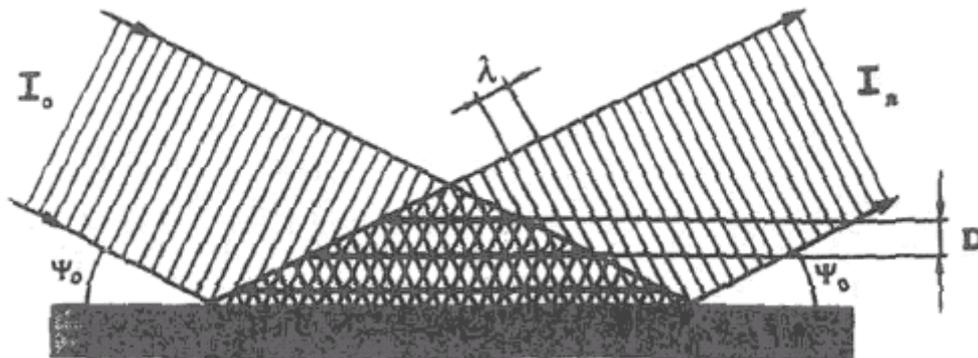


Abb. 4.4 Stehende Welle oberhalb einer reflektierenden Oberfläche [STR]

Der Abstand zweier Maxima ist gegeben durch:

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

Die Minima werden als Noden und die Maxima als Antinoden bezeichnet. Der Abstand zwischen zwei Antinoden verringert sich mit größer werdendem Einfallswinkel bei festgehaltener Energie.

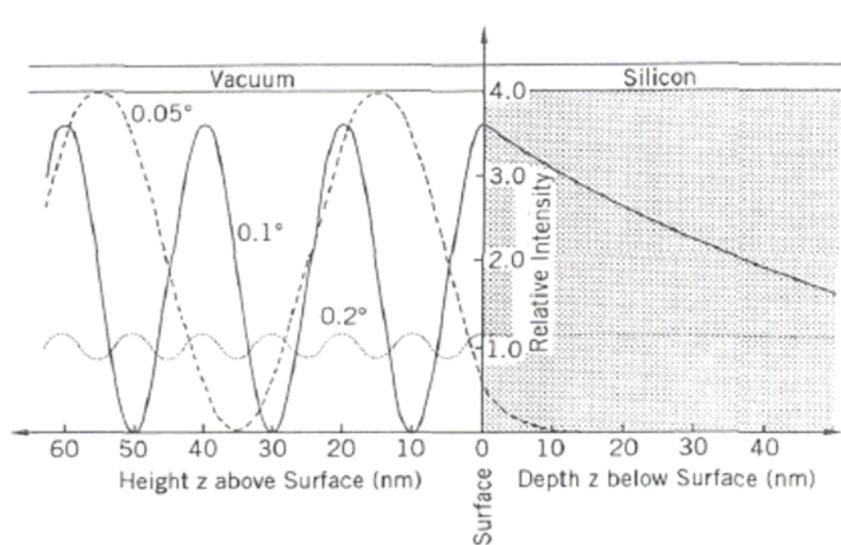


Abb. 4.5 Intensität oberhalb und in einer dicken Si-Schicht für $E = 17,5 \text{ keV}$ und verschiedene Einfallswinkel [KLO]

Man kann also die Lage der Intensitätsmaxima der stehenden Welle relativ zur Oberfläche durch Einstellen geeigneter Winkel so verändern, dass entweder ein Wellenberg oder ein Wellental an der Grenzfläche zwischen den beiden Medien auftritt. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Intensitätsverhältnisse unterhalb der Oberfläche (Abbildung 4.5).

Wegen der Änderung des primären Feldes mit dem Einfallswinkel kann durch Messung des jeweiligen Fluoreszenzsignals in Abhängigkeit vom Winkel, der Ort der zu Fluoreszenzstrahlung angeregten Atome bestimmt werden. Aus der Form der Kurve eines solchen Winkel-Scans kann zwischen drei Arten der Atomposition unterschieden werden (Abbildung 4.6):

- Rückstände auf der Oberfläche (engl. "residue on surface")
- Schichten in der Oberfläche (engl. "bulk")
- Oberflächenschichten (engl. "surface layers")

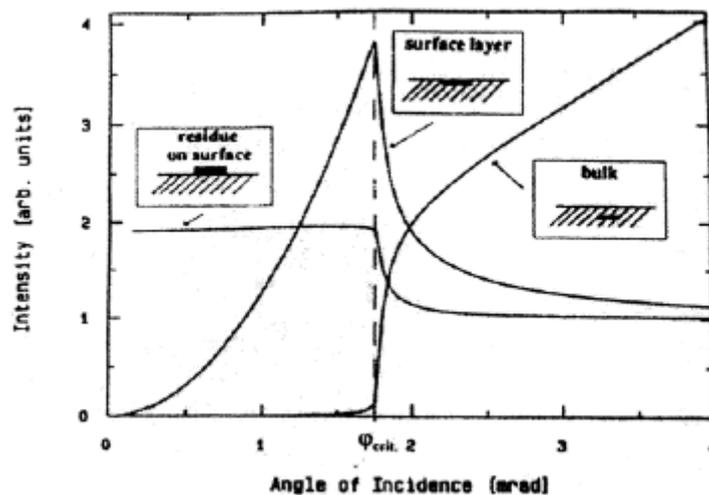


Abb. 4.6 Charakteristische Kurvenformen der Winkelabhängigkeit der Fluoreszenz für drei Arten von Atompositionen [WEI]

Mit Hilfe eines solchen Winkel-Scans kann auch auf den kritischen Winkel des Reflektormaterials zurückgeschlossen werden.

4.4 Cut-Off-Reflektor

Die Totalreflexion kann auch dazu verwendet werden um hochenergetische Photonen aus dem Primärspektrum herauszufiltern.

Wenn ein polychromatischer kollimierter Röntgenstrahl unter einem bestimmten Winkel φ auf eine Reflektoroberfläche trifft, so wird fast nur Strahlung reflektiert, deren Energie unterhalb einer gewissen Grenzenergie liegt. Das liegt daran, dass der Reflexionskoeffizient energieabhängig ist und ab einer gewissen Energie (Cut-Off-Energie) sehr stark absinkt. Die Cut-Off-Energie ergibt sich zu:

$$E_{\text{cut}}[\text{keV}] \approx \frac{2,9 \cdot 10^{-2}}{\varphi_{\text{cut}}[\text{mrad}]} \sqrt{\frac{Z}{A} \cdot \rho[\text{g/cm}^3]}$$

φ_{cut}	Cut-Off-Winkel,
Z	Ordnungszahl,
A	Atomgewicht
ρ	Dichte

Wird ein Reflektor unter dem Cut-Off-Winkel bestrahlt, wird der niederenergetische Anteil des Spektrums (bis zur Cut-Off-Energie) totalreflektiert, während der höherenergetische Teil gebrochen wird und in den Reflektor eindringt. Wird der hochenergetische Teil nicht bereits absorbiert, so kann er durch entsprechende Absorber oder Blenden unterdrückt werden. Der Reflektor fungiert also als Tiefpassfilter.

Somit ergibt sich bei einer ursprünglichen spektralen Verteilung $I_0(E_0)$ folgende Intensitätsverteilung in Abhängigkeit vom Ablenkwinkel:

$$I_{\text{cut}}(E_0, \varphi) = I_0(E_0) \cdot R(E_0, \varphi)$$

Bei der in Kapitel 8.2 näher beschriebenen Atomika Extra-IIA-Anlage wird ein Cut-Off-Reflektor zum Herausfiltern von hochenergetischen Photonen aus dem Primärspektrum verwendet.

5 HALBLEITERDETEKTOREN

5.1 Einleitung

Unter einem Halbleiter versteht man einen nichtmetallischen, kristallinen Festkörper, der bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes einen Isolator darstellt. Durch Temperaturerhöhung oder Strahleneinwirkung nimmt seine Leitfähigkeit stark zu. Die Messung der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit kann also zum Nachweis ionisierender Strahlung verwendet werden. Bei einem Halbleiterdetektor werden im strahlenempfindlichen Volumen durch einfallende, geladene Teilchen positive und negative Ladungsträger erzeugt, die durch ein angelegtes elektrisches Feld zu den jeweiligen Elektroden abgesaugt werden. Dort erzeugen sie einen Spannungsimpuls, dessen Höhe zur Anzahl der freigesetzten Ladungsträger und damit zur Energie proportional ist.

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 ein Elektron weniger (Akzeptoren oder p-Leiter). Bringt man einen n- und einen p-dotierten Halbleiter desselben Grundgitters in Kontakt, so entsteht dort ein p-n Übergang – man erhält eine Halbleiterdiode.

5.2 PSN- und PIN-Struktur

Wenn sich zwischen dem p- und dem n-Bereich eines p-n Übergangs eine extrem schwach dotierte s-Zone befindet, dann spricht man von einer PSN-Diode. Man wählt die Dotierung dieser Zone so, dass z.B. gerade noch n-Leitung auftritt. Wird die Diode in Sperrrichtung betrieben, so breitet sich die Sperrschicht oder raumladungsfreie Zone über den ganzen s-Bereich aus.

Bei der PIN-Diode erzeugt man statt der s-Zone eine vollkommen undotierte und daher eigenleitende Schicht (engl. "intrinsic zone"). Dies geschieht mittels geeigneter Diffusions- und Driftverfahren. Es werden z.B. Li-Ionen in B-dotiertes p-Si eindiffundiert und diese driften anschließend unter Einwirkung eines in Sperrrichtung angelegten elektrischen Feldes. Dadurch entsteht die sog. Kompensierte Zone, ein Gebiet in dem die Anzahl der Boratome gleich der Anzahl der Lithiumatome ist. Die Verarmungszone breitet sich über den ganzen i-Bereich aus und dieser bestimmt damit das strahlungssensitive Volumen eines PIN-Halbleiters.

5.3 Halbleiterdetektoren

5.3.1 Der Kristalldetektor

Beim Kristalldetektor handelt es sich um einen eigenleitenden, homogenen Germanium- oder Silizium- Einkristall von großer Reinheit. An zwei gegenüberliegenden Seiten des Kristalls werden Metallschichten als Elektroden aufgedampft. Die Eigenleitung wird durch thermische

Anregung verursacht. Durch Anlegen einer äußeren Gleichspannung driften die Elektronen im Leitungsband und die Löcher im Valenzband mit konstanter Geschwindigkeit zu den Elektroden, und es fließt ein Strom, der sog. Leckstrom. Um diesen unerwünschten Strom zu verringern, muss der Kristall mit flüssigem Stickstoff (auf 77 K) gekühlt werden.

Wenn Strahlung in den Kristall eindringt, erzeugt sie bei Absorption eine der Energie proportionale Anzahl von Ladungsträgerpaaren. Da die Konzentration der durch Ionisation erzeugten Ladungsträger sehr viel größer ist als bei thermischer Anregung, übersteigt der so erzeugte Strom den Leckstrom um ein Vielfaches. Die zusätzlich erzeugten Ladungsträgerpaare verursachen ein Signal, dessen Impulshöhe proportional der Energie ist. Die Häufigkeit des Auftretens derselben Impulshöhe entspricht der Intensität der ionisierenden Strahlung einer bestimmten Energie.

5.3.2 Der Sperrschichtdetektor

Die raumladungsfreie Zone einer in Sperrrichtung betriebenen Halbleiterdiode kann zum Nachweis ionisierender Strahlung benutzt werden und um deren Energie zu bestimmen. Da die Sperrschicht fast keine freien Ladungsträger mehr enthält, fließt über diese für gewöhnlich nur ein sehr kleiner Leckstrom. Eindringende geladene Teilchen heben Elektronen ins Leitungsband, welche dann gemeinsam mit den Löchern als Stromimpuls nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zum Kristalldetektor hat die empfindliche Schicht eine geringere Dicke und einen höheren spezifischen Widerstand. Dadurch ergibt sich der Vorteil kleinerer Ladungssammlungszeiten, weil die Driftstrecken kürzer sind und wegen des kleineren Widerstandes höhere Spannungen angelegt werden können. Die kürzeren Driftzeiten führen zu einer besseren Energieauflösung.

Es entsteht aber auch ein Nachteil durch das kleinere sensitive Volumen, da Strahlung höherer Energie die Sperrschicht durchdringen kann ohne ihre gesamte Energie abzugeben und sich dadurch einer Energiebestimmung entzieht.

5.3.3 Der Lithium-Drift-Detektor

Dieser Detektor ist in Form einer p-i-n Diode realisiert. Der Lithium-gedriftete Silizium-Detektor (Si-Li-Detektor) stellt eine solche p-i-n Diode dar. Bei der Herstellung wird an einem schwach p-dotiertem Si-Kristall an einem Ende im Hochvakuum eine Li-Schicht aufgedampft. Das als Donator wirkende Li wird mittels Diffusionsverfahren eindiffundiert. Mit steigender Entfernung von der Oberfläche nimmt die Li-Konzentration ab und es bildet sich ein p-n Übergang. 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.

Die Li-Atome sind nicht fest ins Gitter eingebaut und haben folglich eine hohe Beweglichkeit. Bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei der Diffusion wird nun an die 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 dem n- und p-Gebiet eine eigenleitende Zone. Wenn der Driftprozess beendet ist, wird der Kristall auf Raumtemperatur abgekühlt und die Li-Ionen verlieren somit ihre hohe Beweglichkeit. Die entstandene eigenleitende Zone bleibt stabil.

Durch die Vergrößerung des sensitiven Volumens bei Li-gedrifteten Detektoren kommt es zu einer Verlängerung der Driftstrecken, was die Zeitauflösung im Vergleich zu Sperrschichtdetektoren verschlechtert.

In der Abbildung 5.1 sind die verschiedenen Schichten eines SiLi-Detektors zu sehen. Die zu messende Strahlung muss die etwa $0,02 \mu\text{m}$ dicke Metalloberfläche, die gemeinsam mit dem p-dotierten Gebiet des Kristalls einen in Sperrichtung betriebenen Schottky-Kontakt bildet, passieren. Die Metallschicht bildet zusammen mit dem p-Gebiet die sog. Totschicht des Detektors für eintreffende Photonen. Nach der eigenleitenden Zone, in welcher die Ladungsträgerpaare erzeugt werden, folgt das n-dotierte Gebiet, das mit der abschließenden Metallschicht einen in Flussrichtung gepolten Schottky-Kontakt bildet.

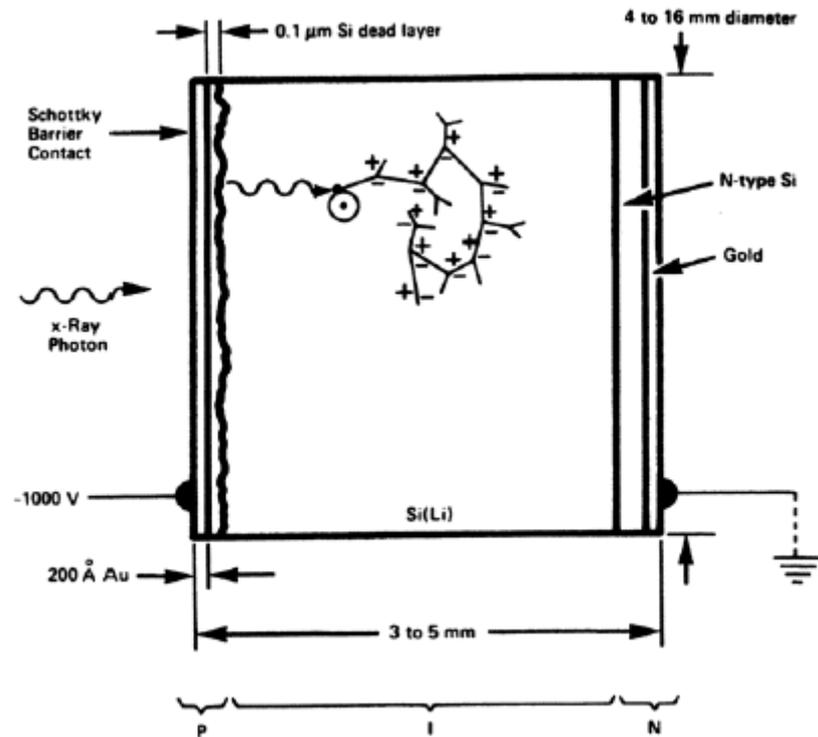


Abb. 5.1 Schematische Darstellung des SiLi-Detektors [JEN81]

Der Kristall wird in ein Vakuumsystem eingebaut um Verunreinigungen zu vermeiden und die Kühlung erfolgt durch Kupferstäbe, die sich in Kontakt mit flüssigem Stickstoff befinden. Damit möglichst wenig von der einfallenden Strahlung absorbiert wird, wird zum Abschluss des Vakuumsystems ein Eintrittsfenster aus Beryllium ($7\mu\text{m} - 25\mu\text{m}$) verwendet. Damit das elektronische Rauschen des Vorverstärkers verringert wird, befindet sich dessen erste Stufe direkt hinter dem Kristall im gekühlten Bereich.

5.5 Signalverarbeitung

Die Signalverarbeitung ist nötig, um aus den an den Detektorkontakten gesammelten Ladungsträgern ein Spektrum zu bekommen.

In der Abbildung 5.2 ist die Signalverarbeitungskette zu sehen.

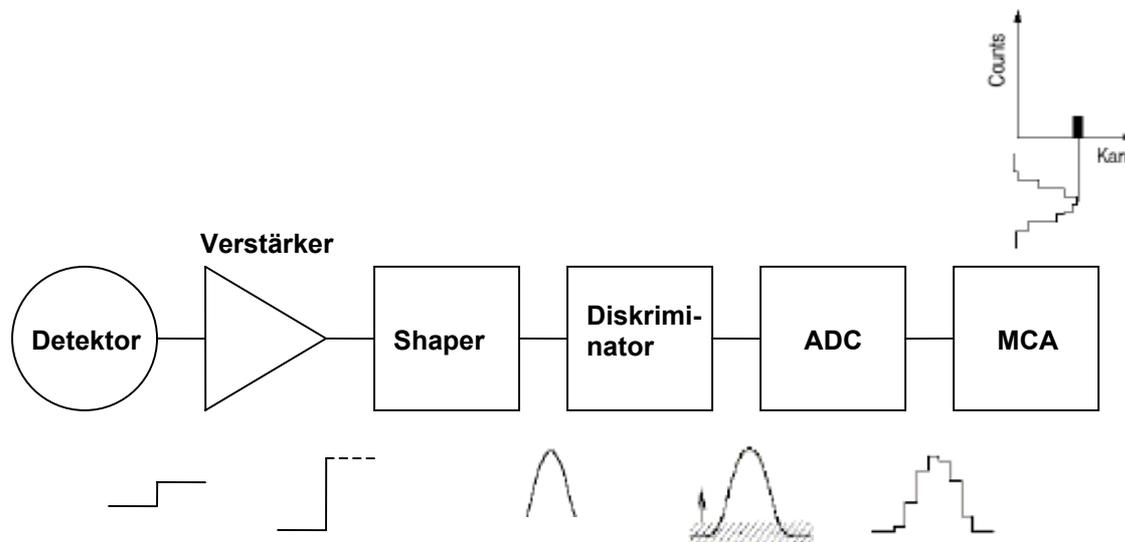


Abb. 5.2 Signalverarbeitungskette [EGG]

Die Ladungsimpulse, die der Energie proportional sind, werden zunächst im Vorverstärker in Spannungsimpulse umgewandelt und gleichzeitig verstärkt. Der Vorverstärker ist meistens im Detektor integriert um das elektronische Rauschen zu reduzieren. Danach kommt es im Verstärker zur eigentlichen Signalverstärkung. Im Pulsformer (meist eine Einheit mit dem Detektor) wird das bisher stufenförmige Signal in ein gaußförmiges umgewandelt. Der „pulsepileup-rejector“ sorgt dafür, dass nur Pulse weiterverarbeitet werden, die zeitlich nicht zu knapp aufeinander folgen, da das zu Summen-Peaks führen würde (siehe Kapitel 5.6). Dadurch kommt es zu Totzeiten in denen keine Pulse verarbeitet werden und diese müssen korrigiert werden. Anschließend kommt ein Diskriminator, der nur Signale über einer gewissen Signalthöhe passieren lässt. Dadurch kann störendes Rauschen entfernt werden. Der Analog/Digital-Wandler (ADC) wandelt die analogen Signale in digitale um. Im nun folgenden Vielkanalanalysator werden die Signale entsprechend ihren Amplituden in verschiedenen Kanälen gespeichert. Man bekommt also zunächst ein Pulshöhenspektrum, welches nach Kanalnummern sortiert ist. Damit den Kanalnummern die entsprechenden Energien zugeordnet werden können, muss daher noch eine Kalibrierung gemacht werden. Das vom Vielkanalanalysator erzeugte Spektrum wird zur weiteren Verarbeitung in einen Computer eingelesen und gespeichert.

5.6 Detektorartefakte

Unter Detektorartefakten versteht man Peaks, die durch physikalische Effekte am Detektor entstehen. Bei der Spektrenanalyse besteht die Gefahr einer Fehlinterpretation dieser Peaks.

Escape Peaks

Bei der Energie der Absorptionskanten wird das Detektormaterial über den Photoeffekt selbst angeregt. Von den so angeregten Atomen werden Photonen mit der Energie des $K\alpha$ - und $K\beta$ -Übergangs emittiert. Wenn diese Photonen noch im aktiven Volumen wieder absorbiert werden, so hat der resultierende Puls eine zur ursprünglichen Photonenenergie proportionale Amplitude. Verlässt aber ein solches Photon das aktive Volumen, so entsteht ein Peak, der um

die Si- $K\alpha$ Energie (1,74 keV) zum niederenergetischen Bereich verschoben ist. Je höher die Energie des einfallenden Photons ist, desto geringer ist dieser Effekt, da die Photonen mit höherer Energie weiter in den Kristall eindringen und ein dort entstandenes Si- $K\alpha$ -Photon mit geringer Wahrscheinlichkeit den Kristall verlässt.

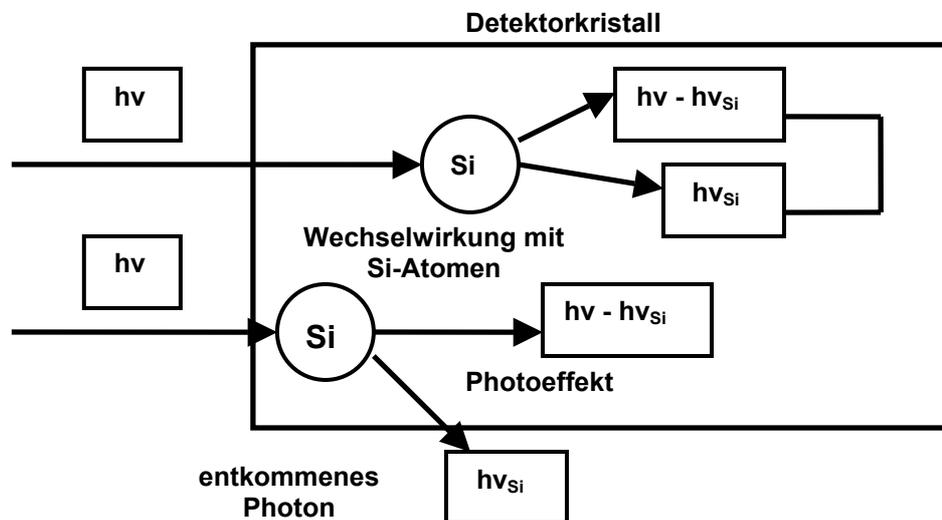


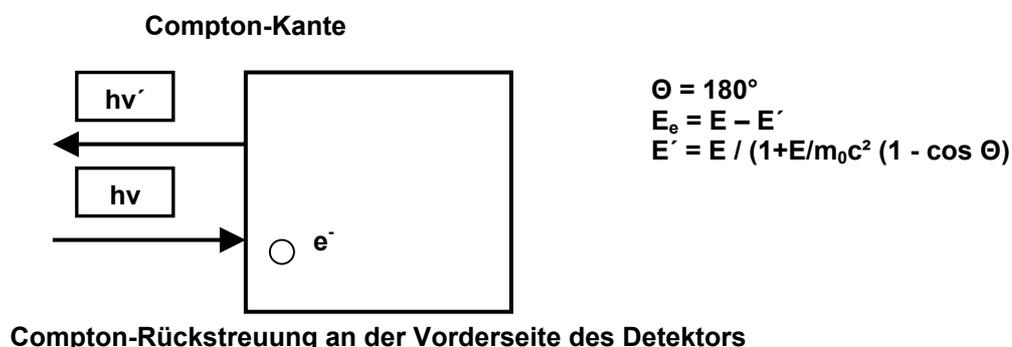
Abb. 5.3 Escape Effekt [STR]

Summen Peaks

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

Compton-Kante

Die Compton-Kante liegt im niederenergetischen Bereich des Spektrums. Sie entsteht durch hochenergetische Photonen, welche an der Vorderseite des Detektorkristalls um 180° inkohärent gestreut werden. Das so entstandene Elektron gelangt in den Kristall und gibt dort seine Energie ab.



Compton-Rückstreuung an der Vorderseite des Detektors

Abb. 5.4 Compton-Kante [STR]

5.7 Wirkungsgrad

Unter dem Wirkungsgrad eines Detektors (engl. "efficiency") versteht man das Verhältnis von gezählten Photonen zu denen, die zu zählen sind. Der Wirkungsgrad wird bestimmt durch:

- die aktive Fläche des Detektors
- die photoelektrische Absorptionseffizienz
- die Distanz zwischen Probe und Detektor

Wenn man die aktive Detektorfläche vergrößert oder die Distanz zwischen Kristall und Probe verringert, so erhöht sich der Wirkungsgrad. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon im empfindlichen Volumen ein Signal liefert, heißt intrinsischer Wirkungsgrad. Wegen der Absorption an Luft, dem Eintrittsfenster, der Totschicht und dem Metallkontakt ist diese Wahrscheinlichkeit für niederenergetische Photonen gering. Bei hohen Energien sind die Kristalldicke und das damit verbundene Absorptionsvermögen die limitierenden Faktoren.

Die Abbildung 5.5 zeigt den theoretischen Wirkungsgrad für einen SiLi- und einen Ge-Detektor für verschiedene Kristall- und Fensterdicken. Im niederenergetischen Bereich wird der Wirkungsgrad hauptsächlich durch die Dicke des Be-Fensters bestimmt, während im hochenergetischen Bereich der Einfluss der Kristalldicke dominiert. Im Bereich der Absorptionskanten sind Unstetigkeiten im Verlauf des Wirkungsgrades zu erkennen. Ein Ge-Detektor ist bei höheren Energien aufgrund der höheren Ordnungszahl und des höheren photoelektrischen Wirkungsquerschnitts effizienter als ein SiLi-Detektor.

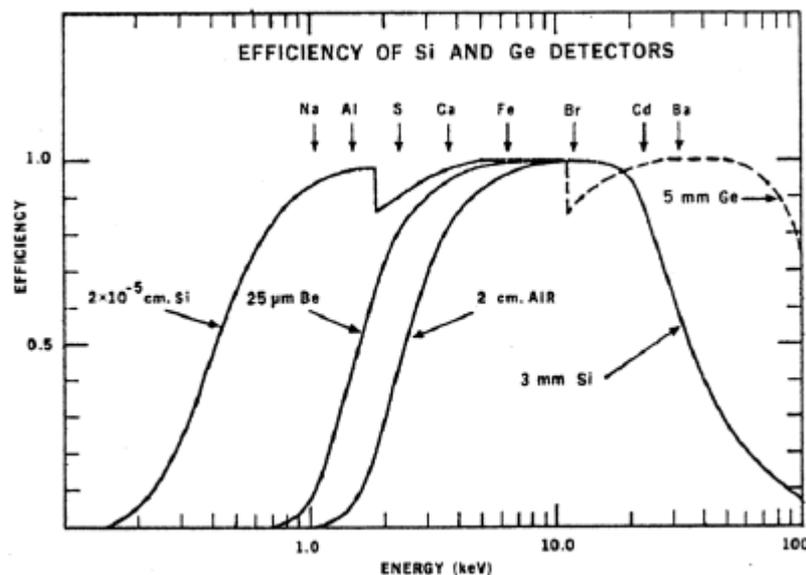


Abb. 5.5 Theoretischer Wirkungsgrad eines SiLi-Detektors und eines Ge-Detektors für verschiedene Fenster- und Kristalldicken [HER]

5.8 Energieauflösung

Die Energieauflösung eines EDXRF Spektrometers bestimmt seine Fähigkeit die charakteristischen Fluoreszenzlinien einer Multielementprobe voneinander trennen zu

können. Im Allgemeinen kann man sagen, dass das Auflösungsvermögen umso besser ist, je kleiner der Kristall ist. Das Auflösungsvermögen wird normalerweise als Breite der Linie an der Stelle der halben Höhe (FWHM) angegeben und ist energieabhängig. Üblich ist die Angabe der Mn- $K\alpha$ Linie bei 5,9 keV, wo die Auflösung 130 bis 200 eV beträgt (s.o. Kapitel 3.1.2.).

Grundsätzlich ist die Energieauflösung eines Halbleiterdetektors eine Funktion von zwei unabhängigen Parametern:

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

ΔE_{det}	Beitrag des Detektors
ΔE_{elec}	Beitrag der elektronischen Signalverarbeitung

5.9 Resultierender Hintergrund

Für den Hintergrund eines Spektrums ist zu einem Teil die Streuung der Primärstrahlung an der Probe verantwortlich. Bei der TXRF liegt der Hauptgrund aber bei der sog. unvollständigen Ladungssammlung an der Anode des Detektors. Dazu kommt es, weil durch Inhomogenitäten an den Randzonen des Kristalls ein Teil der positiven und negativen Ladungsträger rekombiniert bevor sie erfasst werden können. Das Resultat ist ein Puls mit kleiner Amplitude, der zu einer niederen Energie verschoben ist. Ein Kollimator kann diesen Effekt reduzieren.

5.10 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze ist die kleinste Konzentration die bestimmt werden kann um statistisch signifikant zu sein und wird als Konzentration oder Menge angegeben.

Die Messung eines Fluoreszenzsignals mit der Zählrate N unterliegt einer Poissonverteilung mit dem Fehler

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

Man nimmt eine Vertrauensgrenze von 95% an, was einer Gesamtschwankung von 2σ entspricht.

Daraus ergibt sich mit $N_N = N_P - N_B$

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

Die Standardabweichung für Peak und Hintergrund wird als gleich angenommen. Die verschiedenen Indizes stehen für:

N	Netto
P	Peak
B	Hintergrund

Daraus ergibt sich für die Nachweisgrenze (I steht für Intensität):

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

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

m_S Probenmasse
 $S=I_N/m_S$ Empfindlichkeit

Die Nachweisgrenzen sind typischerweise auf 1000 Sekunden Messdauer normiert. Mit der Methode der Nachweisgrenzen kann man die Leistungsfähigkeit verschiedener analytischer Verfahren vergleichen.

6 Theoretische Berechnungen der Fluoreszenzintensität

Ausgehend von Kapitel 3.2 wird nun die Fluoreszenzintensität für verschiedene Probengeometrien berechnet. Die Berechnungen werden für monoenergetische Anregung durchgeführt, wodurch das Integral über die Energie weggelassen werden kann. Bei der Probe handelt es sich um eine beliebige Reinelement-Probe (keine Sekundäranregung). Weiters wird eine Totalreflexionsgeometrie angenommen, was bedeutet, dass Einfallswinkel und Reflexionswinkel gleich sind. Als Probenträger wird ein Siliziumreflektor angenommen. Der Reflexionskoeffizient R sowie der Transmissionskoeffizient T werden mit den in Kapitel 4.2 angegebenen Formeln berechnet.

Die Berechnung wird dann als Beispiel für Arsen durchgeführt.

Es werden nun noch kurz die Quellen, für die in den folgenden Rechnungen verwendeten Zahlenwerte, aufgeführt:

Periodic table (www.csrii.iit.edu/periodic-table.html): gesamter und photoelektrischer Massenschwächungskoeffizient, Dichte, Fluoreszenzausbeute, Kantenenergie;

AXIL: Emissionswahrscheinlichkeit;

6.1 Rechteckige Probe

Zunächst wird die Fluoreszenzintensität für die simple Probenform einer rechteckigen Probe berechnet.

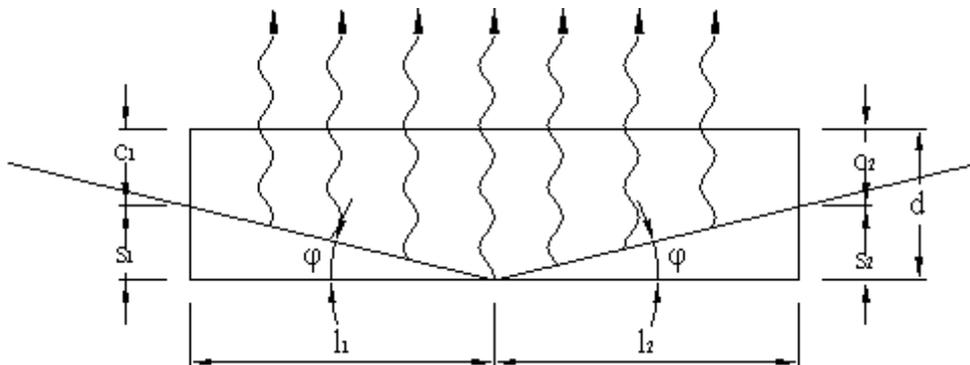


Abb. 6.1 rechteckige Probe

Annahmen:

idealer Detektor, der den gesamten oberen Halbraum erfasst \rightarrow Geometriefaktoren werden vernachlässigt, $\epsilon = 1$;

Das System befindet sich im Vakuum \rightarrow keine Absorption zwischen Röhre und Probe sowie Probe und Detektor;

$$\text{Abkürzung: Sensitivity } S^i = \frac{\tau_j^i(E_0)}{\rho} \cdot \omega_j^i \cdot p_{j,k}^i \cdot \frac{r_{ij} - 1}{r_{ij}} \cdot \epsilon(E_{ja}^i)$$

Der Index i bezeichnet das Element und der Index j die Schale (z.B. K-Schale).

Absorption der Primärstrahlung und Erzeugung sowie Absorption der Fluoreszenzstrahlung

$$I_{fl} = \int_0^{s_1} I_0(E_0) \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot dx_1}{\sin \varphi} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{x_1}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot (x_1 + c_1) \right] +$$

$$\int_0^{s_2} I_1(E_0) \cdot R(\varphi) \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot dx_2}{\sin \varphi} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{x_2}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot (x_2 + c_2) \right]$$

mit

$$I_1(E_0) = I_0(E_0) \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{s_1}{\sin \varphi} \right]$$

und

$$s_1 = l_1 \cdot \tan \varphi, \quad s_2 = l_2 \cdot \tan \varphi$$

$$c_1 = d - s_1, \quad c_2 = d - s_2$$

Nach der Integration über x folgt für die Intensität I_{fl} :

$$I_{fl} = I_0(E_0) \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot s_1}{\sin \varphi} \cdot \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{s_1}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot s_1 \right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{s_1}{\sin \varphi} + \left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot s_1} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot c_1 \right] +$$

$$I_1(E_0) \cdot R(\varphi) \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot s_2}{\sin \varphi} \cdot \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{s_2}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot s_2 \right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{s_2}{\sin \varphi} + \left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot s_2} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot c_2 \right]$$

Diese Berechnung wurde für folgende Parameter durchgeführt:

Zahlenwerte:

Element: Arsen,

Energie $E_0 = 17,44$ keV

$I_0 = 1$, $c = 1$

$\rho = 5,73$, $(\mu(E_0)/\rho) = 63,964$ [cm²/g], $(\mu(E_{K\alpha})/\rho) = 35,964$ [cm²/g]

$\varphi = 1,7$ mrad, $S = 27,6$ [cm²/g]

Abmessungen:

$l_1 = 5 \mu\text{m}$, $l_2 = 7 \mu\text{m}$, $d = 3 \mu\text{m}$

Damit ergibt sich für die As-Fluoreszenzstrahlung, die von der Probe emittiert wird:

$$I_{fl} = 1,40879\text{E-}01$$

6.2 Berechnung des Silizium-Signals

Nun wird die Intensität des Silizium-Fluoreszenzsignals berechnet und weiters untersucht, ob die Anregung der Probe durch die Silizium-Fluoreszenzstrahlung berücksichtigt werden muss. Da die obige Rechnung für alle Elemente gilt, wird dieses Kapitel auch allgemein gehalten und dann wieder für Arsen explizit gerechnet. Da eine bestimmte Fluoreszenzlinie der Probe nur angeregt werden kann, wenn die Kantenenergie des Elements unterhalb der Fluoreszenzenergie von Silizium liegt, muss für die verschiedenen Elemente eine Fallunterscheidung vorgenommen werden:

- $K\alpha$ -Strahlung: Na bis Al ($E_{K\alpha} = 1,041 - 1,486$ keV; $K_{ab} = 1,071 - 1,56$ keV)
- $L\alpha$ -Strahlung: Ca bis Kr ($E_{K\alpha} = 0,341 - 1,586$ keV; $L_{IIIab} = 0,349 - 1,677$ keV)

Sowohl bei der Berechnung der Sensitivity als auch bei der Wahl der Zahlenwerte für die Massenschwächungskoeffizienten muss berücksichtigt werden, dass nicht bei allen Elementen eine $K\alpha$ - bzw. eine $L\alpha$ -Linie durch die Silizium-Fluoreszenzstrahlung angeregt werden kann.

Index i	Element aus dem die Probe besteht
E_1	Energie der $K\alpha$ -Strahlung des Si-Reflektors (1,739 keV)
E_2	Energie der $j\alpha$ -Strahlung des Elements aus dem die Probe besteht
z_p	Eindringtiefe der Primärstrahlung in den Reflektor (siehe Kapitel 4.2)

$$z_p = \frac{\sin \psi'}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \cdot \rho}$$

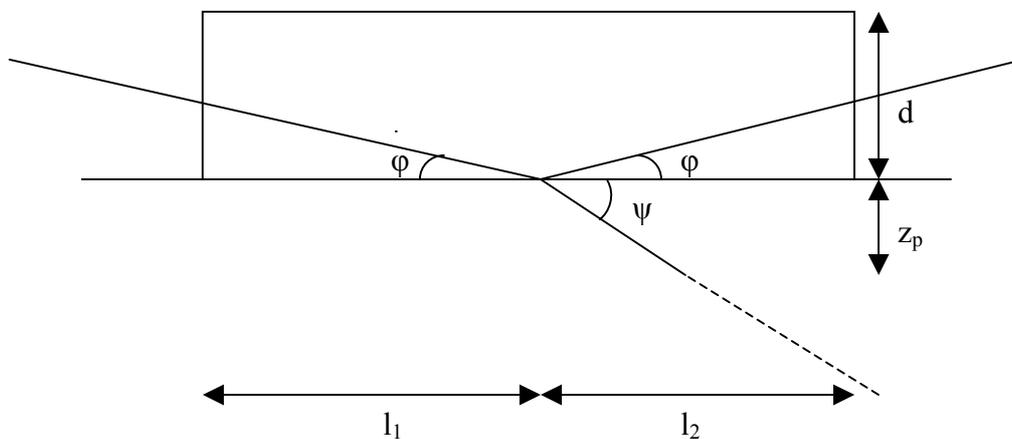


Abb. 6.2 Geometrie für die Entstehung der Si-Fluoreszenzstrahlung

Teil a: Absorption der Primärstrahlung in der Probe

$$I_a = I_0(E_0) \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right)_i \cdot \rho_i \cdot \frac{l_1}{\cos \varphi} \right]$$

Teil b: Absorption der Primärstrahlung im Si-Reflektor, Erzeugung der Si-Fluoreszenzstrahlung und Absorption der Si-Fluoreszenzstrahlung im Reflektor

$$I_b = \int_0^{z_p} I_a(E_0) \cdot T(\varphi) \cdot \sin\varphi \cdot S^{Si} \cdot c^{Si} \cdot \frac{\rho_{Si}}{\sin\psi} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right)_{Si} \cdot \rho_{Si} \cdot \frac{x}{\sin\psi} - \left(\frac{\mu(E_1)}{\rho}\right)_{Si} \cdot \rho_{Si} \cdot x\right] \cdot dx =$$

$$I_a(E_0) \cdot T(\varphi) \cdot \sin\varphi \cdot S^{Si} \cdot c^{Si} \cdot \frac{\rho_{Si} \cdot z_p}{\sin\psi} \cdot \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right)_{Si} \cdot \rho_{Si} \cdot \frac{z_p}{\sin\psi} - \left(\frac{\mu(E_1)}{\rho}\right)_{Si} \cdot \rho_{Si} \cdot z_p\right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right)_{Si} \cdot \rho_{Si} \cdot \frac{z_p}{\sin\psi} + \left(\frac{\mu(E_1)}{\rho}\right)_{Si} \cdot \rho_{Si} \cdot z_p}$$

Teil c: Absorption der Si-Fluoreszenzstrahlung in der Probe, Erzeugung der Proben-Fluoreszenzstrahlung und Absorption der Proben-Fluoreszenzstrahlung in der Probe

$$I_c = \int_0^d I_b(E_1) \cdot S^i \cdot c^i \cdot \rho_i \cdot \exp\left[-\left(\left(\frac{\mu(E_1)}{\rho}\right)_i + \left(\frac{\mu(E_2)}{\rho}\right)_i\right) \cdot \rho_i \cdot y\right] \cdot dy =$$

$$I_b(E_1) \cdot S^i \cdot c^i \cdot \rho_i \cdot d \cdot \frac{1 - \exp\left[-\left(\left(\frac{\mu(E_1)}{\rho}\right)_i + \left(\frac{\mu(E_2)}{\rho}\right)_i\right) \cdot \rho_i \cdot d\right]}{\left(\left(\frac{\mu(E_1)}{\rho}\right)_i + \left(\frac{\mu(E_2)}{\rho}\right)_i\right) \cdot \rho_i \cdot d}$$

Da die später folgenden Rechnungen für die $K\alpha$ -Strahlung von Arsen durchgeführt werden und diese durch die Si-Fluoreszenzstrahlung nicht angeregt werden kann, da die entsprechende Kantenenergie unterhalb der Fluoreszenzenergie von Silizium liegt, kann die Anregung durch die Si-Fluoreszenzstrahlung vernachlässigt werden.

6.2.1 Simulation eines Winkelscans

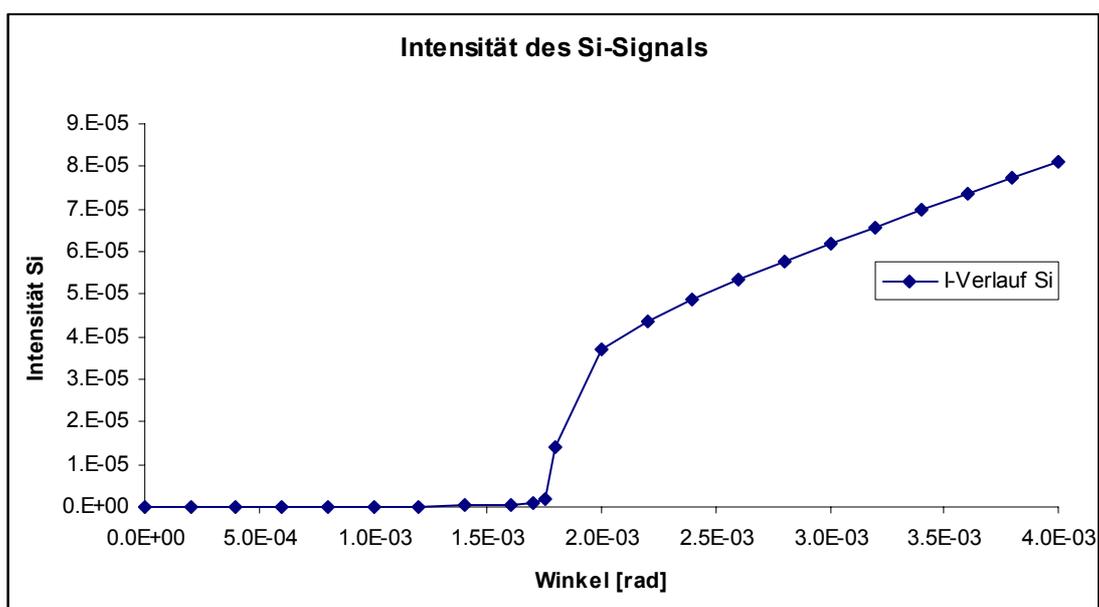


Abb. 6.3 Simulation eines Winkelscans für den Si-Reflektor

Der in Kapitel 4.3 erwähnte Winkelscan kann durch die obigen Rechnungen simuliert werden. Variiert man den Einfallswinkel in Teil a und Teil b der Rechnung (mit denselben Zahlenwerten wie in Kapitel 6.1) und trägt I_b in einem Diagramm über dem Winkel auf, so erhält man die in Abbildung 6.3 dargestellte Kurve für den Verlauf des Silizium-Signals. Diese Kurve entspricht derjenigen, die in Abbildung 4.6 als bulk-Probe bezeichnet wird.

Dieser Winkelscan kann auch für eine auf dem Silizium-Reflektor befindliche Probe simuliert werden. Dazu können z.B. die Rechnung und die Zahlenwerte für die rechteckige Probe verwendet werden, wobei wieder der Winkel verändert wird. Die Abbildung 6.4 zeigt das Ergebnis einer solchen Simulation. Vergleicht man diese Kurve wieder mit Abbildung 4.6 so erkennt man, dass der Kurvenverlauf dem der residue on surface-Kurve entspricht.

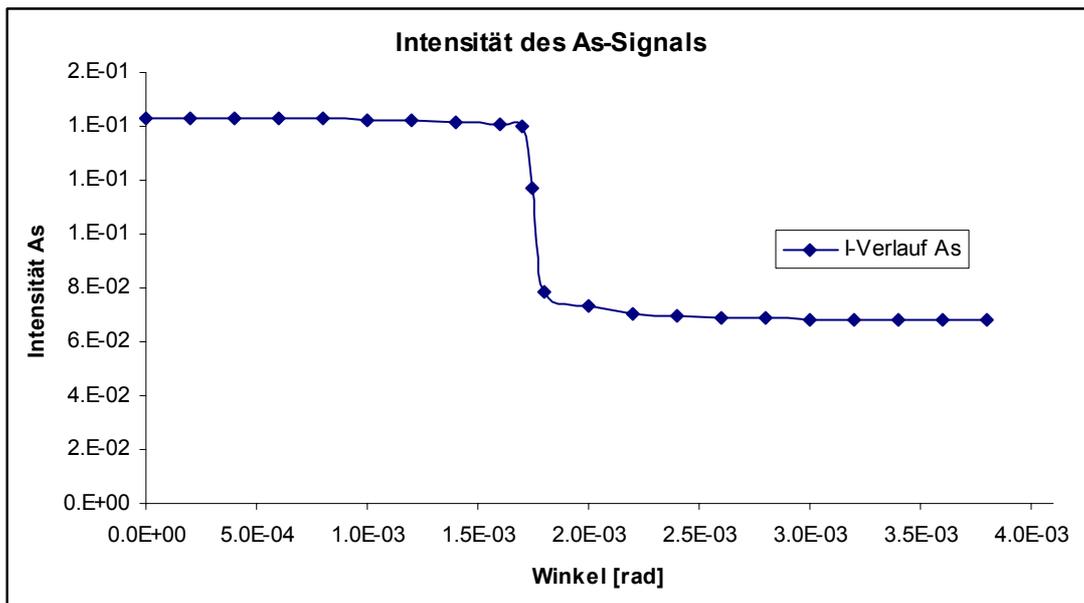


Abb. 6.4 Simulation eines Winkelscans für eine As-Probe am Reflektor

6.3 Probe beliebiger Form (2-dimensional)

Um die Intensität der Fluoreszenzstrahlung zu berechnen, die von einer Probe (Reinelement) mit beliebiger Form emittiert wird, wird folgende Näherung verwendet: Jede Probe kann aus n beliebig hohen und beliebig dicken Türmchen zusammengesetzt werden.

Annahmen:

idealer Detektor, der den gesamten Raum erfasst → Geometriefaktoren werden vernachlässigt, $\epsilon = 1$;

Das System befindet sich im Vakuum → keine Absorption zwischen Röhre und Probe sowie Probe und Detektor;

Abkürzung: Sensitivity $S^i = \frac{\tau_j^i(E_0)}{\rho} \cdot \omega_j^i \cdot p_{j,k}^i \cdot \frac{r_{ij} - 1}{r_{ij}} \cdot \epsilon(E_{ja}^i)$

6.3.1 Fallunterscheidung

Bevor die Berechnungen für Türmchennäherung durchgeführt werden kann, muss zuerst eine Fallunterscheidung vorgenommen werden. Dazu muss überlegt werden, wie ein Strahl ein einzelnes Türmchen treffen kann. Es gibt drei Möglichkeiten, die im Folgenden näher betrachtet werden.

Fall 1: Das Türmchen wird vom Strahl ganz getroffen:

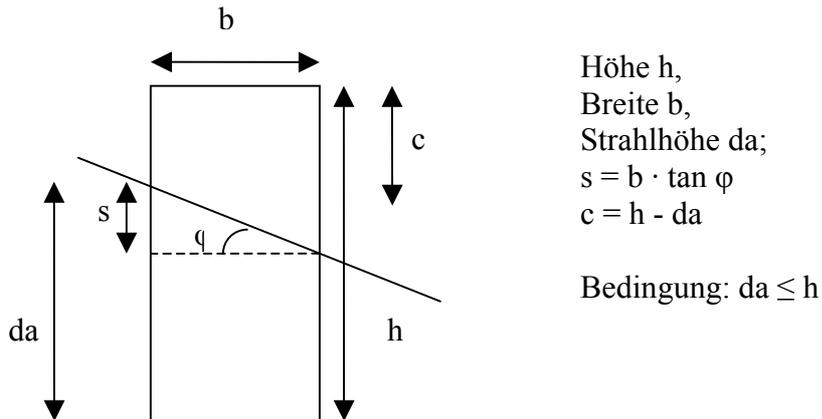


Abb. 6.5 Fall 1 – Türmchen wird vom Strahl ganz getroffen

Fall 2: Das Türmchen wird vom Strahl nur teilweise getroffen:

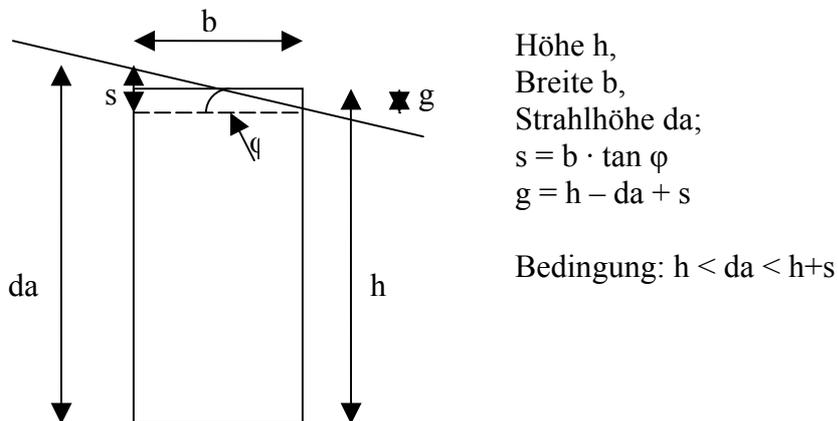


Abb. 6.6 Fall 2 – Türmchen wird vom Strahl nur teilweise Getroffen

Fall 3: Das Türmchen wird vom Strahl nicht getroffen:

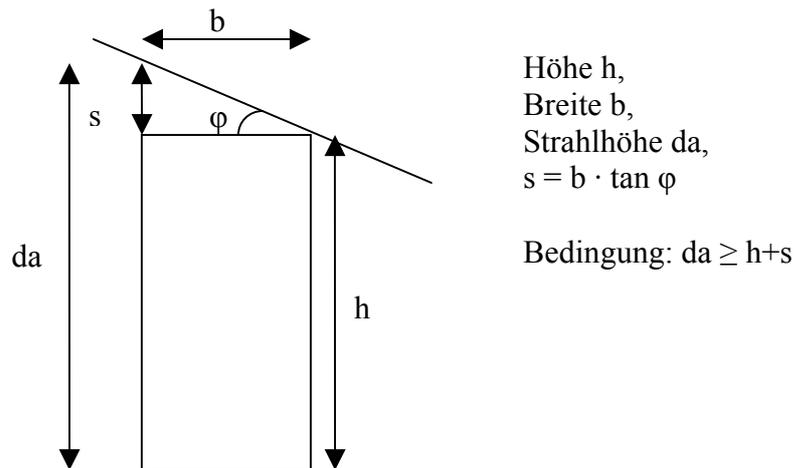


Abb. 6.7 Fall 3 – Türmchen wird vom Strahl nicht getroffen

6.3.2 Berechnung

Als Beispiel wird nun die in Abbildung 6.8 dargestellte Probengeometrie verwendet. Die Anzahl der Türmchen aus denen diese Probe zusammengesetzt ist, beträgt:

$$n = k + m + 1$$

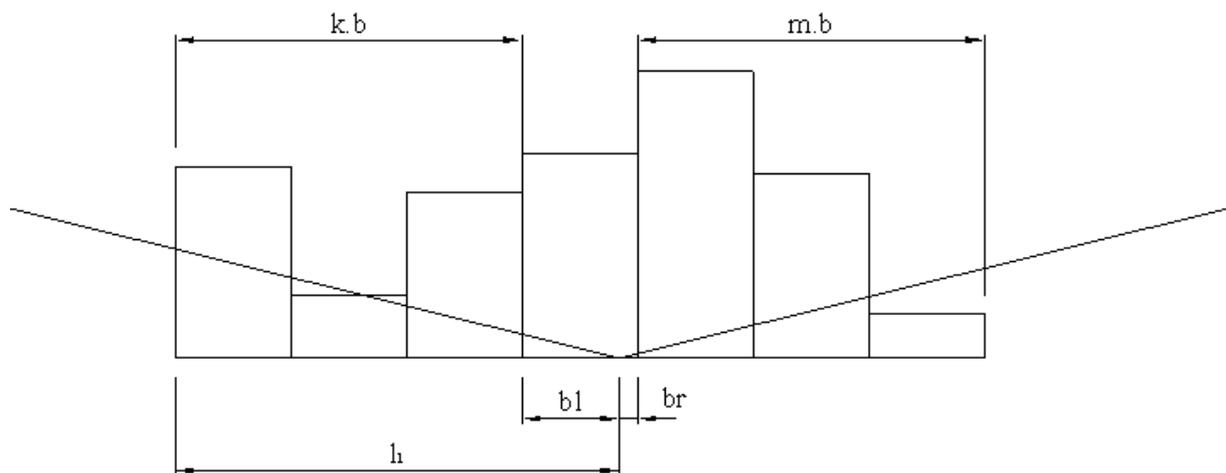


Abb. 6.8 Schematische Darstellung der Türmchengometrie

Berechnung für das j-te Türmchen links vor dem Auftreffpunkt I_1 bei vorhandenen k Türmchen vor dem Auftreffpunkt:

$$1 \leq j \leq k$$

$$da(j) = (k - j + 1) \cdot b \cdot \tan\varphi$$

$$c(j) = h(j) - da(j)$$

$$g(j) = h(j) - da(j) + s$$

$$I(j) = I(j-1) \cdot \exp\{e(j-1)\}$$

Abschwächung des Strahls durch vorherige Türmchen

$$I(0) = 1$$

Fall 1:

$$I_n(j) = \int_0^{s(j)} I(j, E_0) \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho}{\sin\varphi} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin\varphi} - \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot (x + c)\right] \cdot dx =$$

$$I(j, E_0) \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot s(j)}{\sin\varphi} \cdot \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{s(j)}{\sin\varphi} - \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot s(j)\right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{s(j)}{\sin\varphi} + \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot s(j)} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot c\right]$$

Fall 2:

$$I_n(j) = \int_0^{g(j)} I(j, E_0) \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho}{\sin\varphi} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin\varphi} - \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot x\right] \cdot dx =$$

$$I(j, E_0) \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot g(j)}{\sin\varphi} \cdot \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{g(j)}{\sin\varphi} - \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot g(j)\right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{g(j)}{\sin\varphi} + \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot g(j)}$$

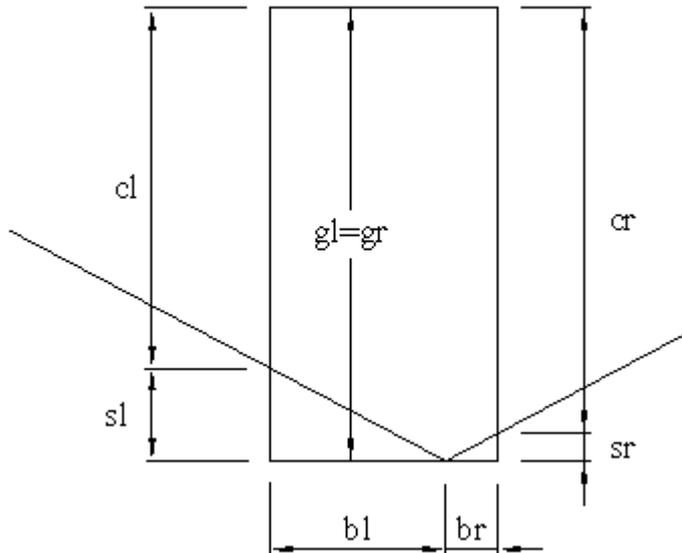
Fall 3:

$$I_n(E_{K\alpha}, j) = I_n(E_{K\alpha}, j-1)$$

Berechnung für das Türmchen z in dem der Auftreffpunkt l_1 liegt:

Die Abbildung 6.9 zeigt die Geometrie für das Türmchen, in welchem der Strahl auftrifft. Wie die gesamte Probe, werden auch für dieses spezielle Türmchen die linke und die rechte Seite einzeln betrachtet.

Für den Sonderfall, dass der Strahl genau zwischen zwei Türmchen auftrifft, ergibt sich aus der folgenden Rechnung, dass entweder die linke oder die rechte Seite keinen Beitrag zur Fluoreszenzintensität liefert, da dann entweder b_l oder b_r (siehe Abbildung 6.9) Null ist.



Liegt der Auftreffpunkt des Strahls genau zwischen zwei Türmchen, so ist entweder b_l oder b_r Null.

Abb. 6.9 Türmchengeometrie für den Strahlauftreffpunkt

(linke Seite)

$$b_l = l_1 - k \cdot b$$

$$s_l = b_l \cdot \tan\varphi$$

$$d_{al} = s_l$$

$$g_l = h(z)$$

$$c_l = h(z) - s_l$$

$$I_l = I(k) \cdot e(k)$$

s auf der linken Seite

da auf der linken Seite

g auf der linken Seite

Abschwächung des Strahls durch die vorherigen k Türmchen

Fall 1:

$$I_{n_l} = \int_0^{s_l} I_l \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho}{\sin\varphi} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin\varphi} - \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot (x + c_l)\right] \cdot dx =$$

$$I_l \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot s_l}{\sin\varphi} \cdot \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{s_l}{\sin\varphi} - \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot s_l\right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{s_l}{\sin\varphi} + \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot s_l} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot c_l\right]$$

Fall 2:

$$\begin{aligned}
 I_{fl} &= \int_0^{gl} I \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho}{\sin \varphi} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot x \right] \cdot dx = \\
 & I \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot gl}{\sin \varphi} \cdot \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{gl}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot gl \right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{gl}{\sin \varphi} + \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot gl}
 \end{aligned}$$

Fall 3:

$$I_{fl}(E_{K\alpha}) = I_{fl}(E_{K\alpha}, k)$$

(rechte Seite)

br = b - bl

sr = br · tanφ

dar = sr

gr = h(z)

Ir = I · el

dx auf der rechten Seite

da auf der rechten Seite

g auf der rechten Seite

Abschwächung des Strahls durch vorherige Türmchen

Fall 1:

$$\begin{aligned}
 I_{rfl} &= \int_0^{sr} I_r \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho}{\sin \varphi} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot (x + cr) \right] \cdot dx = \\
 & I_r \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot sr}{\sin \varphi} \cdot \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{sr}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot sr \right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{sr}{\sin \varphi} + \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot sr} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot cr \right]
 \end{aligned}$$

Fall 2:

$$\begin{aligned}
 I_{rfl} &= \int_0^{gr} I_r \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho}{\sin \varphi} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot x \right] \cdot dx = \\
 & I_r \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot gr}{\sin \varphi} \cdot \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{gr}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot gr \right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{gr}{\sin \varphi} + \left(\frac{\mu(E_{K\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot gr}
 \end{aligned}$$

Fall 3:

$$I_{\text{n}}(E_{\text{K}\alpha}) = I_{\text{n}}(E_{\text{K}\alpha})$$

für das j-te Türmchen rechts nach dem Auftreffpunkt l_1 bei vorhandenen m Türmchen nach dem Auftreffpunkt:

$$1 \leq j \leq m$$

$$da(j) = j \cdot b \cdot \tan \varphi$$

$$c(j) = h(j) - da(j)$$

$$g(j) = h(j) - da(j) + s$$

$$I(0) = I_{\text{r}}$$

$$e(0) = e_{\text{r}}$$

$$I_{\text{n}}(0) = I_{\text{r}_{\text{n}}}$$

$$I(j) = I(j-1) \cdot \exp\{e(j-1)\}$$

Abschwächung des Strahls durch vorherige Türmchen

Fall 1:

$$I_{\text{n}}(j) = \int_0^{s(j)} I(j, E_0) \cdot R \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho}{\sin \varphi} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{\text{K}\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot (x + c) \right] \cdot dx =$$

$$I(j, E_0) \cdot R \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot s(j)}{\sin \varphi} \cdot \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{s(j)}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{\text{K}\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot s(j) \right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{s(j)}{\sin \varphi} + \left(\frac{\mu(E_{\text{K}\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot s(j)} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_{\text{K}\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot c \right]$$

Fall 2:

$$I_{\text{n}}(j) = \int_0^{g(j)} I(j, E_0) \cdot R \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho}{\sin \varphi} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{\text{K}\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot x \right] \cdot dx =$$

$$I(j, E_0) \cdot R \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot g(j)}{\sin \varphi} \cdot \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{g(j)}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{\text{K}\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot g(j) \right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot \frac{g(j)}{\sin \varphi} + \left(\frac{\mu(E_{\text{K}\alpha})}{\rho} \right) \cdot \rho \cdot g(j)}$$

Fall 3:

$$I_{\text{n}}(E_{\text{K}\alpha}, j) = I_{\text{n}}(E_{\text{K}\alpha}, j-1)$$

Gesamtintensität:

Die Gesamtintensität, der von der ganzen Probe emittierten Fluoreszenzstrahlung ergibt sich durch Summation der Einzelintensitäten:

$$I_{\text{n}} = \sum_n I_{\text{n}}(n)$$

6.4 Probe beliebiger Form (3-dimensional)

Um die Berechnung, für die von einer Probe mit beliebiger Form emittierten Fluoreszenzstrahlung, für den dreidimensionalen Fall durchzuführen, wurde ein Programm geschrieben. Die Berechnung erfolgt wie im zweidimensionalen Fall mittels Probenannäherung durch Türmchen. In das Programm kann eine Datei eingelesen werden, die die verschiedenen Türmchenhöhen sowie die Türmchenbreite enthält. Das Programm für Proben beliebiger Elemente verwendet werden, vorausgesetzt, es handelt sich um eine Reinelementprobe. Auch die anregende Energie kann frei gewählt werden.

6.4.1 Programmaufbau

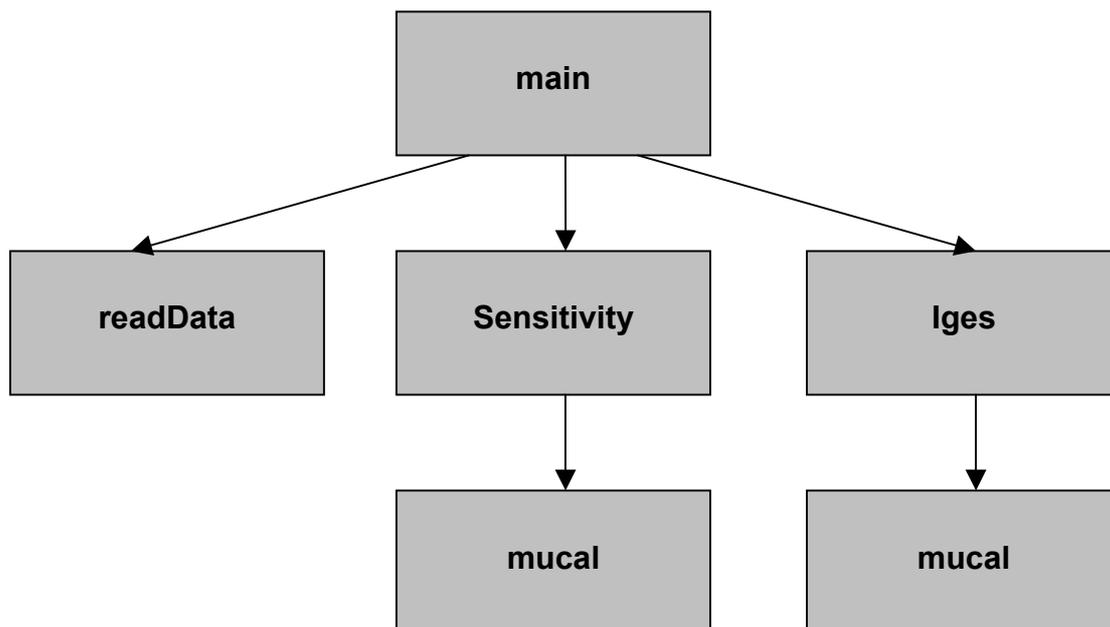


Abb. 6.10 Programmaufbau

main: liest folgende Parameter ein:
Elementname, Energie, Linie, Länge l_1
ruft auf:
readData, Sensitivity, Iges
schreibt die Fluoreszenzintensitäten der einzelnen Türmchen in eine Datei

readData: bekommt von main:
Dateiname der zu öffnenden Datei, Nummer der ersten Datenzeile
gibt zurück:
Höhe und Breite der Türmchen sowie die Türmchenanzahl n einer Datenzeile

Sensitivity: bekommt von main:
Linie, Elementname, Energie

ruft auf:
mucal
gibt zurück:
Sensitivity

Iges: bekommt von main:
Breite und Höhe der Türmchen, bl , br , Sensitivity, Elementname, Türmchenanzahl n einer Datenzeile, Energie

ruft auf:
mucal
gibt zurück:
Intensität der Fluoreszenzstrahlung

mucal: bekommt:
Elementname und Energie
gibt zurück:
Kantenenergien der verschiedenen Schalen, Energien der Fluoreszenz-Linien, Wirkungsquerschnitte, Dichte, Atomgewicht, Kantensprünge, Emissionswahrscheinlichkeiten, Fluoreszenzausbeute

6.4.2 Beispiel: rechteckige Probe angenähert durch Türmchen

Diese Rechnung dient dem Zweck zu zeigen, dass die Türmchen-Näherungsrechnung korrekt ist. Deshalb wird eine geometrisch einfache rechteckige Probe einmal normal durchgerechnet und dann durch Türmchen angenähert und anschließend werden die Ergebnisse verglichen.

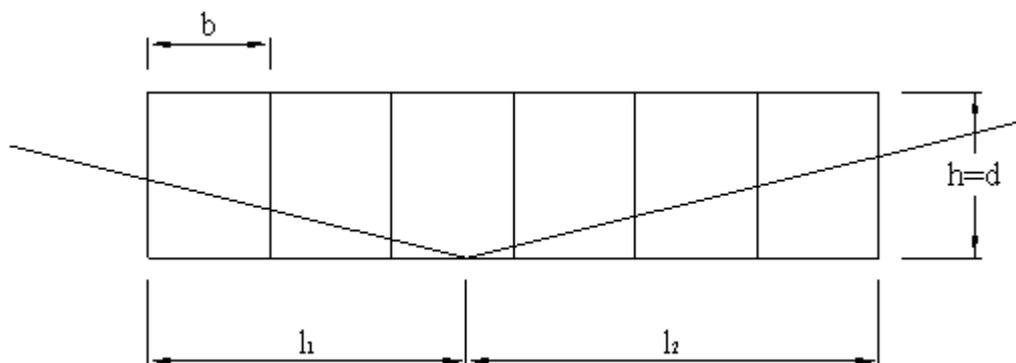


Abb. 6.11 rechteckige Probe

Zahlenwerte:

Element i: Arsen,

Energie $E_0=17,44$ keV

$I_0=1$, $c=1$

$\rho=5,73$, $(\mu(E_0)/\rho)=63,964$ [cm^2/g], $(\mu(E_{K\alpha})/\rho)=35,964$ [cm^2/g]

$\varphi=1,7$ mrad, $S=27,6$ [cm^2/g]

Abmessungen:

$l_1=5\mu\text{m}$, $l_2=7\mu\text{m}$, $d=3\mu\text{m}$

$b=2\mu\text{m}$, $h=3\mu\text{m}$, $n=6$

Rechnung rechteckige Probe:

$$I_{\Pi} = I_0(E_0) \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot s_1}{\sin \varphi} \cdot \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{s_1}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot s_1\right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{s_1}{\sin \varphi} + \left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot s_1} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot c_1\right] +$$

$$I_1(E_0) \cdot R(\varphi) \cdot S^i \cdot c^i \cdot \frac{\rho \cdot s_2}{\sin \varphi} \cdot \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{s_2}{\sin \varphi} - \left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot s_2\right]}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot \frac{s_2}{\sin \varphi} + \left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot s_2} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu(E_{j\alpha})}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot c_2\right]$$

$$I_{\Pi}(E_{K\alpha}) = 1,41022\text{E-}01$$

Ergebnis Programm Türmchen:

$$I_{\Pi}(E_{K\alpha}) = 0,141021$$

Wie zu sehen ist, sind die Ergebnisse gleich. Daraus folgt, dass das Programm richtig ist. Der Unterschied in der 6.Nachkommastelle rührt daher, dass bei der händischen Rechnung die verwendeten Zahlenwerte nur bis zur 3.Kommastelle genau waren, während das Programm 6 Kommastellen berücksichtigte.

6.4.3 Untersuchung der Absorptionseffekte an einer Testprobe

Die Testprobe hat die Form eines dreidimensionalen U (siehe Abbildung 6.12). Anhand dieser Probe soll der Einfluss des gewählten Auftreffpunktes auf die Fluoreszenzintensität untersucht werden.

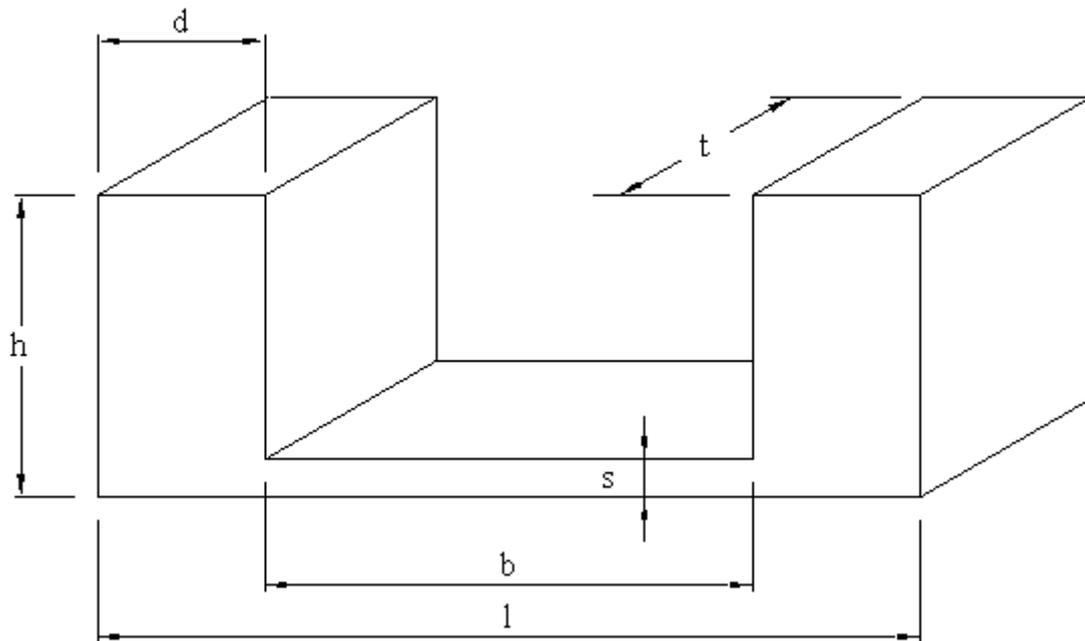


Abb. 6.12 Testprobe in U-Form

Die Auftreffpunkte werden wie folgt gewählt:

- am linken Rand der Probe (bei $l=0$)
- in der Mitte der Probe (bei $l/2$)
- am rechten Rand der Probe (bei l)

Für die Abmessungen wird zunächst folgende Auswahl getroffen:

Abmessungen:

$l=1380 \mu\text{m}$, $b=700 \mu\text{m}$, $d=340 \mu\text{m}$
 $s=1 \mu\text{m}$, $h=10 \mu\text{m}$, $t=390 \mu\text{m}$

Zahlenwerte:

Element i: Arsen,
 Energie $E_0=17,44 \text{ keV}$
 $I_0=1$, $c=500 \text{ ng/g}$
 $\rho=0,67 [\text{g/cm}^3]$, $(\mu(E_0)/\rho)=63,964 [\text{cm}^2/\text{g}]$, $(\mu(E_{K\alpha})/\rho)=35,964 [\text{cm}^2/\text{g}]$
 $\varphi=1,4 \text{ mrad}$, $S=27,6 [\text{cm}^2/\text{g}]$

Der Verlauf der Fluoreszenzintensitäten für die verschiedenen Auftreffpunkte ist in der Abbildung 6.13 dargestellt.

Man sieht, dass für die Auftreffpunkte $0 \mu\text{m}$ und $1400 \mu\text{m}$, der Strahl die Probe teilweise nicht trifft (keine Absorption) und in diesen Bereichen ist die Fluoreszenzintensität Null (grün: $340-670 \mu\text{m}$, blau: $720-1040 \mu\text{m}$). Die grüne Kurve (Strahlauftreffpunkt 1400) befindet sich in Teil a in der Probe, verlässt diese in Teil b, dringt in Teil c wieder in die Probe ein und verlässt sie bis $1400 \mu\text{m}$ nicht mehr. Die blaue Kurve (Strahlauftreffpunkt 0) befindet sich in Teil a und b in der Probe, verlässt diese in Teil c wieder und dringt in Teil d wieder ein. Liegt

der Auftreffpunkt jedoch in der Mitte, verlässt der Strahl aufgrund des kleinen Einfallswinkels die Probe nie und die Fluoreszenzintensität fällt nahezu exponentiell ab.

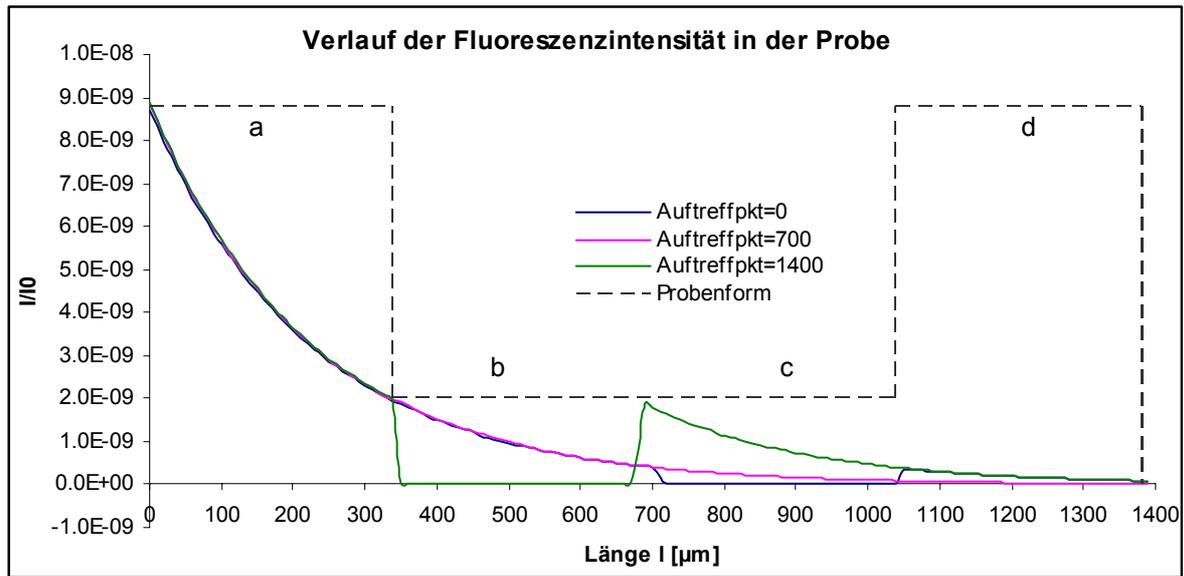


Abb. 6.13 Fluoreszenzintensität für verschiedene Auftreffpunkte

Da in Wirklichkeit der Strahl der auf die Probe trifft, nicht unendlich dünn ist, wie in der Rechnung angenommen, sondern ein endliches Volumen besitzt, muss über alle Auftreffpunkte summiert und durch deren Anzahl dividiert werden:

$$I_n = \frac{I_n(0) + I_n(700) + I_n(1400)}{3}$$

So erhält man den Verlauf, der in Abbildung 6.14 dargestellt ist. Die Summe aller Strahlen befindet sich die ganze Zeit innerhalb der Probe.

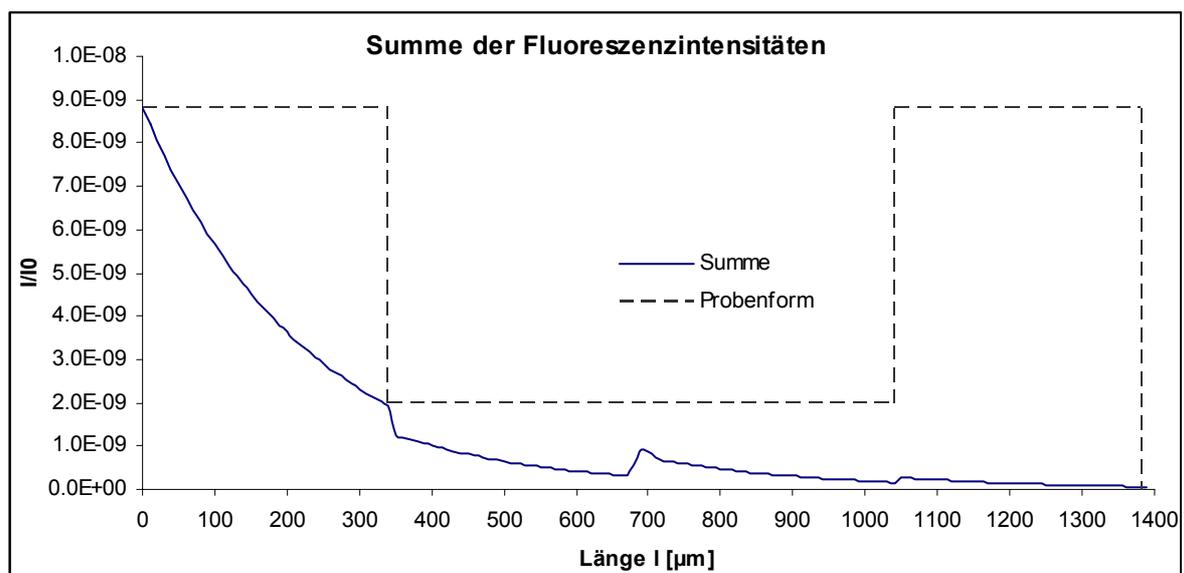


Abb. 6.14 Summe der Fluoreszenzintensitäten der verschiedenen Auftreffpunkte

Verändert man jedoch die Abmessungen und macht aus der U-förmigen Probe, eine Probe, die aus zwei Quadern besteht, zwischen denen sich keine Probe befindet, setzt also $s=0$, so verlässt der Strahl auch für einen Auftreffpunkt in der Mitte die Probe. Alle drei Strahlen befinden sich innerhalb der beiden Quader in der Probe und sonst außerhalb. Der Verlauf der Fluoreszenzintensität ist für alle drei Auftreffpunkte gleich (Abbildung 6.15):

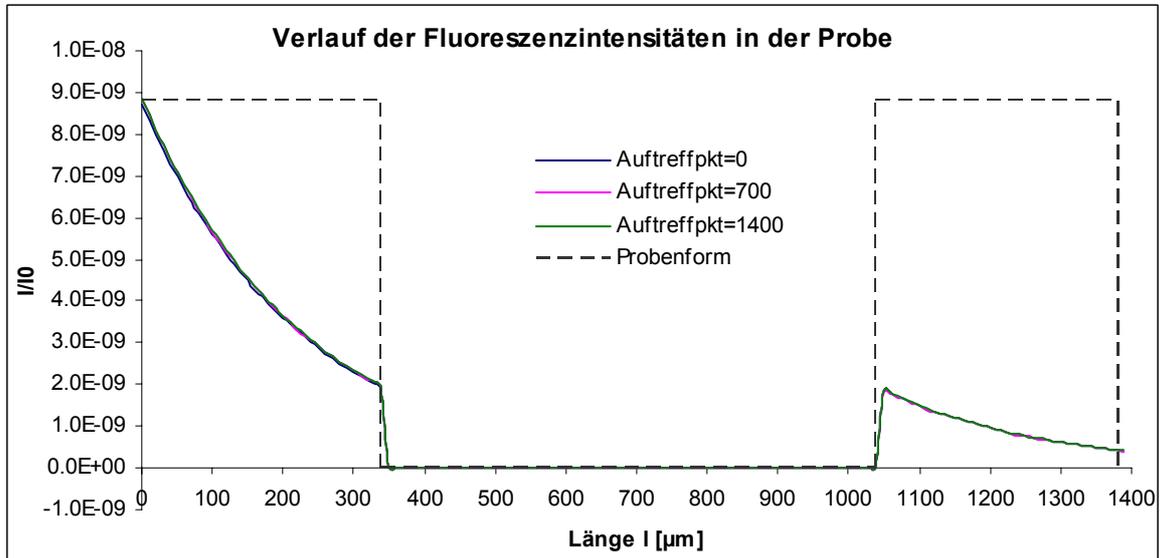


Abb. 6.15 Fluoreszenzintensität für verschiedene Auftreffpunkte (für $s=0$)

Summiert man auch in diesem Fall über alle drei Auftreffpunkte, so ändert sich der Kurvenverlauf nicht.

Nun wird noch einmal auf die U-förmige eingegangen (mit $s=1$). Ein genaueres Ergebnis wird erhalten, wenn man die Zahl der Auftreffpunkte erhöht und deren Abstand verringert.

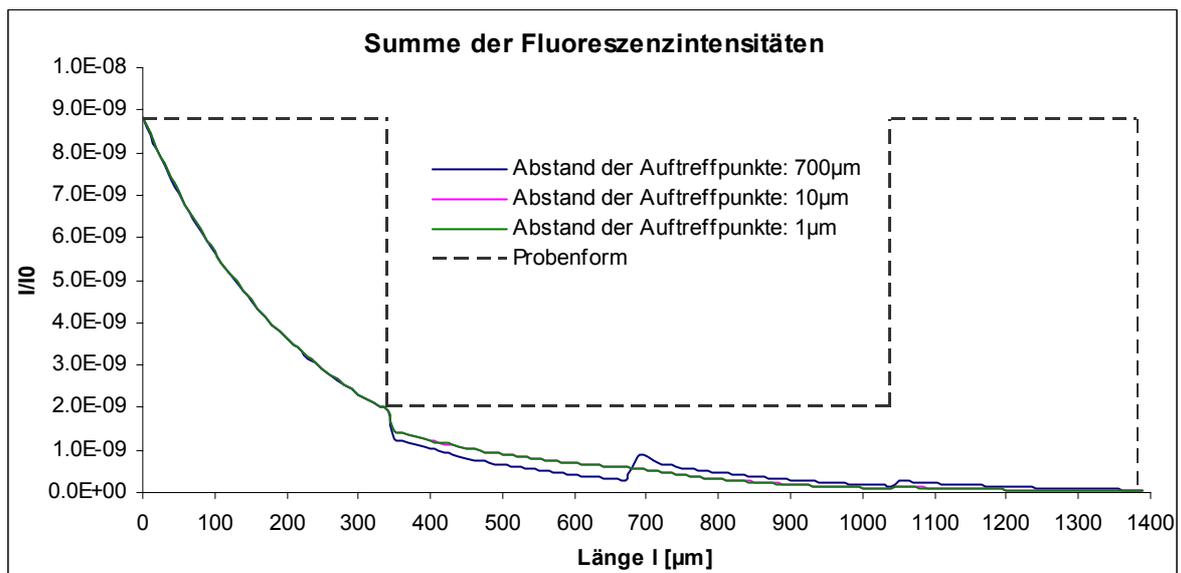


Abb. 6.16 Fluoreszenzintensität für verschiedene Anzahlen von Auftreffpunkten (für $s=1$)

In der Abbildung 6.16 ist der Verlauf der Fluoreszenzintensitäten für verschiedene Anzahlen von Auftreffpunkten innerhalb der U-förmigen Probe mit $s=1\mu\text{m}$ zu sehen. Die blaue Kurve entspricht der Kurve in Abbildung 6.14. Je kleiner die Distanz zwischen den Auftreffpunkten ist, desto der mehr entspricht die Kurvenform einer Kurve mit exponentiellem Abfall.

7 PROBENVERMESSUNG

Um die Intensität der Fluoreszenzstrahlung einer realen Probe zu berechnen, wurden Proben mit unterschiedlichen Arsen-Mengen mittels konfokaler Raster-Lichtmikroskopie vermessen. Die Messungen liefern ein Datenfile, das wie folgt aussieht:

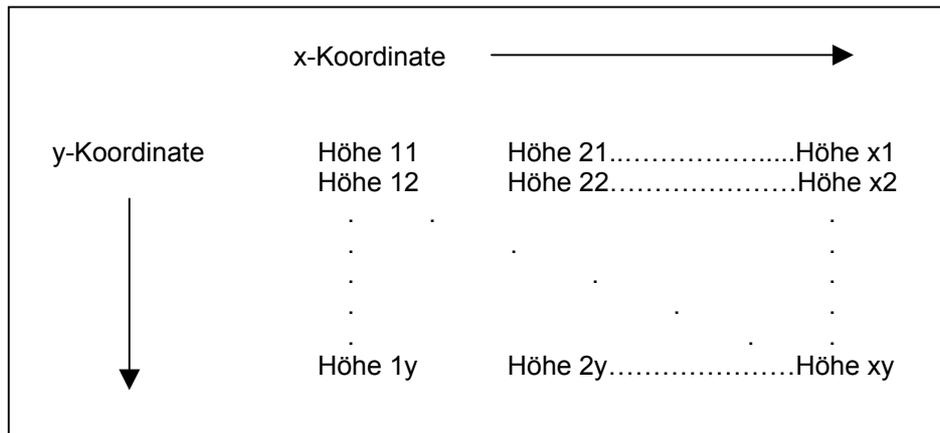


Abb. 7.1 Schematische Darstellung der Daten der Probenvermessung

Dieses Datenfile kann dann in das in Kapitel 6.4 erklärte Programm eingelesen werden.

7.1 Konfokale Raster-Lichtmikroskopie

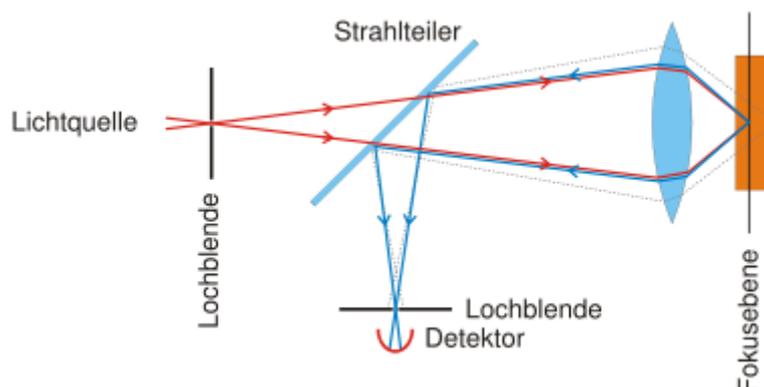


Abb. 7.2 Prinzipieller Aufbau eines konfokalen Mikroskops [WIK]

Ein Konfokalmikroskop ist eine Variante des Lichtmikroskops, das optische Schnitte mit mikroskopischer Auflösung durch räumlich ausgedehnte Objekte erzeugen kann. Diese Schnittbilder können dann mit einem Computer zu einer räumlichen Darstellung zusammengesetzt werden.

Bei einem normalen Lichtmikroskop entsteht das Bild durch Überlagerung aus einer scharfen Abbildung der Punkte in der Objektebene und einer unscharfen Abbildung der Punkte außerhalb. Bei einem Konfokalmikroskop wird das anregende Licht in die Probe

hineinfokussiert. Licht aus diesem Fokus wird durch dasselbe Objektiv auf eine Lochblende abgebildet und erreicht dann einen Detektor. Anregungs- und Detektorfokus liegen konfokal, also übereinander.

Optische Informationen, die nicht aus der Fokalebene kommen, werden doppelt unterdrückt. Erstens wird sie nicht "abgefragt", da die Beleuchtungsintensität außerhalb des Fokus schwach ist, und zweitens wird Licht von außerhalb der Fokalebene nicht auf die Lochblende fokussiert, sondern erscheint dort als Scheibchen, so dass es fast komplett geblockt wird.

Da man nur Licht aus einem Punkt der Probe bekommt, muss die Probe abgerastert und das Bild am Computer zusammengesetzt werden.

Wie bei einem Lichtmikroskop wird die Auflösung durch die Beugung begrenzt.

7.1.2 μ surf

Die Proben wurden im Austrian Center of Competence for Tribology mit dem konfokalen Weißlichtmikroskop μ surf vermessen. Bei dem 3D-Oberflächen-Messsystem μ Surf wird der tiefendiskriminierende Effekt der konfokalen Abbildung genutzt.

Das Messen von Oberflächenstrukturen erfolgt auf Basis der Multi-Pinhole-Technik mit dynamischer Echtzeitsynchronisation. Diese ermittelt aus einer sehr kleinen Umgebung der Schärfenebene eines präzisen Mikroskopobjektivs die genauen x/y/z- Koordinaten eines Oberflächenpunktes. Das heißt, dass Licht, welches von höher oder tiefer liegenden Oberflächenpunkten reflektiert wird, ausgeblendet wird. Alle Punkte des Messfeldes können, durch Verwendung der Multi-Pinhole-Technik in Verbindung mit einer schnellen z-Bewegung des Objektivs, innerhalb der Aufnahmezeit der CCD-Kamera in Videoechtzeit erfasst werden.

Der Vorteil des NanoFocus μ Surf ist die hohe vertikale und laterale Auflösung. Außerdem können selbst Oberflächen mit steilen Flanken, komplizierten Strukturen oder transparenten Beschichtungen vermessen werden.

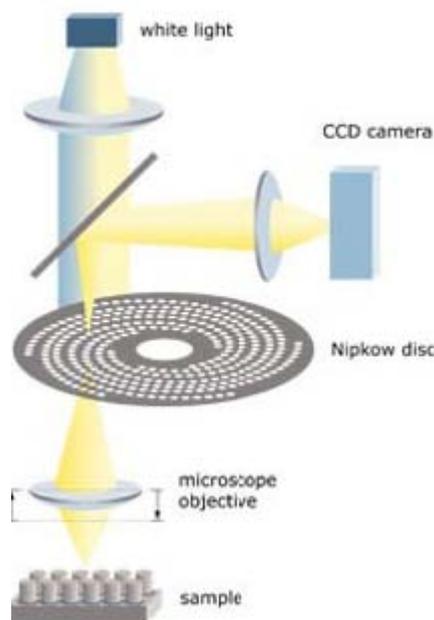


Abb. 7.3 Aufbau des μ Surf [NA]

Technische Daten [NA]:

Scanmodule: x,y-Positioniermodul MS 50: x,y-Präzisionsverfahrtisch, 50x50 mm²,
Auflösung 0,1 µm
z-Messmodul ZM 100: Präzisionsverstelleinheit, Verfahrenweg 100 mm,
Auflösung 0,1 µm

Optikmodule: Auflösung in z-Richtung (nm): 4 - 35
Auflösung in x,y-Richtung (µm): 1,6

7.2 Ebenenkorrektur

Aus messtechnischen Gründen befinden sich die Proben auf schiefen Ebenen. Ein typisches Ergebnis der Probenvermessung ist in der Abbildung 7.4 zu sehen. Würden nun die Höhenwerte ohne Korrektur in das Programm eingelesen werden, würde sich ein falscher Wert für die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ergeben.

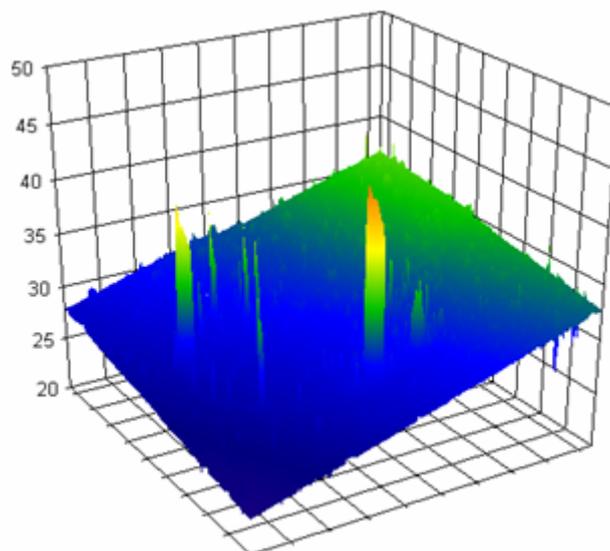


Abb. 7.4 Darstellung einer Probe die sich auf einer schiefen Ebene befindet

Um die korrekte Intensität der Fluoreszenzstrahlung zu bestimmen, wurde eine Ebenenkorrektur entwickelt, welche nachträglich auf die Daten der Probenvermessung angewandt werden konnte. Dazu wurde angenommen, dass der Probenträger genügend eben ist.

Zunächst wurden drei Punkte P_1 , P_2 und P_3 auf der geneigten Ebene E_1 ausgewählt und die zugehörigen Ortsvektoren \vec{r}_1 , \vec{r}_2 und \vec{r}_3 bestimmt. Durch diese Punkte wurde dann eine Ebene mit dem Normalvektor \vec{n}_1 gelegt:

$$\vec{a}_1 = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$$

$$\vec{a}_2 = \vec{r}_3 - \vec{r}_1$$

$$\vec{n}_1 = \vec{a}_1 \times \vec{a}_2$$

Da das Skalarprodukt zweier senkrecht aufeinander stehender Vektoren immer Null ist, gilt für jeden Punkt P auf E_1 mit dem Ortsvektor \vec{r} :

$$\vec{n} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_1) = 0$$

oder

$$\vec{n} \cdot \vec{r} = \vec{n} \cdot \vec{r}_1$$

Mit

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

und

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

ergibt sich die Koordinatenform

$$ax + by + cz = d$$

mit

$$d = \vec{n} \cdot \vec{r}_1$$

Damit lässt sich für jeden Punkt der xy-Ebene der Höhenwert z über folgende Beziehung berechnen:

$$z = -\frac{ax + by + d}{c}$$

Diese Höhenwerte werden dann von jedem z-Wert der unkorrigierten Ebene abgezogen und man erhält die z-Werte der Probe, die sich auf der Null-Ebene befindet. Diese Werte können dann ins Programm eingelesen werden.

Die Abbildung 7.5 zeigt die Probe aus Abbildung 7.4 auf der so korrigierten Ebene.

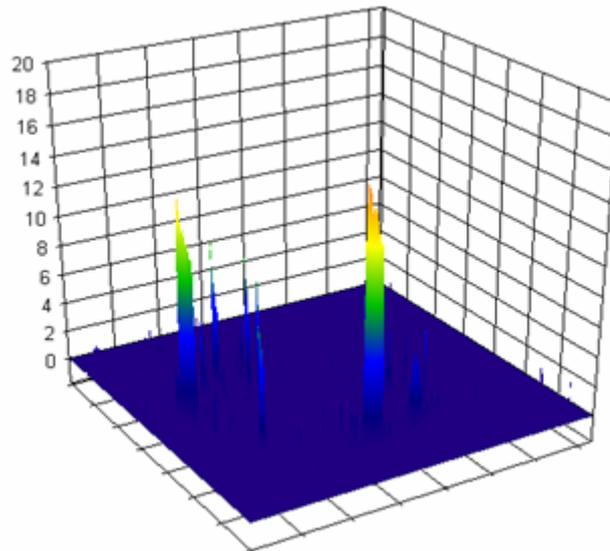


Abb. 7.5 Darstellung der Probe auf der korrigierten Ebene

7.3 Auflistung der vermessenen Proben

Reflektor- nummer	Reflektor- material	Masse [ng]	Dateiname	Dateiname mit korrigierter Ebene
45	Quarz	4	Reflektor11_4ng	corrReflektor11_4ng-06
43	Quarz	9	Reflektor09_9ng	corrReflektor09_9ng-06
41	Quarz	20	Reflektor08_20ng	corrReflektor08_20ng-06
76	Quarz	40	Reflektor07_40ng	corrReflektor07_40ng-06
57	Quarz	71	Reflektor06_70ng	corrReflektor06_70ng-06
7	Quarz	100	Reflektor05_100ng	corrReflektor05_100ng-06
32	Quarz	300	Reflektor03_300ng	corrReflektor03_300ng-06

Tabelle 7.1 Vermessene Proben für den Linearitätstest

Reflektor- material	Masse [ng]	Dateiname	Dateiname mit korrigierter Ebene
Si-Wafer	500	ReflektorW_500ng	corrReflektorW_500ng
Plexiglas	500	ReflektorP_500ng	corrReflektorP_500ng

Tabelle 7.2 Vermessene Proben für die Untersuchung der Absorptionseffekte

Eine genauere Beschreibung der Proben, sowie deren Präparation erfolgt in Kapitel 9.2.

8 DIE VERWENDETEN MESSANLAGEN

8.1 ATI – TXRF Vakuum Kammer (“Alex-Kammer“)

Die Alex-Kammer ist ein von R. Rieder konstruiertes und gebautes TXRF-System [RIE] und besteht aus einem Generator, einer Molybdän-Röntgenröhre, einem Kollimator, einem justierbaren Multilayer-Monochromator, einem motorbetriebenen Proben­tisch und einem stickstoffgekühlten 80mm² SiLi-Detektor mit Beryllium-Eintrittsfenster (Dicke 25µm). Der Kollimator vor dem Detektorfenster hat einen Durchmesser 8mm. Sie kann sowohl im Vakuum als auch in Luft betrieben werden.

In der Abbildung 8.1 ist der Aufbau der Alex-Kammer zu sehen.

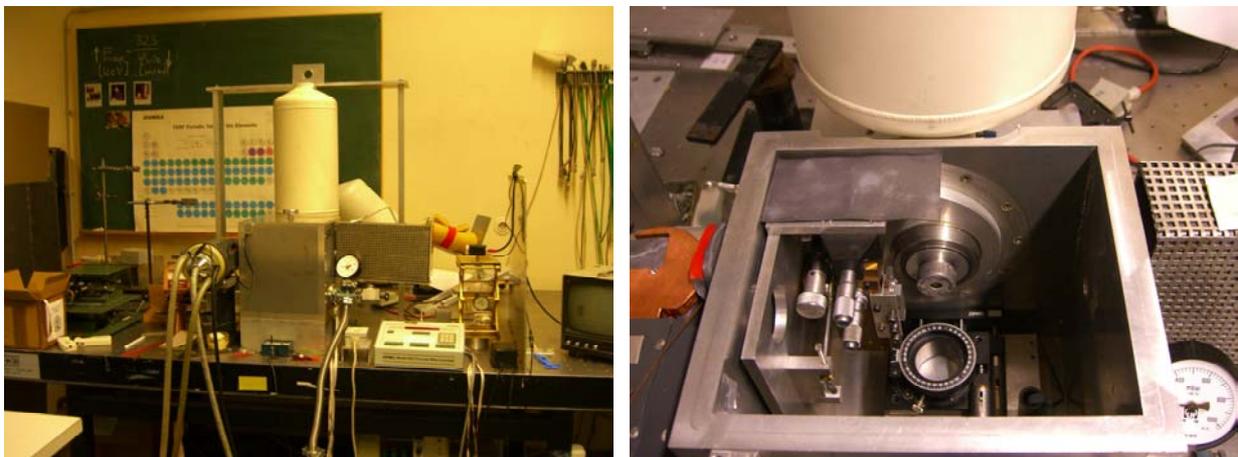


Abb.8.1 Aufbau der Alex-Kammer

Die Probejustierung erfolgt manuell. Dazu wird entweder ein fluoreszierender Leuchtschirm oder eine CCD-Kamera verwendet. Die Probe befindet sich im Zentrum des Probentägers, wodurch gewährleistet wird, dass sie vom Strahl getroffen wird. Die Strahlhöhe beträgt 50 µm, woraus sich bei einem Messwinkel von ~ 1,4 mrad ein Footprint von 3,57 cm ergibt. Die Strahlbreite liegt im mm-Bereich (>5 mm).

Um die Position zu finden, bei der die Intensität des gemessenen Signals am größten ist, muss für die Probe ein Höhengscan gemacht werden. Dazu wird der Probentisch zum Detektor hin und vom Detektor wegbewegt. Man kann annehmen, dass die höchste Fluoreszenzintensität dort erreicht wird, wo der Strahl die Probe genau vor dem Detektor trifft.

Die Abbildungen 8.2 und 8.3 zeigen Höhengscans für die 100 ng und die 40 ng Arsen Probe. Die Messposition befindet sich am höchsten Punkt der jeweiligen Kurve.

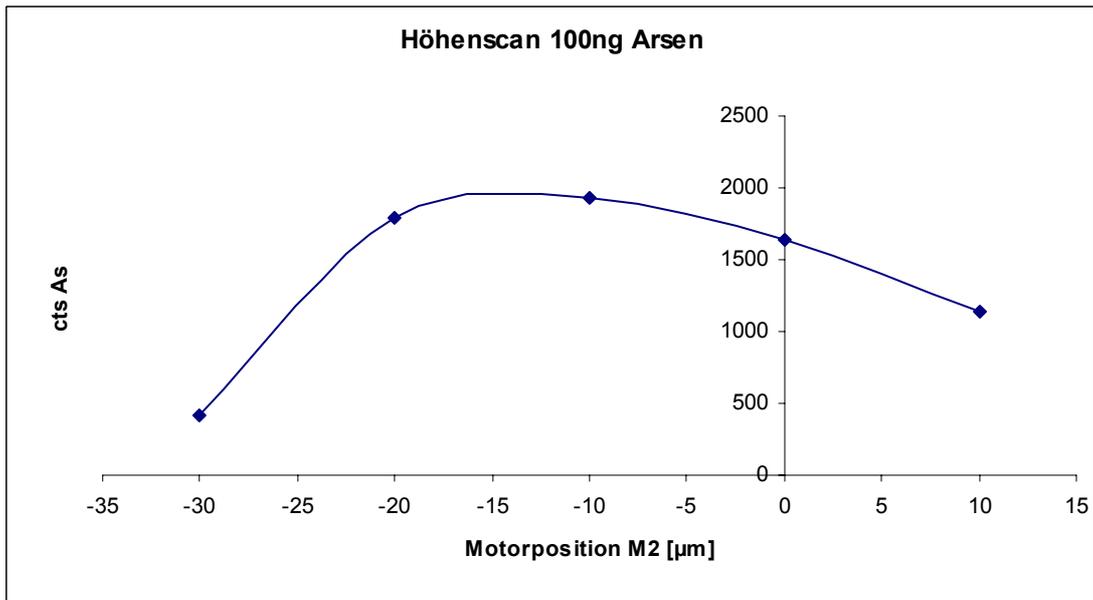


Abb. 8.2 Höhenscan für die 100ng-Arsen Probe

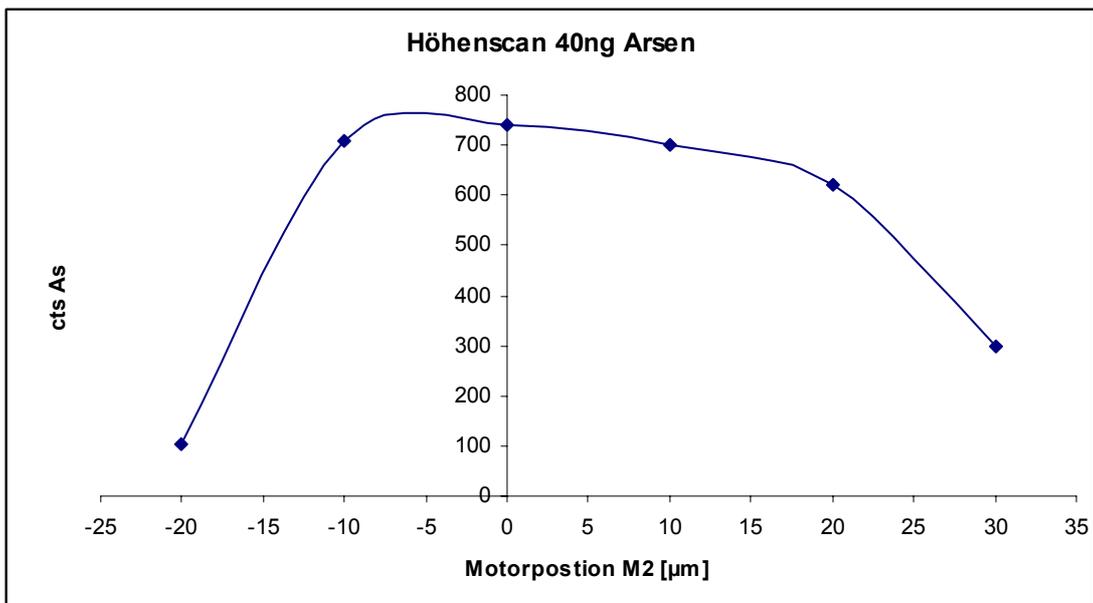


Abb. 8.3 Höhenscan für die 40ng-Arsen Probe

Um den Messwinkel zu bestimmen, muss für jede Probe ein Winkelscan vorgenommen werden. Die Messposition wurde wie folgt gewählt:

$$\varphi_{\text{mess}} = \frac{2}{3} \cdot \varphi_{\text{crit}}$$

Der kritische Winkel befindet sich beim Wendepunkt der Kurve, die sich aus dem Winkelscan ergibt.

Die Abbildungen 8.4 und 8.5 zeigen Beispiele für die Festlegung des Messwinkels:

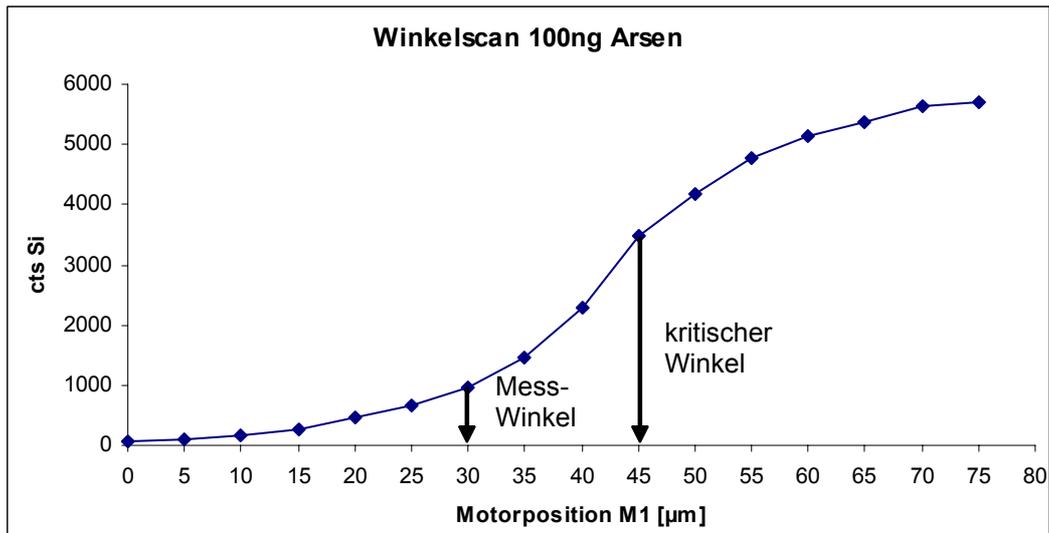


Abb. 8.4 Winkelscan für die 100ng-Arsen Probe

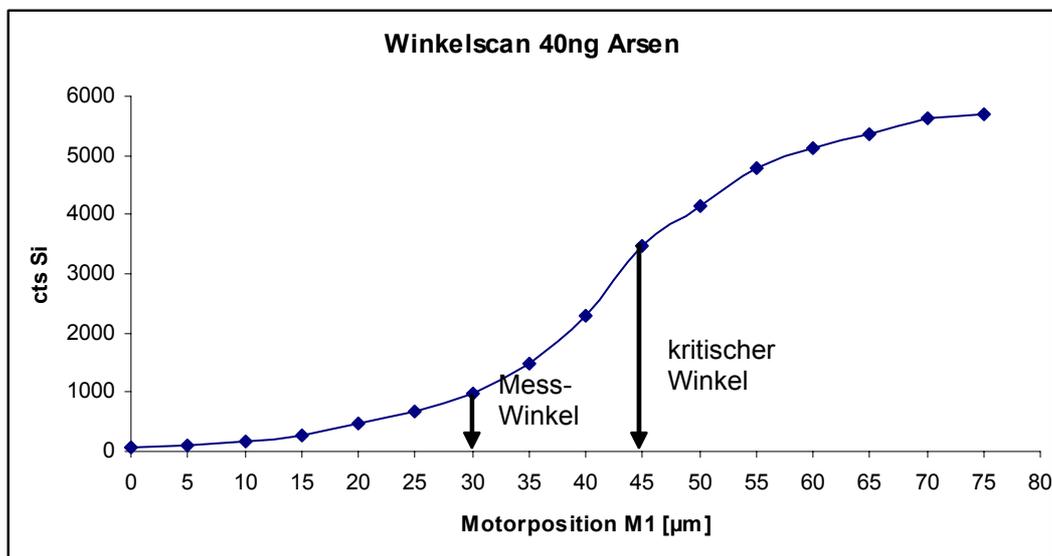


Abb. 8.5 Winkelscan für die 40ng-Arsen Probe

8.2 Die ATOMIKA EXTRA-IIA-Anlage

Die EXTRA-IIA-Anlage ist eine kommerzielle TXRF-Anlage für Multielementanalyse. Sie besitzt zwei Röntgenröhren (Wolfram und Molybdän). Für diese Arbeit wurde nur die Molybdän-Röhre verwendet. Des Weiteren ist ein Probenwechsler für 35 Proben vorhanden. Die anderen Bestandteile sind: ein Generator, ein Filter, ein Cut-Off-Reflektor aus Quarz (dient dem Herausfiltern von hochenergetischen Photonen aus dem Primärspektrum, siehe Kapitel 4.4) und ein mit Stickstoff gekühlter SiLi-Detektor (80mm² Fläche), der ein Eintrittsfenster aus Beryllium besitzt.

Die Probenanpassung erfolgt automatisch und der Messwinkel ist fix eingestellt (=1,27 mrad). Auch hier muss sich die Probe im Zentrum des Probenträgers befinden, damit sie vom Strahl getroffen wird. In der Abbildung 8.6 ist die Extra IIA-Anlage dargestellt.



Abb.8.6 Aufbau der Extra IIA-Anlage

8.2.1 Technische Daten der Extra IIA-Anlage [ATO]

8.2.2.1 Röntgensystem

Generator:	20 kHz Transistor-Technik für Hochspannung
Röntgenröhren:	Mo-2000W W-2000W
Ausgabeleistung:	3,5 kW
Kühlwasserverbrauch:	min. 3,5 l/min bei 4,5 bar, max. 7,5 bar
Ausgabewerte:	60 kV, 80mA, 3.5 kW
Röhrenspannung:	von 1-60 kV in Schritten von 1 kV; absolute Genauigkeit ± 2 %
Röhrenstrom:	von 1-80 mA in Schritten von 1 mA; absolute Genauigkeit 1 %

8.2.2.2 Detektorsystem

Detektor:	Si(Li), 80 mm ² Fläche, 168 eV FWHM Auflösung bei 5,898 keV (Mn-K α)
Fenster:	24 μ m Beryllium

Dewar:	15 l LN ₂
Vorverstärker:	gepulstes optisches Feedback
Verstärker:	Stabilität -0,01 %/°C; integrale Linearität -0,1 %; Pileup Rejector – Puls Luftauflösung ist 250 ns oberhalb 2,5 keV und 1 µs unterhalb 2,5 keV; Livetime Korrektur – ausgewählte Zeitkonstanten
Bias Anschluss:	HV Ausgang 400-1000 Volt in 100 V Schritten
Analog/Digital-Konverter:	4096 Adressen, automatische Energiekalibration
Datenspeicher:	2048 Datenkanäle, 16 Millionen counts/Kanal

8.2.2.3 Probenwechsler

Das Probenwechsler-System hat zwei Hauptbestandteile:

- eine elektromechanische “Probenwechsler-Einheit“
- eine Mikroprozessor-Kontrolleinheit

Eine Auflistung aller mit diesen beiden Anlagen gemachten Messungen folgt in Kapitel 9.3.

9 MESSUNGEN

9.1 Einleitung

Die Messungen hatten zwei verschiedene Ziele. Zunächst wurde der Einfluss der Probenform auf die Intensität der Fluoreszenzstrahlung untersucht. Dazu wurden zwei Arsen-Proben gleicher Masse auf unterschiedliche Reflektoren aufgebracht, was zu verschiedenen Probenformen führt. Diese Proben wurden mit der Extra II A-Anlage gemessen.

Dann wurde untersucht, ab welcher Probenmasse der Zusammenhang zwischen Masse und Intensität nicht mehr linear ist. Weiters wurden die Messergebnisse mit den theoretischen Berechnungen für die Fluoreszenzintensität verglichen. Um sicherzustellen, dass eine Linearitätsabweichung nicht vom verwendeten Detektor abhängt, wurden die Proben auf zwei verschiedenen Anlagen gemessen.

1. Messungen mit der Alex-Kammer
2. Messungen mit der Extra II A-Anlage

9.2 Die Proben

Für die Linearitäts-Messungen wurden auf verschiedene gereinigte Quarz-Reflektoren unterschiedliche Mengen von Arsen aufgebracht. Dazu wurde eine Arsen-Standardlösung (H_3AsO_4 in HNO_3 , enthält 100mg/l Arsen, Hersteller: Merck) verwendet. Aus dieser Mutterlösung wurde eine Verdünnungsreihe mit unterschiedlichen Arsen-Konzentrationen (1ppm, 10ppm, ... Lösung) hergestellt.

Es wurde auf jeden Reflektor ein μl von einer bestimmten Lösung der Verdünnungsreihe aufgebracht. Die Reflektoren wurden gewogen (um die tatsächliche Arsen-Menge festzustellen) und anschließend getrocknet.

Reflektornummer	Lösung	Masse [ng]
45	4ppm	4
78	8ppm	7
43	10ppm	9
41	20ppm	20
76	40ppm	40
57	80ppm	71
7	100ppm	100
213	200ppm	179
32	300ppm	300
87	400ppm	362
238	500ppm	503

Tabelle 9.1 Verwendete Quarz-Reflektoren

Für die Untersuchungen des Einflusses der Probenform auf die Intensität der Fluoreszenzstrahlung wurden je 500 ng Arsen auf zwei verschiedene Reflektoren aufgebracht. Die Vorgangsweise war die gleiche wie zuvor.

Reflektormaterial	Lösung	Masse [ng]
Silizium-Wafer	500ppm	500
Plexiglas	500ppm	500

Tabelle 9.2 Reflektormaterialien

9.3 Die Messungen

9.3.1 Übersichtstabellen der durchgeführten Messungen

9.3.1.1 Messungen mit der Alex-Kammer

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
03.05.2007	Linearitätstest	4NG_A.SPT
	Reflektor: 45	
	Livetime: 500s	
	kV: 40	
	mA: 10	

Tabelle 9.3 Messungen am Reflektor 45

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
03.05.2007	Winkelscan	40NG_1.SPT – 16.SPT
	Reflektor: 76	
	Livetime: 10s	
	kV: 40	
	mA: 3	
03.05.2007	Linearitätstest	40NG_A.SPT
	Reflektor: 76	
	Livetime: 500s	
	kV: 40	
	mA: 10	

Tabelle 9.4 Messungen am Reflektor 76

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
03.05.2007	Winkelscan	70NG_1.SPT – 15.SPT
	Reflektor: 57	
	Livetime: 20s	
	kV: 40	
	mA: 3	
03.05.2007	Linearitätstest	70NG_A.SPT
	Reflektor: 57	
	Livetime: 500s	
	kV: 40	
	mA: 10	

Tabelle 9.5 Messungen am Reflektor 57

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
03.05.2007	Linearitätstest	20NG_A.SPT
	Reflektor: 41	
	Livetime: 500s	
	kV: 40	
	mA: 10	

Tabelle 9.6 Messungen am Reflektor 41

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
03.05.2007	Linearitätstest	100NG_A.SPT
	Reflektor: 7	
	Livetime: 500s	
	kV: 40	
	mA: 10	

Tabelle 9.7 Messungen am Reflektor 7

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
04.05.2007	Winkelscan	7NG_1.SPT – 16.SPT
	Reflektor: 78	
	Livetime: 20s	
	kV: 40	
	mA: 3	
04.05.2007	Linearitätstest	7NG_A.SPT
	Reflektor: 78	
	Livetime: 500s	
	kV: 40	
	mA: 10	

Tabelle 9.8 Messungen am Reflektor 78

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
04.05.2007	Winkelscan	10NG_1.SPT - 15.SPT
	Reflektor: 43	
	Livetime: 20s	
	kV: 40	
	mA: 3	
04.05.2007	Linearitätstest	10NG_A.SPT
	Reflektor: 43	
	Livetime: 500s	
	kV: 40	
	mA: 10	

Tabelle 9.9 Messungen am Reflektor 43

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
07.05.2007	Winkelscan	300NG_1.SPT – 17.SPT
	Reflektor: 32	
	Livetime: 20s	
	kV: 40	
	mA: 3	
07.05.2007	Linearitätstest	300NG_A.SPT
	Reflektor: 32	
	Livetime: 500s	
	kV: 40	
	mA: 10	

Tabelle 9.10 Messungen am Reflektor 32

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Winkelscan	180NG_1.SPT – 16.SPT
	Reflektor: 213	
	Livetime: 20s	
	kV: 40	
	mA: 3	
08.05.2007	Linearitätstest	180NG_A.SPT
	Reflektor: 213	
	Livetime: 500s	
	kV: 40	
	mA: 10	

Tabelle 9.11 Messungen am Reflektor 213

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Winkelscan	360NG_1.SPT – 16.SPT
	Reflektor: 87	
	Livetime: 20s	
	kV: 40	
	mA: 3	
08.05.2007	Linearitätstest	360NG_A.SPT
	Reflektor: 87	
	Livetime: 500s	
	kV: 40	
	mA: 10	

Tabelle 9.12 Messungen am Reflektor 87

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Winkelscan	500NG_1.SPT – 16.SPT
	Reflektor: 238	
	Livetime: 20s	
	kV: 40	
	mA: 3	
08.05.2007	Linearitätstest	500NG_A.SPT
	Reflektor: 238	
	Livetime: 500s	
	kV: 40	
	mA: 10	

Tabelle 9.13 Messungen am Reflektor 238

9.3.1.2 Messungen mit der Extra-IIA

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Linearitätstest	4NG_E1.SPT
	Reflektor: 45	
	Livetime: 100s	
	kV: 50	
	mA: 38	
08.05.2007	Linearitätstest-Reflektor 90° gedreht	4NG_E2.SPT

Tabelle 9.14 Messungen am Reflektor 45

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Linearitätstest	7NG_E1.SPT
	Reflektor: 78	
	Livetime: 100s	
	kV: 50	
	mA: 38	
08.05.2007	Linearitätstest-Reflektor 90° gedreht	7NG_E2.SPT

Tabelle 9.15 Messungen am Reflektor 78

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Linearitätstest	9NG_E1.SPT
	Reflektor: 43	
	Livetime: 100s	
	kV: 50	
	mA: 38	
08.05.2007	Linearitätstest-Reflektor 90° gedreht	9NG_E2.SPT

Tabelle 9.16 Messungen am Reflektor 43

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Linearitätstest	20NG_E1.SPT
	Reflektor: 41	
	Livetime: 100s	
	kV: 50	
	mA: 38	
08.05.2007	Linearitätstest-Reflektor 90° gedreht	20NG_E2.SPT

Tabelle 9.17 Messungen am Reflektor 41

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Linearitätstest	40NG_E1.SPT
	Reflektor: 76	
	Livetime: 100s	
	kV: 50	
	mA: 38	
08.05.2007	Linearitätstest-Reflektor 90° gedreht	40NG_E2.SPT

Tabelle 9.18 Messungen am Reflektor 76

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Linearitätstest	70NG_E1.SPT
	Reflektor: 57	
	Livetime: 100s	
	kV: 50	
	mA: 27	
08.05.2007	Linearitätstest-Reflektor 90° gedreht	70NG_E2.SPT

Tabelle 9.19 Messungen am Reflektor 57

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Linearitätstest	100NG_E1.SPT
	Reflektor: 7	
	Livetime: 100s	
	kV: 50	
	mA: 23	
08.05.2007	Linearitätstest-Reflektor 90° gedreht	100NG_E2.SPT

Tabelle 9.20 Messungen am Reflektor 7

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Linearitätstest	180NG_E1.SPT
	Reflektor: 213	
	Livetime: 100s	
	kV: 50	
	mA: 17	
08.05.2007	Linearitätstest-Reflektor 90° gedreht	180NG_E2.SPT
	mA: 15	

Tabelle 9.21 Messungen am Reflektor 213

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Linearitätstest	300NG_E1.SPT
	Reflektor: 32	
	Livetime: 100s	
	kV: 50	
	mA: 11	
08.05.2007	Linearitätstest-Reflektor 90° gedreht	300NG_E2.SPT
	mA: 10	

Tabelle 9.22 Messungen am Reflektor 32

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Linearitätstest	360NG_E1.SPT
	Reflektor: 87	
	Livetime: 100s	
	kV: 50	
	mA: 10	
08.05.2007	Linearitätstest-Reflektor 90° gedreht	360NG_E2.SPT

Tabelle 9.23 Messungen am Reflektor 87

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
08.05.2007	Linearitätstest	500NG_E1.SPT
	Reflektor: 238	
	Livetime: 100s	
	kV: 50	
	mA: 8	
08.05.2007	Linearitätstest-Reflektor 90° gedreht	500NG_E2.SPT
	mA: 7	

Tabelle 9.24 Messungen am Reflektor 238

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
18.07.2007	Einfluss der Probenform	5000NG_W.SPT
	Reflektor: Silizium-Wafer	
	Livetime: 100s	
	kV: 50	
	mA: 8	

Tabelle 9.25 Messungen am Reflektor

Datum	Messung	aufgenommenes Spektrum
18.07.2007	Einfluss der Probenform	500NG_P.SPT
	Reflektor: Plexiglas	
	Livetime: 100s	
	kV: 50	
	mA: 6	

Tabelle 9.26 Messungen am Reflektor

10 AUSWERTUNG

10.1 Auswertung der Messergebnisse

10.1.1 Linearitätstest

Die Tabellen zeigen die Ergebnisse der Linearitätstests. Mit der Extra IIA-Anlage wurden die Proben zweimal gemessen, einmal um 90° gedreht. Die Ermittlung der Zählrate für Arsen erfolgte mit AXIL (QXAS, IAEA Version 1996) und der PCA3-Software (die $K\alpha_1$ - und die $K\alpha_2$ -Linien wurden addiert).

Spektrum	Masse [ng]	cts As	cps/mA As
4NG_A	4	11314	2,26
7NG_A	7	27418	5,48
10NG_A	9	32223	6,45
20NG_A	20	81043	16,20
40NG_A	40	114988	22,10
70NG_A	71	231914	46,38
100NG_A	100	289555	57,91
180NG_A	179	513751	102,75
300NG_A	300	762324	152,47
360NG_A	362	804698	160,94
500NG_A	503	898081	179,62

Tabelle 10.1 Messergebnisse des Linearitätstests mit der Alex-Kammer

In der Abbildung 10.1 ist der Verlauf der Zählraten für die verschiedenen Arsen-Mengen, gemessen mit der Alex-Kammer, dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Kurve ab 100 ng abzubiegen beginnt.

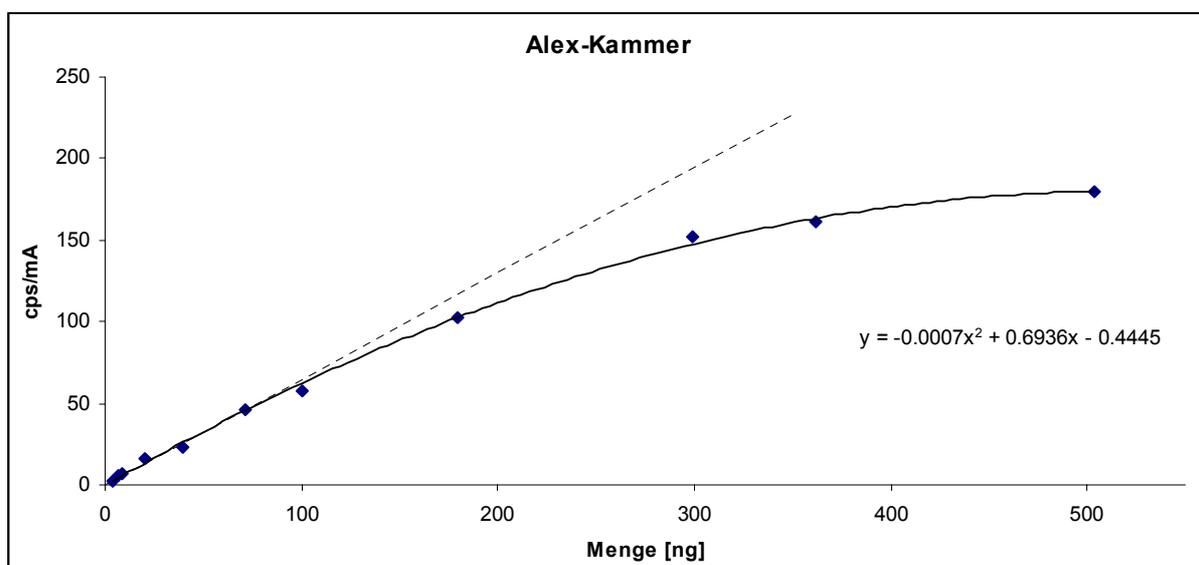


Abb. 10.1 Linearitätstest mit der Alex-Kammer

Spektrum	Masse [ng]	cts As	cps/mA As
4NG_E1	4	22051	5,80
7NG_E1	7	51851	13,65
9NG_E1	9	59647	15,70
20NG_E1	20	134895	35,50
40NG_E1	40	236509	62,24
70NG_E1	71	317579	117,62
100NG_E1	100	339381	147,56
180NG_E1	179	442033	260,02
300NG_E1	300	437364	397,60
360NG_E1	362	399830	399,83
500NG_E1	503	412042	515,05
4NG_E2	4	21677	5,71
7NG_E2	7	50244	13,22
9NG_E2	9	63564	16,73
20NG_E2	20	137238	36,12
40NG_E2	40	233515	61,45
70NG_E2	71	326951	121,09
100NG_E2	100	344146	149,63
200NG_E2	179	413145	275,43
300NG_E2	300	428290	428,29
360NG_A2	362	464470	464,47
500NG_E2	503	379519	542,17

Tabelle 10.2 Messergebnisse des Linearitätstests mit der Extra-IIA

In der Abbildung 10.2 ist der Verlauf der Zählraten für die verschiedenen Arsen-Mengen, gemessen mit der Extra IIA-Anlage, zu sehen. Die Proben wurden einmal um 90° gedreht gemessen, um zu sehen, ob die Probenform einen starken Einfluss hat und um eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

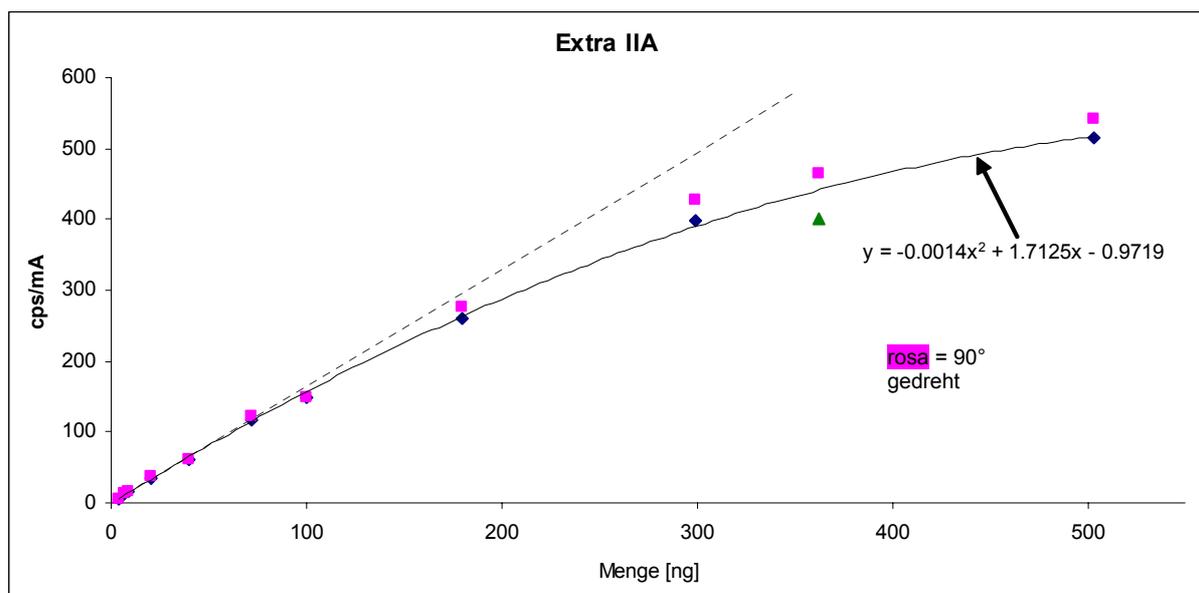


Abb. 10.2 Linearitätstest mit der Extra IIA-Anlage

Die Messergebnisse beider Anlagen zeigen den gleichen Kurvenverlauf. Dies kann man in Abbildung 10.3 sehen, wobei die cps/mA für die Extra IIA-Anlage durch 2,75 dividiert wurden um die Kurvenverläufe besser vergleichen zu können.

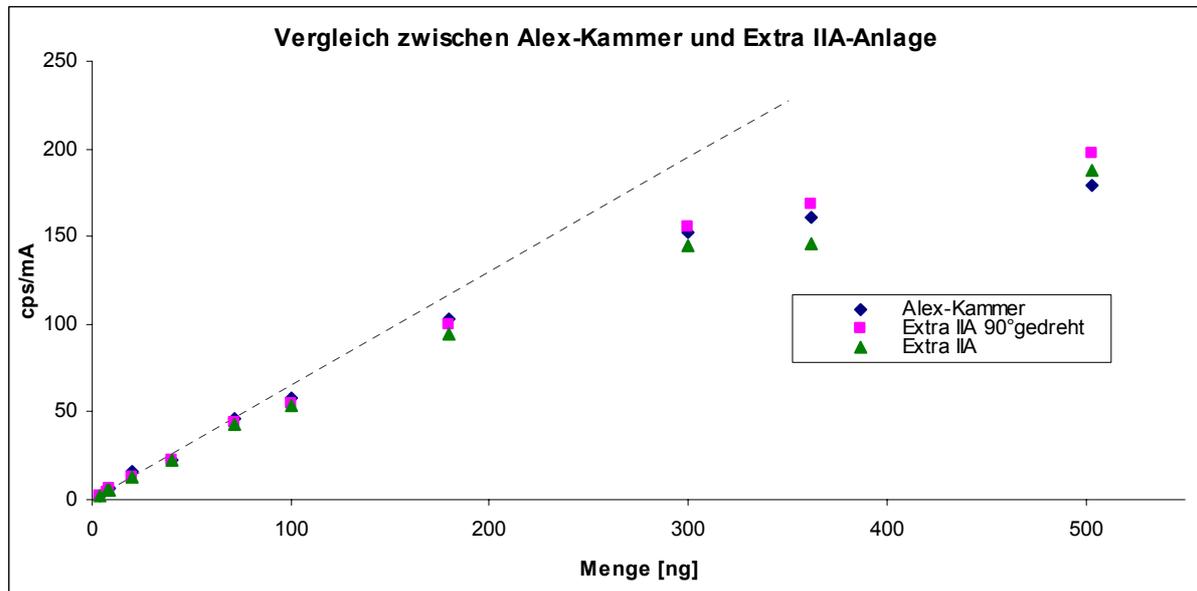


Abb. 10.3 Vergleich der beiden Messsysteme

10.1.2 Unterschiedliche Probenformen

Spektrum	Reflektormaterial	Masse [ng]	cts As	cps/mA As
500NG_W	Silizium-Wafer	500	461624	577,03
500NG_P	Plexiglas	500	408049	680,08

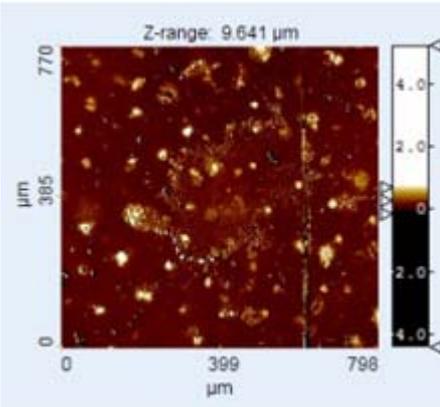
Tabelle 10.3 Ergebnisse für verschiedene Reflektor-Materialien

Aus der Tabelle 10.3 kann man ablesen, dass die Probe auf dem Plexiglas-Reflektor eine höhere Fluoreszenzintensität liefert als diejenige auf dem Silizium-Wafer. Der Grund dafür ist die unterschiedliche Probenform. Eine genauere Erklärung folgt in Kapitel 10.2.4.

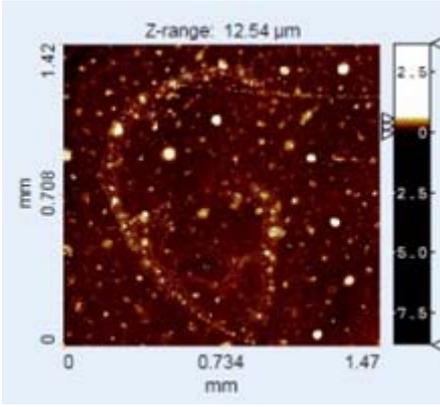
10.2 Auswertung der Vermessungsdaten

10.2.1 Erklärung

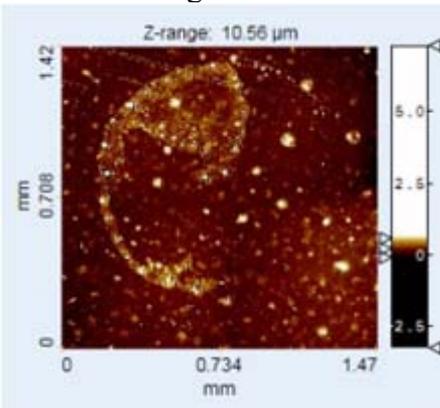
Nach der Ebenenkorrektur (siehe Kapitel 7.2) werden die Proben graphisch dargestellt. Das Ergebnis ist in Abbildung 10.4 zu sehen. Es sind deutliche "speckles" zu sehen, die kein Teil der Probe sein können. Diese "speckles" würden zu Fehlern bei der Berechnung der Fluoreszenzintensität führen, da sie vom Programm (siehe Kapitel 6.4) nicht vom Probenmaterial unterschieden werden können. Sie müssen deshalb durch eine weitere Korrektur so gut wie möglich eliminiert werden.



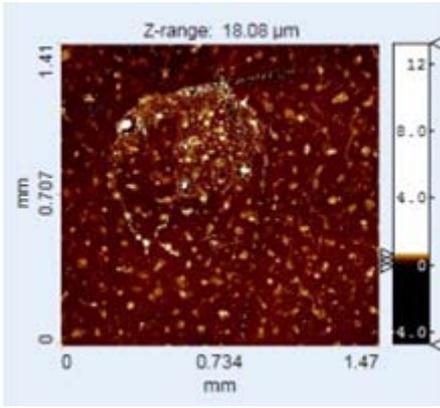
4ng Arsen



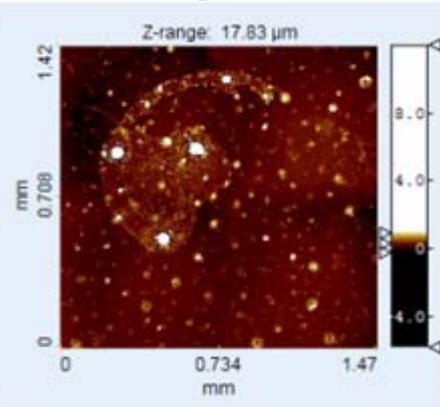
9ng Arsen



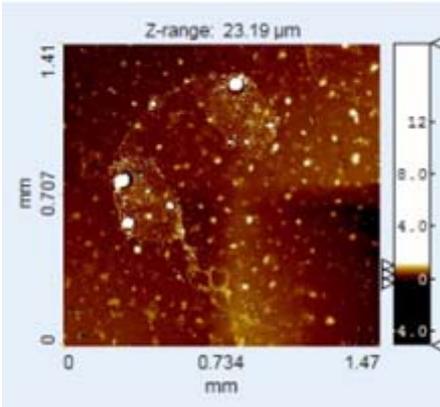
20ng Arsen



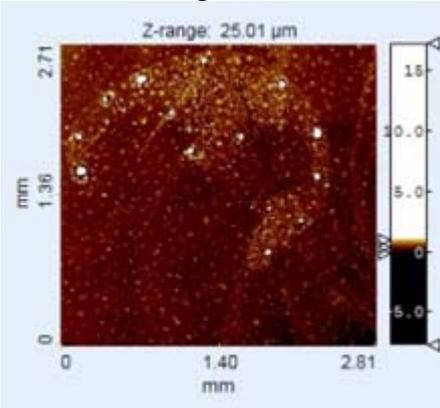
40ng Arsen



71ng Arsen



100ng Arsen



300ng Arsen

Abb.10.4 zweidimensionale Probendarstellung ohne Höhenkorrektur

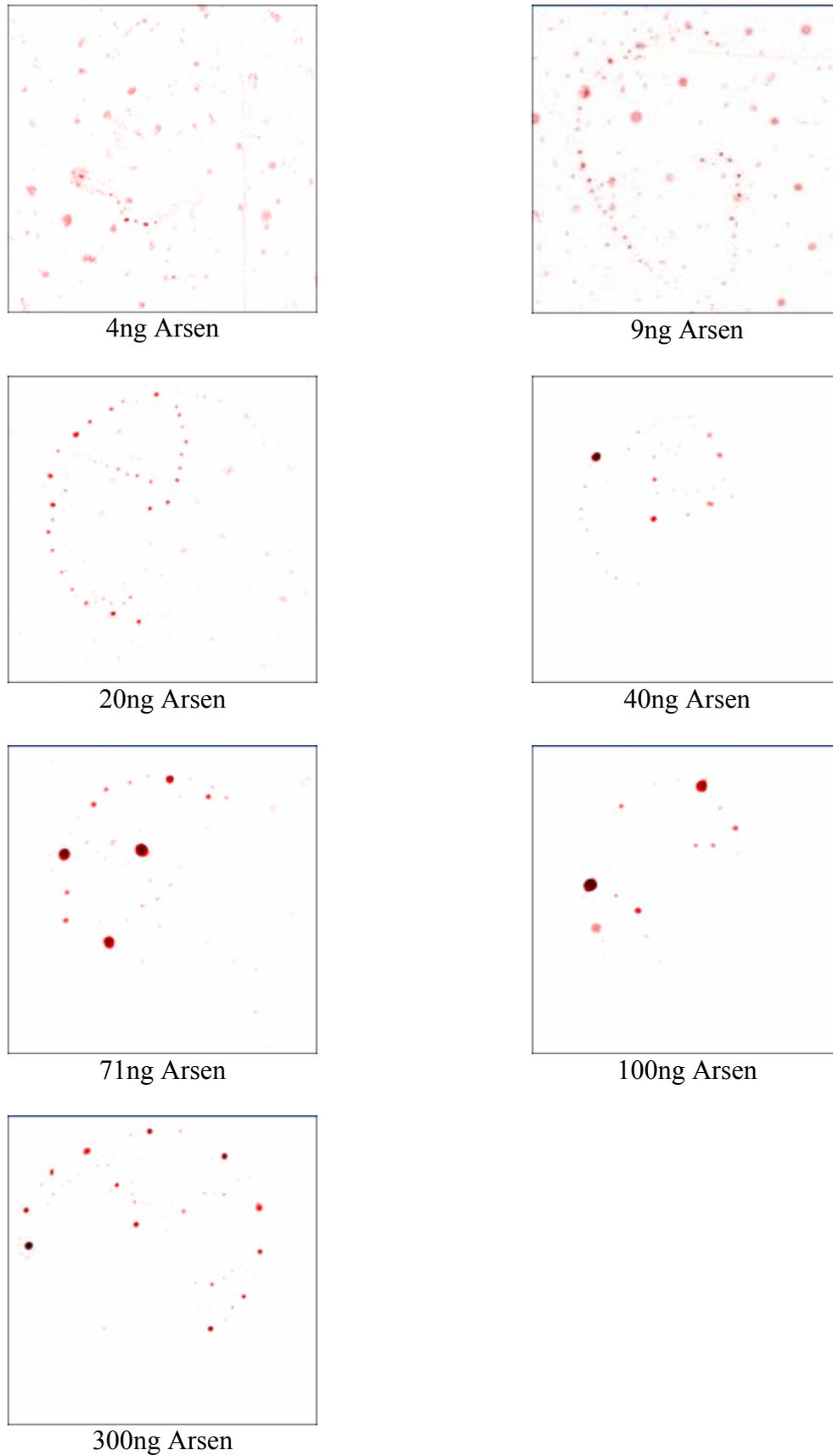


Abb.10.5 zweidimensionale Probedarstellung nach der Höhenkorrektur von 10%

Bei Silizium-Wafer und Plexiglas-Reflektor muss keine Korrektur vorgenommen werden, da hier keine "speckles" auftreten.

Im Folgenden werden zwei verschiedene Korrekturmöglichkeiten erläutert:

1. Möglichkeit: Von den einzelnen z-Koordinaten der Probe werden verschiedene Höhen abgezogen.
2. Möglichkeit: Es wird von jeder Probe die Maximalhöhe bestimmt. Dann wird jede z-Koordinate daraufhin untersucht, ob sie größer oder kleiner ist als 10% dieser Maximalhöhe. Wenn sie kleiner ist, wird sie Null gesetzt. Diese Korrektur beruht auf der Annahme, dass die Höhe der "speckles" viel kleiner ist als die des Probenmaterials.

Dann wird durch einen Vergleich beim Linearitätstest festgestellt, welche Höhenkorrektur am sinnvollsten ist.

Weil das auf die Reflektoren aufgebrauchte Arsen in destilliertem Wasser gelöst war, kann für die Berechnungen nicht die Dichte von reinem Arsen genommen werden, sondern es muss die Dichte der Arsenatome in der Probe bestimmt werden. Dazu wird das Volumen der gesamten Probe aus den Vermessungsdaten berechnet. Dann wird aus der bekannten Arsen-Masse und dem berechneten Volumen die Dichte errechnet.

Für die Dichte ergeben sich für die unterschiedlichen Höhenkorrekturen die folgenden Werte:

Höhenkorrektur 0nm				
Reflektor	Masse [ng]	Volumen [cm³]	Dichte [g/cm³]	Max. Höhe [µm]
45	4	3,75327E-08	0,10604087	4,8
43	9	1,45341E-07	0,06185454	3,5
41	20	2,19629E-07	0,09106266	7
76	40	2,09438E-07	0,19003237	12,7
57	71	3,2107E-07	0,22300433	11,1
7	100	1,58334E-07	0,63283944	17
32	300	1,70629E-06	0,17546841	17
Wafer	500	1,75922E-07	2,84216869	5,95
Plexiglas	500	7,42739E-07	0,67318399	9,6

Tabelle 10.4 Dichteberechnung ohne Höhenkorrektur

Höhenkorrektur 600nm			
Reflektor	Masse [ng]	Volumen [cm³]	Dichte [g/cm³]
45	4	2,22338E-09	1,79006737
43	9	5,71011E-09	1,57440049
41	20	1,65291E-08	1,20998723
76	40	2,82136E-08	1,4106672
57	71	8,05133E-08	0,88929407
7	100	8,71071E-08	1,15030807
32	300	3,16791E-07	0,94510261

Tabelle 10.5 Dichteberechnung für eine Höhenkorrektur von 600nm

Höhenkorrektur 1000nm			
Reflektor	Masse [ng]	Volumen [cm³]	Dichte [g/cm³]
45	4	6,64831E-10	5,98648378
43	9	2,16707E-09	4,14845852
41	20	1,18498E-08	1,6877922
76	40	2,29008E-08	1,73793055
57	71	6,89572E-08	1,03832522
7	100	7,87705E-08	1,27204982
32	300	2,57607E-07	1,1622355

Tabelle 10.6 Dichteberechnung für eine Höhenkorrektur von 1000nm

Höhenkorrektur 10%			
Reflektor	Masse [ng]	Volumen [cm³]	Dichte [g/cm³]
45	4	1,07631E-08	0,36978194
43	9	3,89791E-08	0,23063642
41	20	2,62325E-08	0,76241304
76	40	2,95724E-08	1,34584951
57	71	8,56184E-08	0,83626884
7	100	8,85695E-08	1,13131496
32	300	2,93739E-07	1,01927221

Tabelle 10.7 Dichteberechnung für eine Höhenkorrektur von 10%

Die Berechnung der Dichte setzt eine genaue Kenntnis des Volumens voraus. Da jedoch die Probenform angenähert wurde, ist auch das Volumen nur eine Näherung. Eine Fehlerabschätzung ist nicht möglich, da der Fehler bei der Höhenmessung nicht bekannt ist.

10.2.2 Berechnung der Fluoreszenzintensität für den Linearitätstest

Die korrigierten Höhenwerte der verschiedenen Proben wurden in das Programm eingelesen und so konnte die von den Proben emittierte Fluoreszenzstrahlung berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 10.8 zu sehen.

Masse [ng]	I_{fl} As / I₀ Höhenkorrektur 0nm	I_{fl} As / I₀ Höhenkorrektur 600nm	I_{fl} As / I₀ Höhenkorrektur 1000nm	I_{fl} As / I₀ Höhenkorrektur 10%
4	8,60E-11	6,67E-11	5,18E-11	6,38E-11
9	1,35E-10	1,14E-10	1,08E-10	1,23E-10
20	6,50E-10	3,53E-10	3,36E-10	3,58E-10
40	2,33E-09	8,58E-10	6,77E-10	6,20E-10
71	6,01E-09	2,06E-09	1,62E-09	1,63E-09
100	7,48E-09	2,89E-09	2,34E-09	1,99E-09
300	3,05E-08	1,48E-08	1,12E-08	1,02E-08

Tabelle 10.8 Fluoreszenzintensitäten für die verschiedenen Höhenkorrekturen

Die Kurven in Abbildung 10.6 stellen die Verläufe der Fluoreszenzintensitäten für die verschiedenen Höhenkorrekturen dar. Alle Kurven zeigen in etwa denselben Verlauf. Für die weiteren Betrachtungen wird die 10%-Höhenkorrektur verwendet, da die Grundidee für diese Korrektur am sinnvollsten erscheint. Da alle Proben unterschiedlich hoch sind, ist es nicht gut überall einen fixen Wert abzuziehen, da so bei den kleineren Proben, deren Maximalhöhe geringer ist als die der größeren, nicht nur "speckles", sondern auch große Teile der wirklichen Probe wegkorrigiert würden.

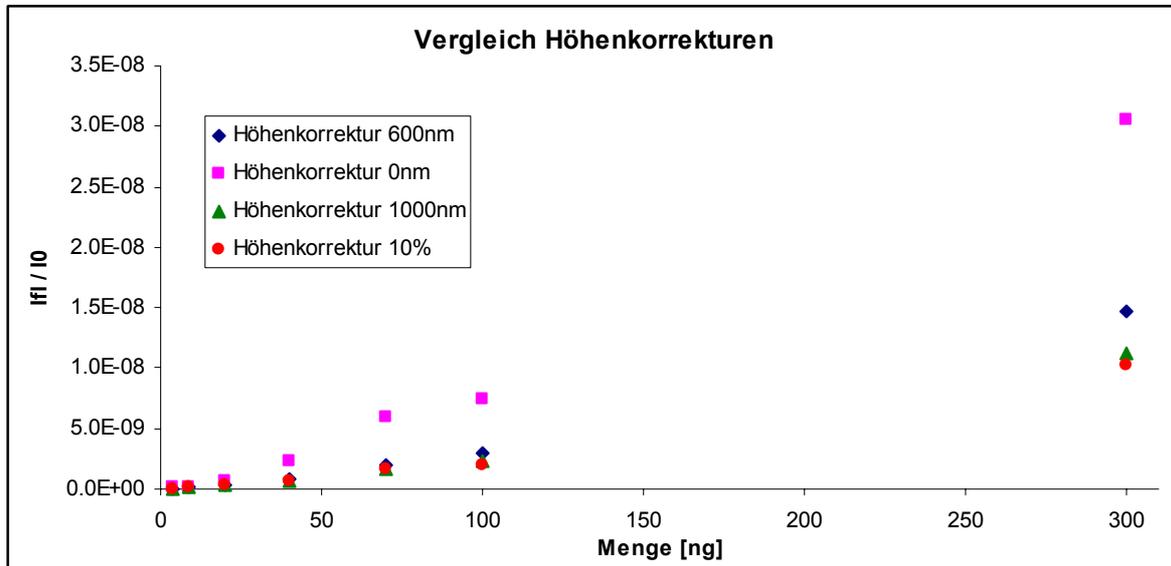


Abb.10.6 Vergleich der Fluoreszenzintensitäten für die verschiedenen Höhenkorrekturen

Neben den Auftreffpunkten die innerhalb der Probe liegen, gibt es auch Strahlen mit Auftreffpunkten außerhalb, durch die die Probe ebenfalls angeregt wird. Es müssen für alle Proben gleich viele Strahlen vorhanden sein. Es wurde also für die größte Probe (300 ng) der höchste Punkt bestimmt und dann für den Strahl, der diesen Punkt gerade noch trifft, der Auftreffpunkt bestimmt. Für alle Proben beginnt die Rechnung für diesen Auftreffpunkt vor der Probe und endet für diesen nach der Probe.

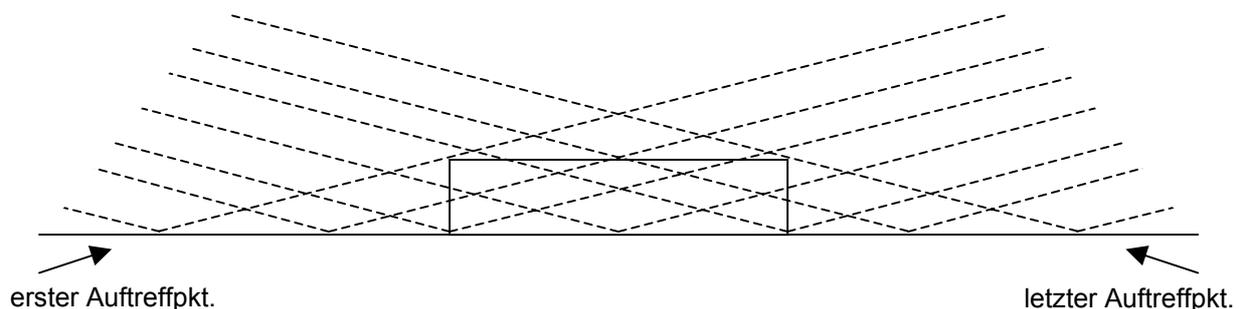


Abb.10.7 Erklärung der Auftreffpunkte

Wie in Kapitel 6.4.3 erklärt, muss über die verschiedenen Auftreffpunkte summiert werden. Die Rechnung ist jedoch in 3 Teile unterteilt:

- Auftreffpunkt vor der Probe (Schrittweite 10 μm)
- Auftreffpunkt innerhalb der Probe (Schrittweite 1 μm)
- Auftreffpunkt nach der Probe (Schrittweite 10 μm)

Die Intensitäten für alle Auftreffpunkte werden aufsummiert und dann muss durch die Gesamtanzahl der Auftreffpunkte dividiert werden.

Masse [ng]	I _{fl} As / I ₀ Auftreffpkt i.d. Probe	I _{fl} As / I ₀ Auftreffpkt v.d. Probe	I _{fl} As / I ₀ Auftreffpkt n.d. Probe	I _{fl} As / I ₀ Summe
4	6,38E-11	1,24E-12	9,96E-13	1,66E-11
9	1,23E-10	1,77E-12	1,08E-12	4,73E-11
20	3,58E-10	2,45E-11	1,82E-11	1,48E-10
40	6,20E-10	1,26E-10	1,12E-10	3,08E-10
71	1,63E-09	4,21E-10	3,84E-10	8,64E-10
100	1,99E-09	8,66E-10	8,06E-10	1,27E-09
300	1,02E-08	3,44E-09	3,16E-09	7,03E-09

Tabelle 10.9 Fluoreszenzintensitäten für verschiedene Auftreffpunkte

In der Abbildung 10.8 sind zwei Kurven zu sehen. Eine stellt die Fluoreszenzintensitäten für Auftreffpunkte nur innerhalb der Probe dar und die andere berücksichtigt auch die Auftreffpunkte außerhalb. Wie man erkennen kann, sind die Intensitäten der zweiten Kurve geringer und der Unterschied zwischen den beiden Kurven ist für höhere Mengen größer.

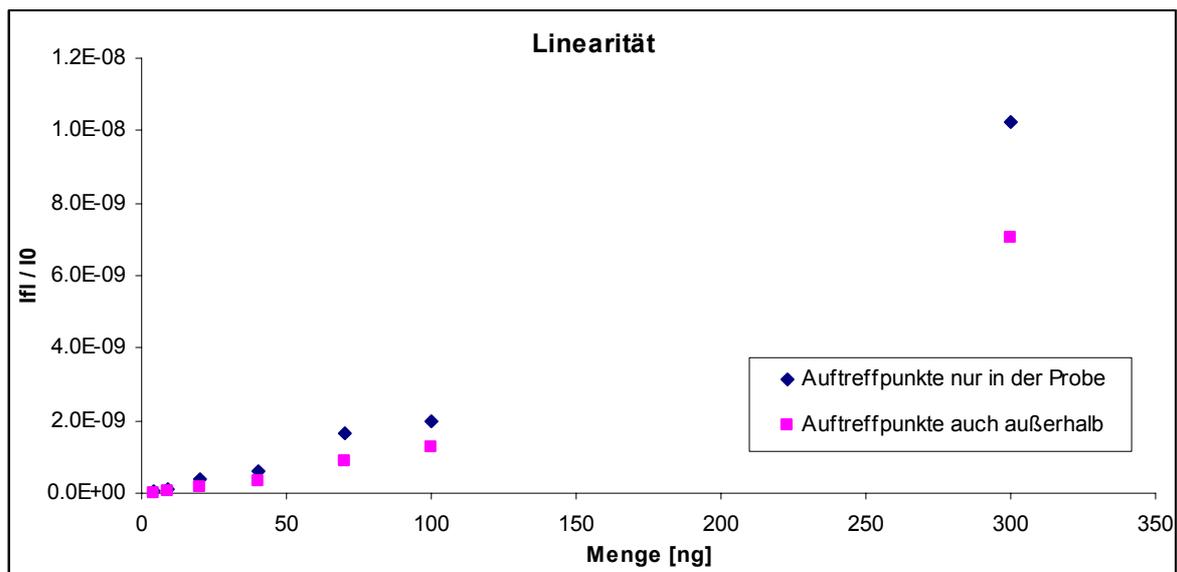


Abb. 10.8 Linearitätsberechnung

10.2.3 Simulation eines Höhengscans

Der in Kapitel 8.1 erwähnte Höhengscan kann durch die Rechnung simuliert werden. Dazu müssen die Strahlauftreffpunkte so verändert werden, dass die Probe zuerst gar nicht angeregt wird, dann ein bisschen, usw. Nachdem das Maximum erreicht wird, wiederholt man das ganze rückwärts. Die angeregte Fläche muss immer gleich groß sein.

In der Tabelle 10.10 sind die Intensitäten für die verschiedenen Intervalle der Strahlauftreffpunkte zu sehen.

Masse = 100 ng	
Auftreffpunktintervall [μm]	Ifl As / I_0
-11786 bis 13251	1,61E-09
-36823 bis -11786	4,35E-15
13251 bis 38288	0
-24305 bis 732	9,75E-10
733 bis 25770	9,65E-10
-30564 bis -5527	1,01E-10
6992 bis 32029	8,60E-11
-18045 bis 6992	1,55E-09
-5527 bis 19510	1,54E-09

Tabelle 10.10 Auftreffpunktintervalle

Die Form der Kurve für den Höhengscan ist in Abbildung 10.9 dargestellt.

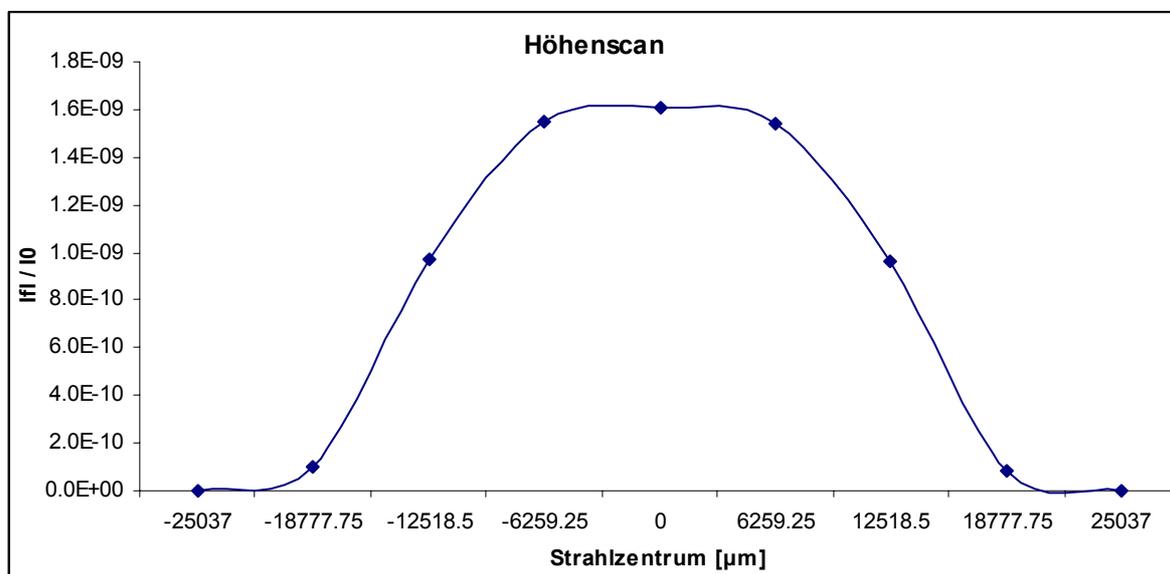


Abb. 10.9 Darstellung der Höhengscan Simulation

Um das Maximum zu erhalten, müssen die Strahlauftreffpunkte so gewählt werden, dass die Strahlen ganz links und ganz rechts die Probe gerade noch anregen. Die Länge der Strecke auf der x-Achse, auf der sich diese Auftreffpunkte befinden, muss bei den Berechnungen für die anderen Punkte gleich bleiben. Die beiden Minima erhält man indem der rechte Strahl auf der linken Seite bzw. linke Strahl auf der rechten Seite die Probe gerade nicht berührt. Die weiteren Strahlen auf der linken und auf der rechten Seite berühren die Probe ebenfalls nicht. Die weiteren Punkte des Höhengscans erhält man indem man die Intervalle für die Auftreffpunkte zwischen diesen Extrema wählt.

10.2.4 Einfluss der Probenform

Um die Absorptionseffekte zu sehen, werden in diesem Kapitel die unterschiedlichen Probenformen der beiden 500ng Arsen-Proben, sowie die Fluoreszenzintensitäten in jedem

Punkt der Proben graphisch dargestellt. Diese Proben haben verschiedene Formen. Weiters wird auch die gesamte von jeder Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung berechnet. Die Fluoreszenzintensität ist abhängig von der Absorption der Primärstrahlung und der Selbstabsorption der Fluoreszenzstrahlung in der Probe. Je mehr Primärstrahlung absorbiert wird, desto mehr Fluoreszenzstrahlung entsteht. Die Fluoreszenzintensität wird jedoch durch Selbstabsorption geschwächt.

Die Unterschiede in der Probenform führen nur zu geringen Unterschieden zwischen den Fluoreszenzintensitäten (Tabelle 10.11). Das bedeutet, dass der Einfluss der Probenform auf die Absorption nicht sehr groß ist.

Reflektor- material	Gesamt -Ifl As [%]
Si-Wafer	4,39E-08
Plexiglas	5,53E-08

Tabelle 10.11 Fluoreszenzintensitäten für die verschiedenen Reflektormaterialien und die verschiedenen Auftreffpunkte

In den Abbildungen 10.10 und 10.11 ist die Probenform der 500ng Arsen-Probe auf dem Plexiglas-Reflektor und die Fluoreszenzintensität in jedem Punkt zu sehen. Wie man erkennen kann hat diese Probe eine Doughnut-artige Form, welche auch deutlich in der Abbildung mit der Fluoreszenzintensität zu sehen ist, wobei die Intensität in Richtung der positiven y-Achse abfällt (siehe Kapitel 6.4.3).

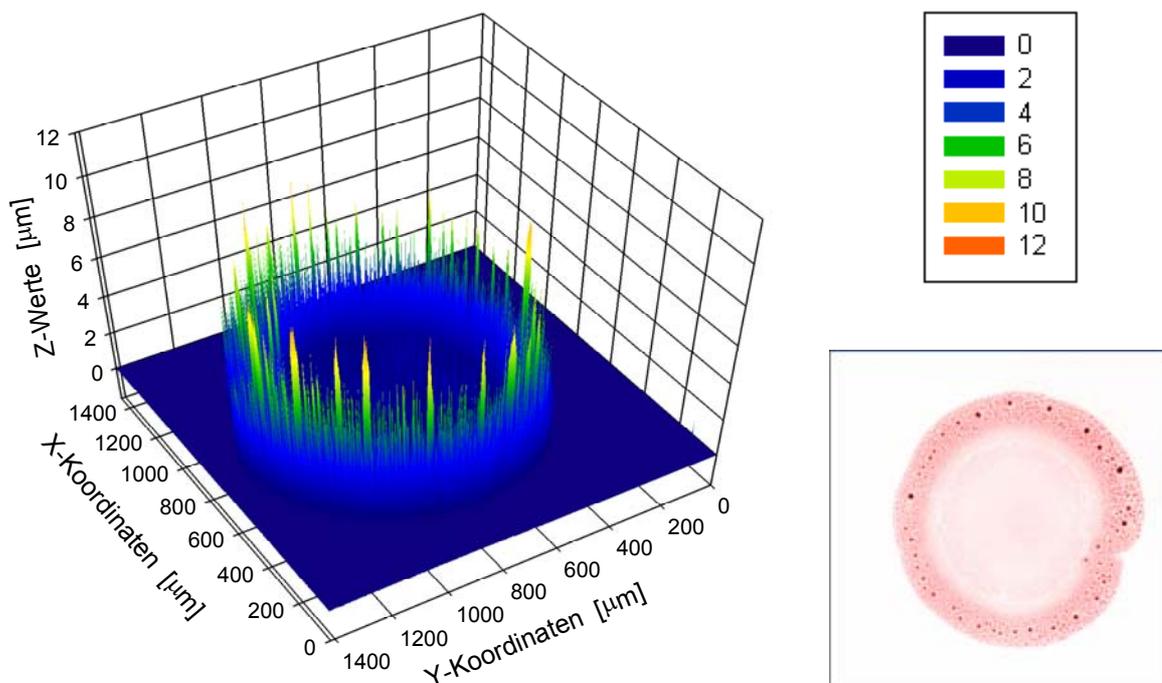


Abb. 10.10 Probenform der 500ng As-Probe auf dem Plexiglas-Reflektor

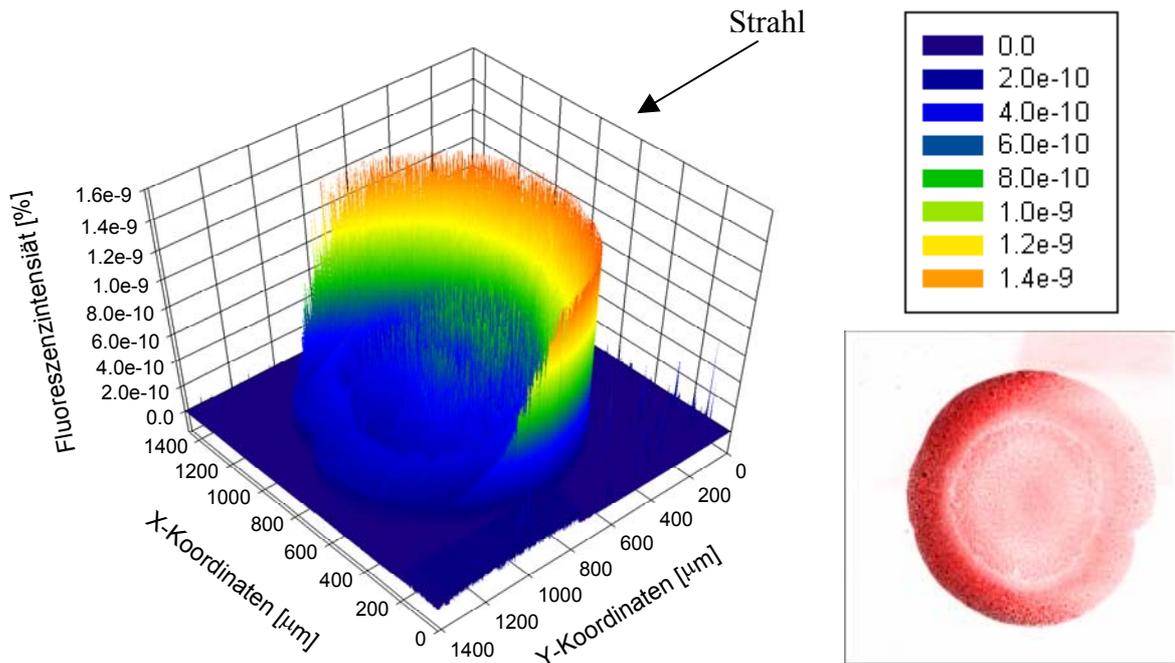


Abb. 10.11 Fluoreszenzintensität der 500ng As-Probe auf dem Plexiglas-Wafer

In den Abbildungen 10.12 und 10.13 ist die Probenform der 500ng Arsen-Probe auf dem Silizium-Wafer und die Fluoreszenzintensität in jedem Punkt zu sehen. Wie man erkennen kann hat diese Probe keine Doughnut-artige Form, sondern es haben sich turmartige Gebilde geformt. Die größeren Türme kann man auch deutlich in der Abbildung mit den Intensitäten sehen.

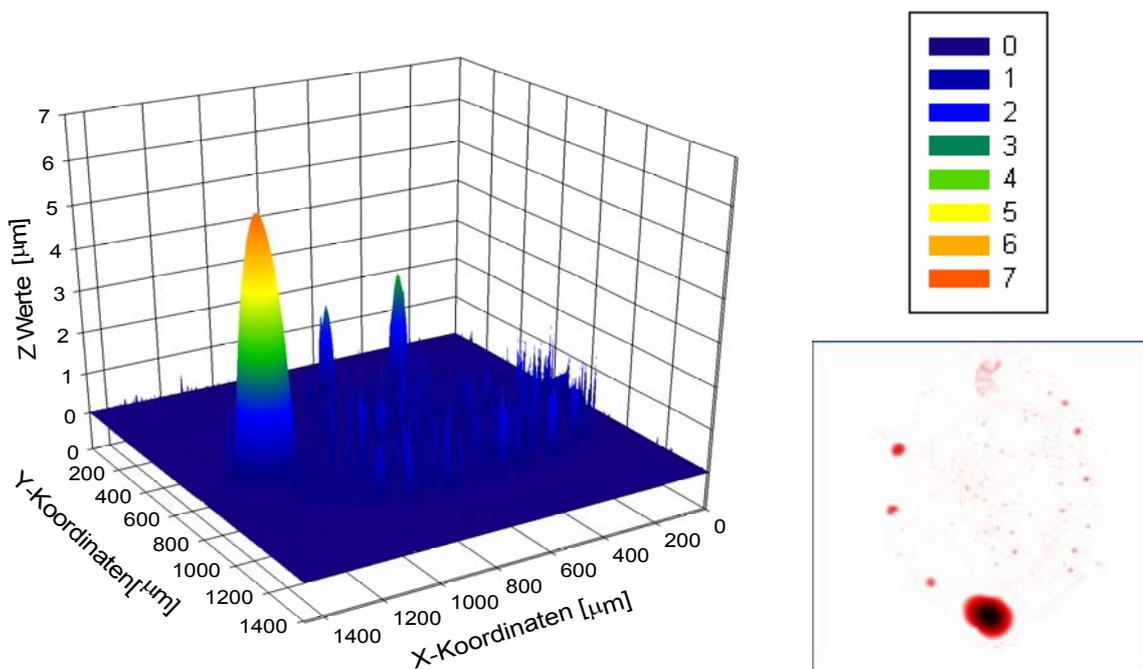


Abb. 10.12 Probenform der 500ng As-Probe auf dem Silizium-Wafer

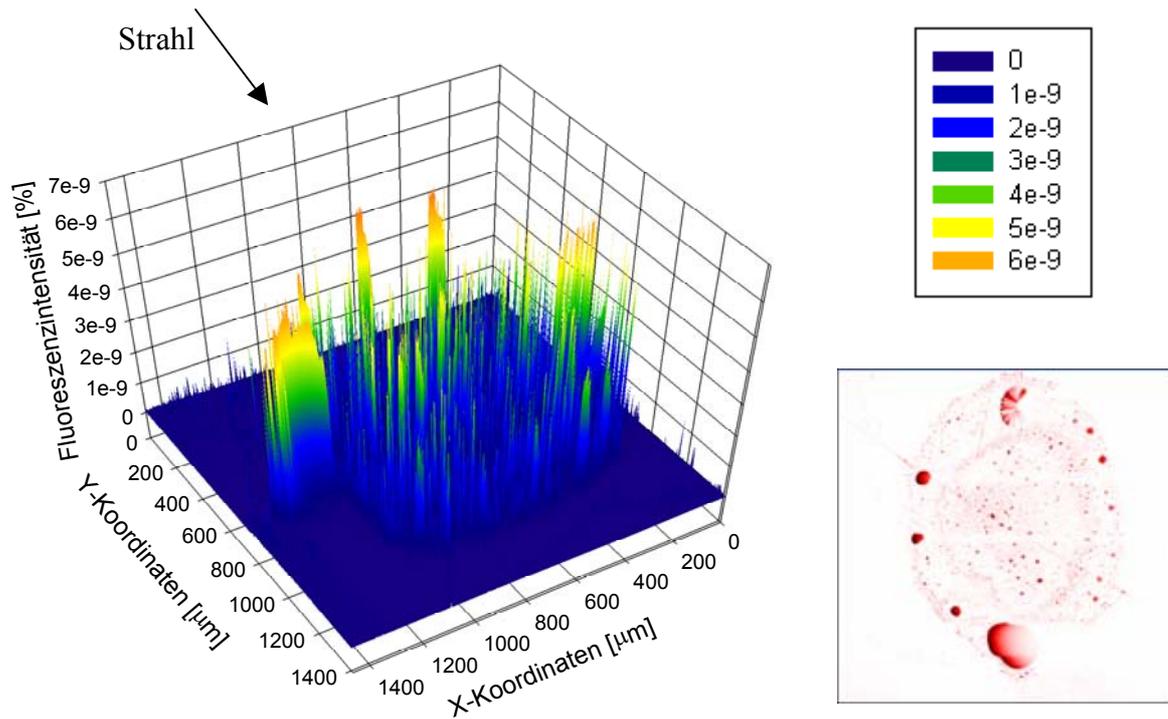


Abb. 10.13 Fluoreszenzintensität der 500ng As-Probe auf dem Silizium-Wafer

Zum Schluss kann man in den Abbildungen 10.14 und 10.15 die Probenform der 100ng Arsen-Probe auf dem Quarz-Reflektor und die Fluoreszenzintensität in jedem Punkt sehen. Die Probe ist auf dem Quarz-Reflektor ähnlich ausgetrocknet wie auf dem Silizium-Wafer.

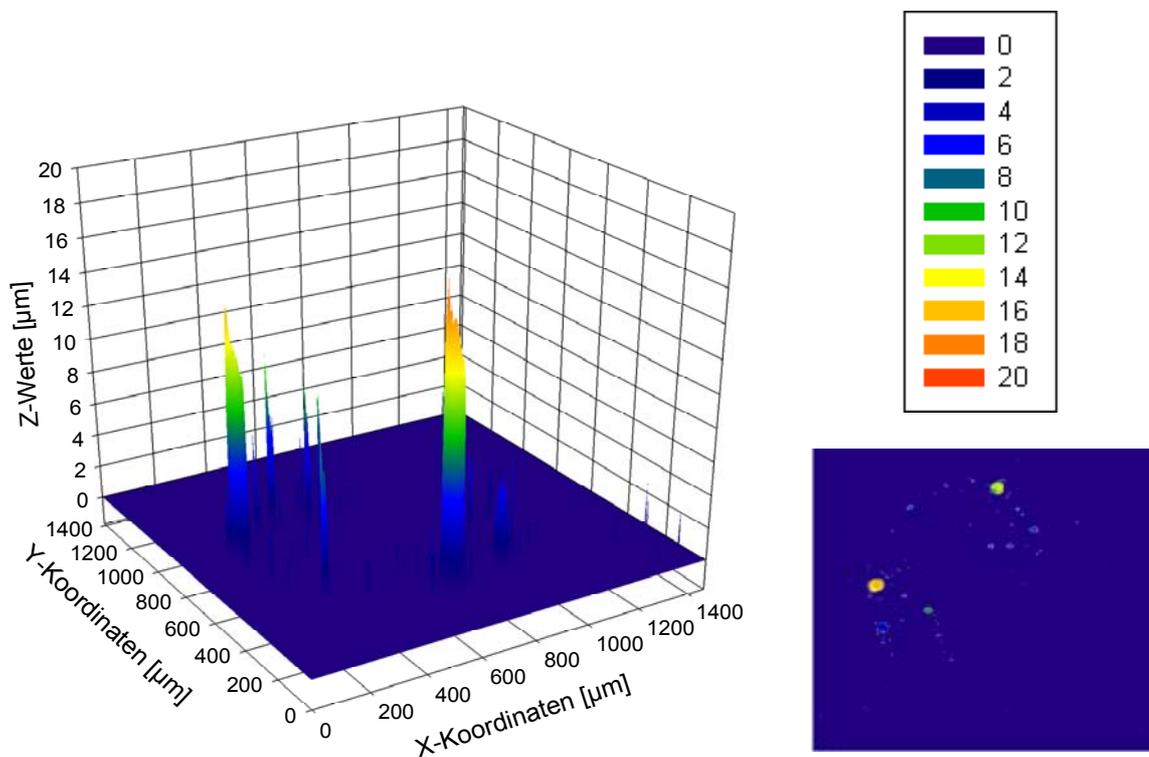


Abb. 10.14 Probenform der 100ng As-Probe auf dem Quarz-Reflektor

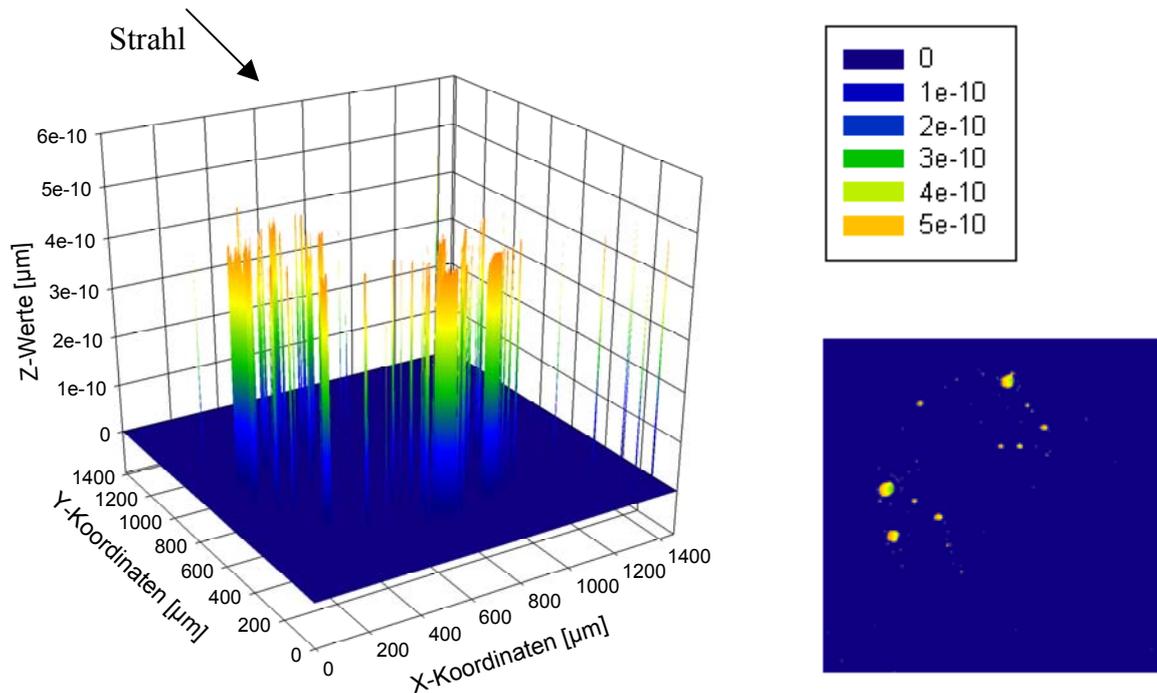


Abb. 10.15 Fluoreszenzintensität der 100ng As-Probe auf dem Quarz-Reflektor

In Abbildung 10.16 (Probendarstellung) sind zwei größere Türme zu sehen und viele kleine. In Abbildung 10.15 (Fluoreszenzstrahlung) sind jedoch die “Nadeln“ die die Fluoreszenzintensitäten darstellen ungefähr gleich hoch.

Hypothese: Da in den kleineren Türmchen zwar weniger Probe vorhanden ist als in den Großen, dafür aber auch weniger Selbstabsorption stattfindet, sind die Intensitätsnadeln etwa gleich groß. Die Selbstabsorption ist also nicht zu vernachlässigen.

10.3 Vergleich von Berechnungen und Messungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen und Berechnungen miteinander verglichen.

10.3.1 Linearitätsvergleich

Um die Kurvenverläufe der verschiedenen Kurven besser vergleichen zu können, wurden die cps/mA für die Extra IIA-Anlage wieder durch 2,75 dividiert. Es wurde eine Normierung vorgenommen. Als Normierungsfaktor wurde der Mittelwert aus den Quotienten aus Mess- und Rechenwerten genommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 10.15 zu sehen.

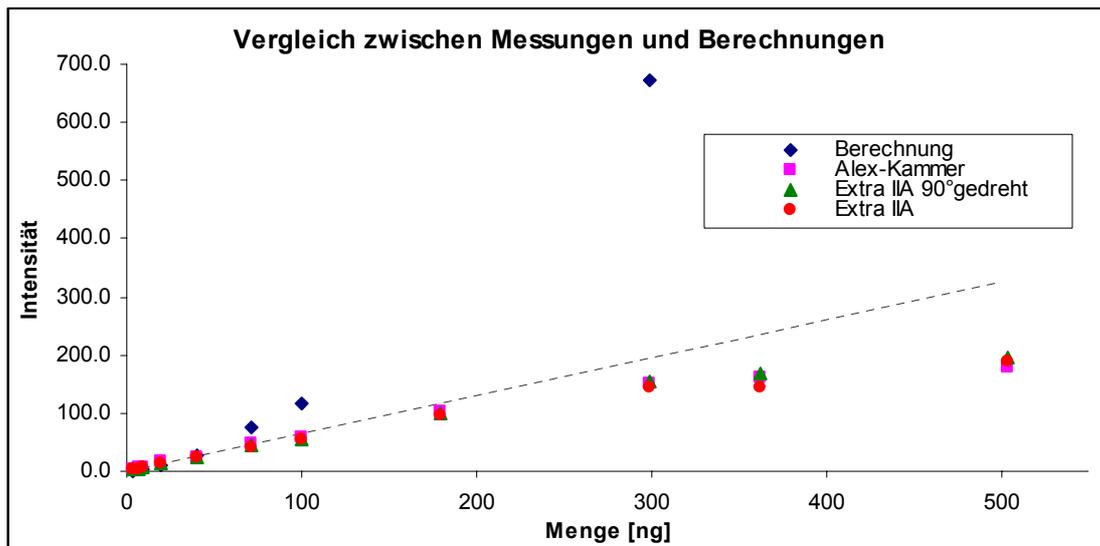


Abb. 10.15 Vergleich zwischen Messungen und Berechnungen (alle Werte)

Im Folgenden (Abbildung 10.16) werden nur jene Proben betrachtet für die sowohl Messung als auch Berechnung vorliegen.

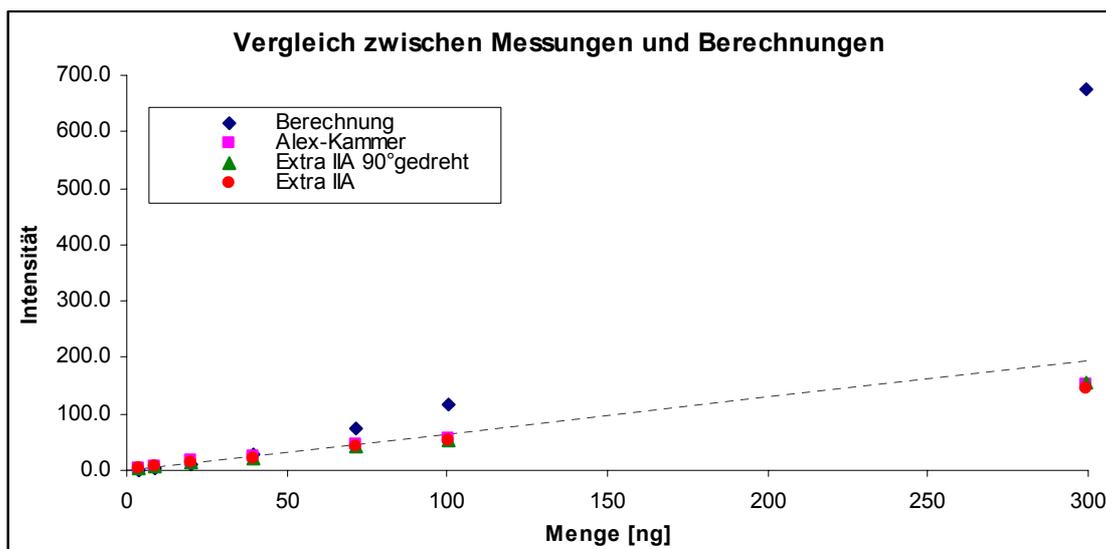


Abb. 10.16 Vergleich zwischen Messungen und Berechnungen (nur für Werte für die sowohl Messungen als auch Berechnungen gemacht wurden)

Man erkennt deutlich, dass die Kurvenverläufe von Berechnung und Messungen nicht übereinstimmen. Die Messwerte zeigen bis 100 ng einen nahezu linearen Anstieg und beginnen dann abzubiegen. Die Werte der Berechnungen zeigen einen deutlichen Aufwärtstrend der besonders bei der 300 ng Probe hervorsticht.

In Abbildung 10.17 werden nur die Ergebnisse bis 100 ng betrachtet um auszuschließen, dass der Anstieg bei der Berechnung nur bei der 300 ng Probe auftritt. Wie gut zu sehen ist, weisen auch die Intensitäten bis zur 100 ng Probe diesen Aufwärtstrend auf. Es wird auch der auf die Messwerte bezogene Fehler gezeigt. Die auftretenden Fehler liegen zwischen 20% und 90%.

Als mögliche Ursache für die unterschiedlichen Kurvenverläufe werden ein Fehler bei Ebenen- und Höhenkorrektur angenommen. Um ein besseres Ergebnis zu erzielen, müsste eine geeignetere Korrektur gefunden werden, mit der die "speckles" besser eliminiert werden können.

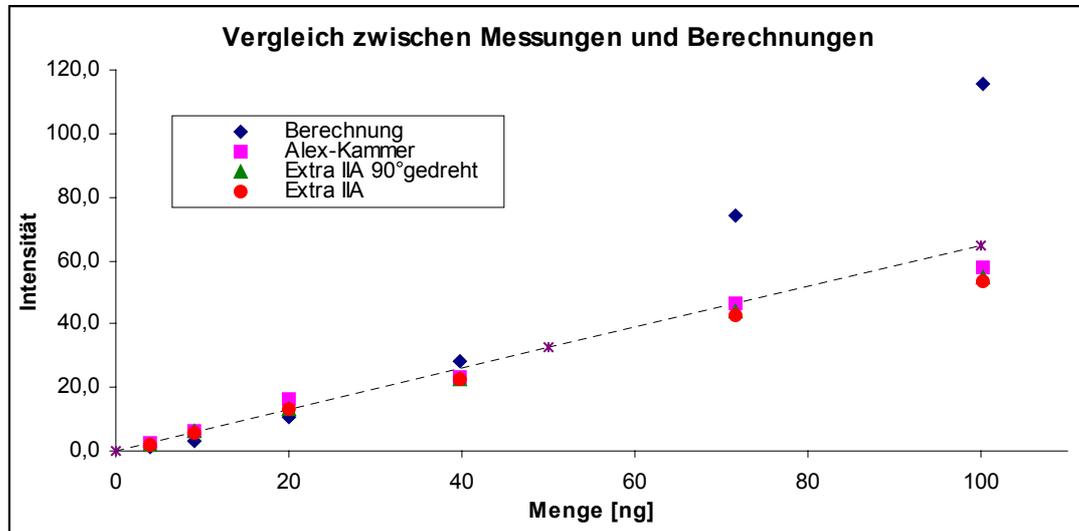


Abb. 10.17 Vergleich zwischen Messungen und Berechnungen (bis 100 ng)

10.3.2 Probenformbedingter Fluoreszenzunterschied

Reflektormaterial	Masse [ng]	Berechnung Ifl As [%]	Messung cps/mA As
Silizium-Wafer	500	4,39E-08	577,03
Plexiglas	500	5,53E-08	680,08

Tabelle 10.12 Vergleich der Fluoreszenzintensitäten von Berechnung und Messung für verschiedene Reflektormaterialien

Wie aus Tabelle 10.12 hervorgeht, ist sowohl bei der Berechnung als auch bei der Messung, die Fluoreszenzintensität der Probe auf dem Plexiglas-Reflektor kaum größer als die derjenigen auf dem Silizium-Wafer. Bei der Messung beträgt der Unterschied zwischen den Fluoreszenzintensitäten der beiden verschieden geformten Proben nur 15% und bei der Rechnung nur 21%. Daraus folgt, dass der Einfluss der Probenform auf die Absorption vernachlässigbar ist.

In den nächsten beiden Abbildungen kann man sehr gut die Absorptionseffekte beobachten. In Abbildung 10.18 sieht man wie die Fluoreszenzintensität von links nach rechts abnimmt. In Abbildung 10.19 ist das auch zu sehen, nur kann man hier auch Abschattungseffekte beobachten. Die beiden eingekreisten Objekte werfen Schatten (weiße Streifen) nach rechts.

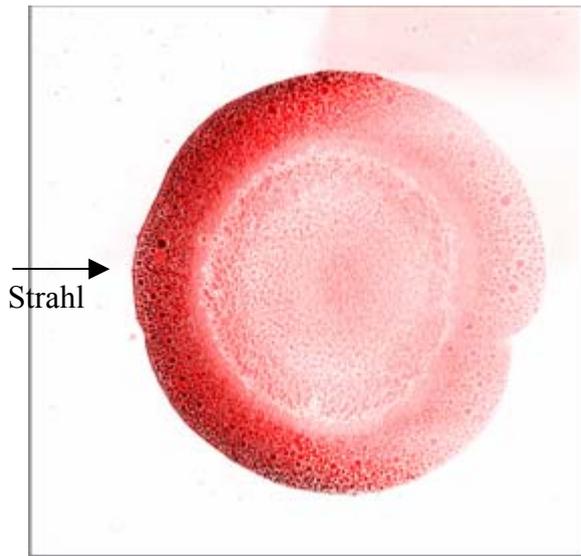


Abb. 10.18 500ng As-Probe auf dem Plexiglas-Reflektor

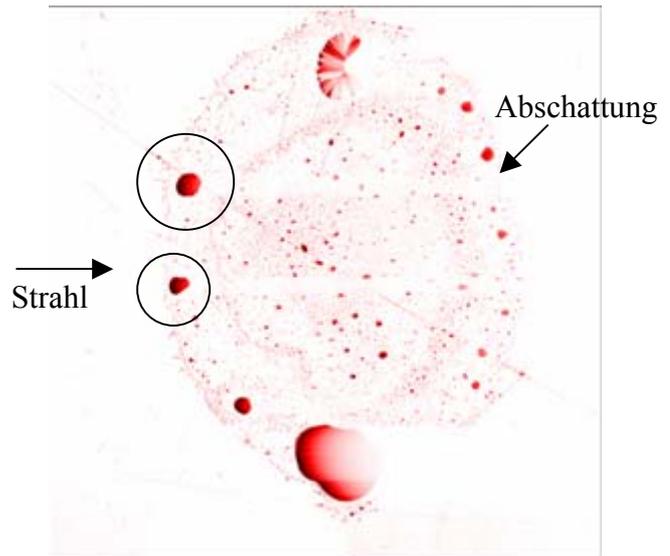


Abb. 10.19 500ng As-Probe auf dem Silizium-Wafer

Die beiden Abbildungen entsprechen der berechneten Fluoreszenzverteilung.

11 ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit hatte das Ziel herauszufinden, ab welchen Probenmengen die Absorptionseffekte bei der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse nicht mehr vernachlässigbar sind und einen Einfluss auf die von einer Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung haben. Dies sollte sowohl durch Messungen, als auch durch theoretische Berechnungen erfolgen.

Zunächst wurden geometrisch einfache Probenformen für die Berechnung der Fluoreszenzintensität verwendet, um ein besseres Verständnis für die Geometrien zu bekommen. Um die Intensität der Fluoreszenzstrahlung auch für reale Proben zu berechnen wurde ein Rechenmodell entworfen. Dieses basiert auf der Näherung, dass jede Probe aus beliebig hohen und beliebig dicken Türmchen zusammengesetzt werden kann. Auf diesem Modell basierend wurde ein Programm entwickelt, welches die gesamte von einer Probe ausgesandte Fluoreszenzintensität berechnet und eine Datei liefert, in der die Fluoreszenzintensität in jedem Punkt der Probe enthalten ist. Bei Verwendung dieses Programms kann man frei wählen für welches Element und für welche Energie die Berechnungen durchgeführt werden sollen. Die Probe muss allerdings eine Reinelement-Probe sein, da im Programm keine Interelementeffekte berücksichtigt werden. Das Programm wurde an simplen Probenformen getestet, die auch händisch gerechnet wurden, um das Ergebnis zu verifizieren.

Alle Messungen und Berechnungen beziehen sich auf das Element Arsen. Es wurde der Einfluss der Probenform auf die Fluoreszenzintensität untersucht und eine Linearitätsuntersuchung bezüglich des Zusammenhangs zwischen Fluoreszenzintensität und Probenmenge gemacht.

Um das eben erwähnte Programm verwenden zu können, mussten die Probenabmessungen bekannt sein. Es wurden Proben mit verschiedenen Mengen von Arsen hergestellt und dann mit konfokaler Lichtmikroskopie vermessen. Für die so erhaltenen Daten mussten zunächst einige Korrekturen vorgenommen werden (Ebenen- und Höhenkorrektur). Danach wurden die Daten von dem Programm verarbeitet, um die Intensität der Fluoreszenzstrahlung zu bestimmen.

Um den Einfluss der Probenform zu untersuchen, wurde die gleiche Probenmenge auf zwei verschiedene Reflektormaterialien aufgebracht. Dort sind sie dann unterschiedlich ausgetrocknet, was zu ungleichen Probenformen führte. Es konnte sowohl durch die Rechnung als auch durch die Messung gezeigt werden, dass dieser Unterschied in der Form der Probe zu verschiedenen Fluoreszenzintensitäten führt. Durch die Berechnung konnten aber auch Untersuchungen gemacht werden, die messtechnisch nicht möglich sind. So wurde die Fluoreszenzintensität in jedem Punkt der Probe berechnet und auch graphisch dargestellt, wodurch der Verlauf der Intensität in der Probe zu sehen ist.

Bei den Messungen in dieser Arbeit wurde festgestellt, dass der Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Probenmenge bis zu einer Menge von etwa 100ng Arsen linear ist. Bei größeren Probenmengen treten jedoch Abweichungen von der Linearität auf. Es wurde versucht, diese gemessene Kurvenform auch rechnerisch nachzuweisen. Hier kam es zu Schwierigkeiten, da die theoretische Kurve nicht den Trend der Messkurve erkennen ließ. Die möglichen Ursachen sind vielfältig:

Probleme bei der Dichtebestimmung, "speckles" auf den Reflektoren, fehlerhafte Ebenenkorrektur.

Die bei den Messungen festgestellte Abweichung von der Linearität ist für die TXRF kein Problem, da üblicherweise ein interner Standard für die Quantifizierung verwendet wird. Im Hinblick auf Messverfahren, die Absolutwerte verwenden, wie XANES, ist eine Lösung des Problems jedoch interessant.

Auch wenn nicht alle Ergebnisse in dieser Arbeit den Erwartungen entsprechen, so konnten doch interessante und sehr lehrreiche Einsichten in Bezug auf Absorptionseffekte erhalten werden, die hoffentlich Anlass zu weiterer Forschung in diese Richtung geben.

Ausblick:

Für zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet, wäre es sinnvoll, die bei dieser Arbeit aufgetretenen Probleme zu verringern.

Zunächst wäre es gut, eine bessere Möglichkeit zur Bestimmung der realen Dichte zu finden. Bei Dichteberechnungen sollte berücksichtigt wie die Arsenlösung auskristallisiert.

Es wäre außerdem sinnvoll eine Fehlerrechnung für die Volumenbestimmung zu entwickeln.

Weiters sollten Reflektoren verwendet werden, deren Oberflächen entweder nicht so leicht zerkratzen oder besser, die zuvor noch nicht benutzt wurden.

Wenn diese Fehler korrigiert wurden, wäre der nächste Schritt die Entwicklung eines exakteren Rechenmodells.

Wenn diese Probleme gelöst sind, wäre es sehr interessant die Berechnungen auch für Multielement-Proben zu machen. Dabei müssen allerdings Interelementeffekte berücksichtigt werden, die die Theorie erschweren.

QUELLENVERZEICHNIS

- [ATO] Atomika Instruments: EXTRA II A – Operation Manual
- [BR] Brewer, W.D.: Physik für Naturwissenschaftler, Vorlesungsskriptum
- [EGG] Eggert, T.: Der Ketek Silizium Driftdetektor: Grundlagen, Anwendungen, Funktionsprinzipien, www, 18.11.04, <http://www.ketek.net>
- [EHS] Environment, Health and Safety: Production of X-Rays
http://ehs.unc.edu/training/self_study/xray/7.shtml
- [GOE95] Görgl, R.: Dissertation TU-Wien 1995
- [HER] Herglotz, H.K., Birks, S.: X-ray Spectrometry, Pract Spectrometry Vol.2, Marcel Dekker Inc., 1978
- [HXS] Van Grieken, R.E., Markowicz A.A.: Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker, Inc. 1993
- [JEN81] Jenkins, R., Gould, R.W., Gedecke, D.: Quantitative X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker, Inc. 1981
- [KLO] Klockenkämper, R.: Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis, J. Wiley & Sons Inc., 1997
- [LAD] Ladisich, W.: Dissertation TU-Wien 1993
- [MEI] Meirer, F.: Diplomarbeit TU-Wien 2005
- [NA] NanoFocus AG
http://www.nanofocus.info/produkt_overview.php?productId=3
- [POH] Pohl, M.: Dissertation Universität Bielefeld 2002
- [RIE] Rieder, R.: Dissertation TU-Wien 1994
- [STR] Strelt, C.: X-Ray Analysis with Synchrotron Radiation, Vorlesungsskriptum, Version 1.4 (2004)
- [UA] Universitätsklinikum Aachen: Entstehung von Röntgenstrahlung
http://wbs-med.imib.rwth-aachen.de/cbt/Radiologie/Skript/allgemein/Entstehung_Roe_Strahlen.html
- [UH] Fachhochschule Hannover: Moderne Röntgenröhre
http://www.stud.fh-hannover.de/~Schrewe/Isotopentechnik_work/V_HTML_1997/V_ISOTOP_Teil_1/sld191.htm
- [WIK] Wikipedia: Konfokalmikroskop
<http://de.wikipedia.org/wiki/Konfokalmikroskop>
- [WEI] Weisbrod, U., Gutschke, R., Knoth, J., Schwenke, H.: Fresenius Z. Anal. Chem. 83, 341 (1991)
- [WOB] Wobrauschek, P.: Methods of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Vorlesungsskriptum