

# **Standardfreie Quantifizierung für die Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie**

**M.Haschke, F.Eggert, Röntgenanalytik Taunusstein,  
T.Elam, B.Scruggs, EDAC Inc. Mahwah, USA**

- **Problemstellung**
- **Die Lösung**
- **Erste Ergebnisse**



# Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA



## Problemstellung

Die spezielle Zielstellung der  $\mu$ -RFA ist die Analyse inhomogener Proben

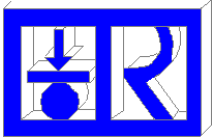
- ⇒ In diesen Fällen kann die Probenqualität von Meßpunkt zu Meßpunkt wechseln
- ⇒ für inhomogene Proben ist es schwierig ausreichend Standards zu bekommen

Und: Auch Standards selbst zeigen Inhomogenitäten in Abhängigkeit von der jeweiligen lateralen Auflösung

- ⇒ **Kalibrationskoeffizienten und Matrixwechselwirkung sollten theoretisch berechnet werden**
- ⇒ **Verwendung von FP-Modellen**

Ansätze:

- Berechnung der Kalibrationskoeffizienten auf Basis von FP-Modellen
- Berechnung des gesamten Probenspektrums und Vergleich mit dem gemessenen Spektrum

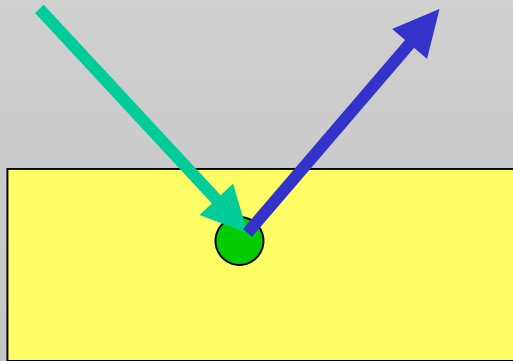


# Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA



$$P_i = C_i \left( \frac{d\Omega_{inc}}{\sin \psi_2} \frac{d\Omega_{det}}{4\pi} \right) \int_{E_{abs,i}}^{E_0} \frac{\frac{S_i - 1}{S_i} \omega_i p_i \tau_i(E) I(E)}{\mu'_E + \mu'_i} dE$$

Kramer, Ebel ..



Mit:

$$\mu'_E = \mu_E / \sin \psi_1$$

$$\mu'_i = \mu_i / \sin \psi_2$$

$\Omega$  - Raumwinkel der einfallenden  
und abgenommenen Strahlung

$S - 1/S$  - Sprungverhältnis

$\omega$  - Fluoreszenzausbeute

$\tau$  - Photoabsorptionskoeffizient

$p$  - Emissionswahrscheinlichkeit

$\mu$  - Massenschwächungskoeffizient

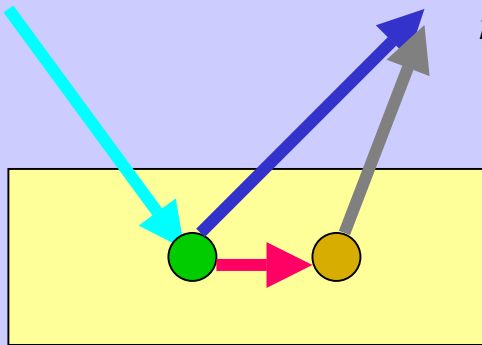
$\psi$  - Einstrahlungs/Abnahmewinkel

$I_0(E)$  - Anregungsspektrum



Bei der Sekundärfluoreszenz erfolgt die Anregung von Fluoreszenzstrahlung durch die Eigenstrahlung der Probe.

Dabei wird die Intensität der höher energetische Strahlung reduziert und die Intensität der niederenergetischen Strahlung verstärkt.



$$S_{ij} = \frac{1}{2} C_i C_j \left( \frac{d\Omega_{inc}}{\sin \psi_2} \frac{d\Omega_{det}}{4\pi} \right) \omega_i p_i \omega_j p_j \tau_{ij} \int_{E_0}^{E_{abs,i}} L \frac{\frac{S_j - 1}{S} \tau_{j,E} I_E dE}{\mu_s^*}$$

$$\text{mit } L(\mu'_E, \mu'_i) = \frac{\ln \left( 1 + \frac{\mu'_E}{\mu_j} \right)}{\mu'_E} + \frac{\ln \left( 1 + \frac{\mu'_i}{\mu_j} \right)}{\mu'_i}$$

R. Tertian and F. Claisse, "Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis" (Heyden and Sons, London), 1982.

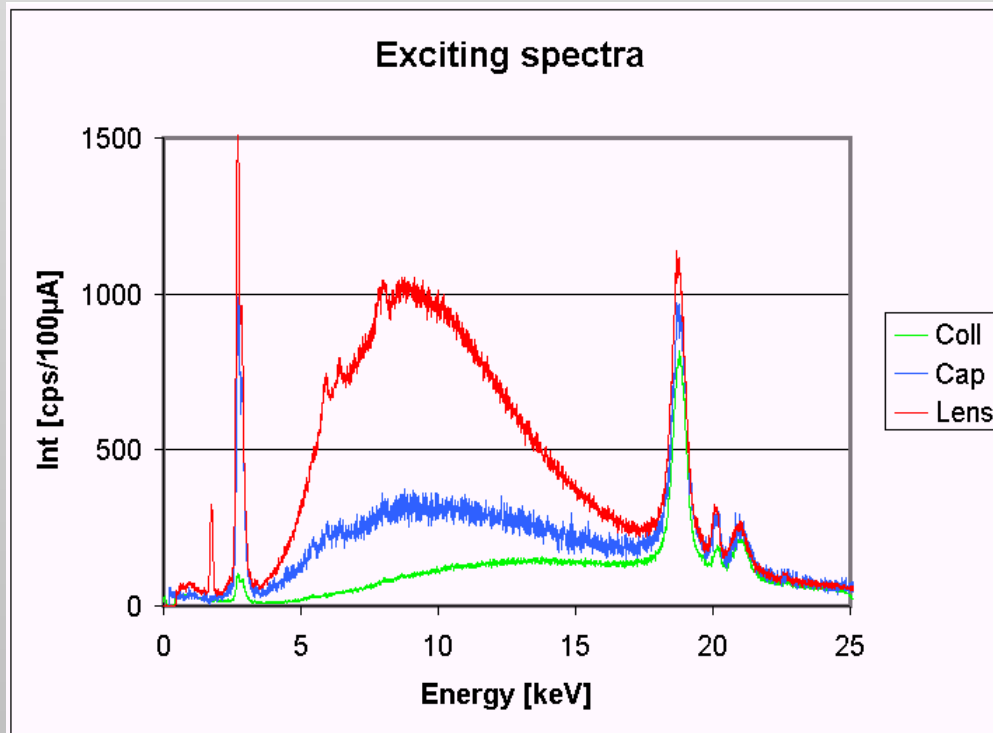


# Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA



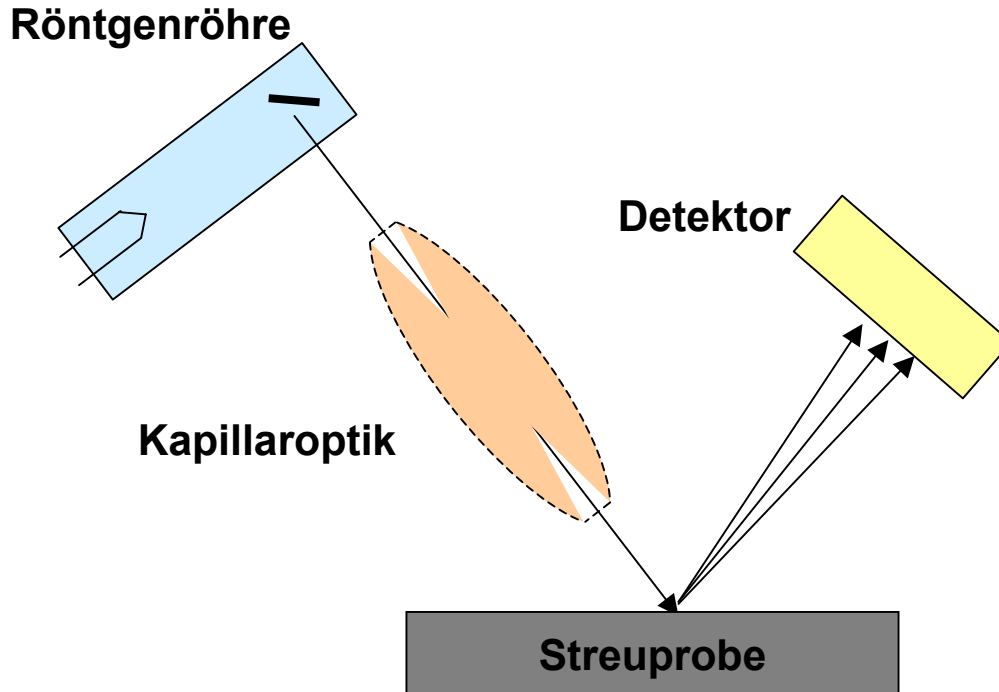
## Problem bei der $\mu$ -RFA

=> Das Anregungsspektrum wird durch die Kapillaren beeinflusst





## Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA



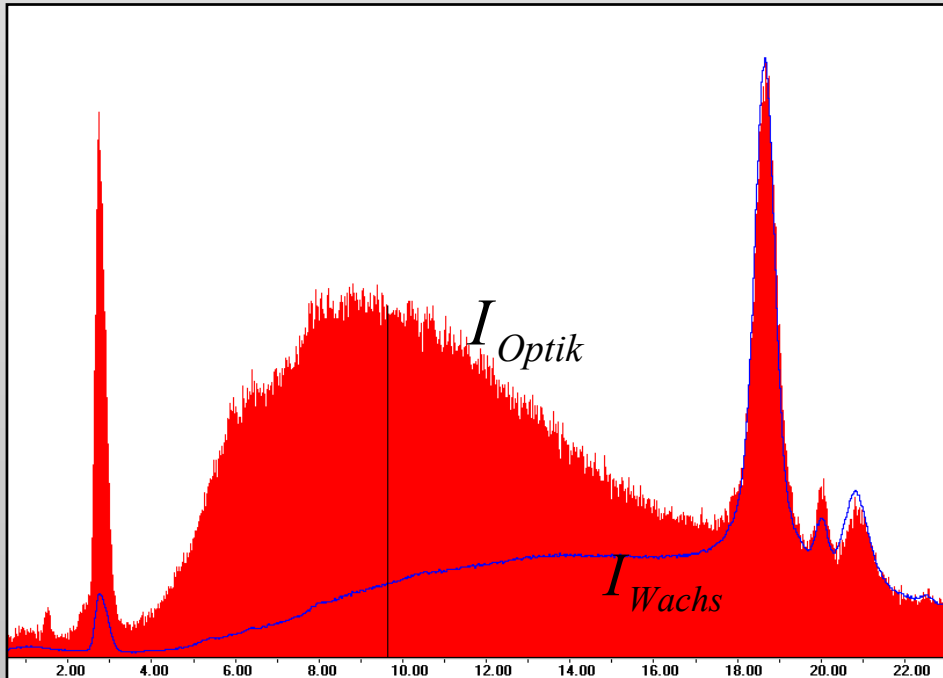
Eine Berechnung des Anregungsspektrums ist nicht möglich, da

- die Kapillaroptiken noch zu unterschiedlich sind und
- das Anregungsspektrum auch vom Justagezustand der Optik beeinflusst wird

Die Kenntnis des Anregungsspektrums ist erforderlich  
ABER: eine direkte Messung ist schwierig (Geometrie im Gerät, hohe Intensität)  
=> Umweg über die Messung von Streuspektren (Spektrum mit Kollimator und mit Optik)  
Verhältnisbildung von Streuspektrum mit und ohne Optik => **Transmissionfunktion**



# Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA



## Anregungsspektrum der Röhre

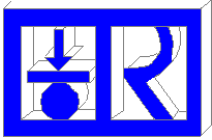
Gemessen als Streuspektrum an  
einem Wachsstreukörper

$$I_{Mess} = I_{Röhre} \cdot T_{Streu} \cdot T_{Opt}$$

$$T_{Streu} = \frac{I_{Wachs}}{I_{Röhre\_theo}}$$

$$T_{Optik} = \frac{I_{Optik}}{I_{Wachs}}$$

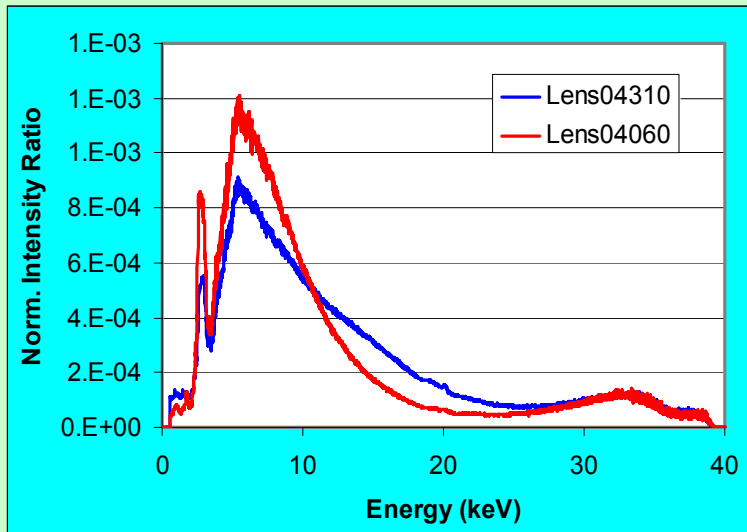
$$I_{Anreg} = I_{Röhre} \cdot T_{Optik}$$



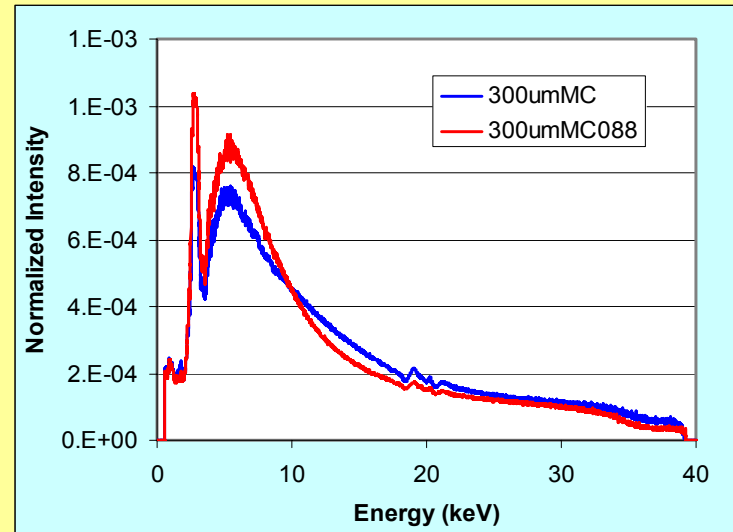
## Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA



Unterschiedliche Polykapillar-Linsen haben einen jeweils unterschiedlichen Einfluß auf das Anregungsspektrum.



Die aktuelle Justage der Kapillarohtik beeinflusst ebenfalls deren Transmissionsverhalten hier gezeigt für Monokapillaren.

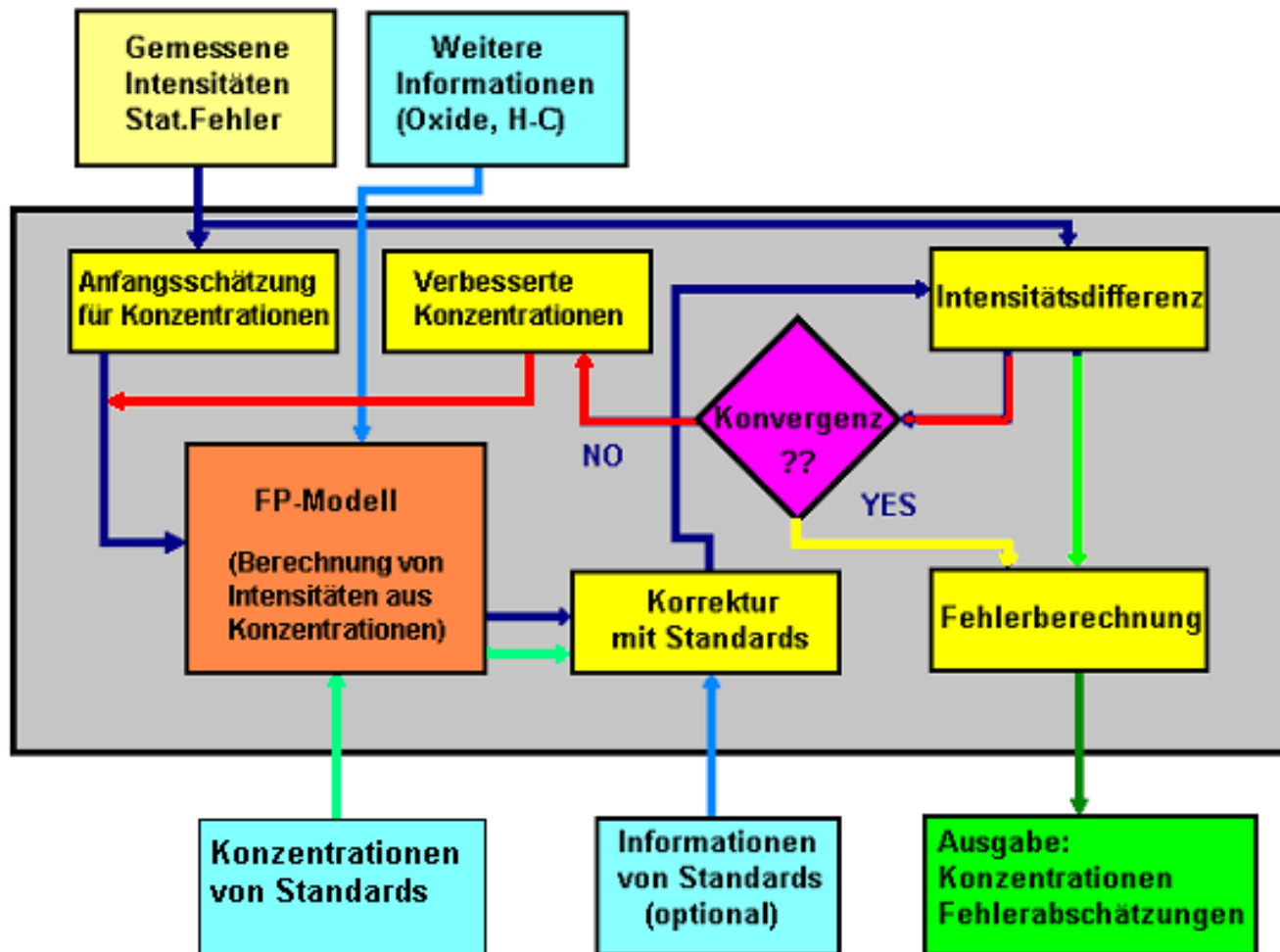


=> Es ist erforderlich, die Transmissionsfunktion der Optik direkt im Gerät im kalibrierten Zustand zu messen





# Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA





# Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA



## Konvergenzkriterien

- Abbruch wenn eines davon zutrifft

1 - Alle berechneten und gemessenen Intensitäten differieren um weniger als ein vorgegebener Schwellwert

- Aktuell: 0.1 %

2 - Alle berechneten Intensitäten variieren zu langsam um zu konvergieren

- Konvergenzgeschwindigkeit wird berechnet als Ableitung der berechneten Intensitäten in Relation zur Zusammensetzung
- Abbruch bei vorgegebener Anzahl der Iterationen

3 – Zu viele Iterationen

- Abbruch bei vorgegebener Anzahl der Iterationen



# Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA



## Verwendung einer neuen Datenbasis

### Fundamental-Parameter

W. T. Elam, B. D. Ravel, and J. R. Sieber, RADIATION PHYSICS and CHEMISTRY **63**, 121-128 (2002).

### Röhrenspektrum

Horst Ebel, X-RAY SPECTROMETRY **28**, 255-266 (1999).

Korrekturfaktoren für die Anregung durch kontinuierliche Strahlung:

A. L. Finkelshtein and T. O. Pavlova, X-RAY SPECTROMETRY **28** (1999) pp27-32.

### Einfluß der Kapillaroptiken auf die Transmissionsfunktion

Messung des aktuellen Spektrums im Spektrometer

### Einfluß von Filtern (Filter und Spektrometer Atmosphäre)

Berechnung auf Basis der Fundamental-Parameter

### Primär und Sekundär Fluoreszenz (plus Coster-Kronig Übergänge und Fluoreszenz-Kaskaden)

R. Tertian and F. Claisse, *Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis* (Heyden and Sons, London), 1982.

### Detektor Response-Funktion

Fenster-Absorption berechnet auf der Basis Datenbasis



## Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA



### Testanalysen bei Röhrenanregung für Oxide

Z	Oxide	Concentration Range	Differences		Total No
			Average	Std-dev	
11	Na <sub>2</sub> O	0-9	-0.79	1.82	36
12	MgO	0-4	-0.77	0.56	32
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-7	-0.12	0.38	36
14	SiO <sub>2</sub>	18-70	0.63	2.09	36
19	K <sub>2</sub> O	0-4	0.42	0.05	32
20	CaO	10-67	-0.04	0.99	36
22	TiO <sub>2</sub>	0-1	0.00	0.03	36
25	MnO	0-1	0.02	0.01	32
26	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5	-0.06	0.19	36
30	ZnO	0-1	0.05	0.01	4
33	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-1	-0.01	0.01	4
38	SrO	0-1	0.08	0.05	32
82	PbO <sub>2</sub>	1-2	1.31	0.05	4
	13		Total points:		356



# Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA



## Testanalysen bei Röhrenanregung für Legierungen

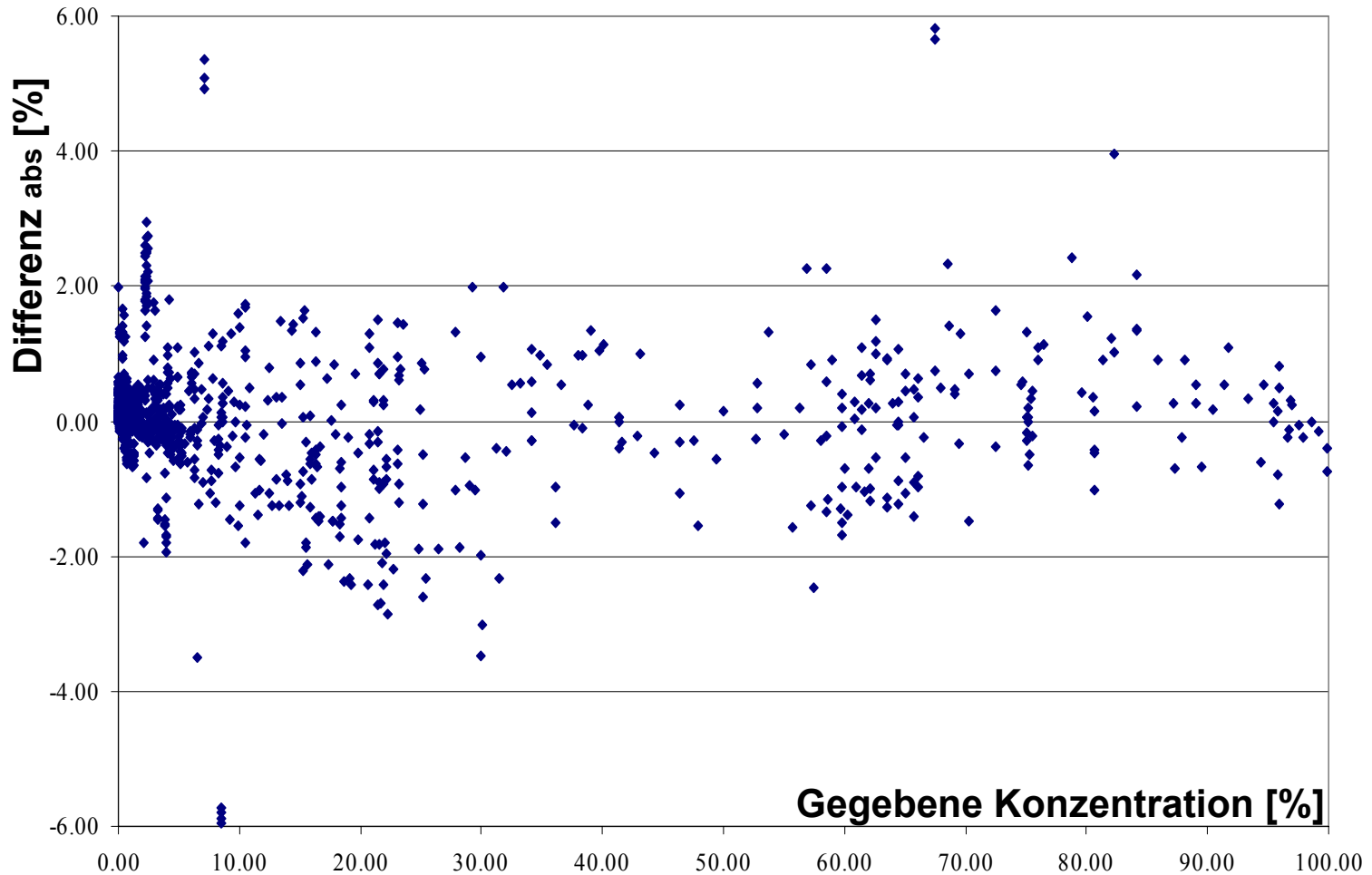
Z	Elem	Line	Concentration Range	Differences		Total No
				Average	Std-dev	
13	Al	K	0-31	-0.16	0.83	27
14	Si	K	0-5	0.24	0.35	88
22	Ti	K	0-3	-0.05	0.13	18
23	V	K	0-2	-0.05	0.11	15
24	Cr	K	0-30	-1.03	0.98	86
25	Mn	K	0-16	0.15	0.15	91
26	Fe	K	0-100	0.14	0.61	99
27	Co	K	0-60	0.13	0.32	31
28	Ni	K	0-75	0.12	0.66	125
29	Cu	K	0-100	0.15	0.79	105
30	Zn	K	0-40	0.23	0.58	47
41	Nb	K	0-5	0.22	0.24	23
42	Mo	K	0-30	0.24	0.45	79
46	Pd	K	0-8	0.21	0.13	20
47	Ag	K	0-32	0.26	0.59	20
50	Sn	L	0-10	0.15	0.85	21
74	W	L	0-18	0.28	0.68	28
79	Au	L	0-77	0.07	0.57	20
82	Pb	L	0-10	0.02	0.31	21
	19			Total points:		964



# Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA



Testanalysen bei Röhrenanregung – als Funktion der Konzentration

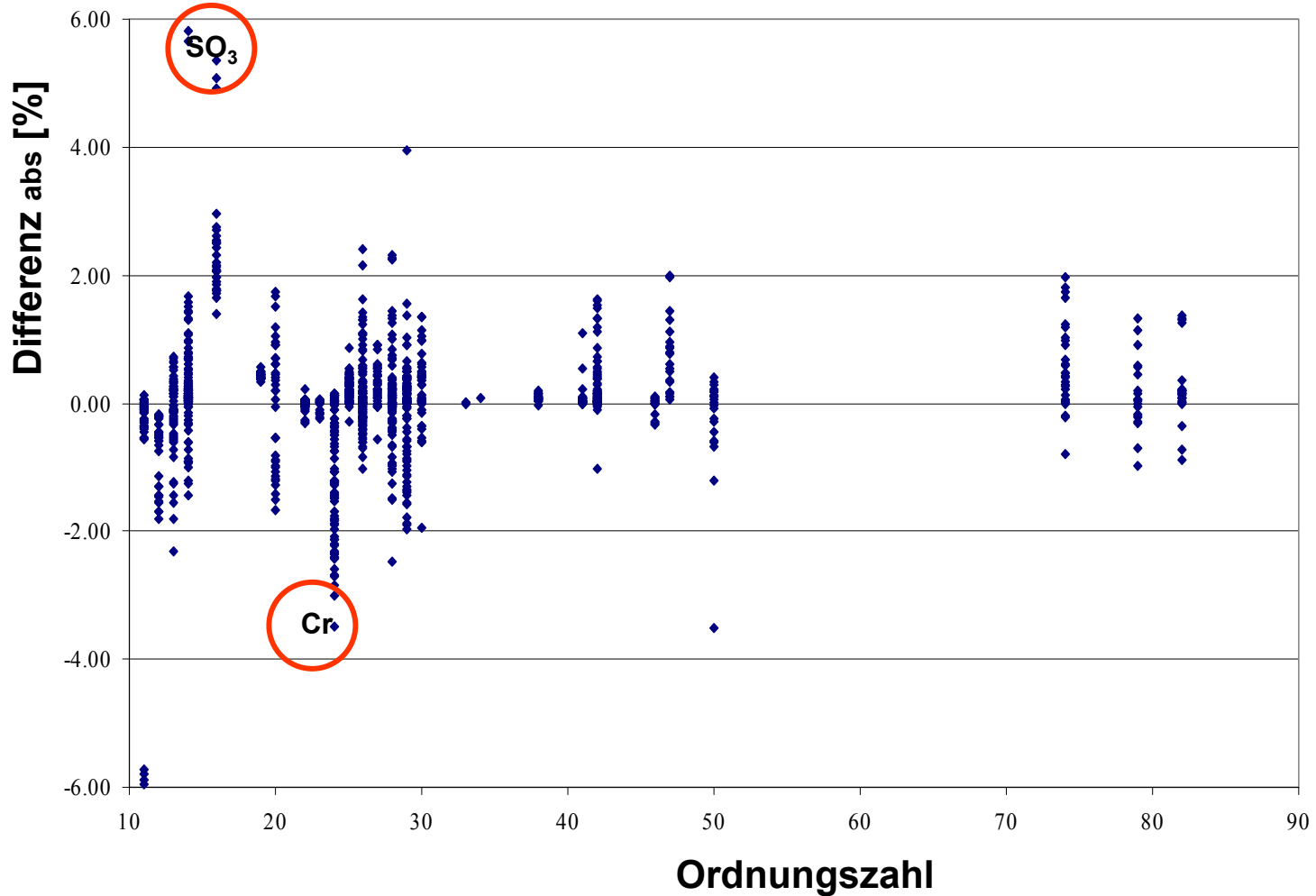


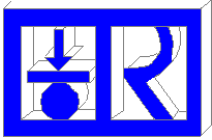


# Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA

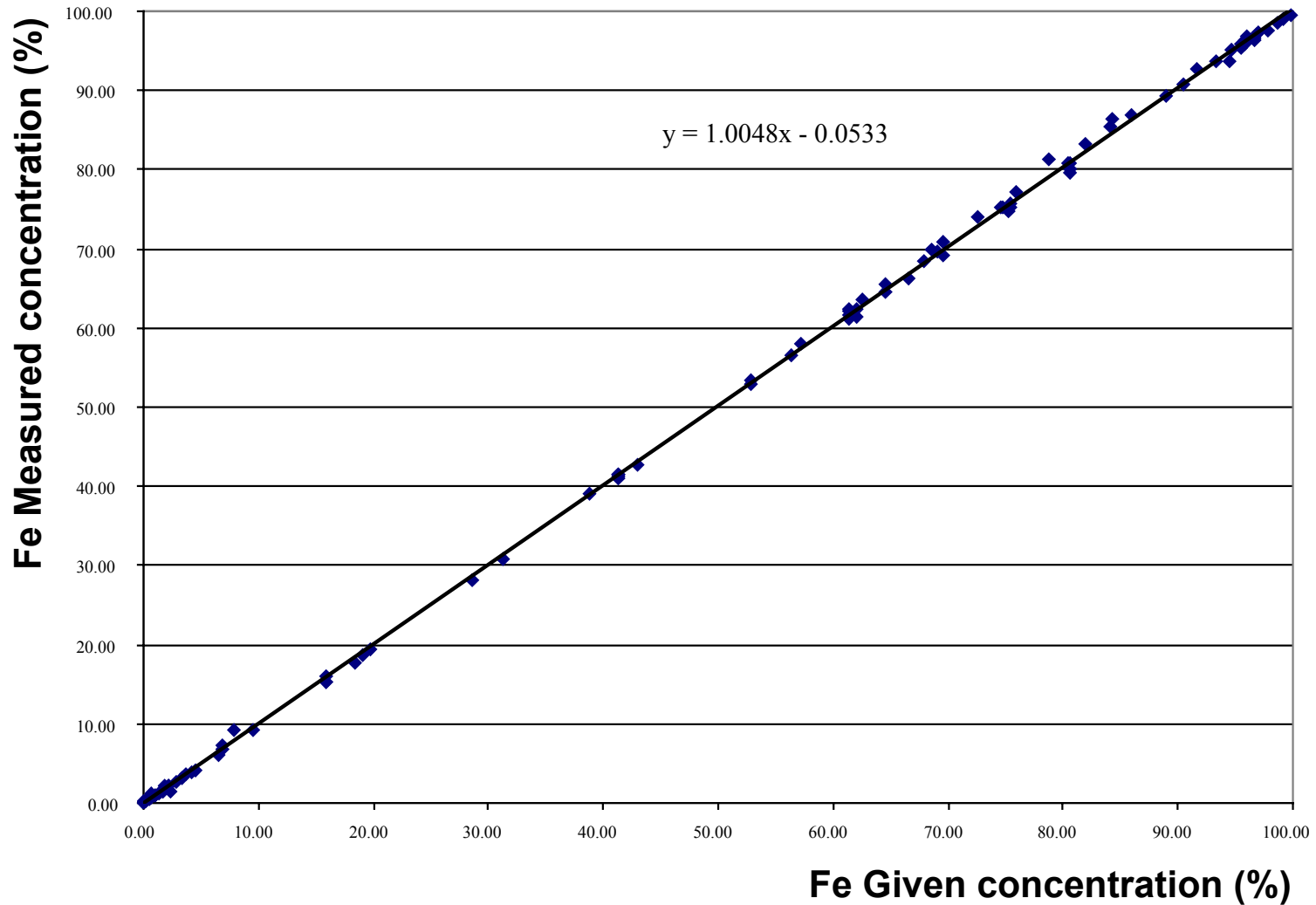


Testanalysen bei Röhrenanregung – als Funktion der Atomzahl





# Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA







## Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA

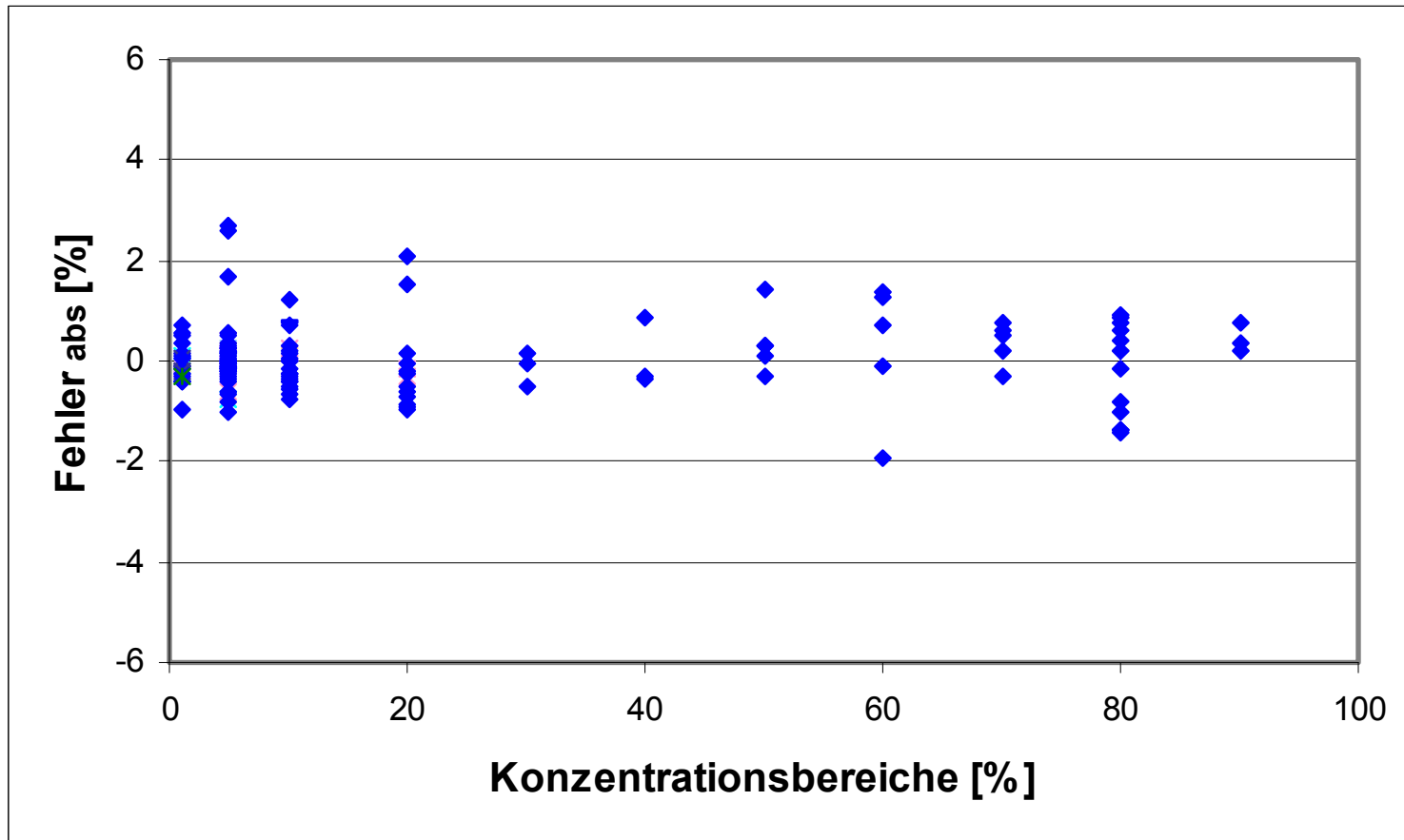


### Testanalysen bei Anregung mit Röhrenstrahlung

OZ	Element	Anzahl	Konz-Bereich	Diff-Mittelwert
13	Al	6	0 - 20	0.63
14	Si	2	0 - 5	0.43
22	V	2	0 - 3	0.04
23	Ti	3	0 - 5	0.21
24	Cr	7	0-17	0.28
25	Mn	10	0 - 5	0.14
26	Fe	9	0 - 80	0.21
27	Co	1	0 - 1	0.03
28	Ni	20	0 - 80	0.40
29	Cu	26	0 - 80	0.47
30	Zn	15	0 - 15	0.30
41	Nb	2	0 - 1	0.12
42	Mo	3	0 - 15	0.58
46	Pd	3	0 - 12	0.35
47	Ag	13	0 - 30	0.59
48	Cd	1	0 - 5	0.33
49	In	1	0 - 3	0.30
50	Sn	6	0 - 10	0.40
51	Sb	2	0 - 3	0.29
74	W	2	0 - 18	0.44
78	Au	18	0 - 80	0.65
82	Pb	4	0 - 5	1.65
<b>Summe</b>	<b>22</b>	<b>156</b>		

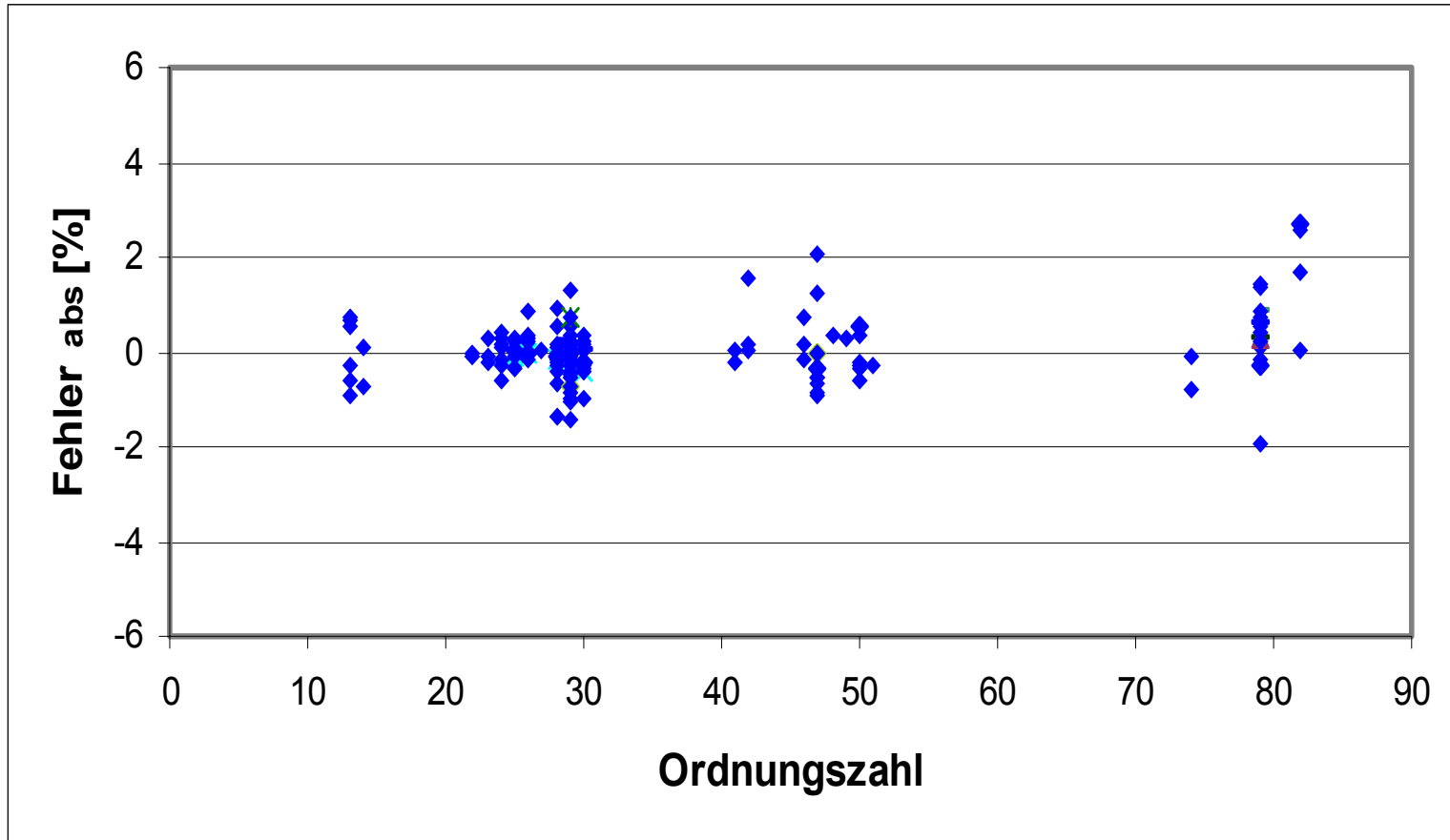


# Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA





# Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA





## **Standardfreie Quantifizierung für die $\mu$ -RFA**



- **Das vorgestellte FP-Programm mit der entsprechenden Datenbasis erlaubt eine Genauigkeit von 1% SD für standardfreie FP-Quantifizierungen bei der Anregung mit dem Röhrenspektrum (Test des Modells sowie der Datenbasis)**
- **Es existieren für einige Elemente noch Probleme**
  - **Cr: FP-Parameter ?**
  - **S: Überlagerungen mit Pb ?**
- **Bei der Verwendung von Kapillarroptiken wird das Röhrenspektrum verändert. Damit ergibt sich ein Einfluß auf das FP-Ergebnis.**
- **Die Berücksichtigung des veränderten Anregungsspektrums erfolgt durch dessen Messung im Instrument in Form eines Streuspektrums**
- **Die Testquantifizierungen ergeben in diesem Fall eine SD von 1 – 3 %.**
- **Eine Verbesserung der Analysengenauigkeit ist durch die Verwendung von Standards um den Faktor 2 – 3 möglich**



## Schichtdickenmessungen Unterschiede ESMA - RFA



### Was sind die Unterschiede/Besonderheiten der Schichtdickenanalyse ESMA <-> RFA?

Zwei Effekte:

- (1) Anregung der charakteristischen Strahlung
- (2) Absorption der charakteristischen Strahlung

(1) **Die Anregung** bestimmt die Eindringtiefe (maximale Tiefe von erzeugten Röntgenquanten) und begrenzt die **maximal erreichbaren Analysendicken**.

Die Anregung unterscheiden sich in ESMA und RFA grundlegend:

ESMA (Beispiel, Simulationsrechnung):

100 nm Au auf SiO<sub>2</sub> (E<sub>0</sub> = 20 keV)

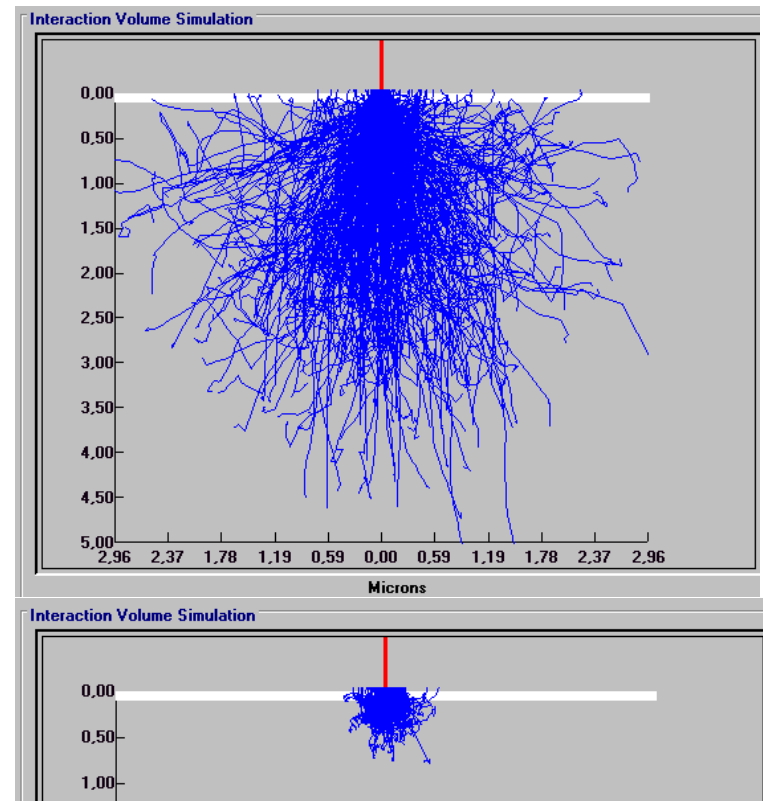
⇒

100 nm Au auf Au (E<sub>0</sub> = 20 keV)

= massive Au-Probe

⇒

**ESMA** Analysentiefe **maximal 3...4 μm**. Im Beispiel Au nur wenig über 0.5μm.



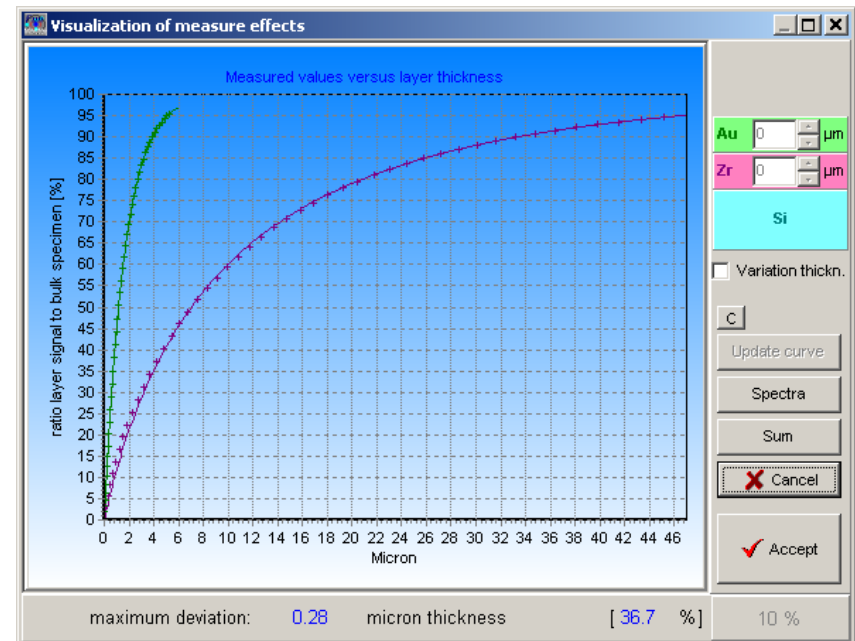


## Schichtdickenmessungen Unterschiede ESMA - RFA



RFA (Beispiel, Simulationsrechnung):

Berechnung des Messeffektes von Au-L  
und Zr-K im Verhältnis zu dem einer  
massiven Probe (30 kV Röhrenspannung)



Reichweite in der RFA je nach Anregung und Strahlungsart bis typisch **30...50 μm**, bei hoher Dichte geringer (Beispiel Au-L Strahlung 6 μm)

μRFA für dicke Schichten besser geeignet (**Faktor 10 dickere Schichten** möglich).



## Schichtdickenmessungen Unterschiede ESMA - RFA



(2) **Die Absorption** der charakteristischen Strahlung bestimmt, aus welchen Tiefen die Röntgenstrahlung die Probe noch verlassen kann. Um eine besonders hohe Oberflächenempfindlichkeit für ein kleines **Minimum der messbaren Dicken** (detection limits) zu erreichen, ist **weiche Röntgenstrahlung** von Vorteil.

**Beispiel: Absorption der Au-M -Strahlung in Au selbst:**  
1  $\mu\text{m}$  Schichtdicke  $\Rightarrow$  weniger als 1% Transmission

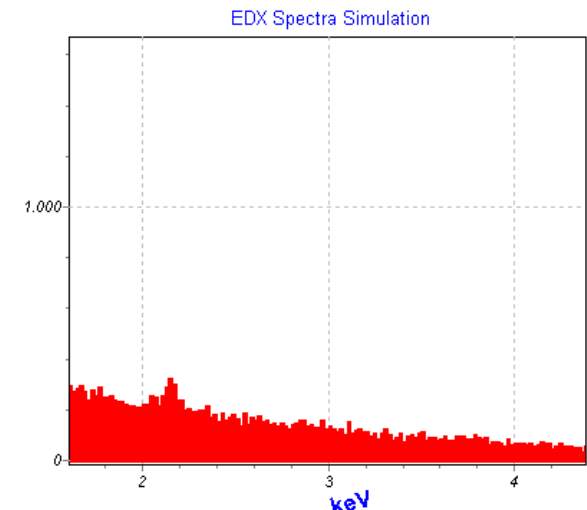
### Nachweisgrenzen:

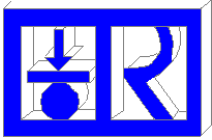
- Signal/Untergrund-Verhältnisse
- Untergrund hauptsächlich aus dem unter der Schicht liegenden Material
  - Verringerung von  $E_0$  kann in der ESMA die Anregungstiefe sehr variabel reduzieren
  - RFA ist das Signal/Untergrundverhältnis um eine Größenordnung besser

Beide Effekte konkurrieren und führen dazu, dass die **minimal nachweisbaren Schichtdicken von ESMA und RFA in derselben Größenordnung** sind, allerdings noch deutlich besser in der RFA. Zusätzlich sind in der ESMA diese Nachweisgrenzen nur durch Anregungsoptimierung jeweils für ausgewählte Elemente erreichbar:

### ESMA:

Beispiel: Au-Schicht auf Substrat hoher Ordnungszahl  
 $E_0 = 6 \text{ keV}$ , ca. 1 nm Schichtdicke Au (Spektren-Simulation)  $\Rightarrow$





# Schichtdickenmessungen

## Beispiele



**RFA:** Messungen mit iMOXS  
(*standardfreie Ergebnisse*)

**Au/ZrN auf Si:**

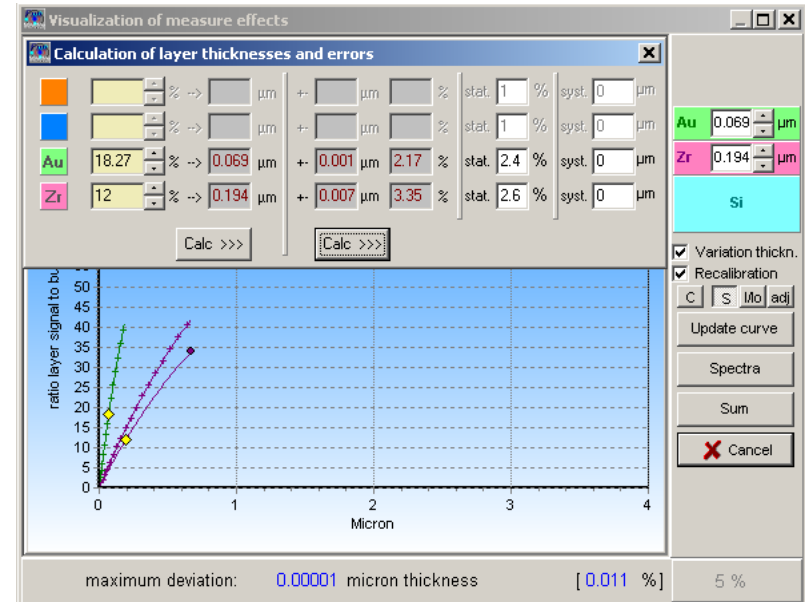
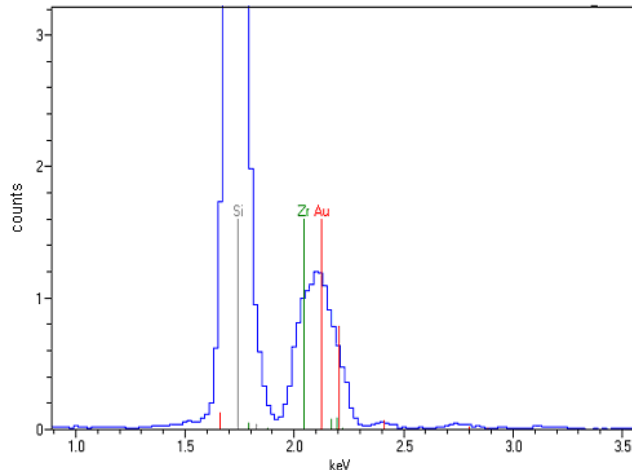
**Au-Dicke:**  $69 \pm 1$  nm

**Zr-Dicke:**  $194 \pm 7$  nm

**Nachweisgrenze (abgeschätzt aus  
Signal/Untergrund):**

**MDL-Au(M):**  $0.9$  nm

**MDL-Zr(L):**  $5$  nm



← **Mess-Spektrum:**

**Abgeschätzter Messbereich von:**

**Au:** 0.9 ... 1000 nm (6μm Au-L)

**Zr:** 5 ... 3500 nm (50μm Zr-K)





# Schichtdickenmessungen

## Beispiele



### Ni/ZrN auf Si:

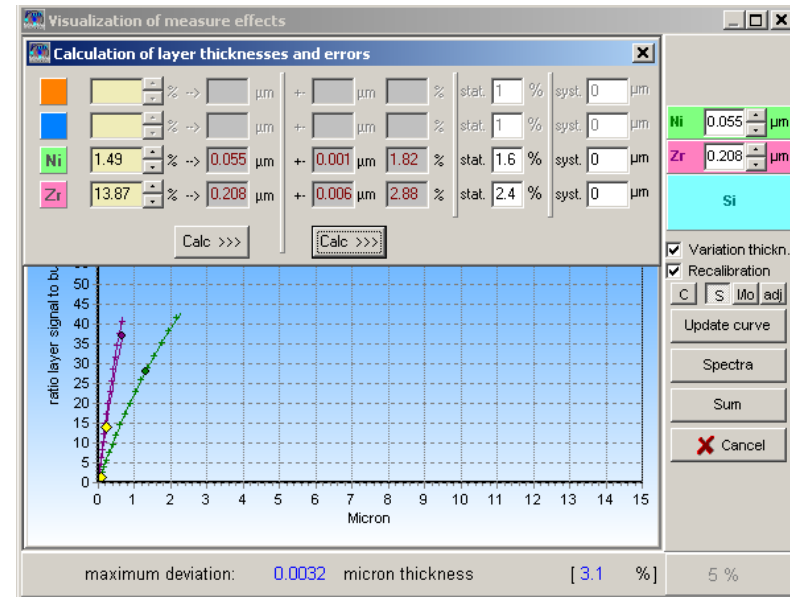
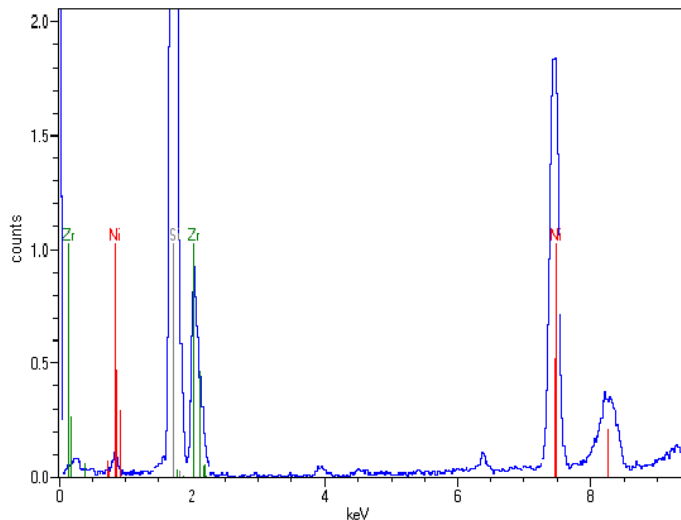
Ni-Dicke:  $55 \pm 1$  nm

Zr-Dicke:  $208 \pm 6$  nm

Nachweisgrenze (abgeschätzt aus  
Signal/Untergrund):

MDL-Ni: 0.5 nm

MDL-Zr: 2 nm



**Mess-Spektrum:**

**Abgeschätzter Messbereich von:**

**Ni: 0.5 ... 12000 nm**

**Zr: 2 ... 3500 nm (50μm Zr-K)**



# Schichtdickenmessungen

## Diskussion der Ergebnisse



**Bekannt:** beide Deckschichten in der Größenordnung von 50 nm  
2. Schicht ZrN-Schicht dicker und von derselben Ausgangsprobe (also identisch dick)

### **Richtigkeit:**

Die *standardfrei* ermittelten quant. Ergebnisse lagen im Rahmen der Erwartungen. Die eigentlich identisch zu erwartende Zr-Dicken überlappen sich tatsächlich beinahe (im Rahmen des  $2\sigma$ -Fehlers).

### **Genauigkeit:**

Fehler beider Deckschichten (Au und Ni) < 2%

Fehler 2. Schicht (Zr) < 4%

Für die experimentelle Anordnung und die ausgewählten Linien sind bei nur **100s Messzeit** folgende **Nachweisgrenzen** erreicht worden:

Au	0.9 nm
Ni	0.5 nm
Zr	2-5 nm (zweite Schicht!)

### **Warum Schichtdickenanalytik im REM mit $\mu$ RFA-Anregung?**

- Die Proben müssen nicht leitfähig sein und benötigen keinerlei Präparation (-> bei Oberflächenschicht-Messungen nicht ohne Bedeutung)
- Nachweisgrenze der messbaren Schichtdicken  $\leq 1$  nm für einen größeren Elementbereich (in ESMA nur erreichbar mit kleinem  $E_0$  und eingeschränktem Elementbereich, sonst typische ESMA-Nachweisgrenzen  $\geq 2$  nm)
- Um Faktor 10 größere maximal analysierbare Schichtdicken
- Mehrschichten, große Eindringtiefe von Vorteil, wesentlich größerer Variabilität in den möglichen Schichtdicken