

Effiziente hochauflösende Röntgenemissionspektrometrie mit Synchrotronstrahlung

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Rainer Unterumsberger
aus Berlin

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Norbert Esser

Berichterin: Prof. Dr. Birgit Kanngießer

Berichter: Prof. Dr. Alexei Erko

Berichter: Dr. Burkhard Beckhoff

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 15.12.2014

Berlin 2015

D 83

Die selbständige und eigenhändige Anfertigung
versichere ich an Eides statt.

Datum / Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Wechselwirkung von Photonen mit Materie im Bereich weicher Röntgenstrahlung	5
2.1	Röntgenfluoreszenzanalyse	6
2.1.1	Physikalische Grundlagen der Röntgenfluoreszenz	6
2.1.2	Theoretische Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Photonen und Elektronen	7
2.1.3	Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse	9
2.2	Röntgenemissionsspektrometrie	11
2.2.1	Chemische Speziation durch Emissionsspektroskopie	12
2.2.2	Resonante Röntgenemissionsspektroskopie	12
3	Instrumentierung und Strahlprofilcharakterisierung	15
3.1	Kalibrierte Instrumentierung der PTB	15
3.2	Das PGM-Undulatorstrahlrohr der PTB bei BESSY II	17
3.2.1	Synchrotronstrahlung	17
3.2.2	Undulatorstrahlung	19
3.2.3	Spektrum des Undulators U49 am PGM-Strahlrohr	21
3.2.4	Strahlengang des PGM-Strahlrohres	22
3.3	Methoden der Strahlprofilcharakterisierung	25
3.4	Profilmessung mittels Fluoreszenzschirm und CMOS-Kamera	25
3.4.1	Strahlprofil an der Fokusposition des Strahlrohres	27

3.4.2	Strahlprofilcharakterisierung hinter der Fokusposition des Strahlrohres	29
3.5	Strahlprofilvermessung durch Abschattung	30
3.5.1	Profilmessung mittels scharfer Kanten	30
3.5.2	Profilmessung mittels dünner Linien	32
4	Das wellenlängendispersive Spektrometer und dessen Erweiterung	37
4.1	Das wellenlängendispersive Spektrometer (WDS)	38
4.1.1	Funktionsweise des WDS	38
4.1.2	Nachweiseffizienz mit Eintrittsspalt	40
4.1.3	Verbesserung der Nachweiseffizienz	41
4.1.4	Eintrittsspaltloser Betrieb	42
4.2	Konzept der Refokussierung der Undulatorstrahlung	42
4.2.1	Refokussierung mit Spiegeln	43
4.2.2	Refokussierung mit einer Monokapillare	47
4.3	Experimentelle Verbindung von Monokapillare und WDS	50
4.3.1	Piezoelektrisch angetriebener Manipulator für Monokapillare	50
4.3.2	Experimenteller Aufbau des WDS mit Refokussierung	51
5	Charakterisierung des WDS-Gesamtsystems	55
5.1	Charakterisierung des refokussierten Undulatorstrahls	55
5.2	Bewertung der Refokussierung	56
5.2.1	Bewertung der Bildfokusgröße	57
5.2.2	Bewertung der effektiven Transmission	61
5.2.3	Optimale Position der Kapillare	69
5.2.4	Möglichkeiten für eine weitere Sensitivitätserhöhung	75
5.3	Charakterisierung des Spektrometers	76
5.3.1	Experimentelle Bestimmung der Ansprechfunktionen	76
5.3.2	Modellierung der Ansprechfunktionen	77
5.3.3	Energieauflösung des Spektrometers	81

6	Anwendung des charakterisierten WDS	83
6.1	Probensysteme und Referenzproben	83
6.2	Spektrenentfaltung	86
6.2.1	Anpassung der Spektren	87
6.2.2	Absorptionskorrektur	87
6.2.3	Entfaltung der Titan L-Linienserie	91
6.3	Bestimmung des chemischen Bindungszustandes	93
6.3.1	Chemische Speziation der TiO _x -Proben	94
6.3.2	Resonante Röntgenstreuung an TiO _x -Proben	102
6.4	Bestimmung der bindungsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten	108
6.4.1	Verhältnisse der Emissionslinien	108
6.4.2	Bindungsabhängige Übergangswahrscheinlichkeiten	112
6.4.3	Abschätzung der Unsicherheiten	115
6.4.4	Diskussion der XES unter streifendem Einfall	117
7	Zusammenfassung	119
	Literaturverzeichnis	123
	Danksagung	134

Kapitel 1

Einleitung

Zerstörungsfreie Messverfahren sind ein wichtiger Bestandteil in der Materialanalytik, die einen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung von Materialien und deren Eigenschaften herstellt. Mit zunehmender Komplexität der verwendeten Materialien nimmt die Materialanalytik in Industrie und Forschung einen immer höheren Stellenwert ein. Eine etablierte Methode der zerstörungsfreien Analytik ist die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), welche in der qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementgesamtgehalten in einer Probe seit mehreren Jahrzehnten sehr erfolgreich angewendet wird.

Entwickelt wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse in den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts [99] von Hevesy [56] und Glocker [48]. Sie hatten die Idee, die elementspezifische Fluoreszenzstrahlung nicht mehr durch eine direkte Anregung über beschleunigte Elektronen zu erzeugen, sondern sekundär mittels Röntgenstrahlung aus einer Röntgenquelle [99]. Das zu untersuchende Material musste dafür bisher direkt auf die Anode aufgebracht werden. Die Vorteile der Anregung durch Röntgenstrahlung waren, dass die Röntgenröhre nicht bei jeder Analyse evakuiert werden musste, und dass die Probe bei der Analyse nicht mehr zum Schmelzen oder Verdampfen gebracht wurde [99]. Der Nachteil bestand darin, dass die Intensität der so erzeugten Fluoreszenzstrahlung deutlich geringer war. In den 50er Jahren wurden dann RFA-Geräte für Laboratorien entwickelt und verbreiteten sich rasch. Damit wurden u. a. Proben aus dem Bergbau oder der metallurgischen Industrie untersucht [99]. Durch immer leistungsfähigere Röntgenquellen und die Einführung von Elektronenspeicherringen als Synchrotronstrahlungsquellen, und damit verbundenen erheblichen Brillanz- und Intensitätserhöhungen der anregenden Strahlung, konnten jedoch mit der Zeit immer geringere Stoffmengen analysiert werden.

Durch die ständige Weiterentwicklung der RFA wie beispielsweise die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse - TRFA [10, 71] oder die Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall (engl.: „Grazing Incidence X-Ray Fluorescence“ - GIXRF) [106, 105] konnten neue Anwendungsfelder wie Kontaminationsuntersuchungen oder die Untersuchung der Schichtart, -dicke und -abfolge erschlossen werden. Die RFA ist daher als zerstörungsfreies analytisches Messverfahren zunehmend unverzichtbar [96], da sie eine komplementäre Methode zu anderen Verfahren ist, i.d.R. keine Probenaufbereitung benötigt und für Probensysteme geeignet ist, die wie Nanoschichten nicht aufbereitet werden können.

Mit der Entwicklung von neuen Materialien geht einher, dass immer dünnere Schichten bis

in den Nanometerbereich genutzt werden. Diese Dünnschichtsysteme bestehen zudem zunehmend aus Verbindungen von leichten Elementen, Halb- und Übergangsmetallen. Bei einer zerstörungsfreien Analytik mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ist für diese Art von Materialien der weiche Röntgenbereich (80 eV bis ca. 2 keV) von besonderer Bedeutung, da die leichten Elemente wie beispielsweise Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff nur in diesem Energiebereich Fluoreszenzlinien besitzen. Im Vergleich zu anderen Analyseverfahren, wie z.B. der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: „X-ray photoelectron spectroscopy“, XPS), besitzt die RFA auch im weichen Röntgenbereich eine hohe Eindring- und Informationstiefe und ist nicht nur oberflächensensitiv, sondern kann zudem Informationen über die Schichtabfolge bereitstellen.

Für die quantitative Analyse hat sich die referenzprobenfreie, auf Fundamentalparametern basierende Methode [8] als leistungsstark und flexibel herausgestellt, da mit ständig steigender Anzahl an sehr unterschiedlichen Probensystemen eine Quantifizierung durch Referenzproben oder gut bekannte Kalibrierproben zunehmend schwieriger wird. Existieren keine Referenzproben, oder ist die Zusammensetzung der Proben weitgehend unbekannt, kann die referenzprobenfreie Quantifizierung angewendet werden und liefert eine hohe Genauigkeit der Ergebnisse. Die Genauigkeit ist im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung derzeit allerdings durch die relativ hohen Unsicherheiten der Fundamentalparameter begrenzt, die im Bereich von bis zu 40 % liegen [77]. Daher ist es von hoher Bedeutung, die Fundamentalparameter, die größtenteils in den 1970er Jahren bestimmt wurden [77, 79, 118, 119], mit geringeren Unsicherheiten zu versehen. Die in dieser Arbeit untersuchten Übergangswahrscheinlichkeiten der Titan $L\alpha$ - und $L\beta$ -Fluoreszenzlinien weisen bei einem Vergleich von unterschiedlichen Datenbanken [34, 119, 131] große Abweichungen weit über die zuvor genannten 40 % hinaus auf, was den Bedarf an einer Reduktion der Unsicherheiten dieser Fundamentalparameter nochmals verdeutlicht.

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) betreibt mehrere Strahlrohre am Elektronenspeicherring BESSY II [11] und stellt durch verschiedene radiometrische Methoden absolut kalibrierte Instrumentierung zur Verfügung, wie beispielsweise Photodioden [49] oder Lithiumgedriftete Siliziumdetektoren (Si(Li)) [128] bzw. Silizium-Drift-Detektoren (SDD) [80]. Das ermöglicht die referenzprobenfreie Röntgenfluoreszenzanalyse mit geringen Unsicherheiten und gleichermaßen eine verbesserte Bestimmung von Fundamentalparametern. Im Bereich weicher Röntgenstrahlung (80 eV bis ca. 2 keV) erfordert die Bestimmung von Fundamentalparametern eine weit höhere Energieauflösung als für höherenergetische Strahlung, da die Fluoreszenzlinien bei leichten Elementen, Halb- oder Übergangsmetallen wie z.B. Titan nur wenige Elektronenvolt (eV) auseinander liegen.

Um eine hohe Auflösung für die Bestimmung von Fundamentalparametern im Bereich weicher Röntgenstrahlung zu erreichen, wurde ein kalibrierbares, wellenlängendispersives Spektrometer (WDS [14]) an der PTB entwickelt [96] und eingesetzt [97]. Bei wellenlängendispersiven Spektrometern ist die detektierte Intensität der Fluoreszenzstrahlung im Vergleich zu den energiedispersiven Detektoren meist deutlich geringer. Die erhöhte Energieauflösung geht zu Lasten der Effizienz und damit der Sensitivität. Zusätzlich zu der Anforderung, dass die Energieauflösung bei weicher Röntgenstrahlung im Bereich von einigen eV liegen soll, ist die Fluoreszenzausbeute in diesem Energiebereich für leichte und mittelschwere Elemente sehr gering [168]. Damit ist die Nachweisgrenze bei der hochauflösenden Röntgenfluoreszenzanalyse im Bereich weicher Röntgenstrahlung auch mit den aktuell zur Verfügung stehenden Röntgenquellen limitiert und die Messzeit für eine gute Statistik ist vergleichsweise hoch.

Für die Detektion von Fluoreszenzlinien mit einer geringen Fluoreszenzausbeute und Über-

gangswahrscheinlichkeit sowie deren zuverlässige Analyse ist es nötig, die Sensitivität von WDS-Systemen zu erhöhen. Neben der Bestimmung von Fundamentalparametern mit geringen Unsicherheiten im Bereich weicher Röntgenstrahlung ist ein weiterer wichtiger Aspekt die Bestimmung der chemischen Spezies leichter Elemente und Übergangsmetalle. Die technische Entwicklung geht hin zu komplexen und nanoskaligen Strukturen, weshalb auch hier die Sensitivität des Spektrometers erhöht werden muss, um immer geringere Massendepositionen hinreichend gut detektieren und analysieren zu können.

Das sind die beiden wesentlichen Motivationen für die in dieser Arbeit vorgenommene Erweiterung des bei der PTB vorhandenen WDS, die auf eine Sensitivitätserhöhung des Spektrometers abzielen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch die Erhöhung der Sensitivität Zugang zur hochauflösenden Röntgenemissionsspektrometrie an nanoskaligen Materialien leichter Elemente und Übergangsmetallen zu erhalten.

Die Kalibrierbarkeit in Kombination mit einer erhöhten Sensitivität durch die Refokussierung ermöglicht die Bestimmung von Fundamentalparametern im Bereich weicher Röntgenstrahlung und verringert durch eine verbesserte Statistik die Unsicherheiten der betreffenden Ergebnisse. Zudem wird die Bestimmung von Fundamentalparametern in Abhängigkeit des Bindungszustandes durch die hohe Auflösung und Sensitivität des Spektrometers in Kombination mit der Kalibrierbarkeit möglich, was bisher so nach bestem Wissen noch nicht durchgeführt worden ist. Die Bestimmung von Fundamentalparametern in Abhängigkeit des Bindungszustandes ist von großer Bedeutung, da eine quantitative Analyse von komplexen Materialien aufgrund des Mangels von Referenzmaterialien oder Kalibrierproben hauptsächlich mit Hilfe von Fundamentalparametern durchgeführt wird. Die verwendeten Elemente dieser Materialien liegen zudem fast ausschließlich in einer Bindung vor. Demnach kann die Bestimmung der Fundamentalparameter in Abhängigkeit des Bindungszustandes dazu beitragen, die Unsicherheiten in der quantitativen Analyse zu verringern.

Kapitel 2

Wechselwirkung von Photonen mit Materie im Bereich weicher Röntgenstrahlung

Im folgenden Kapitel werden die grundlegenden Prozesse der Wechselwirkung von Röntgenphotonen mit Materie dargestellt und eine quantitative Beschreibung dieser Wechselwirkungsprozesse vorgestellt. Die quantitative Beschreibung basiert auf der Sherman-Gleichung [134, 133], mit deren Hilfe die Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung berechnet werden kann [96, 114, 115, 91]. Dabei gehen atomare Fundamentalparameter, wie beispielsweise der photoelektrische Wechselwirkungsquerschnitt oder die Fluoreszenzausbeute eines Elementes, in die Berechnung mit ein. Durch geeignetes Vorgehen, wie die Nutzung von Proben mit einer bekannten Zusammensetzung (z.B. eine Einelementfolie), können mit der Sherman-Gleichung aber auch Fundamentalparameter bestimmt werden [74]. Die quantenmechanische Betrachtung der Wechselwirkungsprozesse führt auf die Kramers-Heisenberg-Gleichung [76], mit der die einzelnen Effekte wie Fluoreszenz, resonante inelastische Streuung, Rayleigh- und Compton-Streuung durch Streuprozesse zwischen Elektronen und elektromagnetischen Wellen beschrieben werden [96]. Die Emission von Röntgenstrahlung wird im Folgenden näher betrachtet, da diese mittels hochauflösender Emissionsspektrometrie im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung in dieser Arbeit im Mittelpunkt der Untersuchungen steht. Mittels resonanter Röntgenstreuung können zusätzlich auch Informationen über besetzte und unbesetzte Zustände gewonnen werden. Beide Methoden, die nicht-resonante und die resonante Röntgenstreuung, werden für die Identifizierung von chemischen Bindungszuständen verwendet. Hier wird der Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung betrachtet, da sich die analysierten Emissionslinien von den Elementen im Energiebereich zwischen 350 eV und 600 eV befinden. Dabei wird sowohl K-Fluoreszenzstrahlung von Stickstoff und Sauerstoff als auch L-Fluoreszenzstrahlung von Titan sowie von verschiedenen Titanoxiden untersucht.

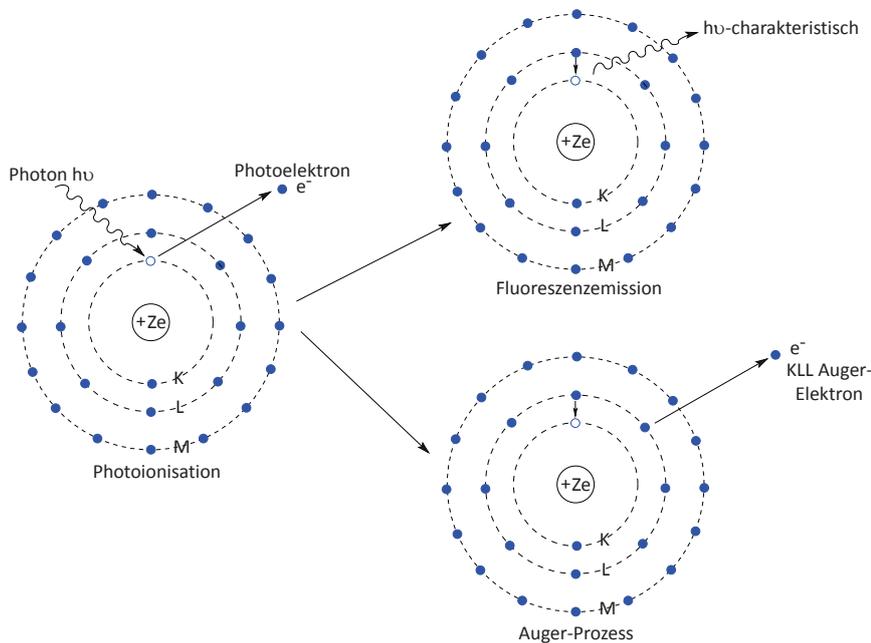


Abbildung 2.1: Schematische, vereinfachte Darstellung einer Röntgenabsorption mit anschließender Verzweigung der möglichen strahlenden und nicht-strahlenden Prozesse [105].

2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine etablierte, zerstörungsfreie und häufig präparationsfreie Methode zur Bestimmung der in einer Probe enthaltenen Elemente [155, 12]. Zusätzlich bietet die quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse die Möglichkeit, die Konzentration oder Massenbelegung der beteiligten Elemente zu bestimmen [73, 72, 10].

2.1.1 Physikalische Grundlagen der Röntgenfluoreszenz

Im allgemeinen wird bei der Röntgenabsorption ein Röntgenphoton von einem Atom absorbiert und ein Photoelektron eines kernnahen Energieniveaus emittiert. Das zurückbleibende Atom ist daraufhin in einem angeregten Zustand mit einer Vakanz in einer inneren Schale. Diese kann nun durch zwei unterschiedliche Prozesse gefüllt werden. Zum einen kann ein strahlender Prozess stattfinden, in dem ein Elektron eines höheren Energieniveaus unter Aussendung von charakteristischer Röntgenstrahlung in die Vakanz übergeht. Dieser Prozess wird Fluoreszenz genannt. Die Photonenenergie der Fluoreszenzstrahlung entspricht dabei der Differenz der beiden beteiligten Energieniveaus. Zum anderen kann ein nicht-strahlender Prozess stattfinden, in dem ebenfalls ein Elektron eines höheren Energieniveaus in die Vakanz übergeht. Anstelle von Fluoreszenzstrahlung wird jedoch ein weiteres Elektron eines höheren Energieniveaus aus dem Atomverbund emittiert, Auger-Prozess genannt [4]. Die Prozesse sind schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Der Fluoreszenzprozess und der Auger-Prozess sind konkurrierende Prozesse. Die sogenannte Fluoreszenzausbeute stellt den Anteil der beteiligten Fluoreszenzübergänge gegenüber der Summe aller Relaxationsprozesse dar. Durch die

Detektion der charakteristischen Fluoreszenzstrahlung oder der Auger-Elektronen und durch die Bestimmung der Energie der Photonen bzw. der Auger-Elektronen kann das beteiligte Element identifiziert werden.

2.1.2 Theoretische Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Photonen und Elektronen

Die beschriebenen Prozesse wurden hier zur Anschaulichkeit „klassisch“ betrachtet. Dabei werden die Zustände in mehreren Schritten erreicht, sodass sie unabhängig voneinander sind. Eine genaue Beschreibung der Prozesse wird durch einen quantenmechanischen Ansatz geliefert, bei dem die Wechselwirkung zwischen Photon und Elektron als Streuprozess betrachtet wird. Eine ausführliche Betrachtung wird u.a. von J. J. Sakurai [117] und F. Scheck [121, 122] durchgeführt, sie wird hier nur skizziert. Die elektromagnetische Wechselwirkung von Strahlung mit der atomaren Elektronenhülle bestimmt den zugehörigen Hamilton-Operator H_{WW} .

$$H_{WW} = -\frac{e}{mc} (\hat{p} \cdot \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} \hat{A}^2 \quad (2.1)$$

Hierbei sind \hat{A} das Vektorpotential des quantisierten, elektromagnetischen Feldes, \hat{p} der Impuls des Elektrons, e die Elementarladung, m die Ruhemasse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit. Die Übergangswahrscheinlichkeit W_{ab} , mit der das System aus einem Anfangszustand $|a\rangle$ in einen Endzustand $|b\rangle$ übergehen kann, wird mit Fermis Goldener Regel beschrieben [117].

$$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a|H_{WW}|b\rangle|^2 \delta(E_a - E_b) \quad (2.2)$$

Der Ausdruck $\langle a|H_{WW}|b\rangle$ wird auch Übergangsmatrixelement genannt und die Übergangswahrscheinlichkeit W_{ab} ist proportional zu dessen Betragsquadrat. Die Wechselwirkung von Photonen mit atomaren Elektronen kann nun als ein Streuprozess betrachtet werden, bei dem sich das Atom vor der Streuung im Zustand $|a\rangle$ und nach der Streuung im Zustand $|b\rangle$ befindet. Der Zustand des Photons ändert sich ebenfalls nach der Streuung. Ein wichtiger Aspekt ist, dass im Gegensatz zur Störungsrechnung erster Ordnung in zweiter Ordnung auch Interferenzeffekte zwischen den Anfangs-, Zwischen- und Endzuständen auftreten können. Die Streuprozesse können durch die Kramers-Heisenberg-Gleichung [76] quantitativ beschrieben werden und man erhält damit die Übergangswahrscheinlichkeiten und somit die differentiellen Streuquerschnitte $d\sigma/d\Omega$ [121, 122].

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{4\pi m} \right)^2 \left(\frac{\omega'}{\omega} \right) \left| \delta_{ba} \epsilon_{\lambda'}(k') \cdot \epsilon_{\lambda}(k) - \frac{1}{m} \sum_n \left(\frac{\langle b|\hat{p} \cdot \epsilon_{\lambda'}|n\rangle \langle n|\hat{p} \cdot \epsilon_{\lambda}|a\rangle}{E_n - E_a - \omega} + \frac{\langle b|\hat{p} \cdot \epsilon_{\lambda'}|n\rangle \langle n|\hat{p} \cdot \epsilon_{\lambda}|a\rangle}{E_n - E_b - \omega'} \right) \right|^2 \quad (2.3)$$

Hierbei sind ϵ der Polarisationsvektor und k die Ausbreitungsrichtung des Photons. Des Weiteren sind E_a und E_n die Energie des Anfangs- und Zwischenzustandes sowie ω und λ die Frequenz bzw. Wellenlänge der gestreuten Strahlung. Aus Gleichung 2.3 lassen sich verschiedene Arten der Streuung ableiten. Zum einen ist die elastische Streuung gekennzeichnet durch $|b\rangle = |a\rangle$, $E_b = E_a$ und $\omega' = \omega$. Ist die Frequenz der gestreuten Strahlung wesentlich kleiner als die Übergangsfrequenz, so handelt es sich um Rayleigh-Streuung. Der differentielle

Streuquerschnitt für diesen Fall ist gegeben durch [121, 122]:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{Rayleigh} = (mr_0)^2 \omega^4 \left| \sum_n \frac{1}{\omega_{na}} (\langle a|\hat{x} \cdot \epsilon_{\lambda'}|n\rangle \langle n|\hat{x} \cdot \epsilon_{\lambda}|a\rangle) + (\langle a|\hat{x} \cdot \epsilon_{\lambda}|n\rangle \langle n|\hat{x} \cdot \epsilon_{\lambda'}|a\rangle) \right|^2 \quad (2.4)$$

Dabei wurden Kommutatorregeln benutzt, um den Impulsoperator in den Ortsoperator umzuwandeln ($\langle b|\hat{p}|a\rangle = im(E_b - E_a)\langle b|\hat{x}|a\rangle$) [122]. Die Größe r_0 steht für den klassischen Elektronenradius [117]. Bei sehr großer Frequenz der gestreuten Strahlung im Vergleich zur Übergangsfrequenz $\omega_{na} := E_n - E_i$ spricht man von Thomson-Streuung mit folgendem differentiellen Streuquerschnitt [121, 122]:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{Thomson} = r_0^2 |\epsilon_{\lambda'} \cdot \epsilon_{\lambda}|^2 \quad (2.5)$$

Solange die Frequenz der gestreuten Strahlung viel größer oder kleiner ist als die Übergangsfrequenz, ist Gleichung 2.3 ohne weiteres anwendbar. Befindet sich jedoch die Frequenz der gestreuten Strahlung im Bereich der Übergangsfrequenz, so tritt eine Polstelle im Nenner der Gleichung auf. Bei der Betrachtung der Störungsrechnung zweiter Ordnung wurde bisher angenommen, dass der angeregte Zustand eine konkrete Energie besitzt. Das entspricht jedoch nicht den realen Gegebenheiten, da durch spontane Emission, durch den Dopplereffekt und bei Gasen durch atomare Kollisionen diese Energie eine Unsicherheit besitzt. Daher wird die Kramers-Heisenberg-Gleichung um einen Term erweitert, der die Unsicherheit berücksichtigt [121, 122].

$$E_n - E_i - \omega \mapsto (E_n - i\Gamma_n/2) - E_i - \omega \quad (2.6)$$

Hierbei ist Γ_n die energetische Breite es Zwischenzustandes n . Damit können Effekte wie die resonante elastische und inelastische Streuung beschrieben werden. Ein ausführliche Beschreibung dazu findet sich im Buch „Advanced Quantum Mechanics“ von Sakurai [117].

Neben den elastischen Streuprozessen können auch die inelastischen Streuprozesse mit der Kramers-Heisenberg-Gleichung beschrieben werden. Dabei ist das Atom vor dem Streuprozess im Grundzustand und nach dem Streuprozess in einem angeregten Zustand. Die Prozesse sind von T. Åberg und J. Tulkki in [26] ausführlich beschrieben, hier werden nur die Ergebnisse dargestellt. Es wird der Fall betrachtet, in dem ein anregendes Photon absorbiert, ein Elektron aus der K-Schale emittiert, und die entstandene Vakanz durch ein $2p$ -Elektron aufgefüllt wird. Der spektrale Verlauf der gestreuten Strahlung kann durch die doppelt differentiellen Streuquerschnitte berechnet werden [26, 96]. Gleichung 2.7 zeigt bereits das Ergebnis:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega d\omega'} = \frac{1}{2} r_0^2 \int_0^\infty \left(\frac{\omega'}{\omega} \right) & \frac{(E_B(1s) - E_B(2p)) - (E_B(1s) - E_{kin})}{(E_B(1s) + E_{kin} - \hbar\omega)^2 + \Gamma_{1s}^2/4\hbar^2} g_{2p1s} \frac{dg_{1s}}{dE_{kin}} \\ & \times \delta(\hbar\omega - E_B(2p) - E_{kin} - \hbar\omega') dE_{kin} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Dabei bezeichnet g_{2p1s} die Oszillatorstärke für die Übergänge zwischen der $(1s)^{-1}$ - und der $(2p)^{-1}$ -Vakanz und dg_{1s}/dE_{kin} die Oszillatordichte, welche proportional zur Dichte der freien Zustände für das Elektron ist [26]. E_B ist die Bindungsenergie und E_{kin} ist die kinetische Energie des Elektrons. Die Photonenenergie des gestreuten Photons folgt aus der Deltafunktion:

$$\hbar\omega' = \hbar\omega - E_B(2p) - E_{kin} \quad (2.8)$$

Die Berechnung des Integrals aus Gleichung 2.7 ergibt eine Gleichung, welche einer Lorentzkurve mit dem Maximum an der Stelle $\hbar\Omega_{KL} = E_B(1s) - E_B(2p)$ entspricht und eine Modulation

durch die Dichte der freien Zustände dg_{1s}/dE_{kin} besitzt [90]:

$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega d\omega'} = \frac{1}{2} r_0^2 \left(\frac{\omega'}{\omega} \right) \frac{(\Omega_{KL}) - (\Omega_{KL} - \omega) g_{2p1s}}{(\Omega_{KL} - \omega')^2 + \Gamma_{1s}^2/4\hbar^2} \frac{dg_{1s}}{dE_{kin}} \quad (2.9)$$

Die Energieerhaltung besagt, dass ausgehend von Gleichung 2.8 die maximale Energie der gestreuten Photonen auf $\hbar\omega - E_B(2p)$ beschränkt ist (für $E_{kin} = 0$). Daher bricht die Lorentzverteilung der gestreuten Photonen bei dieser Maximalenergie ab. Der bekannte Fluoreszenzprozess ist dann gegeben, wenn die anregende Photonenenergie $\hbar\omega$ größer ist als die Bindungsenergie des 1s-Elektrons und dessen Lebensdauer Γ_{1s} . Dann haben die gestreuten Photonen eine lorentzartige Verteilung, da die maximale Photonenenergie der gestreuten Strahlung größer ist als $\Omega_{KL} + \Gamma_{1s}$. Das Maximum der Lorentzkurve hat eine von $\hbar\omega$ unabhängige Position von $\hbar\Omega_{KL}$ und eine Breite $\Gamma_{FL} = \Gamma_{1s} + \Gamma_{2p}$, die sich aus den energetischen Breiten der Anfangs- und Endzustände ergibt [96].

2.1.3 Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse

Für eine quantitative Beschreibung der detektierten Fluoreszenzstrahlung gibt es zwei komplementäre Ansätze. Zum einen können Proben mit unbekannter Dicke oder Zusammensetzung mit Referenzmaterialien (auch Kalibrierproben genannt) verglichen werden, deren Elementgesamtgehalte oder Massendepositionen bekannt sind, in dem man jeweils die Fluoreszenzstrahlung unter ansonsten gleichen Bedingungen detektiert. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Zusammenhang von Fluoreszenzintensität und Massendeposition in erster Näherung linear ist. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die Referenzmaterialien im Vergleich zu der zu untersuchenden Probe eine möglichst ähnliche Zusammensetzung besitzen müssen, was bei der Vielzahl an unterschiedlichen Proben eine Herausforderung darstellt. Bei komplexeren Probensystemen werden zur Interpolation der Massenbelegung bereits Fundamentalparameter herangezogen [113]. Dabei wird ein integraler Parameter für das Instrument über Kalibrierproben bestimmt. Fundamentalparameter sind physikalische Größen wie z.B. die Absorption der anregenden Strahlung in der Probe (Massenabsorptionskoeffizient), die elementspezifische Fluoreszenz in der Probe und die Absorption der ausgehenden Fluoreszenzstrahlung. Zum anderen wird der referenzprobenfreie Ansatz über Fundamentalparameter genutzt. Er wurde von Sherman et al. [133, 134] entwickelt und stellt den Zusammenhang zwischen der Massendeposition und der Fluoreszenzintensität über Fundamentalparameter her [114, 115].

Sherman-Gleichung

Bei der Nutzung der Sherman-Gleichung geht man von der Näherung aus, dass der Fluoreszenzprozess ein Zweistufenprozess ist, also die Absorption der anregenden Strahlung mit anschließender Emission eines charakteristischen Photons unabhängig voneinander sind. Eine weitere Näherung betrifft die Strahlgeometrie. Es wird davon ausgegangen, dass die einfallende Strahlung die Form eines dünnen Strahls besitzt und die Entfernung von der Probenoberfläche zum Detektor so groß und damit der Raumwinkel der Detektion so klein ist, dass die Fluoreszenzstrahlung von der Probe ebenfalls als dünner Strahl angesehen werden kann.

$$\begin{aligned} \Phi_i^0(E_0) &= \Phi_0(E_0) \tau_i(E_0) W_i \frac{1}{\sin \Psi_{in}} Q_i(E_0, E_i) \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_{det, E_i} \\ &\times \int_0^d \exp \left[- \left(\mu_{tot}(E_0) \rho \frac{x}{\sin \Psi_{in}} + \mu_{tot}(E_i) \rho \frac{x}{\sin \Psi_{out}} \right) \right] \rho dx \end{aligned} \quad (2.10)$$

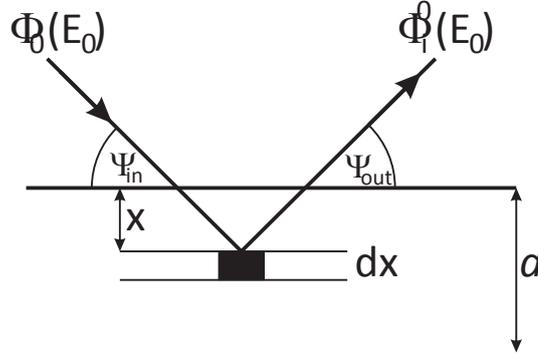


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der verwendeten Geometrie zur Berechnung der Primärfluoreszenz nach Sherman [105, 155].

In Gleichung 2.10 wird erstens beschrieben, wie die anregende Strahlung Φ_0 beim Eindringen in die Probe mit der Dicke d unter Berücksichtigung des Einfallswinkels Ψ_{in} absorbiert wird (rot). Des Weiteren wird die Erzeugung der Fluoreszenzstrahlung in einer Schicht der Dicke dx unter Berücksichtigung von Fundamentalparametern beschrieben (blau). Drittens wird die Abschwächung der Fluoreszenzstrahlung beim Austreten aus der Probe berücksichtigt (grün) [12, 155, 73]. Die beteiligten Fundamentalparameter sind erstens der gesamte Massenabsorptionskoeffizient μ_{tot} der Energie E , der sich aus den Massenabsorptionskoeffizienten μ_i der einzelnen Elemente i in der Probe zusammensetzt.

$$\mu_{tot} = \sum_i W_i \cdot \mu_i \quad (2.11)$$

Der Massenabsorptionskoeffizient μ enthält für ein Element i die Photoabsorption τ , die kohärente Streuung σ_{coh} und die inkohärente Streuung σ_{incoh} .

$$\mu_i = \tau_i + \sigma_{coh,i} + \sigma_{incoh,i} \quad (2.12)$$

Zweitens sind in der Größe Q_i gleich mehrere Fundamentalparameter zusammengefasst (hier am Beispiel einer Ionisation der K-Schale mit anschließender K-Fluoreszenz).

$$Q_i(E_0, E_i) = \omega_{K,i}(r_{K,i} - 1)/(r_{K,i})f_{i,K\alpha} \quad (2.13)$$

Sie beinhaltet die Fluoreszenzausbeute $\omega_{K,i}$, das Kantensprungverhältnis der K-Schale $r_{K,i}$ und die Übergangswahrscheinlichkeit für die $K\alpha$ -Fluoreszenzlinie $f_{i,K\alpha}$. Weiterhin sind ρ die Dichte, ϵ_{det,E_i} die Detektoreffizienz, W_i der Gewichtsanteil des Elementes i , d die Dicke der Probe, Ω der Raumwinkel und $\Phi_i^0(E_0)$ und $\Phi_0(E_0)$ der Photonenfluss der Fluoreszenzstrahlung bzw. der anregende Photonenfluss mit der Photonenenergie E_0 . Der Raumwinkel der Detektion und der einfallende Photonenfluss sind ein Teil der experimentellen Parameter, die mit der kalibrierten Instrumentierung der PTB mit kleinen Unsicherheiten von 0.7 % bzw. 0.1 % [153, 10] bestimmt werden können, sie zählen zu den instrumentellen Parametern. In Abbildung 2.2 ist eine schematische Darstellung zur verwendeten Geometrie bei der Berechnung der Primärfluoreszenz dargestellt (nach [155]). Die Fundamentalparameter können, wie am Beispiel der Übergangswahrscheinlichkeiten gezeigt, berechnet werden. Da es jedoch sehr aufwendig ist, alle Wechselwirkungsprozesse jedes beteiligten Elementes in der Probe zu berechnen, werden bei der quantitativen Analyse eine Reihe von Näherungen durchgeführt [96].

Zum einen wird davon ausgegangen, dass die atomaren Fundamentalparameter für die RFA auch bei Verbindungen gelten, d.h. sie nicht vom Bindungszustand abhängig sind. Diese Näherung ist für die Innerschalenelektronen meistens zulässig, da diese von der chemischen Bindung nicht oder nur wenig beeinflusst sind. Daher werden für die quantitative RFA atomare Fundamentalparameter aus Datenbanken wie die von Elam et al. [34], Ebel et al. [32], Krause et al. [79] oder Henke et al. [55] genutzt. Für leichte Elemente, bei denen die K-Schalen nicht sehr stark gebunden sind, und für Prozesse unter Beteiligung schwächer gebundener Schalen (L-, M-Schale usw.) kann es jedoch einen Einfluss der Bindung geben. Dieser wird u.a. in der vorliegenden Arbeit untersucht (siehe dazu Kapitel 6.4). Eine weitere Näherung für die Verwendung von Gleichung 2.10 ist, dass die emittierten Fluoreszenzlinien monochromatisch sind. Da die Detektion im Allgemeinen durch energiedispersive Detektoren mit einer niedrigen Energieauflösung (ca. 1 bis 2 Größenordnungen schlechter als die natürliche Linienbreite [96]) stattfindet, ist diese Näherung in der Regel akzeptabel. Die quantitative RFA wird bei der PTB durch kalibrierte Silizium-Drift-Detektoren (SDD) realisiert, deren Ansprechverhalten bekannt ist, womit der Photonenfluss der Fluoreszenzstrahlung mit geringer Unsicherheit bestimmt werden kann.

2.2 Röntgenemissionsspektrometrie

Häufig werden in der Röntgenfluoreszenzanalyse energiedispersive Detektoren eingesetzt, während bei der Röntgenemissionsspektroskopie in der Regel wellenlängendispersive Spektrometer verwendet werden. Die Vorteile von energiedispersiven Detektoren sind u.a. die Verarbeitung von großen Photonenflüssen bei gleichzeitiger Variabilität des Raumwinkels. Damit besitzen sie meist eine höhere Sensitivität als wellenlängendispersive Spektrometer. Ein weiterer Vorteil ist der große abdeckbare Energiebereich. Damit ist es möglich, eine große Anzahl von energetisch unterschiedlichen Fluoreszenzlinien gleichzeitig zu detektieren und damit viele verschiedene Elemente zu identifizieren. Sie eignen sich daher sehr gut für eine Elementanalyse an unbekanntem Proben. Für die Untersuchung von benachbarten Fluoreszenzlinien, die energetisch unterhalb der Auflösungsvermögen der SDD's liegen, oder der Feinstruktur einer Fluoreszenzlinie, reichen die energiedispersiven Detektoren nicht mehr aus. Wellenlängendispersive Spektrometer besitzen in der Regel eine um bis zu eine Größenordnung höhere Energieauflösung als SDDs [84, 128]. Damit können dann beispielsweise Fluoreszenzlinien aufgelöst werden, die mit SDDs nicht mehr unterscheidbar sind [97]. Mit hochauflösender Röntgenemissionsspektroskopie kann man die chemische Spezies eines Elementes untersuchen. Dabei findet ausgehend von einer Vakanz in einer inneren Schale ein Übergang eines Elektrons von einer äußeren Schale in die Vakanz unter Aussendung eines Photons statt. Durch die Fluoreszenz kann man dann Informationen über die Bindungsenergie des äußeren Elektrons erhalten. In Abbildung 2.3 sind die möglichen Übergänge des Elementes Titan nach einer L-Ionisation dargestellt [105], was in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielt. Hat man zusätzlich die Möglichkeit, das wellenlängendispersive Spektrometer zu kalibrieren, so kann Röntgenemissionsspektrometrie betrieben werden. Das Ziel dabei ist, Fundamentalparameter verschiedener Elemente oder Verbindungen zu bestimmen [97, 98] (hier im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung).

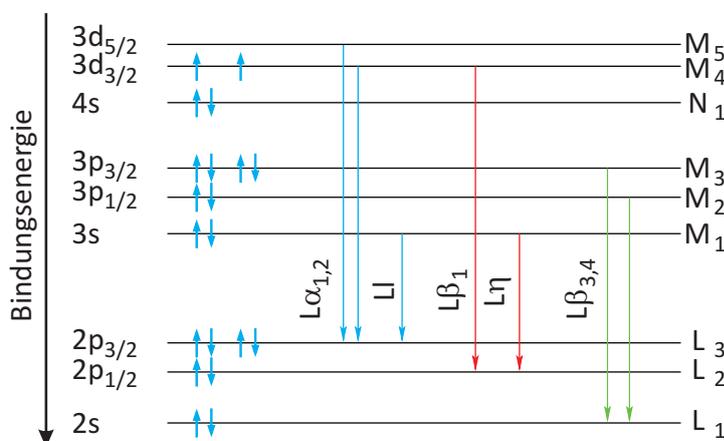


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der möglichen Übergänge nach einer L-Ionisation des Titans [105].

2.2.1 Chemische Speziation durch Emissionsspektroskopie

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Auflösung der Feinstruktur der Fluoreszenzlinien [110]. Durch die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen Atomen kommt es zur chemischen Bindung. Dabei werden die Energieniveaus der an der Bindung beteiligten Elektronen verändert. Die Röntgenemissionsspektroskopie ist auf die energetische Lage der besetzten Zustände der äußeren Elektronen sensitiv. Damit können kleine Unterschiede in der energetischen Lage der Elektronenbindung durch die Photonenenergie der Fluoreszenzstrahlung erkannt werden. Zudem sind die Zustandsdichten bei verschiedenen Verbindungen oder Verbindungsverhältnissen unterschiedlich, sodass sich die Intensitäten der jeweiligen Fluoreszenzlinien relativ zueinander ändern können. Um diese Feinstruktur zu erkennen, wird eine hohe Auflösung des Spektrometers benötigt. Das hier verwendete wellenlängendispersive Spektrometer hat eine ausreichend hohe Auflösung, sodass eine detaillierte Analyse der Feinstruktur der Emissionsspektren von Titan L-Fluoreszenzlinien durchgeführt werden kann (siehe Kapitel 6). Für eine chemische Speziation werden Referenzproben benötigt, bei denen die chemische Bindung der Elemente bekannt ist. Die Emissionsspektren der Referenzproben werden dann mit denen der zu untersuchenden Proben verglichen. Damit kann dann eine chemische Speziation der Proben erfolgen.

2.2.2 Resonante Röntgenemissionsspektroskopie

In Abschnitt 2.1.2 wurde dargestellt, dass über die Kramers-Heisenberg-Gleichung resonante Röntgenstreuung (engl.: „Resonant X-ray Emission Spectroscopy“ - RXES) beschrieben werden kann. RXES kann anschaulich aufgefasst werden als die resonante Absorption eines Photons mit der Energie, die der Energiedifferenz des Innerschalenniveaus und eines unbesetzten Energieniveaus entspricht. Das Elektron wird dabei aus der inneren Schale in ein unbesetztes Niveau gehoben. Anschließend wird die Vakanz der inneren Schale durch dasselbe oder ein anderes Elektron unter Aussendung von Fluoreszenzstrahlung wieder aufgefüllt. Wird dasselbe Elektron für die Füllung der Vakanz genutzt, so handelt es sich um eine resonante elastische Streuung. Wird jedoch ein anderes Elektron genutzt, welches sich in einem besetzten, äußeren

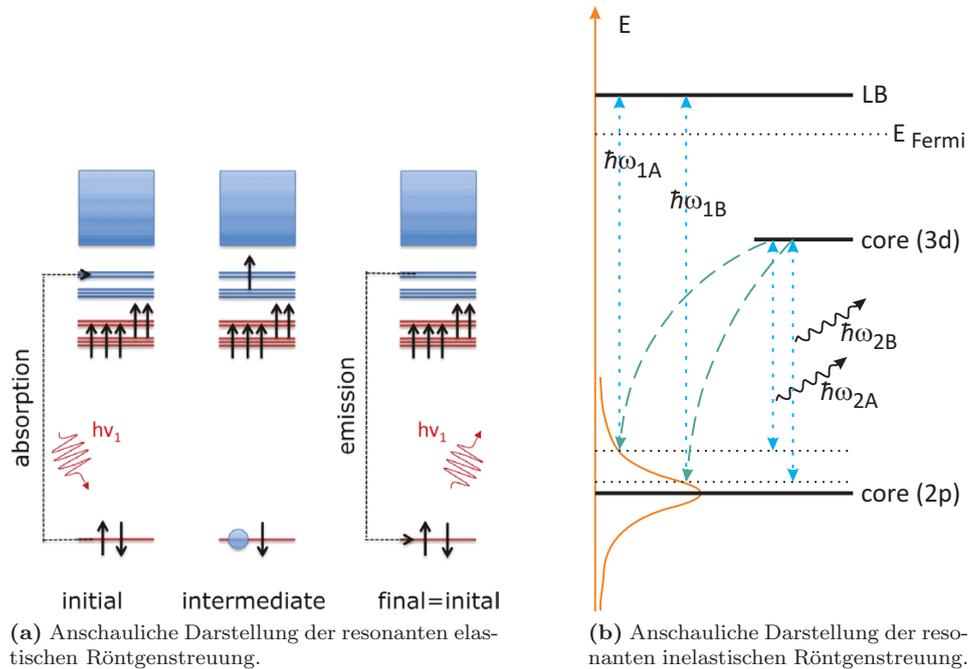


Abbildung 2.4: Ein Innerschalenelektron wird in einen unbesetzten Zustand nah des Fermilevels angeregt. a) Im elastischen Fall füllt dasselbe Elektron, unter Aussendung eines Photons mit der gleichen Energie wie das Photon der Anregung, die Vakanz wieder auf [38]. b) Im inelastischen Fall füllt ein Elektron aus einem anderen Valenzband-Zustand die Vakanz auf. Das ausgesendete Photon hat dann eine geringere Energie als das anregende (nach [164]).

Energieniveau befand, so handelt es sich um resonante inelastische Streuung und das Atom verbleibt nach dieser Art der Streuung in einem angeregten Zustand. Ein großer Vorteil von resonanter Streuung ist, dass der Wirkungsquerschnitt im Vergleich zu nicht-resonanter Streuung um Größenordnungen erhöht ist [1, 2]. Man kann demnach mit resonanter Röntgenstreuung sowohl die Dichte der unbesetzten Zustände über die resonante Absorption der anregenden Strahlung analysieren, als auch die Dichte der besetzten Zustände durch die ausgesendeten Photonen mit einer geringeren Photonenenergie als die anregende Strahlung. Abbildung 2.4 stellt die beiden möglichen resonanten Streuungen schematisch dar [2, 38, 164]. Das Prinzip der resonanten elastischen Röntgenstreuung (engl.: „Resonant Elastic X-ray Scattering“ - REXS) sieht man in Abbildung 2.4a. Im ersten Schritt wird ein einfallendes Photon absorbiert und ein Innerschalenelektron in einen unbesetzten Zustand in der Nähe des Fermilevels gehoben. Das resultiert in einen Zwischenzustand mit einer Vakanz in der inneren Schale und einem Elektron in einem sonst unbesetzten Zustand. Der Zwischenzustand zerfällt dann durch die Rekombination des angeregten Elektrons und der Vakanz unter Aussendung eines Photons. Der resultierende finale Zustand des Atoms ist identisch mit dem Ausgangszustand [38].

Die resonante inelastische Röntgenemissionsspektroskopie (engl.: „Resonant Inelastic X-ray Scattering“ - RIXS) stellt anschaulich ein Zwei-Photonen-Prozess dar, bei dem zunächst wieder ein Innerschalenelektron durch die Absorption eines Photons in einen unbesetzten Zustand gehoben wird. Er ist in Abbildung 2.4b dargestellt. Der entstandene Zwischenzustand wird als virtuell angesehen und hat nur eine sehr geringe Lebensdauer von einigen Femtosekunden [2]. Durch die kurze Lebensdauer kann man sich die Vakanz energieverbreitert vorstellen, was

dazu führt, dass bereits vor Erreichen der Absorptionskantenenergie ein Übergang in einen unbesetzten Zustand stattfinden kann [164]. Der anschließende Übergang des anderen Elektrons aus dem äußeren Energieniveau findet dann durch die Energieverbreiterung in die entsprechende energetische Lage der Vakanz statt. Die Energiedifferenz $\hbar\omega_{1A} - \hbar\omega_{1B}$ und $\hbar\omega_{2A} - \hbar\omega_{2B}$ von zwei unterschiedlichen Anregungsenergien ($\hbar\omega_{1A}$ bzw. $\hbar\omega_{2A}$) ist konstant, d.h. eine Änderung der Anregungsenergie hat im gleichen Maße eine Änderung der Energie des inelastisch gestreuten Photons zur Folge. In einem RIXS-Scan verlaufen die elastisch gestreute und resonant inelastisch gestreute Strahlung parallel zueinander mit einer bestimmten Energiedifferenz, den so genannten „Raman Verlusten“ (engl.: Raman losses) [2]. In den Emissionsspektren bei einem RIXS-Scan sind daher sowohl Strukturen mit konstanten Photonenenergien als auch Strukturen mit sich verändernder Photonenenergie vorhanden.

Die in diesem Kapitel beschriebene Wechselwirkung zwischen Photonen und Materie führt u.a. zur Emission von Fluoreszenzstrahlung. Durch die Detektion der Fluoreszenzstrahlung kann eine Materialanalyse durchgeführt werden, da die Fluoreszenzstrahlung elementspezifisch ist. Mit Hilfe der Sherman-Gleichung ist zudem eine referenzprobenfreie, auf Fundamentalparametern basierende, quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse möglich, wenn kalibrierte Instrumentierung genutzt wird. Des Weiteren können durch resonante Röntgenstreuung Informationen über besetzte und unbesetzte Zustände gewonnen werden. In der vorliegenden Arbeit wird die resonante Röntgenstreuung an Titan und verschiedenen Titanoxiden durchgeführt und eine quantitative Analyse der Titan L Fluoreszenzlinien vorgenommen. Dafür ist spezielle und kalibrierte Instrumentierung notwendig, die in nächsten Kapitel näher beschrieben wird.

Kapitel 3

Instrumentierung und Strahlprofilcharakterisierung

Für die im vorigen Kapitel beschriebenen analytischen Methoden, die energiedispersive, referenzprobenfreie Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die Röntgenemissionsspektrometrie, werden für kleine Unsicherheiten möglichst gute Kenntnisse der experimentellen und instrumentellen Parameter benötigt. Das sind zum einen die spektrale Verteilung und die Strahlungsleistung der einfallenden, anregenden Strahlung [9], zum anderen der Raumwinkel der Detektion, der Ein- und Ausfallwinkel der Strahlung in Bezug auf die Probenoberfläche sowie die Effizienz und das Ansprechverhalten des Detektors. Bei der Instrumentierung der PTB, die in dieser Arbeit genutzt und erweitert wurde, konnten diese Parameter mit kleinen Unsicherheiten bestimmt werden. In Kombination mit einer guten Kenntnis der atomaren Fundamentalparameter ist damit eine zuverlässige quantitative Bestimmung der Massenbelegungen bzw. Konzentrationsanteile der verschiedenen Elemente aus den detektierten Fluoreszenzzählraten möglich [9]. Im Fall der Röntgenemissionsspektrometrie steht ein wellenlängendispersives Spektrometer (WDS) zur Verfügung. Es wurde für die experimentelle Untersuchung von nanoskaligen Materialien erweitert, was in Kapitel 4 beschrieben wird. Darüber hinaus besteht durch die kalibrierte Instrumentierung der PTB die Möglichkeit, über einen Vergleich mit absoluten SDD-Messungen und direkter Bestrahlung mit monochromatischer Undulatorstrahlung das WDS in Bezug auf Sensitivität und Ansprechverhalten zu charakterisieren. Dadurch können die Zählraten der mit dem WDS ermittelten Titan L-Fluoreszenzlinien absolut bestimmt werden, um einen zuverlässigen Zugang zu atomaren Fundamentalparametern zu erhalten.

3.1 Kalibrierte Instrumentierung der PTB

Alle Messungen wurden im PTB-Labor bei BESSY II durchgeführt, d.h. es wurde für die anregende Strahlung monochromatisierte Synchrotronstrahlung hoher spektraler Reinheit verwendet. Ein wichtiger Aufgabenbereich der PTB ist die Radiometrie mit Synchrotronstrahlung [11]. Die Berechenbarkeit der Strahlungsleistung [130] ist eines der hervorzuhebenden Merkmale der undispergierten Synchrotronstrahlung und wird für die Kalibrierung von anderen Strahlungsquellen oder Detektoren genutzt [102, 69, 11]. Im folgenden Abschnitt wird auf die

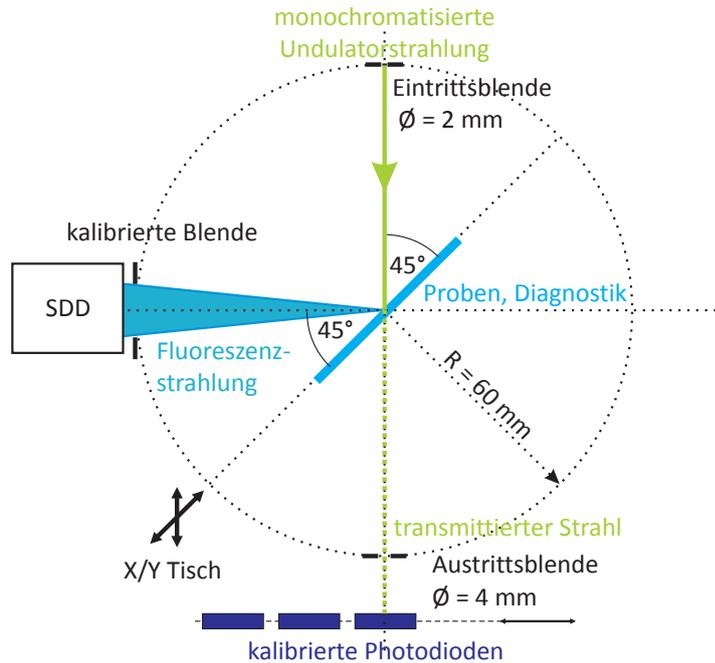


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Instrumentierung an der PTB für eine referenzprobenfreie RFA [96].

Synchrotronstrahlung noch näher eingegangen. Für die Bestimmung der absoluten Anzahl der auf eine Probe einfallenden Photonen mit einer relativen Unsicherheit von weniger als 1.0 % werden absolut kalibrierte Photodioden verwendet [49]. Für die Charakterisierung des wellenlängendispersiven Spektrometers können prinzipiell Vergleichsmessungen mit einem energiedispersiven, kalibrierten Silizium-Drift-Detektor (SDD) durchgeführt werden [128, 80]. Das primäre Strahlernormal BESSY II [69] wird zur Kalibrierung dieser Detektoren genutzt. Mit einem kalibrierten SDD kann die absolute Anzahl an Fluoreszenzphotonen ermittelt werden, die innerhalb eines bestimmten Raumwinkels emittiert wurden. Dazu wird ein Aufbau verwendet, der für die Detektion von Fluoreszenzstrahlung zur referenzprobenfreien RFA optimiert wurde [96]. Eine Darstellung des Aufbaus für die referenzprobenfreie RFA ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Die anregende, monochromatisierte Undulatorstrahlung, beschränkt durch eine Streustrahlung begrenzte Eintrittsblende der RFA-Kammer, trifft unter 45° auf die Probenoberfläche und es entsteht Fluoreszenzstrahlung. Die Probe befindet sich auf einem positionierbaren Halter, auf dem bis zu 10 Proben angebracht werden können, deren Oberflächen sich auf einer durch die Mitte der Kammer gehende Referenzfläche befinden. Ist die Probe hinreichend dünn genug, so wird ein Teil der anregenden Strahlung transmittiert und gelangt durch eine Austrittsblende auf eine kalibrierte Photodiode. Mit den zwei Blenden für die Undulatorstrahlung wird sichergestellt, dass die gesamte Strahlung, die auf die Probe gelangt, auch mit den Photodioden detektiert wird. Wenn die Probe aus dem Strahlengang gefahren wurde, dienen die kalibrierten Photodioden zur Bestimmung des einfallenden Photonennflusses auf die jeweilige Probe. Die entstandene Fluoreszenzstrahlung wird unter einem Beobachtungswinkel von 45° mit einem kalibrierten SDD detektiert. Der energiedispersive Detektor befindet sich hinter einer dritten Blende, die sich in einem Abstand von 60 ± 0.2 mm zur Probenoberfläche befindet und einen Durchmesser von 1.500 ± 0.005 mm besitzt [96]. Damit ist die Strahlgeome-

trie festgelegt und der Raumwinkel mit einer Unsicherheit von 0.7 % definiert [153]. In Tabelle 3.1 sind die Unsicherheiten der Instrumentierung aufgelistet.

Parameter	relative Unsicherheit (10^{-2})	Kommentar
S_0	0.01	Signal der Photodiode
σ_{diode,E_0}	1	spektrales Ansprechverhalten der Photodiode
P_0	1.0	einfallende Strahlungsleistung
R_i	1.0	Zählrate der Fluoreszenzlinie l des Elementes i
ϵ_{det,E_i}	1.5	Effizienz des SDD bei der Photonenenergie E_i
Ω_{det}	0.7	Raumwinkel der Detektion

Tabelle 3.1: Relative Unsicherheiten der instrumentellen Parameter für eine Quantifizierung mit Röntgenfluoreszenzanalyse [153].

Die Auflösung des SDD liegt im Bereich der Titan L-Linien bei ca. 55 eV (58 eV FWHM bei einer Photonenenergie von 675 eV [20]) und ist damit um ca. eine Größenordnung schlechter als die Auflösung des WDS in diesem Bereich. Das bedeutet, dass nicht mehr alle Titan-L Fluoreszenzlinien voneinander getrennt werden können und der Vergleich zwischen WDS und SDD nur bei einer Anregung zwischen der L_{III} - und L_{II} -Kante des Titans erfolgen kann. Bei dieser Anregungsbedingung emittieren nur die Titan $L\alpha$ - und $L\beta$ -Fluoreszenzlinien, die auch für die Energieauflösung des SDD's einen ausreichenden energetischen Abstand besitzen (siehe Abschnitt 6.1).

3.2 Das PGM-Undulatorstrahlrohr der PTB bei BESSY II

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt betreibt mehrere Strahlrohre bei BESSY II. Das hier genutzte ist das Plangitter-Monochromator-Strahlrohr (PGM) [132], welches Undulatorstrahlung monochromatisiert und fokussiert. Der Undulator U49 hat 84 Perioden mit einer Länge von jeweils 49 mm und deckt den Energiebereich von 78 eV bis 1870 eV ab. Es wird im Folgenden zunächst auf die Synchrotronstrahlung und deren Erzeugung im Allgemeinen eingegangen und die Undulatorstrahlung näher betrachtet. Anschließend wird das Spektrum des Undulators U49 am PGM-Strahlrohr detailliert dargestellt und diskutiert.

3.2.1 Synchrotronstrahlung

Für die quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) im Bereich weicher Röntgenstrahlung ist es von Vorteil, Synchrotronstrahlung als Strahlungsquelle zu nutzen. Hier ist die Brillanz der Synchrotronstrahlung besonders wichtig. Die Brillanz ist der Gesamtfluss an Photonen einer bestimmten Energie innerhalb eines Bandpasses von 0.1 % normiert auf die Größe und Divergenz des Strahls [95]. Damit liefert die Synchrotronstrahlung über einen großen Energiebereich eine um viele Größenordnungen höhere Strahlungsleistung als beispielsweise herkömmliche Röntgenröhren. In Kombination mit einem Monochromator ist es daher möglich, durch gezielte Anregung unterhalb und oberhalb der energetischen Absorptionskanten eines Elementes (siehe Abschnitt 2), kleinste Massendepositionen nachzuweisen bzw. mit Hilfe der kalibrierten

Instrumentierung zu quantifizieren. Eine weitere Eigenschaft der Synchrotronstrahlung ist der hohe Grad der Polarisation. Sie ist in der Beobachtungsrichtung idealerweise linear polarisiert, die Abweichung von der vollständigen Polarisation wird in der Praxis u.a. durch eine Winkelakzeptanz der Beobachtungsebene und durch eine endlich ausgedehnte Strahlungsquelle (z.B. ein Elektronenbündel) hervorgerufen. Das hat für die Röntgenfluoreszenzanalyse den Vorteil, dass Streustrahlung in der Beobachtungsebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Synchrotronstrahlung minimiert ist [116]. Das verbessert bei einer Detektion der Fluoreszenzstrahlung in dieser Geometrie das Signal zu Untergrund Verhältnis [98] und damit die Nachweissensitivität [10].

Die folgende Beschreibung der Erzeugung von Synchrotronstrahlung stammt aus dem Buch „Forschung mit Synchrotronstrahlung“ [95]. Wirkt auf geladene, bewegte Teilchen eine elektrische oder magnetische Kraft, so wird elektromagnetische Strahlung emittiert. Durchlaufen diese Teilchen, meist Elektronen, ein Magnetfeld, so werden sie auf gekrümmte Bahnen gezwungen. Das wird in Elektronenspeicherringen ausgenutzt, in denen die Elektronen mittels Ablenkmagneten auf Kreisbahnen gehalten werden und dabei kontinuierlich Strahlung emittieren. Die daraus resultierenden Verluste werden durch Hochfrequenzstrahlung in Hohlraum-Resonatoren wieder ausgeglichen. Die Winkelverteilung der ausgesandten Strahlung ist bei nichtrelativistischen Geschwindigkeiten ($v \ll c$) der Elektronen identisch mit der des Hertz'schen Dipols und wird durch die Winkelfunktion $\sin^2 \theta'$ beschrieben [16]. Dabei ist θ' der Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung und der Beschleunigungsrichtung der Elektronen (siehe Abbildung 3.2 a)). Die Geschwindigkeit der Elektronen ist in Speicherringen vergleichbar mit der Lichtgeschwindigkeit ($v \approx c$), das hat zur Folge, dass sich die Winkelverteilung der Strahlung durch das relativistische Verhalten der Elektronen ändert und eine scharfe Bündelung tangential zur Bewegungsrichtung der Elektronen zeigt. Der Winkel θ ist durch eine Lorentz-Transformation vom Schwerpunktsystem ins Laborsystem gegeben durch [162]:

$$\tan \theta \approx \frac{1}{\gamma} \quad (3.1)$$

Den Lorentzfaktor γ kann man ausdrücken durch $\gamma = E/m_0c^2$, wobei E die kinetische Energie der Elektronen ist und $m_0c^2 = 511 \text{ keV}$ die Ruheenergie eines Elektrons darstellt [57]. Aus Gleichung 3.1 wird dann:

$$\tan \theta \approx \frac{m_0c^2}{E} \quad (3.2)$$

In guter Näherung gilt für kleine Winkel: $\tan \theta \approx \theta$, und Gleichung 3.2 vereinfacht sich zu:

$$\theta \approx \frac{m_0c^2}{E} \quad (3.3)$$

In Abbildung 3.2 b) ist die Darstellung der Winkelverteilung gezeigt. Für eine kinetische Energie von $E = 1 \text{ GeV}$ ergibt sich beispielsweise ein Öffnungswinkel von $\theta = 0,5 \text{ mrad} = 0,03^\circ$.

Die Strahlungsleistung P , die von geladenen Teilchen in einem Magnetfeld abgestrahlt wird, kann mit folgender Formel errechnet werden. Für ein Teilchen der Energie E , der Ladung q und Masse m im Magnetfeld auf einer gekrümmten Bahn mit dem Radius r beträgt sie [95]:

$$P_s = \frac{cq^2E^4}{6\pi\epsilon_0r^2(mc^2)^4} \quad (3.4)$$

Man sieht, dass die abgestrahlte Energie proportional zu der vierten Potenz der kinetischen Energie ist. Daher spielt für sehr niedrige, nichtrelativistische Teilchenenergien die Synchrotronstrahlung keine Rolle. Des Weiteren wird ersichtlich, warum praktisch nur Elektronen

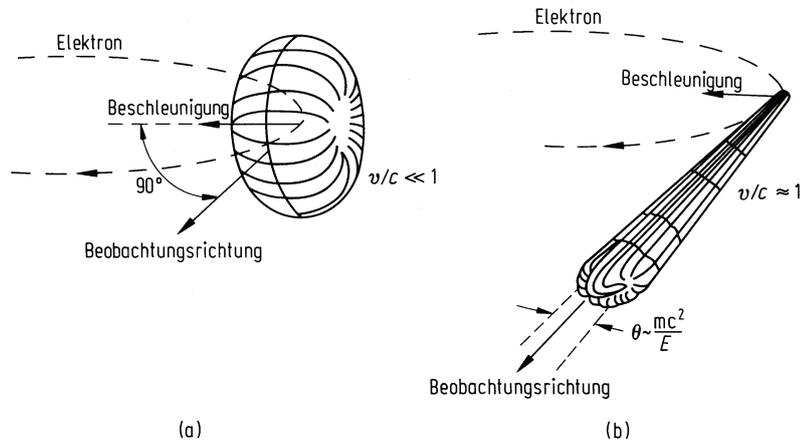


Abbildung 3.2: Darstellung der Abstrahlcharakteristik im Speicherring mit Beschleunigungs- und Beobachtungsrichtung. a) Die Strahlung hat bei nichtrelativistischen Geschwindigkeiten eine Dipolcharakteristik. b) Die Abstrahlung erfolgt in Keulenform, sobald das Elektron eine Geschwindigkeit nahe der Lichtgeschwindigkeit erreicht [18].

und Positronen als Strahlungsquellen in Frage kommen, da die Teilchenmasse reziprok mit der 4. Potenz in die Leistungsbilanz eingeht. Ein Proton, welches ca. 1836 mal schwerer ist als ein Elektron, strahlt bei gleicher kinetischer Energie etwa 10^{13} mal weniger. Eine detaillierte Darstellung der Erzeugung von Synchrotronstrahlung findet sich in [162] und [95]. Die Berechenbarkeit der Synchrotronstrahlung basiert auf der Schwingergleichung [130]. Für die Berechnung werden Parameter wie z.B. der Elektronenstrom oder die Elektronenenergie benötigt, die mit geringen Unsicherheiten gemessen werden können. Alle Messungen dieser Arbeit wurden bei BESSY II durchgeführt, daher wird hier als Beispiel die Strahlungsleistung von BESSY II gezeigt. In Abbildung 3.3 ist eine schematische Skizze mit den verwendeten Parametern für eine Beispielrechnung der spektralen Strahlungsleistung von BESSY II durch eine Blende der Größe $a \cdot b$ im Abstand d vom Quellpunkt der Strahlung sowie die berechnete Strahlungsleistung dargestellt [69, 68]. Die dafür verwendeten Betriebsparameter von BESSY II sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Energie / GeV	Magnetfeldstärke / T	Elektronenstrom / mA	Abstand / m
1.7	1.3	200	20

Tabelle 3.2: Ausgewählte Betriebsparameter von BESSY II für die Berechnung der Strahlungsleistung.

3.2.2 Undulatorstrahlung

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Entstehung von Strahlung durch einen Undulator gegeben und die Eigenschaften der Undulatorstrahlung dargestellt. Bei einem Undulator sind mehrere Magnete mit abwechselnder Polung hintereinander angeordnet. Die Magnetstruktur des Undulators erzeugt ein periodisches, vertikal orientiertes Magnetfeld, in dem die

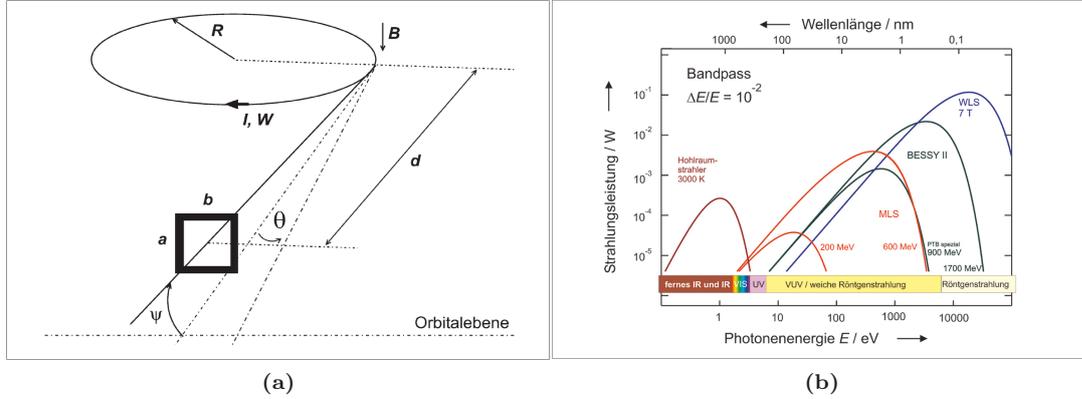


Abbildung 3.3: a) Schematische Darstellung der Geometrie sowie der Parameter zur Berechnung der spektralen Strahlungsleistung [69]. b) Beispielrechnung für die spektrale Strahlungsleistung von BESSY II [69].

Elektronen eine horizontal oszillierende Ablenkung erfahren und dabei Synchrotronstrahlung emittieren [95]. Bei Undulatoren bleibt im Gegensatz zu Wiggeln die maximale Auslenkung der Elektronen innerhalb der Öffnungsbreite der Synchrotronstrahlung $1/\gamma$. Dadurch entstehen Interferenzen von sich überlappenden Synchrotronstrahlungskegeln. Für eine konstruktive Interferenz muss der Gangunterschied zwischen den beiden Wellenfronten ein Vielfaches der Photonenwellenlänge entsprechen. Diese Wellenlänge ist von der mittleren Driftgeschwindigkeit der Elektronen und vom Beobachtungswinkel θ der Synchrotronstrahlung abhängig. Das Emissionsspektrum ist diskret und besteht aus denjenigen Wellenlängen, für die konstruktive Interferenz vorliegt (Undulatorharmonische) [158]. Betrachtet man die Bewegung des Elektrons im alternierenden Magnetfeld in seinem Schwerpunktsystem, so kann man auf die Abstrahlcharakteristik der unterschiedlichen Harmonischen schließen. Die Bewegung ist vom K -Parameter abhängig (siehe unten) und hat für größere Werte von K eine transversale und longitudinale Komponente, das Elektron vollführt eine Bewegung einer 8 [95]. Die transversale Schwingung hat eine senkrecht dazu orientierte Abstrahlcharakteristik mit der Energie $\hbar\omega_1^*$, welche im Laborsystem als stark vorwärts gebündelte Keule beobachtet wird [95]. Die longitudinale Schwingung des Elektrons bewirkt eine Abstrahlcharakteristik senkrecht zu der transversalen Schwingung mit der doppelten Energie $\hbar\omega_2^* = 2\hbar\omega_1^*$, da das Elektron für jede transversale Schwingung zwei longitudinale Schwingungen vollführt [95]. Im Laborsystem hat die Abstrahlcharakteristik dieser 2. Harmonischen ihr Intensitätsmaximum außerhalb der Ausbreitungsachse in einem Winkel von $1/\gamma$ und keine Intensität auf der Achse [161]. Entsprechendes gilt für die höheren Harmonischen. Eine genaue Betrachtung der Abstrahlcharakteristik (Beschreibung mittels Besselfunktionen etc.) findet sich z.B. bei [23, 101]. Daher sind die geraden Harmonischen für die Synchrotronstrahlung im idealen Fall nicht von Bedeutung. Die relative Bandbreite der Harmonischen ist bestimmt durch die Anzahl an Undulatorperioden N und die Harmonische n :

$$\frac{\Delta E}{E} \propto \frac{1}{nN} \quad (3.5)$$

Damit wird mit zunehmender Ordnung der Harmonischen die relative Bandbreite der Undulatorlinie immer schmäler [95]. Die Energie der ersten Harmonischen (auch Fundamentale genannt) entlang der Strahlachse kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [95]:

$$E_1[\text{keV}] = \frac{0.950 \cdot E_e^2[\text{GeV}]}{\lambda_U[\text{cm}](1 + \frac{K^2}{2})} \quad (3.6)$$

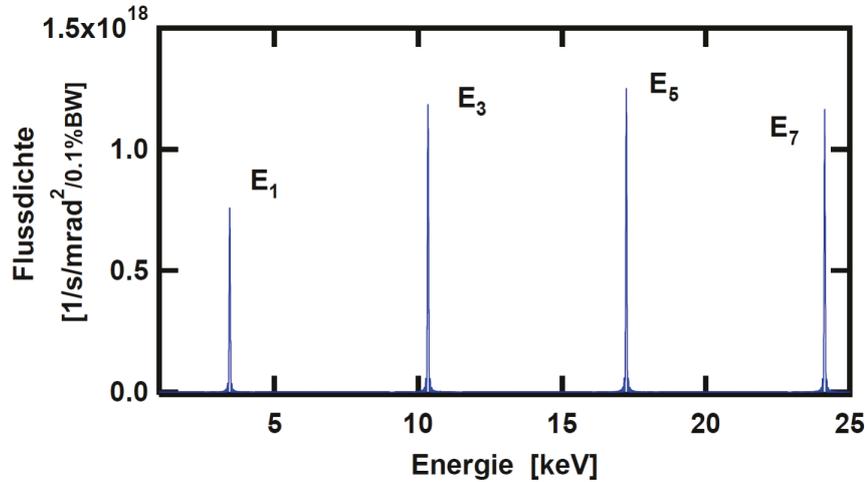


Abbildung 3.4: Ideale spektrale Verteilung der Flussdichte in der Ausbreitungsachse für einen Undulator mit folgenden Parametern: $K=2.2$, $\lambda_U=29$ mm, $N=68$ und $E_e=6$ GeV, entnommen aus dem Buch: „Forschung mit Synchrotronstrahlung“ von T. Möller [95]. Die Emittanz des Elektronenstrahls wurde explizit nicht berücksichtigt.

Die Parameter λ_U und K sind die Periodenlänge des Magnetfeldes bzw. der Wiggler- oder Undulatorparameter. Der K -Parameter ist ein Maß für die Stärke des Undulators und beschreibt die maximale Ablenkung, die ein Elektron im Undulator erfährt. Er ist definiert als

$$K = \frac{eB_0\lambda_U}{2\pi m_e c} \quad (3.7)$$

und beträgt für Undulatoren ungefähr $K \sim 1$ [95]. Die Intensität der Undulatorstrahlung ist proportional zum Quadrat der Undulatorperioden ($I \propto N^2$) und um diesen Faktor größer als die Intensität der Synchrotronstrahlung eines Dipolmagneten [158]. Die Undulatorstrahlung ist in der Ringebene linear polarisiert, der lineare Polarisationsgrad nimmt aber außerhalb der Ebene stark ab [95].

3.2.3 Spektrum des Undulators U49 am PGM-Strahlrohr

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, hat ein ideales Undulatorspektrum nur Beiträge von ungeraden Harmonischen. Bei einer idealen Quelle, d.h. ohne Berücksichtigung der Ausdehnung des Elektronenstrahls, sind die ungeraden Harmonischen zudem sehr schmal (siehe Gleichung 3.5) und es gibt keinen Untergrund. In Abbildung 3.4 ist die ideale spektrale Verteilung der Flussdichte eines Undulators dargestellt [95]. Eine experimentell bestimmte spektrale Verteilung unterscheidet sich von der idealen, da die Elektronen im Speicherring eine räumliche Ausdehnung und eine Divergenz besitzen. Das wird über die so genannte Emittanz beschrieben. Mit zunehmender Emittanz werden scharfe räumliche und spektrale Strukturen im Undulatorspektrum ausgewaschen und die Intensität der Harmonischen nimmt ab [95]. Die Divergenz des Elektronenbündels sorgt für zwei Effekte. Zum einen werden Elektronen, die den Undulator unter einem kleinen Winkel zur Ausbreitungsrichtung durchlaufen, einer leicht vergrößerten Periodenlänge ausgesetzt und emittieren daher Photonen mit einer

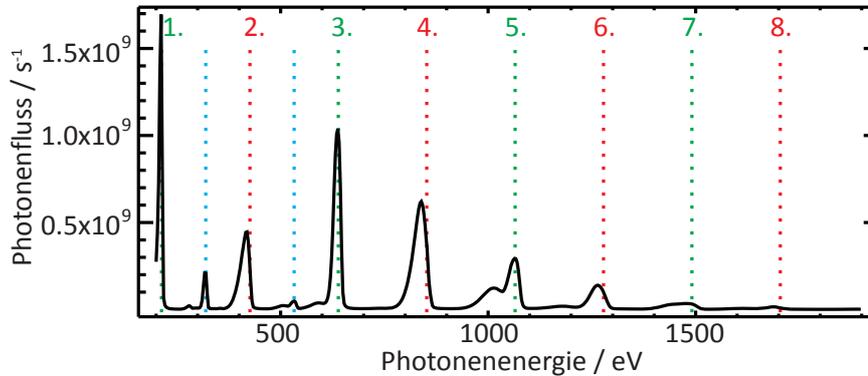


Abbildung 3.5: Experimentell bestimmte spektrale Verteilung der Undulatorstrahlung des U49 (Photonenenergie der 1. Harmonischen: 213 eV). Dargestellt ist hier der Photonenfluss in Abhängigkeit der Photonenenergie. Die ungeraden und geraden Harmonischen sowie geringe Anteile höherer Ordnungen des PGM (blau) sind erkennbar.

leicht niedrigeren Energie. Betrachtet man die Summe aller Elektronen mit unterschiedlichen Divergenzen, so wird die Undulatorharmonische leicht rotverschoben und erhält eine niedere energetische Verbreiterung [95]. Zum anderen stahl ein Teil der Elektronen durch die leichte Winkelabweichung Photonen der geraden Harmonischen direkt auf die Ausbreitungsachse. Das beobachtete Undulatorspektrum hat dann auch Anteile gerader Harmonischer. In Abbildung 3.5 ist das Spektrum des Undulators U49 am PGM-Strahlrohr für eine Energie der 1. Harmonischen von 213 eV dargestellt. Man kann hier neben den ungeraden Harmonischen (grün) gut die niedere energetischen Anteile und die geraden Harmonischen (rot) erkennen, die durch die Emittanz der Elektronen entstehen. Alle geraden Harmonischen sind leicht rotverschoben, da die Elektronen, deren Abstrahlung der geraden Harmonischen in der Ausbreitungsachse sichtbar werden kann, bereits eine längere Periode durchlaufen müssen und damit Photonen geringerer Energie aussenden. Zudem sind geringe Anteile höherer Ordnung des Plangitter-Monochromators (PGM) zu erkennen (blau). Im Zusammenhang mit Abschnitt 3.4.2 sei an dieser Stelle erwähnt, dass die spektrale Verteilung der Undulatorstrahlung in Abbildung 3.5 nur einen Teil der Gesamtstrahlung darstellt. Der Gesamtstrahl besitzt derzeit zwei Teilstrahlen, die man in Abbildung 3.11 gut unterscheiden kann. Durch Präzisionsblenden direkt hinter dem Undulator können der Hauptstrahl und der Nebenstrahl jeweils aus dem Gesamtstrahl separiert werden. Da sie direkt hinter dem Undulator räumlich getrennt sind, bedeutet das zwangsläufig, dass einer der Teilstrahlen nicht in der Ausbreitungsachse verläuft und somit nicht die gewünschte spektrale Verteilung aufweist. Das ist in Abbildung 3.6 gut zu erkennen. Die Energien der Harmonischen sind stark rotverschoben und verformt. Für eine hohe spektrale Reinheit wird dieser Anteil aus dem Gesamtstrahl durch die Präzisionsblenden geblockt. Änderungen in der Konditionierung der Elektronenbündel sowie des (lokalen) Orbits erfordern i.d.R. eine Überprüfung des Zusammenspiels von Undulator und Strahlage der Elektronenbündel.

3.2.4 Strahlengang des PGM-Strahlrohres

Das PGM-Strahlrohr der PTB ist für höchste spektrale Reinheit und einen hohen Photonenfluss im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung konzipiert. In Abbildung 3.7 ist der schema-

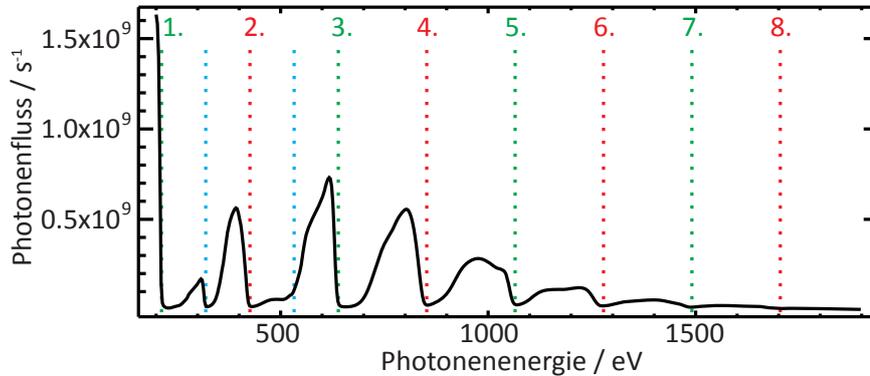


Abbildung 3.6: Unerwünschter Anteil der spektralen Verteilung der Undulatorstrahlung des U49. Die Harmonischen sind deutlich rotverschoben und verformt. Dieser Anteil wird durch Präzisionsblenden aus dem Gesamtstrahl herausgenommen.

tische Aufbau des Strahlrohres dargestellt. Nachdem die Synchrotronstrahlung den Undulator verlässt, wird sie durch einen horizontal ablenkenden Toroidspiegel (M1) parallelisiert und trifft auf einen Planspiegel (M2). Dieser lenkt die Undulatorstrahlung auf ein Plangitter (PG), der die Undulatorstrahlung monochromatisiert. Es stehen derzeit zwei verschiedene Plangitter mit 1200 Linien/mm und 300 Linien/mm zur Verfügung, die wahlweise genutzt werden können. Der Austausch des Plangitters kann erfolgen, ohne das Vakuum brechen zu müssen. Sie sind mit

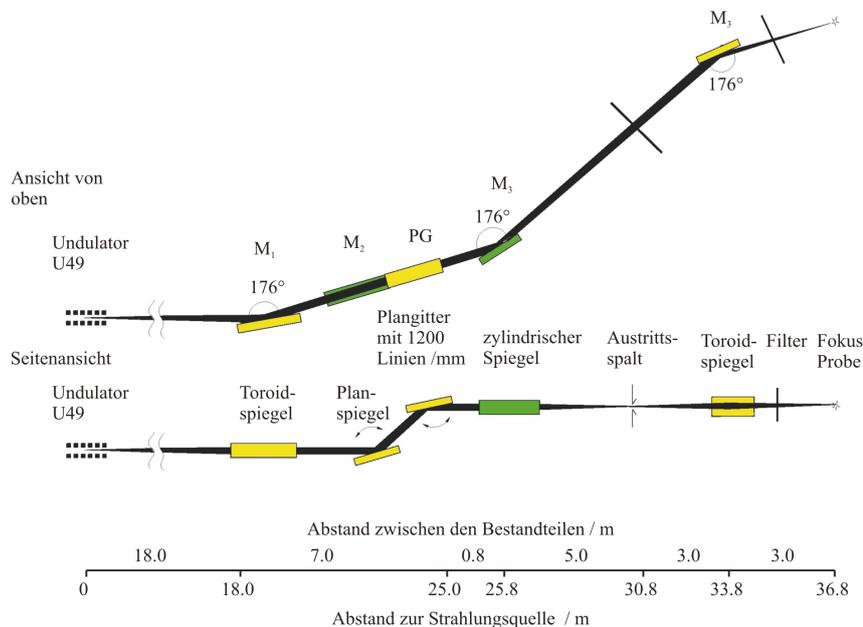


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau des Plangitter-Monochromator-Strahlrohres der PTB bei BESSY II [96, 132].

Gold bzw. SiC beschichtet. Die Wahl des Gitters dient der Optimierung der Unterdrückung von höheren Ordnungen. Für die Erhöhung des Photonенflusses auf Kosten der Energieauflösung des Strahlrohres ist es des Weiteren möglich, den Planspiegel und das Plangitter durch jeweils einen Multilayerspiegel zu ersetzen. Damit kann der Plangitter-Monochromator (PGM) zu einem Doppelmultilayermonochromator (DMM) verändert werden. Dieser Modus ist für die Nutzung des wellenlängendispersiven Spektrometers von Vorteil, konnte jedoch in der vorliegenden Arbeit noch nicht systematisch genutzt werden. Auf den Photonенfluss nach einer Monochromatisierung mit dem DMM wird im Abschnitt 5.2.4 noch eingegangen.

Nach der Monochromatisierung wird die Undulatorstrahlung durch einen zylindrischen Spiegel (M3) vertikal auf den Austrittsspalt fokussiert. Als letztes optisches Element des Strahlrohres sorgt ein zweiter Toroidspiegel (M4) für die vertikale 1:1 Abbildung des Austrittsspalt und eine horizontale Fokussierung der Undulatorstrahlung auf ca. 140 μm . Eine detailliertere Betrachtung der Strahlprofilbreite findet sich in Abschnitt 3.2.4. Das PGM-Strahlrohr der PTB bei BESSY II ist für eine hohe Strahlungsleistung bei hoher spektraler Reinheit optimiert worden [132]. Die horizontalen und vertikalen Strahlprofilbreiten sind jedoch mit nominell 140 μm bzw. 40 μm bis 600 μm [124] für die Anwendung eines wellenlängendispersiven Spektrometers nur bedingt geeignet, da ein nicht zu vernachlässigender Teil der entstehenden Fluoreszenzstrahlung aufgrund der großen Strahlprofilbreiten der Anregungsstrahlung nicht genutzt werden kann. Eine weitere Verkleinerung der Strahlprofilbreiten ist daher vorgenommen worden, siehe dazu Abschnitt 4.2.2. Das Auflösungsvermögen des Strahlrohres liegt im Bereich von 1000 bis 9000, ist von der Energie und der Breite des Austrittsspalt abhängig und kann über den so genannten c_{ff} -Wert des Plangitter-Monochromators beeinflusst werden. Die Bezeichnung c_{ff} steht für „fixed-focus constant“ [43] und ist definiert als:

$$c_{ff}^2 = \cos^2\beta / \cos^2\alpha \quad (3.8)$$

Hierbei sind α der Einfallswinkel und β der Reflexionswinkel bezüglich der Oberflächennormalen des Gitters. Bei kleinen c_{ff} -Werten werden höhere Ordnungen des Monochromators effektiv unterdrückt, da die Winkel α und β relativ groß werden und dadurch höhere Energien von den optischen Elementen des Monochromators nicht mehr reflektiert werden. Der Nachteil an kleinen c_{ff} -Werten liegt daran, dass das Gitter nicht mehr voll ausgeleuchtet wird und damit die Energieauflösung reduziert wird. Bei großen c_{ff} -Werten wird die Energieauflösung maximiert, durch die kleinen Einfalls- und Reflexionswinkel im Monochromator werden jedoch höhere Ordnungen nicht mehr effektiv unterdrückt. Des Weiteren kann durch eine Messung des Photonенstroms in Abhängigkeit des c_{ff} -Wertes das Maximum des Photonенflusses ermittelt werden. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde der Photonенfluss optimiert, da dieser die Sensitivität des Spektrometers erhöht, während eine leichte Verringerung der spektralen Reinheit für eine Anregung oberhalb der L-Absorptionskanten von Titan kein wesentlicher Nachteil ist. Die Analyse der L-Fluoreszenzlinien ist durch ein hohes Auflösungsvermögen des Spektrometers weiterhin möglich.

Das Plangitter-Monochromator-Strahlrohr für Undulatorstrahlung der PTB [132] stellt einen hohen Photonенfluss mit einer hohen spektralen Reinheit zur Verfügung. Dadurch wird eine hohe Sensitivität des in der vorliegenden Arbeit verwendeten, hochauflösenden Spektrometers erreicht. In Kombination mit einer zusätzlichen Fokussierung der Undulatorstrahlung durch eine „single-bounce“ Monokapillare können damit Experimente an nanoskaligen Materialien durchgeführt werden. Die kalibrierte Instrumentierung der PTB erlaubt es insbesondere, absolute Zählraten der einzelnen Titan L-Fluoreszenzlinien zu bestimmen. Mit Hilfe der absoluten Zählraten können atomare Fundamentalparameter wie z.B. Fluoreszenzausbeuten oder Übergangswahrscheinlichkeiten in unterschiedlichen chemischen Umgebungen bestimmt und

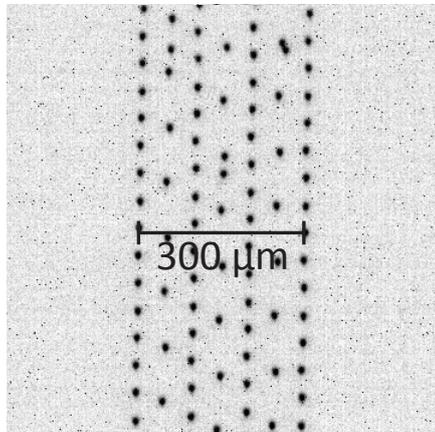
miteinander verglichen werden. Die Undulatorstrahlung sollte dafür sehr gut charakterisiert sein, um beispielsweise Streulichtanteile zu kennen bzw. gezielt verringern zu können. Weitere Gründe sind zum einen, dass der absolute Photonenfluss der anregenden Strahlung einer der experimentellen Parameter bei der Bestimmung der emittierten Fluoreszenzintensitäten ist. Zum anderen spielt die vertikale und horizontale Halbwertsbreite sowie die Intensitätsverteilung der Undulatorstrahlung eine wichtige Rolle, z.B. bei der Bestimmung des Raumwinkels der Detektion. Im nächsten Kapitel wird eine Charakterisierung der verwendeten monochromatisierten Undulatorstrahlung durchgeführt.

3.3 Methoden der Strahlprofilcharakterisierung

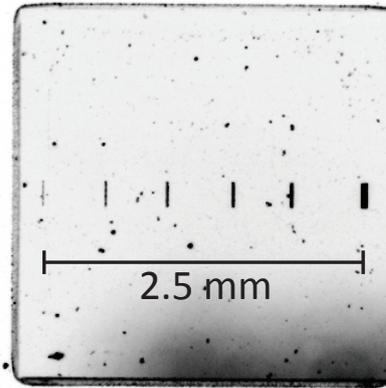
Für die Justage der Strahlrohr-Optiken, die Charakterisierung des Undulatorstrahlprofils und die Bestimmung der Strahlungsleistung ist der Einsatz zuverlässiger und geeigneter Diagnostikwerkzeuge erforderlich. Radiometrisch kalibrierte Photodioden messen den Photonenstrom, indem sie direkt in den monochromatisierten Undulatorstrahl gefahren werden. Diese einfache Methode ist zugleich die wichtigste, da jede Messung auf die einfallende Strahlungsleistung bezogen werden muss bzw. sollte, um referenzprobenfreie RFA und XES Methodiken zu gewährleisten. Regelmäßige Messungen des Photonenstroms bei gleichen Einstellungen überprüfen zudem die Langzeitstabilität des Strahlrohres. Das Strahlprofil ist jedoch mit Photodioden allein nicht zugänglich. Im Folgenden werden die verwendeten Methoden zur Strahlprofilcharakterisierung dargestellt, die auch bei der Refokussierung des Undulatorstrahls durch eine Monokapillare (siehe Abschnitt 4.2.2) Verwendung finden. Die Charakterisierung der refokussierten Undulatorstrahlung dient in der vorliegenden Arbeit im Wesentlichen zwei Aspekten. Zum einen wird die Monokapillare über die hier entwickelten Diagnostikwerkzeuge effektiv, d.h. in kurzer Zeit, justiert. Zum anderen ist die Halbwertsbreite bzw. das Strahlprofil für die optimale Nutzung des wellenlängendispersiven Spektrometers von großer Bedeutung. Die Kenntnis des Strahlprofils geht in die Kalibrierung des WDS mit ein und eine minimale vertikale Halbwertsbreite stellt ein hohes Auflösungsvermögen sicher. Das wird in den darauf folgenden Kapiteln näher beschrieben.

3.4 Profilmessung mittels Fluoreszenzschirm und CMOS-Kamera

Eine Methode zur Strahlprofilcharakterisierung ist die Aufnahme von Bildern der Undulatorstrahlung. Sie wurden in dieser Arbeit mit einem Fluoreszenzschirm in Kombination mit einer CMOS-Kamera aufgenommen. Der Fluoreszenzschirm wandelt die Röntgenstrahlung in sichtbares Licht um, das von der Kamera durch einen Fensterflansch außerhalb der Vakuumkammer aufgenommen wird. Die Kamera ist auf die Rückseite der Proben gerichtet. Um dennoch das Leuchten des Fluoreszenzschirms zu sehen, wurde das fluoreszierende Material auf ein (für optisches Licht transparentes) Glassubstrat aufgebracht. Eine detaillierte Beschreibung des Fluoreszenzschirms wird an anderer Stelle gegeben [108]. Das Auflösungsvermögen der Kombination aus Fluoreszenzschirm und Kamera ist durch mehrere Punkte begrenzt. Erstens entsteht durch die hohe Strahlungsleistung der Undulatorstrahlung sehr viel sichtbares Licht auf dem Fluoreszenzschirm. Das hat zur Folge, dass ein so genannter „Blooming Effekt“ eintritt, in dem die Körnung des Fluoreszenzschirms in den benachbarten Regionen ebenfalls



(a) Abbildung der Test-Struktur 1. Zu sehen sind mit einer Lochmaske entstandene regelmäßige Chromzylinder [111].



(b) Abbildung der Test-Struktur 2. Zu sehen sind auf Siliziumnitrid deponierte Kupferlinien unterschiedlicher Breite.

Abbildung 3.8: Abbildungen der Test-Strukturen. Sie wurden mit Kamera1 bzw. Kamera2 aufgenommen. Die Bilder wurden zur besseren Übersicht invertiert.

zu leuchten anfängt [147]. Dadurch verwischt die Position des Undulatorstrahls und die Strahlgröße wird dadurch scheinbar vergrößert. Diesen Effekt kann man durch eine Reduzierung der Strahlungsleistung verkleinern. Im Fall der Strahlprofilcharakterisierung nach der Refokussierung mit der Monokapillare (siehe Abschnitt 4.2.2) wird jedoch die gesamte Strahlungsleistung auf eine möglichst kleine Fläche fokussiert. Insbesondere dann ist der Effekt der Überstrahlung nicht mehr vernachlässigbar. Wie in Abschnitt 3.5.1 dargestellt wird, ist dieser Effekt bei kleinen Strahlgrößen in dieser Arbeit der limitierende Faktor für die Strahlprofilcharakterisierung mit einem Fluoreszenzschirm. Zweitens hat das genutzte Objektiv der Kamera, bedingt durch den großen Arbeitsabstand von 310 mm, nur einen kleinen Akzeptanzwinkel. Das wirkt sich auf die Numerische Apertur aus. Sie beträgt nach Herstellerangaben 0.06 [135], was eine Auflösungsbegrenzung von ca. $10 \mu\text{m}$ durch das Objektiv zur Folge hat. Drittens kann es eine Auflösungsbegrenzung durch die Pixelgröße der Kamera geben. Für eine verlässliche Bestimmung der Halbwertsbreite des Undulatorstrahls sollte die Anzahl der Pixel, die vom Strahl belichtet werden, möglichst groß sein. Möchte man auf der anderen Seite möglichst kleine Strukturen auflösen ($10 \mu\text{m}$), so kommt man schnell in den Bereich der Pixelgröße der Kamera. Prinzipiell kann die Auflösung nicht kleiner sein, als die Pixelgröße der Kamera in Kombination mit dem Vergrößerungsfaktor des Objektivs. Bei der Belichtung von wenigen Pixeln wird zum einen die Bestimmung der Halbwertsbreite ungenau, zum anderen können erzeugte Ladungsträger von stark belichteten Pixeln in benachbarte Pixel gelangen, die deren Helligkeit erhöhen (auch „Blooming Effekt“ genannt). Daher liegt die messbare Halbwertsbreite eher im Bereich von ca. 3 bis 4 Pixeln. Berücksichtigt man die Bildvergrößerung des Objektivs von 1.6, so ergibt sich für ein Auflösungsvermögen von $10 \mu\text{m}$ (bei einer Belichtung von 3 bis 4 Pixeln) eine maximal zulässige Pixelgröße von 4.0 bis $5.3 \mu\text{m}$. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Kameras für die Aufnahme von Bildern des Strahlprofils benutzt. Eine mit $3.5 \mu\text{m}$ Pixelgröße (Kamera1: C-Cam Technologies BCi4-6600-U-M-40) und eine mit $6.5 \mu\text{m}$ Pixelgröße (Kamera2: Andor Zyla sCMOS), die einen höheren Dynamikbereich hat und aufgrund einer Peltier-Kühlung bedeutend weniger Hotpixel besitzt. Die theoretischen Werte für das digitale Auflösungsvermögen ergeben sich aus der Pixelgröße der jeweiligen CCD und

dem Vergrößerungsfaktor des Objektivs. Sie betragen:

$$\frac{3.5 \mu\text{m} / \text{Pixel}}{1.6} = 2.19 \mu\text{m} / \text{Pixel} \quad (3.9)$$

für Kamera1 und

$$\frac{6.5 \mu\text{m} / \text{Pixel}}{1.6} = 4.06 \mu\text{m} / \text{Pixel} \quad (3.10)$$

für Kamera2. Um das digitale Auflösungsvermögen der Kamerasysteme nicht nur theoretisch zu kennen, wurden zusätzlich Bilder von zwei unterschiedlichen Test-Strukturen aufgenommen. Die Strukturen sind zum einen mit einer Lochmaske deponierte, mit Gold überzogene Chromzylinder, deren Durchmesser $2.7 \mu\text{m}$ betragen [111], und zum anderen Kupfer-Linien unterschiedlicher Dicke ($5 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m}$). Die Kupfer-Linien werden hauptsächlich für die Charakterisierung des WDS verwendet (siehe Abschnitt 4.2.2). In Abbildung 3.8 sind die beiden Test-Strukturen, aufgenommen mit Kamera1 bzw. Kamera2, zu sehen. Sowohl der Abstand zwischen den einzelnen Zylinderreihen der Teststruktur 1, als auch der Abstand zwischen den Kupfer-Linien der Teststruktur 2 ist bekannt, d.h. es ist möglich, die Größe „ μm pro Pixel“ und damit das Auflösungsvermögen direkt zu messen. Mit Hilfe des Bildanalyse-Programmes ImageJ [109] wurden die Abstände und die Halbwertsbreiten in Pixeln ermittelt. Mit der Kenntnis der Abstände in μm (siehe Abbildung 3.8), erhält man die entsprechenden Werte für die Größe „ μm pro Pixel“, sie sind in Tabelle 3.3 aufgelistet und stimmen gut mit den theoretischen Werten überein. Die ermittelten Halbwertsbreiten sind alle größer als die Dimensionen

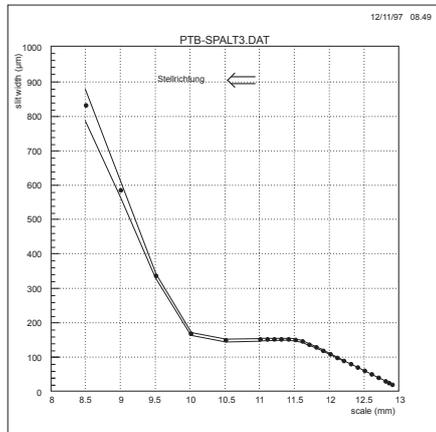
	μm pro Pixel (theoretisch)	
Kamera1	2.19	
Kamera2	4.06	
	μm pro Pixel (experimentell)	
	Test-Struktur 1	Test-Struktur 2
Kamera1	2.18	2.08
Kamera2	4.02	3.86
	Halbwertsbreite / μm	
	Test-Struktur 1	Test-Struktur 2
Kamera1	9.6	12.9
Kamera2	13.0	13.5

Tabelle 3.3: Theoretisches und experimentell ermitteltes Auflösungsvermögen der Kamerasysteme 1 und 2. Des Weiteren sind die Halbwertsbreiten der Teststrukturen gelistet.

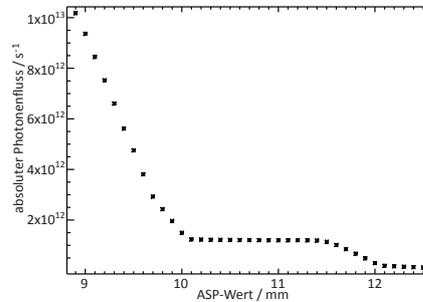
der Strukturen, d.h. die Auflösungsgrenze des jeweiligen Kamerasystems wurde erreicht. Mit diesen Systemen kann nun das Strahlprofil des Undulatorstrahls vermessen werden.

3.4.1 Strahlprofil an der Fokusposition des Strahlrohres

Im folgenden Abschnitt wird die Strahlprofilvermessung bei einer Photonenenergie von 1300 eV für verschiedene Austrittsspaltgrößen an der Fokusposition des Strahlrohres erläutert. Der Begriff „Fokusposition“ bezeichnet die Position der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Undulatorstrahlung, in der die Halbwertsbreite minimal ist. Die vertikale Fokusposition befindet sich ca. 150 mm hinter der horizontalen Fokusposition. Da für das Auflösungsvermögen



(a) ASP-Größen in Abhängigkeit der ASP-Werte.



(b) Messung des absoluten Photonenflusses in Abhängigkeit der ASP-Werte.

Abbildung 3.9: Zusammenhang von Austrittsspaltgröße in μm (a) bzw. absoluter Photonenfluss (b) und der entsprechenden Einstellung der Feinmechanik in mm.

des Spektrometers die vertikale Breite des Undulatorstrahls entscheidend ist, ist mit Fokusposition immer die vertikale Fokusposition gemeint. Wie in Abschnitt 3.2 ausführlich beschrieben, bestimmt der Austrittsspalt (ASP) des Strahlrohres die vertikale Breite des Undulatorstrahls und kann variiert werden. Der ASP wird dabei eins zu eins auf die Fokusposition des Strahlrohres abgebildet. Man sollte daher von der ASP-Größe direkt auf die vertikale Strahlgröße schließen können. Abbildung 3.9 zeigt den Zusammenhang von ASP-Größe in μm und der entsprechenden Einstellung der Mechanik in mm. Der ASP wird durch zwei unterschiedliche Mechaniken bewegt, eine Grobe für die Einstellung bis $150 \mu\text{m}$ und eine Feinmechanik für den Bereich unter $150 \mu\text{m}$. Der Übergangsbereich zwischen den beiden Mechaniken ist an den ASP-Werten von 10.0 bis 11.5 gut zu erkennen. Diese Messungen stammen aus der Aufbauphase des Strahlrohres, aktuell ist es nicht möglich die ASP-Größe direkt zu messen. Deshalb wurde eine Messung des absoluten Photonenflusses in Abhängigkeit der Feinmechanik durchgeführt (Abbildung 3.9b). Es ist hier bereits zu erkennen, dass der Verlauf des Photonenflusses dem der ASP-Größe in Abbildung 3.9a zwar ähnelt, es jedoch bei großen Werten für den ASP Abweichungen gibt. Um nun die Größe des ASP zu erhalten, wurden Bilder des Undulatorstrahls im Fokus des Strahlrohres aufgenommen (Abbildung 3.10). Die vertikalen Breiten des Strahls sind in Tabelle 3.4 dargestellt. Für den ASP-Wert von 12.5 wurde eine Anpassung durch ein

ASP-Wert / mm	ASP-Größe / μm	Halbwertsbreite / μm
12.5	55	22.7 (11.5)
10.0	165	73.8 (77.1)
8.9	590	544.4 (551.0)

Tabelle 3.4: Erwartete ASP-Größen und mit Kamera1 ermittelte vertikale Strahlgrößen in der Fokusposition des Strahlrohres. Der Fluoreszenzschirm hat eine Auflösungsbegrenzung von ca. $20 \mu\text{m}$, daher sind zusätzlich die Ergebnisse der Messung mit Schneiden in Klammern ergänzt worden.

Gauß-Profil durchgeführt. Für die ASP-Werte 8.9 und 10.0 wurden die beiden Kanten ermittelt und deren Abstände bestimmt. Man kann bei allen ASP-Werten einen deutlichen Unterschied

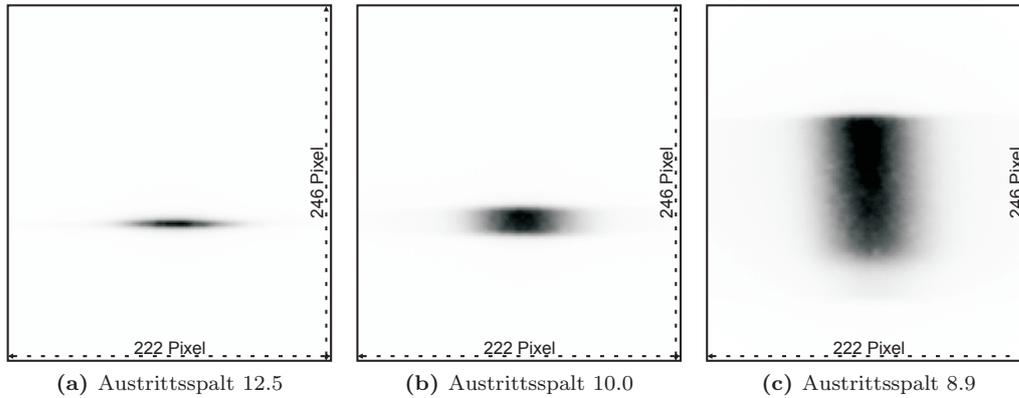


Abbildung 3.10: Bilder des Undulatorstrahls bei 1300 eV und verschiedenen Einstellungen des Austrittsspalt. Die entsprechenden Dimensionen des Austrittsspalt sind Tabelle 3.4 zu entnehmen. Alle Bilder wurden invertiert.

zwischen der angenommenen ASP-Größe und der gemessenen Strahlgröße feststellen. Diese Ergebnisse und die Messung des absoluten Photonflusses lassen darauf schließen, dass zwar der qualitative Verlauf der ASP-Größe bis zu einem ASP-Wert von ca. 12.0 gleich ist, die jeweiligen ASP-Größen jedoch deutlich kleiner sind als erwartet. Ab einem ASP-Wert von 12.0 weicht zudem der Verlauf des Photonflusses von dem der ASP-Größe ab. Das könnte daran liegen, dass der ASP nicht symmetrisch um die Mittelposition des Strahls auf- und zufährt oder die Blenden nicht im gleichen Maße bewegt werden, d.h. bei einem Wert von 12.0 eine Blende bereits seine Minimalposition erreicht hat und sich mit steigenden ASP-Werten nur noch die zweite Blendenposition verändert. Die Konsequenz daraus ist, dass die Mechanik des Austrittsspalt überarbeitet werden sollte.

3.4.2 Strahlprofilcharakterisierung hinter der Fokusposition des Strahlrohres

Man erhält durch die zweidimensionalen Bilder nicht nur die Halbwertsbreite, sondern zusätzlich Informationen über die Struktur des Strahls. Damit ist es z.B. möglich, unterschiedliche Strahlanteile zu identifizieren. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Der Undulatorstrahl (1060 eV Photonenenergie) hat hier zwei Anteile. Der zweite Anteil ist in der Fokusposition des Strahlrohres nicht zu sehen. Er besitzt einen kleinen Offsetwinkel zur eigentlichen Strahlebene. Dieser bewirkt, dass hinter der Fokusposition des Strahlrohres eine Lageänderung des zweiten Anteils in Bezug auf den Hauptanteil stattfindet, während die beiden Strahlanteile in der Fokusposition aufeinander liegen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der Austrittsspalt den Undulatorstrahl an der unteren Seite anschneidet. Als drittes kann man aus der Strahlage und der Abschattung durch den Austrittsspalt schlussfolgern, dass der Undulatorstrahl einen Winkeloffset zum Austrittsspalt besitzt. Das bedeutet, dass die Strahlage nicht optimal justiert ist. Die Aufnahme von Bildern der Undulatorstrahlung ist also geeignet für die Diagnostik des Strahlrohres. Eine detailliertere Untersuchung des direkten Strahlprofils wird an dieser Stelle nicht gegeben. Die Aufnahme von Bildern des Strahlprofils dient im weiteren der Justage einer Monokapillare (siehe Abschnitt 4.2.2).

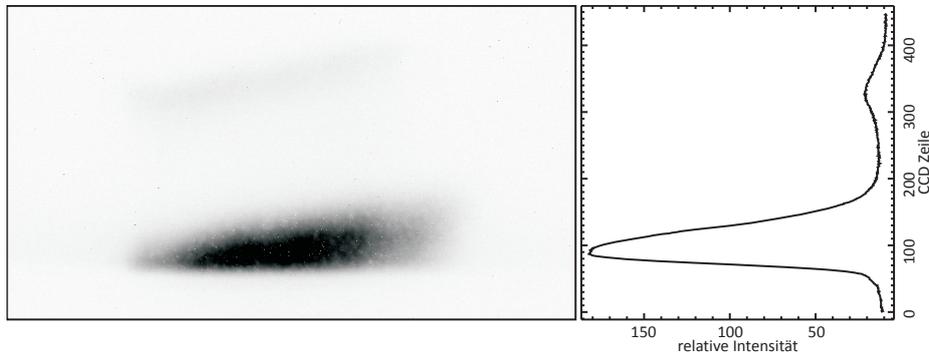


Abbildung 3.11: Invertiertes Bild des Undulatorstrahls bei 1060 eV und ca. 500 mm hinter der Fokusposition des Strahlrohres. Zwei Effekte sind zu erkennen. Zum einen gibt es einen Teilstrahl oberhalb des Hauptstrahls und zum anderen sieht man eine scharfe Kante am unteren Ende des Hauptstrahls.

3.5 Strahlprofilvermessung durch Abschattung

Eine weitere Methode zur Strahlprofilcharakterisierung ist die der Abschattung. Dabei wird eine Objekt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Undulatorstrahls durch den Strahl bewegt und der Photonenfluss mit einer Photodiode gemessen. Die Art des Objektes bestimmt dabei den Informationsgehalt über das Strahlprofil. In den folgenden Abschnitten wird die Charakterisierung des Strahlprofils mit Kanten und dünnen Linien beschrieben und die jeweiligen Vor- und Nachteile dargestellt.

3.5.1 Profilmessung mittels scharfer Kanten

Eine Standardmethode für die Bestimmung der Strahldimension ist der so genannte „Kantenscan“ (engl.: „knife-edge method“) [88]. Dabei wird eine möglichst glatte Kante senkrecht zur Ausbreitungsrichtung durch den Strahl bewegt und für jede Position der Kante der Photonenfluss gemessen. Je kleiner der Strahl, umso steiler ist der Anstieg im Photonenfluss. Daher wird für die Bestimmung der Strahlbreite eine Ableitung des Signals durchgeführt. Die Ableitung wird dann (hier durch ein Gauß-Profil) angenähert und dessen Halbwertsbreite bestimmt. Diese Halbwertsbreite entspricht dann der Halbwertsbreite des Strahls. Der Kantenscan ist eine schnelle und präzise Methode für die Bestimmung der Strahlbreite. Der Nachteil besteht darin, dass nur indirekt Informationen über die Struktur des Strahls gewonnen werden kann. In Abbildung 3.12 ist ein Beispiel für eine Strahlbreitenbestimmung über einen Kantenscan gezeigt. In dieser Arbeit wurden für die Kanten handelsübliche Rasierklingen genutzt. Entscheidend für die Genauigkeit der Messung ist die Schrittweite der Positionsmotoren, mit denen die Kante durch den Strahl gefahren wird. Ist das Verhältnis von Schrittweite und Strahlbreite zu schlecht, so wird die Gauß-Anpassung der Ableitung immer schlechter und führt in der Regel zu einer scheinbaren Vergrößerung der Strahlbreite. Im Extremfall, wenn die Schrittweite die Strahlgröße übertrifft, ist eine Bestimmung der Strahlbreite nicht mehr möglich. Messungen mit unterschiedlicher Schrittweite ergaben, dass die Schrittweite für eine zuverlässige Strahlbreitenbestimmung ca. 4 bis 5 mal kleiner als die Strahlbreite sein sollte. Durch die Instrumentierung der PTB [86] ist es möglich, die Rasierklingen nicht nur senkrecht durch den Strahl zu fahren, sondern in einem Winkel zwischen 0° und 90° . Dadurch kann die Schrittweite der Motoren scheinbar verkleinert werden, was bei kleinen Strahlgrößen die Genauigkeit

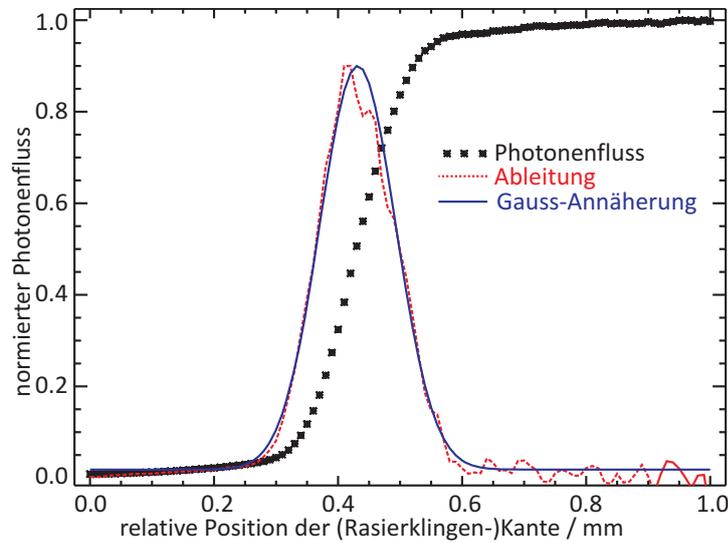


Abbildung 3.12: Bestimmung der Halbwertsbreite des Strahls mittels Abschattung durch eine Kante. In diesem Beispiel beträgt die horizontale Halbwertsbreite $145 \mu\text{m}$ bei einer Photonenergie des Undulatorstrahls von 1060 eV .

der Messung erhöht. Eine Übersicht zur Schrittweitenvariation ist in Tabelle 3.5 dargestellt. Die Charakterisierung des Strahlprofils bei verschiedenen ASP-Werten des Strahlrohres (siehe

Schrittweite / μm	Winkel / $^\circ$	Halbwertsbreite / μm
50.0	45	57.7
25.0	45	28.7
10.0	45	16.7
5.0	45	14.2
2.5	90	13.8
2.5	45	13.2
2.5	25	12.8

Tabelle 3.5: Variation der Schrittweite und des Winkels für den Kantenscan bei einer Photonenergie von 1060 eV und einem ASP-Wert von 12.5 .

Abschnitt 3.4) wurde durch die Kantenscans ergänzt. In Abbildung 3.13 sind die ermittelten Strahlbreiten bei unterschiedlichen Photonenergien und ASP-Werten dargestellt. Wie erwartet hängt die horizontale Strahlbreite nicht vom Austrittsspalt ab, die leichten Änderungen sind bedingt durch die unterschiedlichen Einstellungen des Strahlrohres (Toroidspiegel-, Blendenposition) für die jeweiligen Photonenergien. Des Weiteren beeinflusst die Wahl der Undulator-Harmonischen für die Photonenergie die Halbwertsbreite des Undulatorstrahls (siehe Abschnitt 3.2). In Tabelle 3.6 ist die ausgewählte Undulator-Harmonische für die jeweilige Photonenergie aufgelistet. Die vertikale Halbwertsbreite des Undulatorstrahls ändert sich mit der Größe des Austrittsspalt (ASP-Wert). Während die Halbwertsbreite für die ASP-Werte 11.0 bis 8.9 über einen großen Energiebereich innerhalb der Unsicherheiten gleich bleibt, ändert sich die Strahlgröße bei kleinen ASP-Werten mit der Energie. Sie wird mit zunehmender Energie immer kleiner, was gegenläufig zur erwarteten Vergrößerung durch die Undulator-Harmonischen ist. Des Weiteren ist die Halbwertsbreite mit ca. $12 \mu\text{m}$ bei den

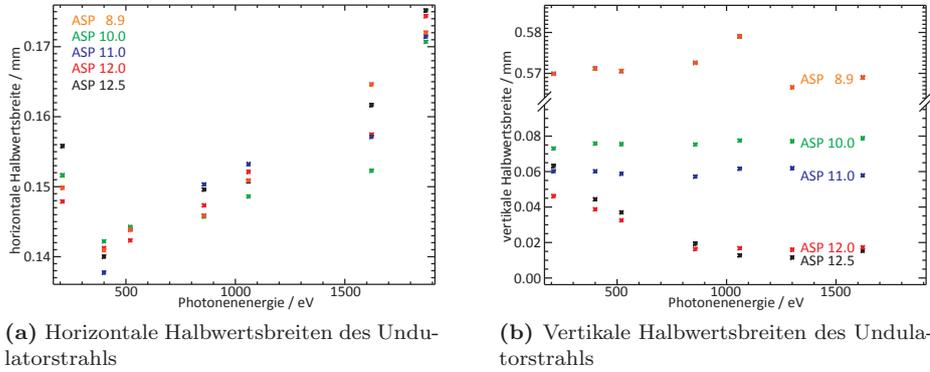


Abbildung 3.13: Horizontale und vertikale Halbweitsbreiten des Undulatorstrahls bei verschiedenen Photonenergien und Austrittsspalt-Werten.

Photonenergie / eV	Und.-Harmonische	hor. FWHM / μm
210	n=1	148
400	n=3	141
520	n=3	142
857	n=5	147
1060	n=5	152
1622	n=7	157
1870	n=9	174

Tabelle 3.6: Undulator-Harmonische und horizontale Halbweitsbreite des Undulatorstrahls für ausgewählte Energien bei einem ASP-Wert von 12.0.

Photonenergien von 857 eV, 1060 eV und 1622 eV bei den ASP-Werten von 12.0 und 12.5 viel kleiner als die erwarteten Strahlgrößen von ca. $40 \mu\text{m}$ bzw. $20 \mu\text{m}$. Das deutet darauf hin, dass der Austrittsspalt nicht korrekt durch die Feinmechanik eingestellt wird. Vergleicht man die Kantenscans bei 1300 eV mit den Bildern vom Fluoreszenzschirm, so gibt es auch hier Abweichungen bei kleinen ASP-Werten. Während die Kantenscans ca. $12 \mu\text{m}$ betragen, erreichen die mit der Kamera und Fluoreszenzschirm bestimmten Halbweitsbreiten nur ca. $22 \mu\text{m}$. Da die Auflösungsvermögen der Kamerasysteme auf ca. $10 \mu\text{m}$ bzw. $13 \mu\text{m}$ bestimmt wurden, ist nun der Fluoreszenzschirm der limitierende Faktor, d.h. der „Blooming Effekt“ sorgt für eine Verbreiterung auf dem Fluoreszenzschirm. Der Kantenscan wird im Folgenden für die Bestimmung der Halbweitsbreite des fokussierten Undulatorstrahls benutzt.

3.5.2 Profilmessung mittels dünner Linien

Die zweite Methode zur Strahlprofilcharakterisierung mittels Abschattung ist die so genannte „Drahtmethode“ [152]. Dabei wird anstelle einer Kante ein schmaler Draht durch den Strahl bewegt. Der Verlauf des Photonенflusses wird wieder mit einer Photodiode gemessen. Die Vorteile sind erstens, dass die Abschattung direkte Informationen über das Strahlprofil enthält. Zweitens kann neben der Halbweitsbreite der Grad der Abschattung zur Strahlbreitenbestimmung herangezogen werden. Je kleiner die Halbweitsbreite des Strahls, umso größer ist die

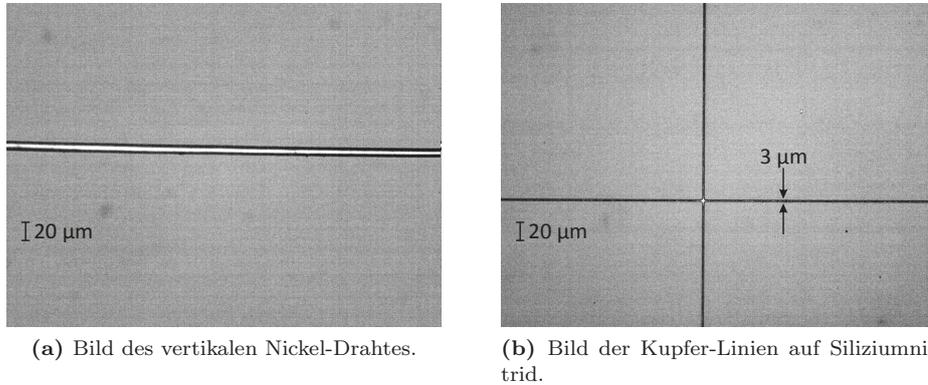


Abbildung 3.14: Mikroskopaufnahmen des Nickel-Drahtes bzw. der Kupfer-Linien. Im Vergleich erkennt man die Verbesserung, die Kupfer-Linien sind gerade und dünner als der Nickel-Draht.

Abschattung durch den Draht. Drittens kann bei geeigneter Wahl des Drahtmaterials auch das Fluoreszenzsignal des Drahtes für die Halbwertsbreitenbestimmung genutzt werden. Die Nachteile liegen in der Vordimensionierung des Drahtes. Ist der Draht wesentlich schmäler als der Strahl, so ist die Abschattung zu gering und eine Bestimmung der Strahlbreite ist nicht oder nur bedingt möglich. Nutzt man das Fluoreszenzsignal des Drahtes für die Halbwertsbreitenbestimmung, spielt dieser Punkt allerdings keine Rolle. Ist der Draht viel breiter als der Strahl, so wirkt er wie eine Kante und bietet keinen weiteren Vorteil zum Kantenscan. Sind Draht und Strahl etwa gleich groß, so muss man bei der Bestimmung der Halbwertsbreite beachten, dass das entstandene Profil eine Faltung aus Strahlbreite und Drahtbreite darstellt. Für eine optimale Bestimmung der Halbwertsbreite sollte die Breite des Strahls etwa 2 bis 3 mal so groß sein wie die Breite des Drahtes. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Ansätze gewählt, um eine dünne Linie zu erhalten. Zunächst wurde ein $10\ \mu\text{m}$ breiter Nickeldraht horizontal bzw. vertikal in einen Probenhalter gespannt. In Abbildung 3.14a ist der vertikale Nickeldraht zu sehen. Es ist erkennbar, dass der Draht keiner Geraden entspricht. Das macht die ermittelte Halbwertsbreite vom Ort des Kantenscans abhängig. Wählt man eine Stelle des Drahtes, der nicht senkrecht zum Strahl verläuft oder eine Struktur besitzt (z.B. einen Knick), so vergrößert das die ermittelte Halbwertsbreite. Zudem ist die Breite von $10\ \mu\text{m}$ nah an der Größe des Strahls, wodurch die Abschattung einer Faltung aus Strahlbreite und Breite des Drahtes entspricht. Deshalb wurde zur Weiterentwicklung der Methode eine $3\ \mu\text{m}$ breite Kupfer-Linie horizontal und vertikal mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (engl.: „plasma-enhanced chemical vapor deposition“ - PECVD) [151] auf ein Siliziumnitrid-Fenster aufgebracht. Die Kupfer-Linien sind in Abbildung 3.14b gezeigt. Das Siliziumnitrid-Fenster ist ca. $200\ \text{nm}$ dick, damit die Undulatorstrahlung auch bei niedrigen Photonenenergien zum großen Teil transmittiert wird, während sie von der Kupfer-Linie absorbiert wird. Damit werden zwei Nachteile des Nickel-Drahtes behoben. Zum einen ist die Kupfer-Linie viel schmäler, was eine bessere Bestimmung der Halbwertsbreite für kleine Strahlgrößen ermöglicht. Das ist insbesondere nach einer Refokussierung der Undulatorstrahlung, die für die Sensitivitätserhöhung des WDS durchgeführt wurde (siehe Abschnitt 4.2.2), von Vorteil. Zum anderen ist die Kupfer-Linie geradlinig, wodurch die Ortsabhängigkeit der Messung vernachlässigt werden kann. Wie oben beschrieben, sollte für die Messung des direkten Undulatorstrahls mit der Drahtmethode der Strahl nicht zu groß sein. Es war daher nicht möglich, mit der Kupfer-Linie die Strahlbreite bei einem ASP-Wert von 8.9 zu bestim-

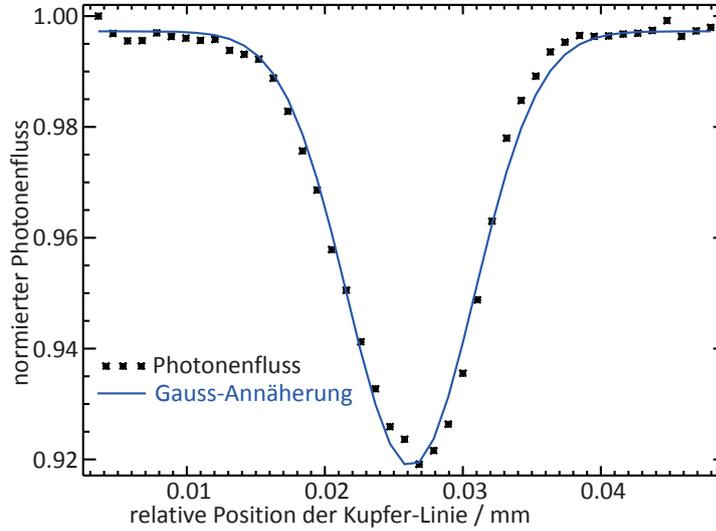


Abbildung 3.15: Bestimmung der Halbwertsbreite des Strahls mittels Abschattung durch eine dünne Kupfer-Linie. In diesem Beispiel beträgt die vertikale Halbwertsbreite $10.9 \mu\text{m}$ bei einer Photonenenergie des Undulatorstrahls von 1300 eV .

men, und es wurden nur die ASP-Werte 12.5 , 12.0 , 11.0 und 10.0 ausgewählt. Beispielhaft für die Messungen ist in Abbildung 3.15 der Drahtscan bei einer Photonenenergie von 1300 eV und einem ASP-Wert von 12.5 dargestellt. Die Ergebnisse der Halbwertsbreitenbestimmung mittels eines Drahtscans sind in Tabelle 3.7 aufgelistet. Die mit der Drahtmethode bestimm-

Photonenenergie / eV	ASP-Wert / mm	vert. FWHM / μm	
		Cu-Linie	Ni-Draht
1060	12.5	11.1	13.5
	12.0	16.4	17.1
	11.0	61.5	61.7
	10.0	76.9	77.4
	8.9	—	540.4
1300	12.5	10.9	13.0
	12.0	15.0	16.5
	11.0	61.2	62.2
	10.0	76.3	76.9
	8.9	—	545.2

Tabelle 3.7: Vertikale Strahlbreiten bei unterschiedlichen ASP-Werten für eine Photonenenergie von 1060 eV und 1300 eV . Bei sehr geringen Strahlbreiten ist der Nickel-Draht bereits zu dick und die ermittelte Halbwertsbreite ist eine Faltung aus Strahlbreite und Breite des Nickeldrahtes.

ten Halbwertsbreiten stimmen gut mit den durch Kantenscans ermittelten Halbwertsbreiten überein. Zudem ist bei kleinen ASP-Werten die Struktur des Undulatorstrahls erkennbar. Bei Strahlgrößen von ca. $10 \mu\text{m}$ ist die mit dem Nickeldraht ermittelte Halbwertsbreite um einige μm größer als die mit der Kupfer-Linie ermittelte. Das liegt daran, dass der Nickeldraht selbst einen Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ hat und die Abschattung somit eine Faltung aus Strahlbreite und Breite des Nickel-Drahtes darstellt, die nicht mehr vernachlässigt werden kann. Für eine

korrekte Halbwertsbreitenbestimmung wäre eine Entfaltung nötig. Da hier die Kupfer-Linien zur Verfügung stehen, wird die Entfaltung an dieser Stelle nicht durchgeführt. Bei der Bestimmung der Halbwertsbreiten des fokussierten Undulatorstrahls waren die Kupfer-Linien zum großen Teil noch nicht vorhanden, weshalb für die Auswertung dieser Messungen eine Entfaltung durchgeführt wurde. Die Unsicherheiten der ermittelten Halbwertsbreiten lassen sich aus der Unsicherheit der Anpassung durch ein Gauß-Profil bestimmen, sie betragen zwischen 2 % und 8 % ($k=2$), je nach Struktur des Kanten- bzw. Drahtscans.

Alle drei Methoden sind für die Strahlprofilcharakterisierung gut geeignet und werden im Folgenden für die Diagnostik des refokussierten Undulatorstrahls herangezogen. Die Aufnahme von Bildern mittels eines Fluoreszenzschirms in Kombination mit einer CMOS-Kamera, welche die Möglichkeit einer schnellen und zuverlässigen Justage der Monokapillare bietet (Abschnitt 4.2.2), ist bei Strahlbreiten unter $20 \mu\text{m}$ jedoch nicht für die Bestimmung der Halbwertsbreite geeignet, da die Auflösungsgrenze ebenfalls bei ca. $20 \mu\text{m}$ liegt. Sowohl der Kantenscan als auch die Drahtmethode sind geeignet, die Halbwertsbreiten kleiner Strahlgrößen zu bestimmen. Dabei liefert die Drahtmethode zusätzlich direkte Informationen über die Struktur des Strahlprofils. Mit diesen Diagnostikwerkzeugen wird die im folgenden Kapitel beschriebene elliptische Monokapillare justiert und die fokussierte Undulatorstrahlung charakterisiert, um die horizontale und insbesondere der vertikale Strahlgröße zu bestimmen, welche das Auflösungsvermögen des Spektrometers maßgeblich beeinflusst.

Kapitel 4

Das wellenlängendispersive Spektrometer und dessen Erweiterung

Im vorigen Kapitel wurde die für die quantitative Untersuchung der Röntgenfluoreszenz genutzte Instrumentierung an der PTB dargestellt. Möchte man hochauflösende Röntgenemissionsspektrometrie durchführen, so reicht das energetische Auflösungsvermögen der Silizium-Drift-Detektoren (SDD), die üblicherweise für die Röntgenfluoreszenzanalyse verwendet werden, nicht mehr aus. Daher wird in der vorliegenden Arbeit ein für den Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung ausgelegtes, wellenlängendispersives Spektrometer (WDS) genutzt. Es ist in der Lage, L-Fluoreszenzlinien von Übergangsmetallen energetisch voneinander zu trennen und ermöglicht in Kombination mit der kalibrierten Instrumentierung der PTB eine quantitative Analyse. Da neue Materialien mit immer geringeren Konzentrationen bzw. Massenbelegung stetig an Bedeutung gewinnen, spielt die Sensitivität des WDS eine immer größere Rolle. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist deshalb, die Sensitivität des WDS soweit zu erhöhen, dass die Untersuchung von nanoskaligen Materialien ermöglicht wird. Um das zu erreichen, wird eine Erweiterung des wellenlängendispersiven Spektrometers vorgenommen. Sie besteht aus einer elliptischen Monokapillare, welche als „single-bounce“ Röntgenoptik die anregende Strahlung auf die Probe fokussiert und dadurch die Anzahl der detektierbaren Fluoreszenzphotonen signifikant erhöht. In diesem Kapitel wird zunächst das genutzte Spektrometer vorgestellt und die gerade genannte Erweiterung beschrieben. Es werden die Vor- und Nachteile von verschiedenen Fokussieroptiken miteinander verglichen und bewertet. Im Anschluss daran wird der experimentelle Aufbau der Kombination aus WDS und Monokapillare dargestellt. Damit ist die Detektion von sehr geringen Massendepositionen bis herab zu Monolagen und die Identifizierung der chemischen Bindung dieser geringen Massendepositionen möglich, was in den anschließenden Kapiteln näher betrachtet wird.

4.1 Das wellenlängendispersive Spektrometer (WDS)

Das hier verwendete wellenlängendispersive Spektrometer (WDS) wurde von M. Müller konzipiert und aufgebaut [96]. Es wurde u.a. für die Bestimmung von Nickel L_{III} Übergangswahrscheinlichkeiten [97] und die Ermittlung der chemischen Bindung von 2 μm bis 40 μm dicken Titanverbindungen [110] genutzt. Die Erweiterung besteht zum einen im Ausbau des Eintrittsspalt, da dieser einen Teil der Fluoreszenzstrahlung blockt und den Raumwinkel des Spektrometers limitiert. Im Gegenzug definiert der Eintrittsspalt das Auflösungsvermögen des Spektrometers. Wird er entfernt, so ist die Quelle der Fluoreszenzstrahlung für die Auflösung maßgeblich. Das bedeutet, dass bei gleicher Auflösung des Spektrometers die Quelle der Fluoreszenzstrahlung ausreichend klein sein muss. Dafür wird eine Refokussierung der Undulatorstrahlung durchgeführt. Das WDS ist ohne den Ausbau des Eintrittsspalt kalibrierbar. Die Möglichkeit der Kalibrierung hat zur Folge, dass die Bestimmung von Fundamentalparametern mit geringen Unsicherheiten möglich ist [96]. Um die Kalibrierbarkeit zu erhalten und trotzdem eine Erhöhung der Sensitivität zu erreichen, wurde zum anderen die Kombination aus Refokussierung der Undulatorstrahlung und Eintrittsspalt des WDS durchgeführt.

4.1.1 Funktionsweise des WDS

Das WDS basiert auf der Rowlandkreisgeometrie [103]. Die einfallende Strahlung gelangt durch einen Eintrittsspalt auf ein Reflexionsgitter und wird in Richtung eines ortsauflösenden Detektors gebeugt. Es befinden sich der Eintrittsspalt, das Reflexionsgitter und der Detektor auf einem Kreis, dessen Radius gleich dem halben Krümmungsradius des Gitters ist. Die Beugung der Strahlung erfolgt nach der Gittergleichung:

$$\sin \alpha + \sin \beta = \frac{m\lambda}{g} \quad (4.1)$$

Dabei ist α der Einfallswinkel, β der Reflexionswinkel, λ die Wellenlänge der gebeugten Strahlung, m die Beugungsordnung und g die Gitterkonstante [31]. In der aktuellen Konfiguration sind zwei Gitter mit unterschiedlicher Strichdichte hintereinander angeordnet worden, um den detektierbaren Energiebereich zu erweitern. Er beträgt mit beiden Gittern 75 eV bis 1760 eV, wobei der Übergangsbereich vom einen Gitter zum anderen bei ca. 500 eV liegt. Die Reflexionsgitter haben Krümmungsradien R_G von 4980 mm und besitzen ein laminares Strichprofil mit einer Strichdichte von 1200 Linien / mm bzw. 300 Linien / mm, was Gitterkonstanten g von $0.0008\bar{3}$ mm bzw. $0.00\bar{3}$ mm entspricht. Das Gitter mit einer Strichdichte von 1200 Linien / mm wird von nun an als Gitter1 bezeichnet, das mit einer Strichdichte von 300 Linien / mm als Gitter2. In Abbildung 4.1 ist ein schematischer Aufbau des WDS gezeigt, wobei dafür zur vereinfachten Darstellung nur ein Gitter angenommen wurde. Für eine hohe Reflektivität und ein optimales Auflösungsvermögen durch eine gute Ausleuchtung der Gitter werden diese unter streifendem Einfall beleuchtet. Die Strahlung trifft die Gitter unter einem nominellen Winkel von 2° , d.h. der Einfallswinkel α zur Gitternormalen beträgt 88° . Beide Gitter sind mit einer jeweils 40 nm dicken Goldschicht auf Chrom bedeckt, dadurch bleibt der Einfallswinkel für alle detektierbaren Photonenenergien unter dem Totalreflexionswinkel (2.1° für 1760 eV an Gold). Bei diesem Spektrometer sind zusätzlich noch horizontale Schneiden zwischen Eintrittsspalt und Gitter positioniert, um eine direkte Belichtung des Detektors zu verhindern, die Beleuchtung auf jeweils nur ein Gitter zu beschränken und die Beleuchtung des Gitters zu definieren. Für eine hohe Sensitivität und für die Möglichkeit, nicht nur eine

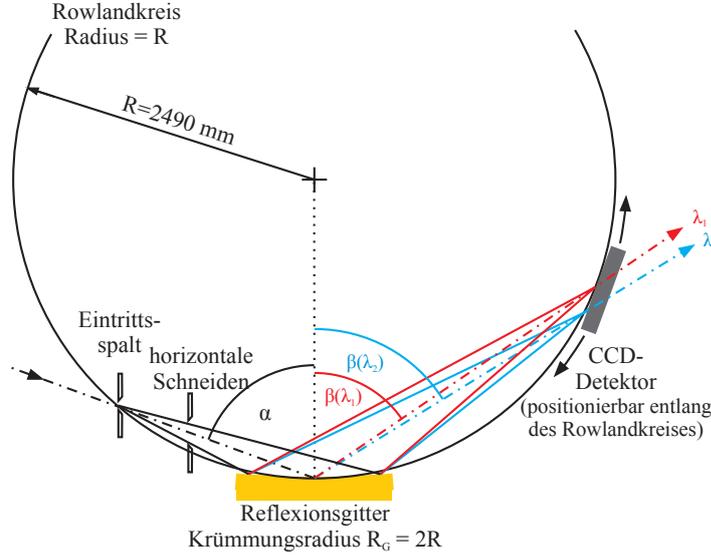


Abbildung 4.1: Skizze des Aufbaus des WDS. Die Fluoreszenzstrahlung gelangt über den Eintrittsspalt und die horizontalen Schneiden auf das Gitter, und wird je nach Wellenlänge λ unter verschiedenen Winkeln β gebeugt. Die Strahlung wird dann durch die Geometrie entsprechend der Wellenlänge auf unterschiedliche Positionen des Rowlandkreises fokussiert. Dort wird die Strahlung dann von einem, entlang des Rowlandkreises positionierbaren, CCD-Detektor detektiert [96].

festen Energie, sondern einen Energiebereich zu detektieren, besitzt das WDS keinen Austrittsspalt. Die Positionen der Reflexionsgitter sind fest, was bedeutet, dass sich die Fokuspositionen für unterschiedliche Photonenenergien an anderen Positionen auf dem Rowlandkreis befinden. Um diese zu erreichen, muss der Detektor auf die entsprechenden Positionen gebracht werden. Dieses geometrische Konzept basiert auf dem Spektrometer von J. Nordgren [100]. Der Abstand r von Eintrittsspalt und der jeweiligen Gittermitte ist durch die Bedingung der Rowlandkreisgeometrie festgelegt:

$$r = R_G \cos \alpha \quad (4.2)$$

Er beträgt für Gitter1 173.8 mm (r_1). Gitter2 ist um 40 mm zu Gitter1 in Richtung des Eintrittsspalt verschoben. Hier beträgt der Abstand $r_2 = 133.8$ mm. Die Länge des Abstands r' vom jeweiligen Gitter und der Fokusposition ist ebenfalls durch die Rowlandkreisgeometrie bestimmt und beträgt:

$$r' = R_G \cos \beta \quad (4.3)$$

Der Winkel β ist durch Gleichung 4.1 festgelegt:

$$r' = R_G \cos\left[\sin^{-1}\left(\frac{m\lambda}{g} - \sin \alpha\right)\right] \quad (4.4)$$

Damit ist der Abstand r' von der Wellenlänge der gebeugten Strahlung abhängig. Für die Justage des Spektrometers ist es hilfreich, die 0. Beugungsordnung zu detektieren. Sie ist unabhängig von der Wellenlänge und der Abstand r' für $m = 0$ beträgt damit für das Gitter1 ebenfalls 173.8 mm. Diese Position kann mit dem Detektor angefahren werden. Für das Gitter2 beträgt $r' = 133.8$ mm. Da das Gitter2 jedoch bereits um 40 mm zu Gitter1 verschoben ist, liegt die Fokusposition ebenfalls effektiv 40 mm weiter vorne auf dem Rowlandkreis. Konstruktionsbedingt ist es daher nicht möglich, die 0. Beugungsordnung des Gitter2 mit dem Detektor zu erreichen.

Der Detektor ist eine ortsauflösende CCD-Kamera der Firma Andor (DO434 Open Front End CCD Camera) mit 1024×1024 Pixeln und einer Pixelgröße von $13 \mu\text{m}$. Die aktive Fläche beträgt ca. $13.5 \text{ mm} \times 13.5 \text{ mm}$. Wie in Abbildung 4.1 zu erkennen, wird der CCD-Detektor unter einem Winkel zur Normalen positioniert. Idealerweise hätte der Detektor die gleiche Krümmung wie der Rowlandkreis, dann würde sich jedes Pixel an der Fokusposition der entsprechenden Energie befinden. Da der CCD-Detektor eben ist, kann nur eine Photonenenergie optimal abgebildet werden, und zwar genau an der Stelle, wo Detektoroberfläche und Rowlandkreis sich treffen. Damit die gesamte Detektoroberfläche möglichst nah am Rowlandkreis liegt, müsste der CCD-Detektor tangential zum Kreis positioniert werden. Es wurde aus mehreren Gründen darauf verzichtet. Zum einen ist die aktive Fläche des Detektors in einen Rahmen gefasst, der $1.4 \text{ mm} \pm 0.2 \text{ mm}$ hoch ist [96]. Das bedeutet, dass bei einem zu geringen Einfallswinkel ein zu großer Anteil der aktiven Fläche nicht beleuchtet werden würde. Der minimale Einfallswinkel für eine komplette Beleuchtung der aktiven Fläche beträgt 15° . Zum anderen darf der Winkel aus zwei physikalischen Gründen nicht zu klein werden. Erstens nimmt die Reflektivität von Silizium im Bereich weicher Röntgenstrahlung (80 eV bis ca. 2 keV) für kleine Einfallswinkel zu. Beispielsweise beträgt sie für eine Photonenenergie von 450 eV bereits ca. 5 %, wenn der Einfallswinkel 5° beträgt [55]. Bei der derzeitigen Konfiguration (ca. 15° Einfallswinkel) liegt die Reflektivität für die niedrigste Photonenenergie bei unter 1 %. Zweitens besitzt der Detektor eine Totschicht von ca. 60 nm, die sich mit kleiner werdendem Einfallswinkel effektiv vergrößert und somit die Nachweisempfindlichkeit des Detektors verkleinert. Im folgenden Abschnitt wird näher darauf eingegangen.

4.1.2 Nachweiseffizienz mit Eintrittsspalt

Die Nachweiseffizienz des WDS setzt sich aus mehreren Teilen zusammen. Der erste Teil ist bedingt durch den kleinen Raumwinkel, den das Spektrometer durch den Eintrittsspalt sieht. Eine geometrische Abschätzung für eine Eintrittsspaltbreite von $21.3 \mu\text{m}$ ergab einen Raumwinkel von ca. $1e^{-5} \text{ sr}$ [96]. Der zweite Teil ist gegeben durch die Beugungseffizienz der Gitter und der Nachweisempfindlichkeit der CCD. Um eine Verbesserung der Detektion der Fluoreszenzstrahlung zu erreichen, die in das Spektrometer gelangen, müsste man zum einen die Reflektivität der Gitter erhöhen. Sie ist energieabhängig und der Verlauf der Reflektivität in Abhängigkeit von der Photonenenergie ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Die Reflektivität wurde an der PTB von der Arbeitsgruppe EUV-Radiometrie [126, 127, 139] mit einer Unsicherheit von weniger als 1.0 % gemessen [96]. Die Nachweiseffizienz der CCD ist ebenfalls energieabhängig und wird mit der spektralen Empfindlichkeit beschrieben [17]. Sie gibt den gemessenen Strom in Abhängigkeit der Strahlungsleistung für eine Photonenenergie E an und hat die Einheit AW^{-1} . Die Zahl der erzeugten Elektronen pro Photon hängt von der Photonenenergie ab, je höher diese ist, umso mehr Elektronen können freigesetzt werden. Das wird durch den Bezug auf die einfallende Strahlungsleistung berücksichtigt. Ein weiterer Punkt in der Nachweiseffizienz der CCD ist neben der spektralen Empfindlichkeit eine Schicht an der Oberfläche der CCD, in der keine Ladungssammlung stattfindet, der so genannten Totschicht. Die Absorption in dieser Schicht ist je nach Photonenenergie unterschiedlich stark. Das beeinflusst die Nachweiseffizienz zusätzlich in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Der Vergleich mit einem kalibrierten Si(Li)-Detektor bei einer anregenden Photonenenergie von 860.9 eV ergab eine Nachweiseffizienz für die Ni-L α Photonenenergie (848.7 eV) von $(9.2 \pm 0.4)e^{-8} \text{AW}^{-1} \text{sr}$ [96]. Die Normierung auf den Einheitsraumwinkel wurde durchgeführt, weil der Raumwinkel beim WDS nicht separat bestimmt werden konnte (nur eine Abschätzung war möglich, siehe oben) und deshalb nur die Produkte aus Nachweiseffizienz und Raumwinkel miteinander verglichen

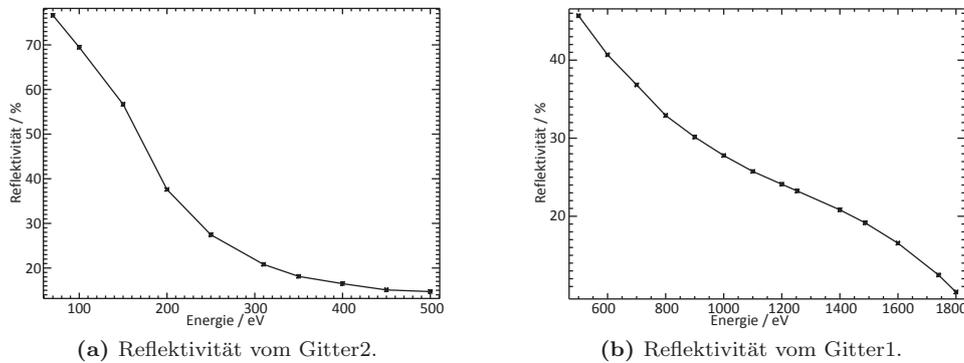


Abbildung 4.2: Reflektivität der beiden aktuell eingebauten Gitter. Gitter1 (1200 mm^{-1}) deckt eine Energie von ca. 500 eV bis 1760 eV ab, Gitter2 (300 mm^{-1}) erweitert die untere Grenze des detektierbaren Energiebereichs auf ca. 70 eV, hat aber bei höheren Energien eine schlechtere Reflektivität als Gitter1.

werden konnten.

4.1.3 Verbesserung der Nachweiseffizienz

Um die Nachweiseffizienz zu erhöhen, gibt es mehrere Möglichkeiten. Zunächst könnte die Beugungseffizienz der ersten Ordnung beider Gitter durch ein Blaze-Profil erhöht werden. Dabei wird die Reflexion an jeder Einzelperiode genutzt, um den Wirkungsgrad der Beugung zu erhöhen. Der Blazewinkel und die Form der einzelnen Gitterstufen werden so gewählt, dass die Reflexionsrichtung an den einzelnen Stufen mit der Richtung der ersten Beugungsordnung zusammenfällt. Es gibt dann eine Überlagerung von der Winkelverteilung der Beugungsordnung und einem scharfen Reflexionsmaximum. Beugungswirkungsgrade von 80 % wären damit möglich. [157]. Die Gitter könnten allerdings nur für eine bestimmte Photonenenergie optimiert werden, was dem gewünschten Spektralbereich von 75 eV bis 1760 eV widerspricht. Praktisch gesehen bedeutet das außerdem, dass die Gitter ausgetauscht werden müssten, was sehr kostspielig ist und unter Umständen auch sehr langwierig sein kann.

Ein weiterer Punkt für die Verbesserung der Nachweiseffizienz des Spektrometers ist die spektrale Empfindlichkeit der CCD. Gerade im niedrigen Energiebereich von 100 eV bis 300 eV sorgt die Totschicht für eine geringe Quantenausbeute, da die CCD aus Silizium besteht und in diesem Energiebereich (oberhalb der Si-L Kante) die Absorption in der Totschicht hoch ist. Eine Abschätzung der Totschichtdicke von 60 nm Silizium mit einer Oberfläche von 3 nm SiO_2 [96] ergibt bei einem Einfallswinkel der Fluoreszenzstrahlung auf die CCD von 15° [96] beispielhaft für eine Photonenenergie von 150 eV eine Absorption von 99.54 %. Sie fällt allerdings rasch, ab einer Photonenenergie von ca. 450 eV beträgt sie nur noch 50 % [55]. Je höher die Absorption in der Totschicht, umso geringer ist der Anteil der Strahlung, die durch die Totschicht transmittiert und detektiert werden kann. In Abbildung 4.3 ist die Transmission der 60 nm dicken Totschicht aus Silizium im relevanten Energiebereich von 75 eV bis 1760 eV unter einem Einfallswinkel von 15° dargestellt [55]. Für eine Erhöhung der Nachweiseffizienz könnte man die CCD durch ein Multi- bzw. MicroChannelPlate (MCP) ersetzen. Die Quanteneffizienz eines MCPs liegt im relevanten Energiebereich bei ca. 5 % bis 20 % [75, 30], was die Nachweisempfindlichkeit gerade für Photonenenergien von 100 eV bis 300 eV um ca. eine Größenordnung erhöhen würde. Der Hauptnachteil ist jedoch die zeitliche Instabilität ei-

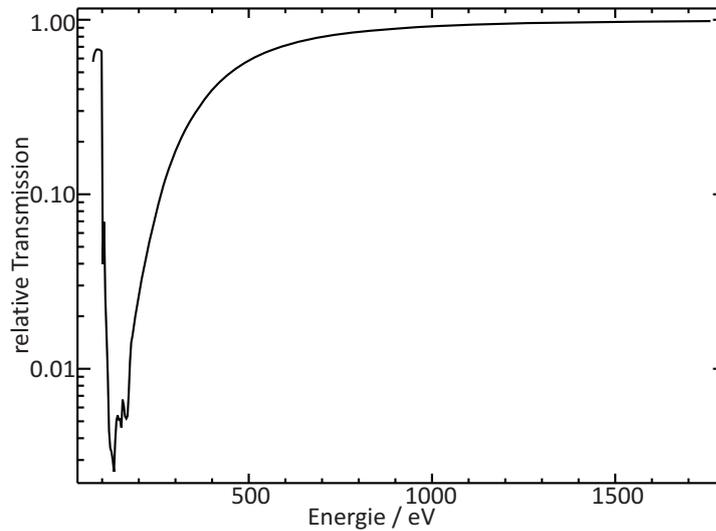


Abbildung 4.3: Absorption einer 60 nm dicken Silizium-Schicht unter einem Einfallswinkel von 15° . Bei Photonenenergien kurz oberhalb der Silizium L-Kante steigt die Absorption stark an, was im Abfall der Transmission erkennbar ist [55].

nes MCPs und die damit verbundene Schwierigkeit der sinnvollen Charakterisierung. Für eine Maximierung der Nachweisempfindlichkeit ohne eine mögliche Kalibrierung ist ein MCP als Detektor jedoch eine gute Alternative zur CCD. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Sensitivität des Spektrometers ist die Erhöhung der einfallenden Fluoreszenzintensität auf das Gitter.

4.1.4 Eintrittsspaltloser Betrieb

Der Eintrittsspalt des WDS bestimmt den Raumwinkel der detektierbaren Strahlung und gleichzeitig das Auflösungsvermögen, da er über die Rowlandkreisgeometrie 1:1 auf die CCD abgebildet wird (siehe Abschnitt 4.1.1). Für eine maximale Nachweisempfindlichkeit wird deshalb bei Messungen mit Eintrittsspalt in der Fokusposition des Strahlrohres gemessen. Dort ist die Strahlungsdichte der Undulatorstrahlung am größten und damit auch die Anzahl an Fluoreszenzphotonen, die durch den Eintrittsspalt auf das Gitter gelangen. Wird der Eintrittsspalt entfernt, so erhöht sich der Raumwinkel der Detektion, jedoch muss die Quelle der Fluoreszenzstrahlung sich nun auf dem Rowlandkreis befinden, damit sie auf die CCD abgebildet werden kann. Des Weiteren ist die Größe der Quelle nun für die Auflösung des Spektrometers von entscheidender Bedeutung. Es ist daher nötig, die Undulatorstrahlung erneut zu fokussieren. Die Aspekte der erneuten Fokussierung, Refokussierung genannt, werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

4.2 Konzept der Refokussierung der Undulatorstrahlung

Die Undulatorstrahlung des PGM-Strahlrohres U49 im Labor der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt bei BESSY II (siehe Abschnitt 3.2) ist bereits durch zahlreiche optische Elemen-

te fokussiert. In der Fokusposition des Strahlrohres hat der Undulatorstrahl eine horizontale Breite von ca. $150\ \mu\text{m}$ und eine vertikale Breite abhängig von der Größe des Austrittsspalt (ASP), da dieser auf die Fokusposition abgebildet wird. Die vertikale Breite der Undulatorstrahlung kann daher zur Zeit von ca. $11\ \mu\text{m}$ bis zu $540\ \mu\text{m}$ variiert werden. Die vertikalen Breiten sind allerdings energieabhängig, siehe dazu Abschnitt 3.2.4. Die Strahlungsleistung (oder Intensität) steigt mit zunehmender Größe des Austrittsspalt um bis zu einem Faktor von ca. 90. Das ist der Extremfall, bei dem der kleinste ASP mit dem größten ASP-Wert verglichen wurde. Im Vergleich zu üblichen ASP-Einstellungen von 11.0 bzw. 10.0 liegt der Gewinn an Strahlungsleistung bei einem ASP-Wert von 8.9 bei einem Faktor von ca. 6.5 bis 7. Der Verlauf der Strahlungsleistung in Abhängigkeit des Austrittsspalt ist in Abbildung 3.9b dargestellt. Der Austrittsspalt bestimmt die Energieauflösung der Undulatorstrahlung. Je größer er wird, umso schlechter ist die Energieauflösung. Da bei Emissionsspektrometrie im Gegensatz zur Absorptionsspektrometrie im wesentlichen die detektierte Fluoreszenzstrahlung eine hohe Energieauflösung haben muss, und nicht die anregende Undulatorstrahlung, kann der Austrittsspalt auf die maximale Größe eingestellt werden. Das erhöht zwar nicht die Nachweeffizienz des WDS, jedoch erhöht sich bei steigender Anregungsintensität auch die Intensität der Fluoreszenzstrahlung der Probe und damit die Nachweisempfindlichkeit des WDS. Mit anderen Worten: Je höher die Anregungsintensität, umso geringere Stoffmengen können nachgewiesen werden. Das kann man jedoch nur dann anwenden, wenn das Auflösungsvermögen des WDS nicht von der Größe der Quelle der Fluoreszenzstrahlung abhängt, also nur mit Eintrittsspalt. Das bedeutet aber auch, dass der relative Anteil der Undulatorstrahlung, der zur detektierten Fluoreszenz beiträgt, mit steigender Größe des Austrittsspalt immer kleiner wird. Zudem steigt die Strahlungsdichte nur gering, so dass der Gewinn an Strahlungsleistung im relevanten Bereich vor dem Eintrittsspalt des WDS ebenfalls nur gering ist. Wenn der Eintrittsspalt entfernt wurde, so bestimmt die vertikale Breite der Undulatorstrahlung das Auflösungsvermögen des WDS und muss somit so klein wie möglich gehalten werden. Eine Refokussierung der Undulatorstrahlung hat demnach gleich mehrere Vorteile. Im optimalen Fall wird die gesamte Undulatorstrahlung auf eine Position refokussiert, die dann vollständig vom Spektrometer detektiert wird, wobei die Größe des Austrittsspalt keine Rolle mehr spielt. Im nicht optimalen Fall, der hier vorliegt, geht ein Teil der Undulatorstrahlung bei der Refokussierung verloren. Es wird jedoch immer noch ein großer Teil der Undulatorstrahlung refokussiert, was zu einer erhöhten Strahldichte im Akzeptanzbereich des Eintrittsspalt führt. In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Möglichkeiten zur Refokussierung diskutiert.

4.2.1 Refokussierung mit Spiegeln

Eine Möglichkeit zur Refokussierung von Undulatorstrahlung ist die Nutzung von zwei hintereinander angeordneten, senkrecht zueinander stehenden Spiegeln, welche die Strahlung in jeweils einer Dimension fokussieren. Bei diesen so genannten Kirkpatrick-Baez-Optiken (KB-Optiken) [66] haben beide elliptisch gekrümmten Zylinderspiegel die gleichen Brennpunkte. Damit fällt die Fokusposition des ersten Spiegels mit der dazu senkrecht stehenden Fokusposition des zweiten Spiegels zusammen. D.h. aber auch, dass der horizontale und vertikale Abbildungsmaßstab einer Lichtquelle unterschiedlich ist, was bedeutet, dass eine punktförmige Quelle zu einem elliptischen Fokuspunkt abgebildet wird [165]. Die Vorteile einer KB-Optik liegen in dem großen Arbeitsabstand und der sehr guten Fokussierung der Strahlung. Strahldimensionen im Submikrometerbereich konnten in anderen Experimenten erzielt werden [123, 62]. Des Weiteren ist durch die Totalreflexion an den Spiegeloberflächen der Verlust an

Photonen durch die Optiken sehr gering. Die Nachteile sind zum einen der hohe Aufwand, der für den Aufbau einer KB-Optik betrieben werden muss. Zum anderen ist der Aufbau unflexibel und der Justageaufwand für die beiden Spiegel, im Vergleich zur Refokussierung mit einer Monokapillare (siehe Abschnitt 4.2.2), hoch.

Für die Nutzung des WDS ist prinzipiell nur die vertikale Fokussierung der anregenden Strahlung von Bedeutung, da über die Reflexionsgitter die Dispersion der Strahlung in dieser Dimension stattfindet. Es wurde daher ein vereinfachter Aufbau mit nur einem, vertikal fokussierenden Spiegel realisiert. Der Spiegel hat folgende Abmessungen: 10 mm Höhe, 15 mm Breite, 100 mm Länge. Der Fokuspunkt des Spiegels liegt ca. 70 mm hinter seinem Mittelpunkt. Diese Maße haben den Vorteil, dass der Spiegel nicht separat in den Strahlengang des Strahlrohres eingebracht werden muss, sondern direkt in die Vakuumkammer mit einem Piezomanipulator positioniert werden kann. Das ermöglicht eine flexible Nutzung bei einem, im Vergleich zu einer KB-Optik, geringen Justageaufwand. Die Nachteile sind experimenteller Art. Zum einen ist der Vorteil der direkten Positionierung des Spiegels in der Vakuumkammer zugleich ein Nachteil, da der Spiegel den Undulatorstrahl ablenkt und somit den Auftreffpunkt auf die Proben verändert. Das hat zur Folge, dass das Spektrometer entsprechend nachjustiert werden muss. Die Justage des WDS in vertikaler Richtung erfolgt jedoch über die Motoren der gesamten Vakuumkammer, was eine Dejustierung des Spiegels zur Folge hat. Der Höhenunterschied zwischen Spiegel und Fokusposition des Undulatorstrahls ist derzeit so groß, dass der entstehende Quellpunkt der Fluoreszenzstrahlung so weit vom Mittelpunkt des Eintrittsspalt des WDS entfernt ist, dass die Fluoreszenzstrahlung bei maximal geöffnetem Eintrittsspalt nicht ins Spektrometer gelangt. Daher ist derzeit in dieser Konfiguration nur eine Messung ohne Eintrittsspalt möglich. Sowohl der Verfahrweg des Manipulators, als auch der Eingangsdurchmesser des Flansches an der Vakuumkammer sind zu gering, um eine Messung in der optimalen Position des WDS zu realisieren. Ein weiterer Nachteil ist begründet durch die horizontale Breite des Undulatorstrahls. Im Folgenden werden zur Veranschaulichung die Begriffe x-y-z-Achse eingeführt: Die z-Achse ist die Achse der Ausbreitungsrichtung der Undulatorstrahlung. Die x-Achse ist senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Undulatorstrahlung und spannt zusammen mit der z-Achse eine Ebene parallel zur Ebene des Bodens auf. Die y-Achse steht senkrecht auf der x-z-Ebene und ist ein Maß für die Höhe. Ist die Ausbreitung des horizontalen Strahls zu groß, so wirkt sich das durch die 45° Geometrie auf den Quellpunkt der Fluoreszenzstrahlung aus. Wenn die Undulatorstrahlung die Probe unter 45° trifft, so ist die horizontale Ausdehnung auf der Probe die Projektion z' der horizontalen Strahlbreite mit dem Sinus des Einfallswinkels.

$$z' = x/\sin(\theta) \quad (4.5)$$

Hierbei sind x die horizontale Breite des Undulatorstrahls und θ der Einfallswinkel auf die Probe. Je kleiner der Winkel wird, umso größer wird die Ausdehnung des horizontalen Strahlprofils entlang der z-Achse auf der Probe. Der Anteil entlang der x-Achse ist unabhängig vom Einfallswinkel und hat die Ausdehnung der horizontalen Breite des Undulatorstrahls. Bei der Refokussierung mit dem hier verwendeten Spiegel wird diese Dimension nicht fokussiert und hat daher bei einem Abstand von ca. 1500 mm hinter der Fokusposition des Strahlrohres bereits eine Ausdehnung von ca. 850 μm . Das bedeutet aber, dass die Quelle der Fluoreszenzstrahlung die Bedingung für die Rowlandkreisgeometrie nur noch eingeschränkt erfüllt. Für unterschiedliche Positionen der z-Achse befindet sich die Quelle an unterschiedlichen Positionen der x-Achse, aber nur eine Position auf der x-Achse befindet sich auf dem Rowlandkreis. Zur Veranschaulichung dienen die Abbildungen 4.4 und 4.5. Die Draufsicht in Abbildung 4.4 zeigt, welchen Einfluss die horizontale Strahlgröße der Undulatorstrahlung auf die Position des Quellpunktes der Fluoreszenzstrahlung hat. Es wurde hier ein vereinfachter Strahlengang für die Fluoreszenzstrahlung angenommen, um die schematische Zeichnung nicht zu überladen.

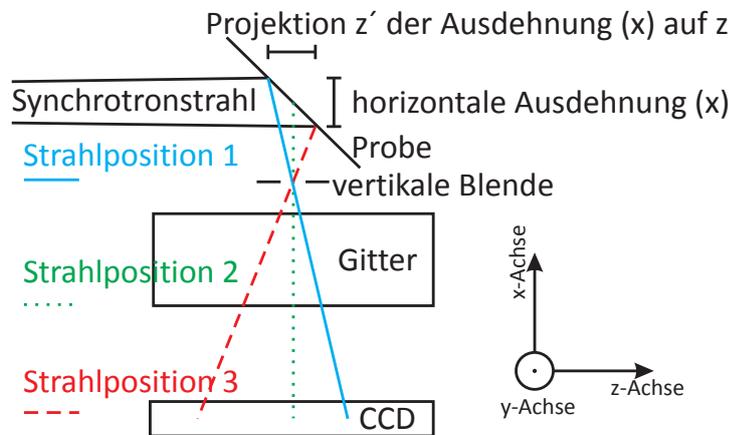


Abbildung 4.4: Schematische Draufsicht des Spektrometers zur Veranschaulichung der Auflösungsreduzierung durch eine große horizontale Ausdehnung des Synchrotronstrahls.

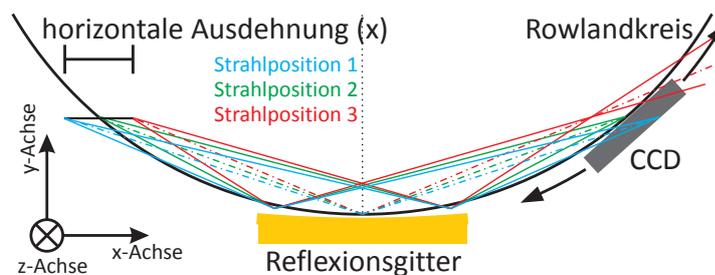


Abbildung 4.5: Schematische Seitenansicht des Spektrometers zur Veranschaulichung der Auflösungsreduzierung durch eine große horizontale Ausdehnung des Synchrotronstrahls.

Die Strahlengänge der Fluoreszenzstrahlung mit den Strahlpositionen 1 und 3 entsprechen den äußeren Rändern des Undulatorstrahls auf der Probe, der Strahlengang mit der Strahlposition 2 dessen Mitte. Eine vertikale Blende wurde 60 mm hinter der Position des Eintrittsspalt positioniert, um die Gitter nicht horizontal zu überstrahlen. Damit werden Abbildungsfehler an den Rändern der Gitter vermieden. Des Weiteren wurde darauf geachtet, dass die Fluoreszenzstrahlung beim größtmöglichen Abstand der CCD-Kamera diese nicht überstrahlt. Man kann deutlich sehen, dass die unterschiedlichen Strahlpositionen auf verschiedene Bereiche der CCD abgebildet werden. In der Seitenansicht in Abbildung 4.5 ist zu erkennen, dass die drei Strahlpositionen sowohl einen Einfluss auf die vertikale Position der Fluoreszenzstrahlung auf der CCD, als auch auf die Fokusposition haben. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 4.5 die Beugung in der 0. Ordnung dargestellt, bei der Einfallswinkel gleich Ausfallwinkel gilt. Der Einfluss der Quellengröße auf die Fokusposition lässt sich aber auf die Beugung der 1. Ordnung übertragen. Befindet sich die Quelle der Fluoreszenzstrahlung nicht auf dem Rowlandkreis, so ändert sich entsprechend der Quellenlage die Lage der Fokusposition entlang der x-Achse. Um diesen Effekt sichtbar zu machen, wurde ein vertikal gespannter Nickeldraht mit einem Durchmesser von $10\ \mu\text{m}$ an verschiedene x-Positionen des refokussierten Undulatorstrahls gestellt und jeweils die Fluoreszenzstrahlung in der 0. Ordnung mit der CCD-Kamera detektiert. Damit hat man ein Werkzeug, mit dem man die verschiedenen Strahlpositionen einzeln analysieren kann. In Abbildung 4.6a sind die CCD-Spektren für die Strahlpositionen 1 bis 3 dargestellt. Für unterschiedliche Strahlpositionen des Undulatorstrahls wird die Fluoreszenzstrahlung auf

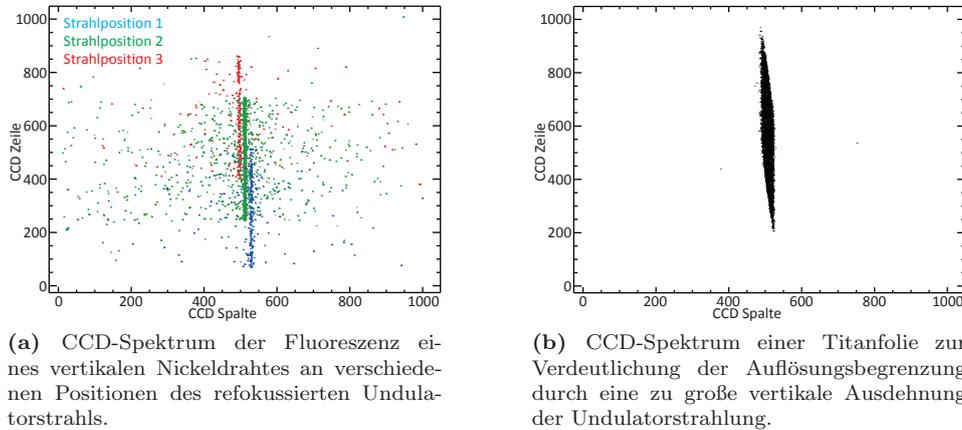


Abbildung 4.6: CCD Spektren der 0. Ordnung eines Nickeldrahtes bei unterschiedlichen Positionen auf der x-Achse (a) und einer Titan-Folie (b). Zu sehen ist die Ausdehnung der anregenden Undulatorstrahlung durch die Verschiebung der Linienlage bzw. die Verbreiterung der Linie.

unterschiedliche Bereiche der CCD abgebildet und beeinflusst damit die Auflösung des Spektrometers. Man kann eine Verschiebung des Schwerpunktes der Linie von rechts oben nach links unten erkennen. Das stimmt mit den Überlegungen der Strahlengänge mit den jeweiligen Strahlpositionen des Undulatorstrahls überein. In Tabelle 4.1 sind die horizontalen und vertikalen Schwerpunktpositionen der Linie auf der CCD sowie die Halbwertsbreite in Pixeln in Abhängigkeit der Position des Nickeldrahtes auf der x-Achse eingetragen. Man sieht, dass

x-Position / mm	Schwerpunkt CCD-Spalte	Schwerpunkt CCD-Zeile	FWHM / Pixel
-0.425	497.8	693.1	7.18
-0.175	506.6	537.4	5.04
0.000	512.4	473.9	3.83
0.175	518.9	405.0	4.02
0.315	523.3	355.5	4.24
0.495	529.2	294.6	5.08

Tabelle 4.1: Horizontale und vertikale Schwerpunkte sowie die FWHM in Pixeln in Abhängigkeit der x-Position des Nickeldrahtes.

bei einer Abweichung der x-Position des Nickeldrahtes von der Nullposition die Halbwertsbreite der Fluoreszenzlinien in der 0. Ordnung ansteigt, die Fokusposition also verlassen wird. Des Weiteren kann man aus den Schwerpunktpositionen der Fluoreszenzlinie an den minimalen und maximalen X-Positionen eine horizontale Größenabschätzung des Undulatorstrahls durchführen. Die Differenz aus den extremen Schwerpunktpositionen der CCD-Zeilen beträgt 342.5 Pixel. Bei einer Pixelgröße von $13 \mu\text{m}$ ergibt sich eine Verschiebung von ca. 4.5 mm auf der CCD-Kamera. Geht man davon aus, dass die Fluoreszenz am Ort des Eintrittspaltes entstanden ist, so ist die Abschätzung der Strahlgröße über den Strahlensatz möglich. Bei einer Gesamtentfernung von Quelle zur CCD-Kamera von 347.6 mm und einer Position der vertikalen Blende von 60 mm hinter der Eintrittspaltposition ergibt sich eine Vergrößerung der horizontalen Strahlgröße um einen Faktor von ca. 4.8. Bei einer Verschiebung von 4.5 mm

ergibt sich eine horizontale Strahlgröße von ca. $940 \mu\text{m}$. Da die x-Positionen des Nickeldrahtes bekannt sind, kann über die Differenz der Extrempositionen die Breite direkt abgelesen werden, sie beträgt $920 \mu\text{m}$, was gut mit der ermittelten Breite über die Fluoreszenzlinien auf der CCD übereinstimmt. Durch eine Superposition aller Spektren mit den verschiedenen Strahlpositionen erhält man das zu erwartende Spektrum einer ausgedehnten Probe, wie z.B. einer Folie (siehe Abbildung 4.6b). Das heißt jedoch, dass bei einer zu großen horizontalen Ausdehnung der Quelle der Fluoreszenzstrahlung die Auflösung des Spektrometers zu schlecht wird, so dass sinnvolle Messungen nicht mehr möglich sind. Es wird daher eine andere Möglichkeit der Refokussierung für die Erweiterung des WDS genutzt, nämlich eine Refokussierung mit Hilfe einer Monokapillare.

4.2.2 Refokussierung mit einer Monokapillare

Die in dieser Arbeit realisierte Methode ist die Refokussierung der Undulatorstrahlung mit einer elliptischen Monokapillare [19, 6]. Sie hat den Vorteil, dass sie im Gegensatz zur Refokussierung mit Spiegeln schnell und einfach in den Strahlengang gebracht werden kann. Wie bereits beschrieben ist für eine Refokussierung mit zwei Spiegeln eine Erweiterung des Strahlrohres nötig. Diese entfällt bei der Nutzung einer Monokapillare, da der Fokusabstand F_2 der Monokapillare sehr gering ist und damit die Halterung für die Monokapillare innerhalb der Vakuumkammer angebracht werden kann (siehe Abschnitt 4.3.1). Ein großer Vorteil ist, dass die Strahleigenschaften des refokussierten Undulatorstrahls wie z.B. Fokusgröße, Fokusposition oder Strahldivergenz nicht oder nur sehr schwach von der Photonenenergie abhängen. Da nur eine Reflexion an der Kapillarinnenwand stattfindet, ist nur der Totalreflexionswinkel für die Energieabhängigkeit verantwortlich. Für hohe Photonenenergien könnte der Totalreflexionswinkel in der Spitze der Monokapillare überschritten werden, was eine Änderung der Strahleigenschaften nach der Fokussierung zur Folge hätte. Eine Abschätzung des Reflexionswinkels in der Spitze ergab einen Wert von ca. 0.7° . Das ist jedoch noch unterhalb des Totalreflexionswinkels von Siliziumdioxid bei einer Photonenenergie von 1760 eV , der oberen Grenze des Energiebereichs des Spektrometers. Ein weiterer Vorteil ist, dass eine Monokapillare flexibel an verschiedenen Strahlrohren eingesetzt werden kann und nicht wie eine KB-Optik auf ein Strahlrohr beschränkt ist. Dabei ist es zwar gut möglich, dass die erreichten Parameter (Fokusgröße, Strahldivergenz etc.) schlechter sind, es wird dennoch eine Fokussierung der Strahlung erreicht. So kann beispielsweise die Refokussieroptik ohne weiteres am SX700-Strahlrohr verwendet werden. Im unteren Energiebereich von Kristallmonochromatoren (1.5 keV bis 2.5 keV , realisiert mit InSb-Kristallen) kann ebenfalls mit der Monokapillare eine gute Refokussierung erreicht werden. Für höhere Photonenenergien ist immer noch eine Fokussierung im Bereich von $50 \mu\text{m}$ oder weniger möglich, da die Spitze der Monokapillare eine Öffnung von $50 \mu\text{m}$ besitzt. Diesen Vorteilen stehen die Nachteile des geringen Fokusabstandes und des geringen Eingangsdurchmessers der Monokapillare gegenüber. Der geringe Fokusabstand sorgt dafür, dass die Monokapillare sehr nah an die Probenoberfläche gebracht werden muss und damit eine Analyse der Fluoreszenzstrahlung durch Detektoren oder Spektrometer allein aus Platzgründen erschwert. Der vergleichsweise geringe Eingangsdurchmesser der Monokapillare begrenzt den nutzbaren Anteil der Undulatorstrahlung. Ein Teil der Photonen gelangt nicht in die Optik und ist damit für eine Nutzung verloren. Ein weiterer Punkt ist die vergleichsweise hohe Divergenz der fokussierten Strahlung, die jedoch für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente nicht von Bedeutung ist. Insgesamt ist die Monokapillare aber die beste Wahl für die hier angestrebte Fokussierung der Undulatorstrahlung für eine Sensitivitätserhöhung des WDS, wenn man von einem Aufbau mit einer KB-Optik absieht.

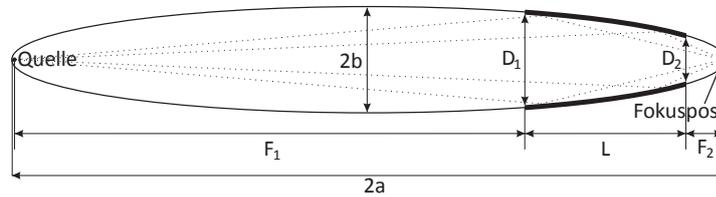


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung einer elliptischen Monokapillare. Der eigentliche Glaskörper ist ein Ausschnitt aus einem Ellipsoiden [152]. Die Erklärung der Bezeichnungen findet sich in Tabelle 4.2.

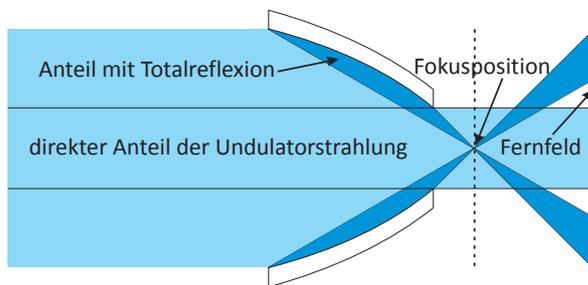
Funktionsweise einer Monokapillare

Im Folgenden wird die Funktionsweise der Monokapillare beschrieben. Die Fokusposition der Undulatorstrahlung dient als Quelle, die mit der Monokapillare auf eine zweite Fokusposition durch einmalige Totalreflexion fokussiert wird. Die elliptische Form der Monokapillare sorgt für eine Fokussierung sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Dimension. In Abbildung 4.7 ist eine schematische Zeichnung einer der verwendeten Monokapillaren gezeigt. Der Vergrößerungsfaktor ist theoretisch gegeben durch das Verhältnis aus dem Abstand von Quellpunkt und Reflexionspunkt und dem Abstand aus Reflexionspunkt und Fokuspunkt der Monokapillare. Der Reflexionspunkt ist im Experiment kein einzelner Punkt, sondern die gesamte Kapillarinnenfläche. Die Dimensionierung der Kapillare (L) bestimmt demnach den Vergrößerungsfaktor. In Tabelle 4.2 werden die Bezeichnungen aus Abbildung 4.7 beschrieben und die Abmessungen für die hauptsächlich verwendete Monokapillare aufgelistet. Für eine optimale

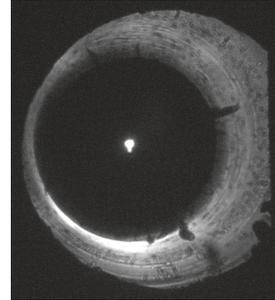
Parameter	Beschreibung	nominelle Werte / mm
$2a$	2 · große Halbachse	485.0
$2b$	2 · kleine Halbachse	0.424
F_1	Abst. Quelle-Kapillare	427.8
F_2	Abst. Kapillare-Fokuspos.	2.2
L	Länge Kapillare	55.0
D_1	Eingangsdurchmesser	0.27
D_2	Ausgangsdurchmesser	0.057

Tabelle 4.2: Geometrische Parameter der hauptsächlich verwendeten Monokapillare. [85]

Refokussierung sollte die Monokapillare im Abstand F_1 zur Quelle positioniert werden. Der Abstand von der Spitze der Monokapillare bis zur Fokusposition (F_2) ist mit wenigen Millimetern im Vergleich zu einer Refokussierung mit Spiegeln sehr gering. Das hat den Nachteil, dass die Monokapillare sehr nah an die Probe gebracht werden muss. Der Eingangsdurchmesser D_1 spielt die entscheidende Rolle bei der Bewertung der Effizienz der Monokapillare. Hierbei muss zwischen effektiver und relativer Transmission unterschieden werden. Die relative Transmission ist das Verhältnis aus der Anzahl Photonen, die die Monokapillare verlassen und der Anzahl Photonen, die in die Monokapillare gelangen, d.h. es wird nur die Absorption in der Kapillare selbst berücksichtigt. Die Absorption ist durch die einmalige Reflexion an der Kapillarinnenwand und den kleinen Reflexionswinkeln, die fast überall in der Kapillare unterhalb des Totalreflexionswinkels liegen, gering und liegt im Bereich von 5 % [152]. Sie ist bedingt durch die Herstellungsgenauigkeit der abbildenden Optik wie z.B. lokale Abweichungen im Reflexionswinkel (slope error) oder Rauigkeit der Kapillarinnenseite [61]. Die effektive Transmission ist in dieser Arbeit das Verhältnis aus Photonenfluss mit Kapillare und Photonenfluss



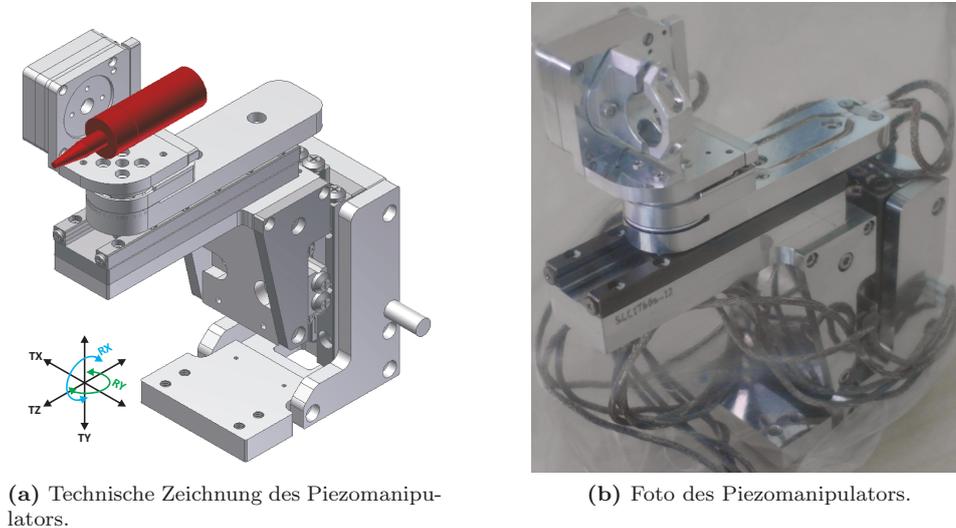
(a) Schematische Darstellung des Strahlenganges in der Monokapillare. Ein Teil der Undulatorstrahlung gelangt ungestört durch die Optik, der andere Teil wird durch einmalige Reflexion an der Kapillarinnenseite auf die Fokusposition refokussiert und läuft danach wieder auseinander (nach [25]).



(b) Aufnahme des Fernfeldes der refokussierten Undulatorstrahlung.

Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Strahlenganges in der Monokapillare (a) und Bild des Fernfeldes der fokussierten Undulatorstrahlung (b). Zu sehen ist der direkte Anteil in der Mitte (punktförmige Intensität) und der reflektierte Anteil als kreisförmige Intensität. Es sind Verunreinigungen und Herstellungsungenauigkeiten erkennbar.

ohne Kapillare. Diese Größe ist deshalb wichtig, weil es gerade ein Ziel dieser Arbeit ist, so viele Photonen wie möglich in das Spektrometer zu bekommen, um dessen Sensitivität zu erhöhen. Bei der effektiven Transmission spielt deshalb der Teil der Undulatorstrahlung eine Rolle, der aufgrund der Geometrie der Monokapillare außerhalb des Eingangsdurchmessers D_1 auf die Kapillare trifft und bereits dort durch Absorption verloren geht. Die effektive Transmission variiert je nach Entfernung zur Fokusposition der Undulatorstrahlung und Größe des Austrittspaltes des Strahlrohres (ASP-Wert). Ein weiterer Faktor für die Güte der Refokussierung ist der Ausgangsdurchmesser D_2 . Dieser bestimmt den Durchmesser des Anteils an unfokussierter Undulatorstrahlung, welche ohne Reflexion durch die Monokapillare gelangt. Je größer D_2 , umso größer wird der Anteil an unfokussierter Undulatorstrahlung sowie dessen Durchmesser. Der Ausgangsdurchmesser ist zu groß gewählt, wenn der Anteil an unfokussierter Strahlung, der direkt durch die Monokapillare gelangt, so groß geworden ist, dass er die Produktion der Fluoreszenzstrahlung dominiert. In Abbildung 4.8a ist der refokussierte und der unfokussierte Anteil der Undulatorstrahlung schematisch dargestellt. Im Fernfeld kann man dann beide Anteile voneinander trennen und dadurch zusätzlich die Justage der Monokapillare überprüfen und die Güte der Kapillare bewerten. Ist die Monokapillare gut justiert, so entsteht im Fernfeld ein punktförmiger Bereich hoher Intensität durch die unfokussierte Undulatorstrahlung und eine kreisförmige Intensitätsverteilung um diesen Punkt durch die fokussierte Undulatorstrahlung, die aufgrund der Divergenz auseinandergelaufen ist. Abbildung 4.8b zeigt ein Bild des Fernfeldes einer nicht verwendeten Monokapillare. Man kann hier erkennen, dass die Monokapillare noch nicht optimal justiert wurde. Zusätzlich kann man Ungenauigkeiten in der Herstellung (Struktur in der kreisförmigen Intensität) und Verunreinigungen (dunkle Bereiche auf der kreisförmigen Intensität) identifizieren. Möchte man den unfokussierten Anteil der Undulatorstrahlung blocken, so muss ein Strahlstopper (engl.: „beamstop“) in den Strahlengang gebracht werden [25]. In dieser Arbeit wurde darauf verzichtet, da der unfokussierte Anteil der Undulatorstrahlung durch den Eintrittspalt des Spektrometers begrenzt wurde. Eine genauere Betrachtung des unfokussierten Anteils findet sich in Abschnitt 5.1. Da die Monokapillare immer ein Ausschnitt eines Ellipsoiden ist, verändert man durch eine Variation von D_2 auch immer den Bereich des Ellipsoiden, der für die Monokapillare verwendet werden würde. Für



(a) Technische Zeichnung des Piezomanipulators.

(b) Foto des Piezomanipulators.

Abbildung 4.9: Schematische Darstellung und ein Foto des Piezomanipulators.

sehr kleine Durchmesser von D_2 steigen dann aber die Reflexionswinkel im vorderen Bereich der Monokapillare, so dass die Absorption in diesem Bereich zunimmt. Des Weiteren wird die theoretische Form des Ellipsoids dadurch nicht beeinflusst, was bedeutet, dass mit variierendem Ausgangsdurchmesser D_2 auch der Abstand von der Kapillare zur Fokusposition (F_2) variiert. Für kleinere D_2 verkleinert sich F_2 . Da für eine sinnvolle Nutzung der Monokapillare der Abstand F_2 nicht zu klein werden darf, ist auch der Ausgangsdurchmesser D_2 nach unten limitiert.

4.3 Experimentelle Verbindung von Monokapillare und WDS

Im folgenden Abschnitt wird der Versuchsaufbau bestehend aus der Monokapillare auf einem Piezomanipulator zusammen mit dem WDS dargestellt und die Leistungsfähigkeit der Monokapillare durch die in Kapitel 3.2.4 vorgestellten Diagnostiktools untersucht.

4.3.1 Piezoelektrisch angetriebener Manipulator für Monokapillare

Für eine schnelle und einfache Justage der Monokapillare wurde ein Piezomanipulator verwendet. Dieser besitzt fünf Achsen, drei Translationsachsen und zwei Rotationsachsen. Die Translation kann parallel zur x-, y- und z-Achse (siehe Abschnitt 4.2.1) durchgeführt werden, die Rotation kann um die x- und die y-Achse erfolgen. Da die Monokapillare rotationssymmetrisch um die z-Achse ist, wurde auf die Möglichkeit der Rotation um diese Achse verzichtet. In Abbildung 4.9 ist eine CAD-Zeichnung und ein Foto des Piezomanipulators zu sehen. Der Piezomanipulator hat die Vorteile, dass er im Vergleich zu einem herkömmlichen, über eine Feinmechanik angetriebenen Manipulator sehr viel kompakter ist und dadurch direkt in die

Vakuumkammer eingebaut werden kann. Das ermöglicht einen flexiblen Einsatz des Manipulators für andere Experimente, wie beispielsweise den Aufbau eines von Hamos Spektrometers an der PTB [46]. Des Weiteren ist die Verfahrengenauigkeit bei einem Piezomanipulator wesentlich höher als bei einem herkömmlichen Manipulator. Neben der besseren Verfahrengenauigkeit besitzt der Piezomanipulator durch die Verfahrensmethode mittels Piezoelemente kein Flankenspiel in den Zahnrädern (engl.: „backlash“), wie es bei einem feinmechanisch betriebenen Manipulator der Fall ist, da keine Zahnräder vorhanden sind. Dadurch kann ohne weiteres eine reproduzierbare Justage der Monokapillare durchgeführt werden. Der Verfahrensmethode basiert auf dem piezoelektrischen Effekt [21, 15], bei dem durch anlegen einer elektrischen Spannung an einen Kristall eine Verformung in den Elementarzellen des Kristalls durch eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte stattfindet. Das Verfahren eines Objektes geschieht in zwei Schritten. Wird ein Piezoantrieb langsam über den piezoelektrischen Effekt verformt, so bewegt sich eine, auf den Piezoantrieb gelegte, Laufschiene durch die Haftreibung mit. Das geschieht bis zu einer maximalen Spannung. Im zweiten Schritt wird dann die Spannung abrupt ausgeschaltet, so dass sich der Piezoantrieb sehr schnell wieder auf seine ursprüngliche Länge verkürzt. Dadurch ist die Haftreibung nicht mehr groß genug und die Laufschiene verharrt in der zuvor eingenommenen Position. Sie ist effektiv um die Länge der Verformung des Piezoantriebes bewegt worden [136]. Die Schritte können nun beliebig oft wiederholt werden, was einen Verfahrensweg von mehreren 10 mm mit einer Auflösung im Nanometerbereich ermöglicht. Die technischen Daten des Piezomanipulators sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Technische Daten	Größe
Sensorauflösung Translation	1 nm
Sensorauflösung Rotation	25 μ°
UHV-Kompatibilität	10e ⁻⁹ mbar
Verfahrensweg x-Achse	16 mm
Verfahrensweg y-Achse	29 mm
Verfahrensweg z-Achse	35 mm
Verfahrensweg Rotationsachsen	360°
Gesamtgewicht	ca. 300 g
Nutzlast	30 g

Tabelle 4.3: Technische Daten des Piezomanipulators [136].

4.3.2 Experimenteller Aufbau des WDS mit Refokussierung

In Abbildung 4.10 ist der schematische Versuchsaufbau dargestellt. Die Undulatorstrahlung wird durch die Monokapillare fokussiert. An der Fokusposition befinden sich die Proben unter einem Einfallswinkel von 45°. Das WDS ist senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Undulatorstrahlung montiert. Das hat den Vorteil, dass der Streuwinkel zwischen Undulatorstrahl und Detektor 90° beträgt. Bei diesem Winkel sind die Rayleigh- und Compton-Streuerquerschnitte für linear polarisierte Strahlung minimal und somit ist auch der Streuuntergrund auf der CCD minimal [155]. Zudem kann bei dünnen Folien die Transmission mittels kalibrierter Photodioden gemessen werden, was für eine mögliche Bestimmung von Fundamentalparametern wie z.B. Fluoreszenzausbeuten wichtig ist [13]. Befinden sich die Strahldiagnostiken im fokussierten Undulatorstrahl, so werden die kalibrierten Photodioden als auch eine CMOS-Kamera für die Detektion der Strahlung verwendet. Der gesamte Aufbau befindet sich in einer Vakuum-

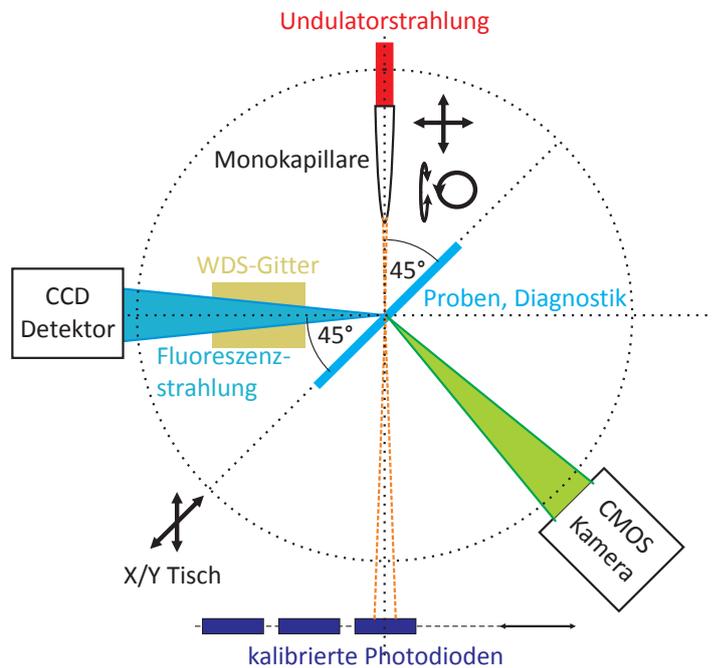


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Die monochromatisierte Undulatorstrahlung wird durch die Monokapillare auf die Probenposition fokussiert und regt in der Probe Fluoreszenzstrahlung an. Diese wird dann mit Hilfe des Spektrometers detektiert. Eine CMOS-Kamera ist auf die Rückseite der Proben gerichtet für die Positionierung der Kapillare und eine qualitative Analyse des Strahlprofils auf einem Fluoreszenzschirm.

kammer, die bei einem Druck von $10e^{-6}$ mbar bis $10e^{-7}$ mbar betrieben wird. Der Hauptgrund dafür liegt in der Absorption sowohl der Undulatorstrahlung als auch der Fluoreszenzstrahlung durch die Gase Stickstoff, Sauerstoff und der restlichen Spurengase der Luft. Bei einem Energiebereich der Photonen von 75 eV bis 1760 eV würde bei Normaldruck (1 bar) die Strahlung bereits nach wenigen Zentimetern vollständig absorbiert werden. Des Weiteren werden die verwendeten Detektoren peltiergekühlt und weit unterhalb von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben und würden bei Normaldruck sehr schnell vereisen. Die Vakuumkammer ist über ein Ventil mit dem PGM-Strahlrohr (siehe Abschnitt 3.2) verbunden und kann für Umbauarbeiten oder den Wechsel von Proben separat belüftet und evakuiert werden. In Abbildung 4.11 ist ein Bild des Inneren der Vakuumkammer zu sehen. Hier kann man den Strahlengang von Undulatorstrahlung und Fluoreszenzstrahlung erkennen. In der abgebildeten Position des Piezomanipulators gelangt die Undulatorstrahlung unfokussiert auf die Proben, die sich auf einem Probenhalter befinden. Der Probenhalter ist sowohl nach links und rechts, also auch in der Höhe verfahrbar. Der Fahrweg in der Höhe ist so groß, dass der Probenhalter vollständig aus dem Strahlengang gefahren werden kann. Das ist für eine direkte Messung des unfokussierten Photonenflusses mit einer kalibrierten Photodiode, die sich hinter dem Probenhalter befindet, wichtig. Für die Refokussierung der Undulatorstrahlung wird die Monokapillare mit dem Piezomanipulator in den Strahlengang gestellt. Idealerweise ändert sich die Richtung der Undulatorstrahlung und die Mittelpunktposition auf der Probe dabei nicht. Die entstandene Fluoreszenzstrahlung gelangt dann durch den Eintrittspalt des WDS auf eines der beiden Gitter.

Für die qualitative und quantitative Untersuchung von nanoskaligen Materialien mittels Röntgenemissionsspektrometrie im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung bedarf es sensitiver

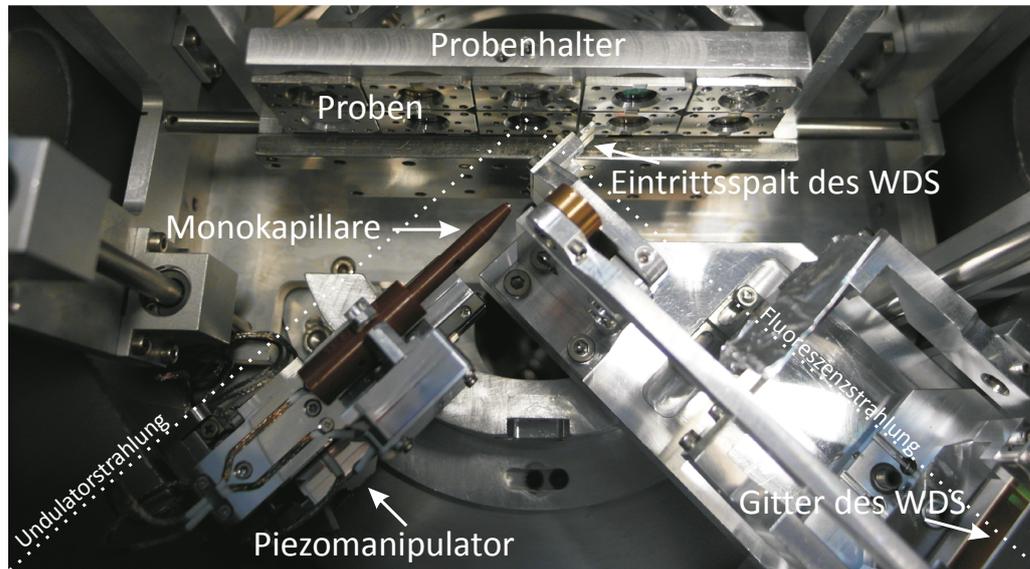


Abbildung 4.11: Bild des Versuchsaufbaus mit der Refokussierung der Undulatorstrahlung durch eine Monokapillare und dem wellenlängendispersiven Spektrometer. Zu sehen ist der Piezomanipulator, auf dem die Monokapillare montiert ist. Diese befindet sich im hier gezeigten Bild nicht im Strahlengang der Undulatorstrahlung. Vom WDS kann man den Eintrittsspalt und eins der zwei Gitter sehen.

Spektrometer. Dafür wurde das zur Verfügung stehende, wellenlängendispersive Spektrometer der PTB um eine Fokussieroptik im Anregungskanal erweitert. Es wird dazu eine elliptische Monokapillare verwendet, die die anregende Undulatorstrahlung effektiv auf die Probenoberfläche fokussiert, was zu einer deutlichen Erhöhung der detektierten Fluoreszenzintensität führt. Es wurde eine Monokapillare verwendet, da eine KB-Optik einen höheren Justageaufwand aufgewiesen hätte und teilweise stationär in das bestehende Strahlrohr hätte integriert werden müssen. Zudem sind die Kosten im Vergleich zu der Monokapillare bedeutend größer. Der Nachteil des vergleichsweise geringen Arbeitsabstandes bei der Monokapillare spielt für die durchgeführten Messungen keine große Rolle und wird daher in Kauf genommen. Die Charakterisierung der Fokussierung der Undulatorstrahlung und der daraus resultierenden Sensitivitätserhöhung des WDS werden im nächsten Kapitel beschrieben.

Kapitel 5

Charakterisierung des WDS-Gesamtsystems

In diesem Kapitel wird die Kombination aus Fokussieroptik und wellenlängendispersivem Spektrometer, WDS-Gesamtsystem genannt, charakterisiert. Dabei wird zunächst die Refokussierung mit einer Monokapillare detailliert betrachtet und bewertet. Anschließend wird die Charakterisierung des Spektrometers dargestellt. Mit der Charakterisierung des WDS - Gesamtsystems wird die Voraussetzung für eine quantitative Analyse geschaffen, mit der prinzipiell atomare Fundamentalparameter wie beispielsweise Übergangswahrscheinlichkeiten oder Fluoreszenzausbeuten bestimmbar sind. Im folgenden Kapitel wird auf die Anwendungen des charakterisierten WDS-Gesamtsystems näher eingegangen.

5.1 Charakterisierung des refokussierten Undulatorstrahls

Die Strahlprofilcharakterisierung des refokussierten Undulatorstrahls ist in mehrerer Hinsicht von Bedeutung. Zum einen wird damit die Leistungsfähigkeit der Monokapillare ermittelt. Dabei sind hier die Fokusgröße und die effektive Transmission von besonderer Bedeutung, da die Fokusgröße das Auflösungsvermögen, und die effektive Transmission die Sensitivität des WDS bestimmt. Zum anderen ist eine Charakterisierung des Strahlprofils zur zuverlässigen Kontrolle der optimalen Position der Monokapillare wichtig, da die Monokapillare im Messbetrieb häufig bewegt werden muss, beispielsweise für Messungen des direkten Strahls oder vor einem Probenwechsel. Die Diagnostikwerkzeuge zur Strahlprofilcharakterisierung wurden bereits für den direkten Undulatorstrahl genutzt und finden nun auch für die Charakterisierung des refokussierten Undulatorstrahls Verwendung. Eine detaillierte Beschreibung der Diagnostikwerkzeuge findet sich in Abschnitt 3.2.4. Die Justage der Kapillare erfolgt mit Hilfe einer Kombination aus Fluoreszenzschirm und CMOS-Kamera. Dabei wird zunächst der direkte Strahl abgebildet und dessen horizontaler und vertikaler Mittelpunkt als Zielposition für die Refokussierung festgelegt. Dann wird die Monokapillare in den Strahlengang der monochromatisierten Undulatorstrahlung gefahren und die fünf Goniometerachsen zur Justage der Monokapillare werden optimiert. Das geschieht durch das Beobachten des Fluoreszenzschirms und wird in der Regel nicht dokumentiert. Befindet sich das Intensitätsmaximum an

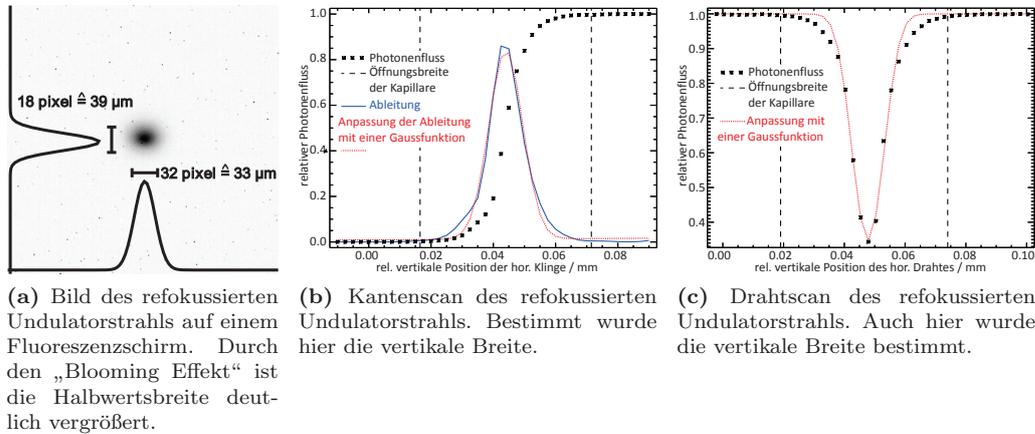


Abbildung 5.1: Darstellung der Ergebnisse der Strahlprofilcharakterisierung. a) zeigt ein Bild des refokussierten Undulatorstrahls auf einem Fluoreszenzschirm. In b) und c) ist der Photonenfluss in Abhängigkeit der Position einer Kante bzw. eines dünnen Drahtes abgebildet. Daraus lässt sich die Form und FWHM des refokussierten Undulatorstrahls ermitteln.

der vorher festgelegten Position und hat es eine gaußförmige Intensitätsverteilung, so wird zur Bestimmung der Halbwertsbreite ein Kantenscan bzw. ein Drahtscan durchgeführt (siehe Abschnitt 3.5.1). Das Auflösungsvermögen des Fluoreszenzschirms mit der verwendeten Optik reicht nicht aus, um die Halbwertsbreite direkt aus Aufnahmen des Leuchten des Fluoreszenzschirms zu bestimmen (siehe Abschnitt 3.4). In Abbildung 5.1a ist der Fluoreszenzschirm zu erkennen, der mit dem refokussierten Undulatorstrahl beleuchtet wurde. Der mittels Abschattung ermittelte FWHM-Wert des refokussierten Undulatorstrahls bestimmt dann das weitere Vorgehen. Ist die Abschattung bzw. deren Ableitung nicht gaußförmig, besitzt mehrere Maxima oder ist die FWHM zu groß, so muss die Monokapillare erneut justiert werden. Das geschieht nun in mehreren Iterationen der verschiedenen Bewegungs- und Orientierungsachsen der Monokapillare und durch Ermittlung der FWHM-Werte bzw. Form mittels Abschattungs-messungen. Hat der Undulatorstrahl nach Refokussierung die gewünschte FWHM und Form, so kann die eigentliche Messung mit dem WDS durchgeführt werden. In Abbildung 5.1b und 5.1c sind der Kantenscan bzw. der Drahtscan in der Bildfokusebene dargestellt. Es konnten vertikale Strahlgrößen von ca. $10 \mu\text{m}$ bis $20 \mu\text{m}$ erreicht werden. Die horizontalen Breiten sind teilweise nicht bestimmt worden oder größer, da bei der Justage das Hauptinteresse in einer optimalen Fokussierung der vertikalen Strahldimension bestand. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die horizontalen Breiten nicht bedeutend größer sind als die vertikalen Breiten, da vor den Abschattungs-messungen immer eine Grobjustage mit Hilfe des Fluoreszenzschirms stattgefunden hatte. Tabelle 5.1 beinhaltet eine detaillierte Auflistung der niedrigsten vertikalen Halbwertsbreiten, die erreicht werden konnten, und den zugehörigen horizontalen Halbwertsbreiten in Abhängigkeit von der Photonenenergie.

5.2 Bewertung der Refokussierung

Die Bewertung der Refokussierung unterteilt sich in zwei Bereiche. Zum einen ist die effektive Transmission der Kapillare für die Sensitivitätserhöhung des Spektrometers von großer Bedeutung. Zum anderen ist die Fokusgröße der refokussierten Undulatorstrahlung entscheidend

Photonenenergie / eV	hor. FWHM / μm	vert. FWHM / μm
180	23.0	19.7
457	15.1	11.5*
480	25.6	9.9
520	14.0	14.0
560	24.0	12.0
857	—	9.1*
1060	11.3	9.1*
1310	—	12.2*

Tabelle 5.1: Horizontale und vertikale Strahlbreiten der fokussierten Undulatorstrahlung bei verschiedenen Photonenergien. Aufgelistet sind die niedrigsten vertikalen FWHM-Werte, die erreicht wurden, und die dazugehörigen horizontalen FWHM-Werte. Die Breiten wurden mit Draht- bzw. Kantenscans ermittelt. Werte mit einem *-Symbol wurden durch eine Faltung aus Drahtbreite und Strahlbreite bestimmt (siehe dazu Abschnitt 3.5.2).

für das Auflösungsvermögen des Spektrometers.

5.2.1 Bewertung der Bildfokusgröße

Es wird zunächst auf die Bildfokusgröße eingegangen. In Abschnitt 5.1 sind in Tabelle 5.1 die erreichten vertikalen und horizontalen Strahlgrößen einiger Photonenergien aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass die vertikale Strahlgröße bis auf die Photonenergie von 180 eV im Bereich von ca. $10 \mu\text{m}$ bis $15 \mu\text{m}$ liegt. Die genutzte Monokapillare hat einen Eingangsdurchmesser von $270 \mu\text{m}$ und einen Abstand von der Quelle bis zur Bildfokusebene von 485 mm. Aus geometrischen Betrachtungen entspricht dieser Abstand der doppelten großen Halbachse des Ellipsoiden, aus der die Monokapillare herausgeschnitten wurde. In dieser Entfernung von der Bildfokusebene des Strahlrohres konnten die besten Strahlgrößen durch die Refokussierung der Undulatorstrahlung mit der Monokapillare erreicht werden. Um von der Fokusgröße auf das Auflösungsvermögen des Spektrometers zu schließen, werden im Folgenden nach [142, 100, 103] einige geometrische Überlegungen ausgeführt. Das theoretische Auflösungsvermögen der Gitter ist nach dem Rayleigh-Kriterium [167]:

$$R = \frac{E}{\Delta E} = \frac{\lambda}{\Delta \lambda} = mN \quad (5.1)$$

Es hängt von der Beugungsordnung m und von der Anzahl der beleuchteten Linien N des jeweiligen Gitters ab. ΔE und $\Delta \lambda$ sind die kleinstmöglichen auflösbaren Energie- bzw. Wellenlängenunterschiede. Im hauptsächlich verwendeten Fall von Gitter2 (Strichdichte von 300 Linien / mm) bedeutet das für die erste Beugungsordnung bei optimaler Ausleuchtung des Gitters (ca. 30 mm [96]) ein theoretisches Auflösungsvermögen von 9000 und einen theoretisch auflösbaren Energieunterschied von 0.05 eV bei einer Photonenergie von 451.8 eV (Titan $L\alpha$). Diese Werte sind weit höher als das reale Auflösungsvermögen, was an der Limitierung durch den Eintrittsspalt bzw. an der Quellengröße liegt (ω). Es gibt eine Winkeldispersion der Strahlung [103], wodurch die Photonen einer Wellenlänge innerhalb eines Winkelbereichs von $\pm\theta$ auf das Gitter gelenkt werden.

$$\omega \sin \theta = \lambda \quad (5.2)$$

Die Übertragung auf die Rowlandkreisgeometrie bedeutet, dass der Sinus des Winkels θ näherungsweise durch die Projektion des Gitters mit der Länge $N \cdot g$, wobei g die Gitterkonstante

ist, und durch den Abstand zum Gitter ($R_G \cos \alpha$, siehe Gleichung 4.2) beschrieben werden kann.

$$\sin \theta \approx \frac{Nd \cos \alpha}{R_G \cos \alpha} \quad (5.3)$$

Der Winkel α ist der Einfallswinkel der Strahlung auf das Gitter (siehe dazu Abbildung 4.1). Damit wird Gleichung 5.2 zu

$$\frac{\omega Nd}{R_G} = \lambda \quad (5.4)$$

und man erhält für die Energieauflösung nach Einsetzung von Gleichung 5.4 in 5.1 den folgenden Ausdruck:

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda}{mN} = \frac{\omega d}{mR_G} \quad (5.5)$$

Diese Ableitung für die Energieauflösung beinhaltet zwei Näherungen, die auf ein etwas falsches Ergebnis führen. Die erste Näherung ist die Annahme in Gleichung 5.2, dass die Photonen einer Wellenlänge innerhalb eines Winkelbereichs von $\pm\theta$ auf das Gitter gelenkt werden. Zweitens wird die geometrische Näherung in Gleichung 5.3 verwendet. Daher muss Gleichung 5.5 noch geringfügig korrigiert werden [142]:

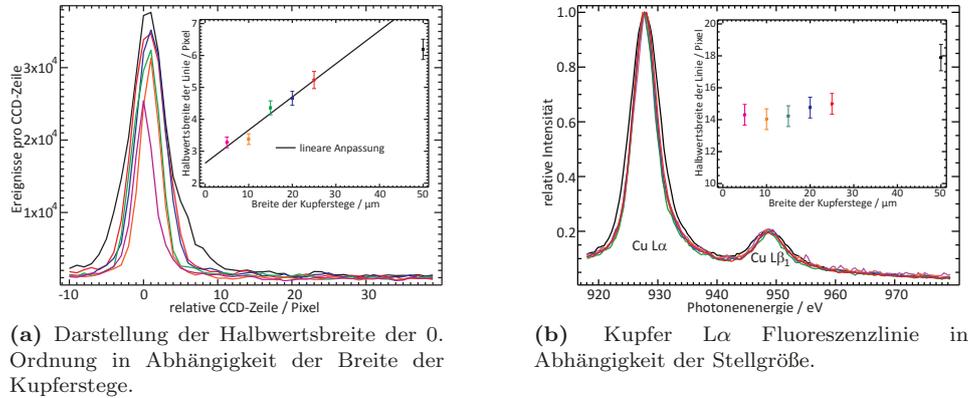
$$\Delta \lambda = 1.1 \frac{\omega d}{mR_G} \quad (5.6)$$

Die Energieauflösung hängt nicht mehr von der Energie ab, was bedeutet, dass die absolute Energieauflösung mit zunehmender Energie immer schlechter wird. Unter Verwendung der gebräuchlichen Einheiten kann man Gleichung 5.6 umschreiben zu:

$$\Delta E[\text{eV}] = E \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{E^2[\text{eV}]}{12400} \Delta \lambda[\text{\AA}] = \frac{E^2[\text{eV}]}{12400} 11 \frac{\omega[\mu\text{m}]d[\text{mm}]}{mR_G[\text{m}]} \quad (5.7)$$

Für das hier verwendete Spektrometer ergibt sich eine durch die Quellengröße limitierte Energieauflösung bei der Titan $L\alpha$ Photonenenergie (451.8 eV) von $E/\Delta E = 250$ für eine Quellengröße bzw. eine Spaltbreite ω von 15 μm . Ein weiterer Faktor für die Begrenzung des Auflösungsvermögens kann die räumliche Auflösung des Detektors sein. Man kann basierend auf Gleichung 4.4 und mit geometrischen Überlegungen den theoretischen Abstand auf der CCD von zwei verschiedenen Wellenlängen für jedes der zwei verfügbaren Gitter berechnen. Mit dem Abstand Δz kann das theoretische Auflösungsvermögen des Detektors bestimmt werden. Es ist durch die Pixelgröße limitiert, bei der hier verwendeten CCD beträgt sie 13 μm . Da die Pixel unter einem Winkel von 15° bestrahlt werden, verringert sich die effektive Pixelgröße auf ca. 3.36 μm . Diese Größe entspricht dem Mindestabstand Δz . Für diesen Abstand ergibt sich beispielsweise für das Gitter2 eine maximale Energieauflösung des Detektors von rund 2000 für eine Photonenenergie von 451.8 eV. Der Detektor und die Gitter begrenzen das Auflösungsvermögen des Spektrometers demnach nicht, der Eintrittsspalt bzw. die Quellengröße haben den maßgeblichen Anteil an der Auflösungsbegrenzung.

Um die hier betrachtete L-Linienserie von Titan gut voneinander trennen zu können, muss eine Energieauflösung von ca. 6 eV erreicht werden ($E/\Delta E$ ca. 140). Das entspricht einer Fokusgröße von ca. 25 μm . Zudem sind die natürlichen Linienbreiten der L-Linienserie von Titan im Bereich von 2 eV bis 6 eV [168], weshalb eine weitere Verkleinerung der Fokusgröße zu Lasten der Intensität nicht sinnvoll ist. Zur Bestätigung dieser Überlegung wurde eine experimentelle Untersuchung des Einflusses der Fokusgröße auf die Linienbreite und -form durchgeführt. Dazu wurden Kupferstege unterschiedlicher nomineller Breite (5 μm , 10 μm , 15 μm , 20 μm , 25 μm und 50 μm) mit unfokussierter Undulatorstrahlung bestrahlt und die entstandene L-Linienserie

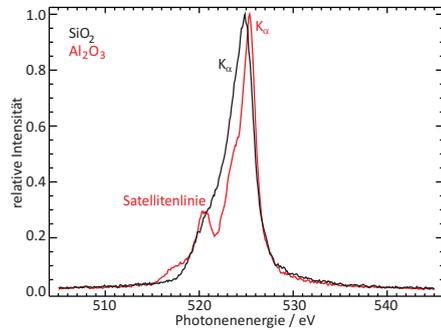


(a) Darstellung der Halbwertsbreite der 0. Ordnung in Abhängigkeit der Breite der Kupferstege.

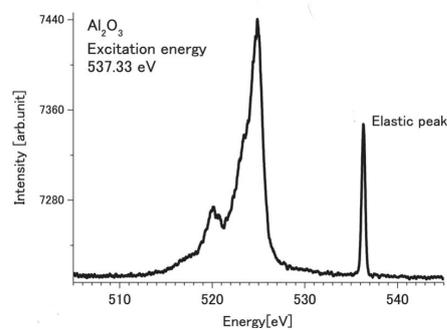
(b) Kupfer $L\alpha$ Fluoreszenzlinie in Abhängigkeit der Stellgröße.

Abbildung 5.2: Untersuchung des Auflösungsvermögens des WDS in Abhängigkeit der Stellgröße. Es wurden Kupferstege mit unterschiedlicher vertikaler Breite als Quelle genutzt. In der 0. Ordnung ist ein linearer Zusammenhang zwischen Stellgröße und Linienbreite festgestellt worden. Die geringe Variation des Maximums ist bedingt durch die Pixelgröße, die die Auflösung des CCD-Detektors begrenzt. In der 1. Ordnung verändert sich die Form der Kupfer $L\alpha$ Fluoreszenzlinie mit abnehmender Stellgröße hin zu einer Lorentz-Linie, was auf das Erreichen der natürlichen Linienbreite hindeutet.

von Kupfer mit dem WDS detektiert. Die Breiten der Kupferstege simulieren die vertikalen Breiten des fokussierten Undulatorstrahls. Die natürlichen Linienbreiten der L-Linienserie von Kupfer liegen ebenfalls im Bereich von 5 eV [168]. Da die Kupfer $L\alpha$ Fluoreszenzlinie bei 927.7 eV liegt [34], muss für deren Detektion das Gitter1 mit einer Strichdichte von 1200 Linien / mm verwendet werden. Die theoretische Auflösung des Spektrometers mit Gitter1 ($E/\Delta E$) variiert von 1500 bis 150 für eine Quellengröße von 5 μm bis 50 μm . In Abbildung 5.2 ist die Fluoreszenzintensität der unterschiedlich breiten Kupferstege sowohl in der 0. Ordnung (links) als auch in der 1. Ordnung (rechts) dargestellt. Man kann in der 1:1 Abbildung der Stellgröße eine eindeutige Abnahme der Halbwertsbreite mit abnehmender Breite der Kupferstege erkennen. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Stellgröße und Linienbreite in der 0. Ordnung. Der Wert bei 50 μm weicht von der Anpassungsgeraden ab, da die Undulatorstrahlung bei dieser Messung eine geringere vertikale Halbwertsbreite als 50 μm besaß, dieser Kupfersteg also nicht komplett ausgeleuchtet wurde. Bei sehr geringen Quellengrößen ist die Detektorauflösung nicht mehr hoch genug für eine korrekte Halbwertsbreitenbestimmung, da die Pixelanzahl für die Bestimmung der Halbwertsbreite 3 bis 4 nicht unterschreiten sollte (siehe Abschnitt 3.4). Zudem sorgt der so genannte „Blooming Effekt“ für eine Belichtung der benachbarten Pixel. Die Werte der Halbwertsbreiten für 5 μm und 10 μm liegen bereits im Bereich der Auflösungsbegrenzung durch den Detektor. In der 1. Ordnung ändert sich die Linienbreite mit abnehmender Breite der Kupferstege nur wenig, jedoch wird die Kupfer $L\alpha$ Fluoreszenzlinie mit abnehmender Breite der Kupferstege einer Lorentz-Linie immer ähnlicher, d.h. das Auflösungsvermögen befindet sich im Bereich der natürlichen Linienbreite der Kupfer $L\alpha$ Linie oder besser. Die Unsicherheiten der Halbwertsbreiten sind bestimmt durch die Unsicherheit der Anpassung mit einem Gauß-Profil und betragen hier ca. 5 % ($k=2$). Eine grobe Abschätzung für die Energieauflösung des Spektrometers für Kupfer $L\alpha$ kann anhand eines Spektrums direkt durchgeführt werden. Dazu wird der Abstand der Kupfer $L\alpha$ und der Kupfer $L\beta_1$ in Pixeln gemessen (hier 63 Pixel) und mit dem energetischen Abstand in eV verglichen (19.6 eV [34]). Man erhält eine Energieauflösung von ca. 0.3 eV pro Pixel. Die ermittelten Halbwertsbreiten der Kupfer $L\alpha$ betragen damit ca. 4.5 eV, was im Bereich der natürlichen Linienbreite liegt. Die natürliche Linienbreite der $L\alpha$ Linie für atomares Kupfer liegt bei 3.7



(a) Sauerstoff K-Fluoreszenzstrahlung von SiO_2 und Al_2O_3 .



(b) Abbildung der Al_2O_3 Sauerstoff K-Fluoreszenzstrahlung aufgenommen von Tokushima et al. [148].

Abbildung 5.3: Vergleich der Sauerstoff K-Fluoreszenzstrahlung von Al_2O_3 , aufgenommen mit zwei Spektrometern mit unterschiedlicher Energieauflösung. In Abbildung 5.3a beträgt die Energieauflösung ca. 500, wohingegen die Energieauflösung in Abbildung 5.3b bei ca. 1500 liegt [148]. Es sind dennoch keine Unterschiede im spektralen Verlauf der Sauerstoff K-Fluoreszenzstrahlung von Al_2O_3 zu erkennen, was daran liegt, dass sich die Feinstruktur über einen Energiebereich von rund 15 eV aus relativ breiten Einzellinien zusammensetzt. Der Vergleich von zwei verschiedenen Proben zeigt hingegen deutliche Unterschiede, da die Anzahl und Position der Einzellinien elementspezifisch sind.

eV [163], sie wird jedoch im Festkörper durch Effekte wie die Kollisionsverbreiterung [168] erhöht. Es reicht demnach für die Trennung der Fluoreszenzlinien $L\alpha$ und $L\beta_1$ sowie $L\gamma$ und $L\eta$ eine Energieauflösung im Bereich der natürlichen Linienbreite, also ca. 5 eV. Die dafür notwendige Stellgröße beträgt für Kupfer $L\alpha$ ca. 40 μm und für Titan $L\alpha$ ca. 25 μm . Die mit der Refokussieroptik erreichten vertikalen Breiten des Strahlprofils liegen deutlich unterhalb dieser Grenzwerte. Während die Kupfer $L\alpha$ Fluoreszenzstrahlung mit einer Energieauflösung nahe der natürlichen Linienbreite detektiert werden kann, wird bei Titan die Energieauflösung dazu ausreichen, um die $L\alpha$ Linie von der $L\beta_1$ Linie trennen zu können. Damit ist diese Anforderung an die Refokussierung erfüllt worden.

Für $K\alpha$ -Strahlung, deren natürliche Linienbreite eher im Bereich von 0.3 eV bis 2 eV liegt [168, 78], wird das Auflösungsvermögen des Spektrometers nicht hoch genug sein. Es reicht jedoch aus, um die Feinstruktur der $K\alpha$ Strahlung, bestehend aus mehreren Linien ($K\alpha_{1,2}$, Satellitenlinien) als Gesamtheit darzustellen. Die Form dieser Feinstruktur ist beispielsweise für Sauerstoff charakteristisch für den Bindungszustand. In Abbildung 5.3 ist die Sauerstoff $K\alpha$ -„Gruppe“ für SiO_2 und Al_2O_3 dargestellt. Man kann deutlich eine stark ausgeprägte Satellitenlinie auf der niederenergetischen Seite der $K\alpha$ Fluoreszenzstrahlung bei Al_2O_3 erkennen, die bei SiO_2 fehlt. Auf der rechten Seite ist eine Abbildung der gleichen $K\alpha$ Fluoreszenzlinien von Al_2O_3 dargestellt, die mit einem hochauflösenden Spektrometer ($E/\Delta E = 1500$) detektiert wurden [148]. Die Auflösung ist rund 3 mal höher als bei dem hier verwendeten Spektrometer. Es sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Das bedeutet, dass die Feinstruktur der $K\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung von leichten Elementen so breit ist, dass ein Auflösungsvermögen von einigen eV für eine Bestimmung der chemischen Bindung ausreichend ist. Beispielsweise wurde an anderer Stelle gezeigt, dass die Feinstruktur des Stickstoff $K\alpha$ -Fluoreszenzspektrums von hBN aus vier Linien besteht und insgesamt rund 10 eV breit ist [87, 53].

5.2.2 Bewertung der effektiven Transmission

Für eine optimale Fokussierung durch eine elliptische Monokapillare sind neben der Herstellungsgenauigkeit der Kapillare die Eigenschaften der Quelle entscheidend. Das Funktionsprinzip einer elliptischen Monokapillare wird in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, hier soll nochmal darauf hingewiesen werden, dass die Form der Monokapillare für jede Quelle (hier die Bildfokusebene des Strahlrohres) angepasst werden muss. Da die Undulatorstrahlung eine sehr geringe Divergenz besitzt, muss der Ellipsoid, aus dem die Monokapillare herausgeschnitten wird, ein sehr großes Verhältnis der großen Halbachse a zur kleinen Halbachse b besitzen. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Kapillare beträgt das Verhältnis ca. 1144:1. Das hat zur Folge, dass die Kapillare sehr lang und dünn sein muss. Monokapillaren werden durch ein Ziehverfahren hergestellt [25]. Dabei wird eine kleine Luftblase in einen Glaskörper eingeschlossen und dieser dann erhitzt und solange gezogen, bis die gewünschten Dimensionen des Ellipsoids erreicht wurden. Derzeit ist es noch nicht möglich diese extremen Verhältnisse der beiden Halbachsen beliebig zu skalieren, d.h. die Kapillare insgesamt stark zu vergrößern. Der Eingangsdurchmesser der verwendeten Kapillare beträgt deshalb nur $270 \mu\text{m}$.

Theoretische Überlegungen zur Sensitivitätserhöhung

Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, spielt hier die effektive Transmission der Kapillare eine wesentliche Rolle für die Sensitivitätserhöhung des Spektrometers. Die effektive Transmission ist in der vorliegenden Arbeit definiert als das Verhältnis der Intensität der monochromatisierten Undulatorstrahlung vor und hinter der Monokapillare. Möchte man die effektive Transmission der Kapillare maximieren, so sollte die gesamte unfokussierte Undulatorstrahlung in die Kapillare gelangen, die horizontale und vertikale Strahlbreite sollte also kleiner sein als der Eingangsdurchmesser der Kapillare. Die Strahlbreite des Undulatorstrahls ist jedoch von der Entfernung zur Bildfokusebene des Strahlrohres abhängig. Für die jeweilige Dimension gilt [93]:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\Theta_{div} \cdot z}{w_0} \right)^2} \quad (5.8)$$

Dabei sind $w(z)$ die Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung in der Entfernung z zur Bildfokusebene des Strahlrohres, w_0 die Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung in der Fokusposition und Θ_{div} die Divergenz der Undulatorstrahlung in der entsprechenden Dimension. Zusätzlich ist die Divergenz der Undulatorstrahlung prinzipiell von der Photonenenergie abhängig, sie wird aber hier für jede Energie separat berechnet. Es kann nun für die horizontale und vertikale Richtung die Strahlbreite in Abhängigkeit der Entfernung bestimmt werden. Es wurden Messungen des Strahlprofils in Abhängigkeit des Abstandes z zur Fokusposition für verschiedene ASP-Werte durchgeführt und mit Gleichung 5.8 eine Anpassung vorgenommen. In diesem Beispiel betragen die Photonenenergien 1060 eV und 520 eV. Die horizontale Breite des Undulatorstrahls hängt wie erwartet nicht von der Größe des Austrittsspalt ab. Es wurde auf eine Darstellung der horizontalen Breite für alle ASP-Werte verzichtet, da die Messwerte innerhalb der Unsicherheiten aufeinander liegen. Die Darstellung in Abbildung 5.4 beschränkt sich auf den ASP-Wert 10.0. Es fällt auf, dass die Lage des horizontalen Fokus nicht mit der des vertikalen Fokus übereinstimmt. Die Verschiebung beträgt ca. 150 mm, was verschiedene Ursachen (Quellpunkt, ASP-Lage oder letzter Strahlrohrspiegel) haben kann. Die Anpassung mit Gleichung 5.8 ergab eine horizontale Divergenz von ca. 0.4 mrad für die Photonenenergien 1060 eV und 520 eV. Die vertikalen Breiten sind abhängig vom Austrittsspalt des Strahlrohres. Daher

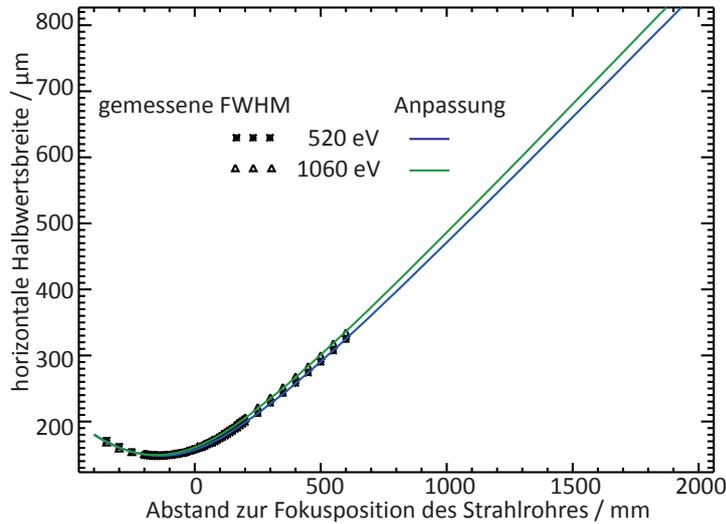


Abbildung 5.4: Horizontale Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung in Abhängigkeit des Abstandes zur Bildfokusebene des Strahlrohres. Es sind die Kurven für die Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung für die Photonenergien von 520 eV und 1060 eV abgebildet. Der Austrittsspalt des Strahlrohres hat einen Wert von 10,0, der Verlauf der Kurven ist innerhalb der Unsicherheiten für alle ASP-Werte gleich.

wurde für die ASP-Werte 12,5, 12,0, 11,0, 10,0 und 8,9 jeweils die vertikale Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung in Abhängigkeit des Abstandes zur Bildfokusebene des Strahlrohres bestimmt. Auch hier wurden die Photonenergien 1060 eV und 520 eV gewählt. Die gemessenen vertikalen Halbwertsbreiten stimmen für kleine Austrittsspaltgrößen in der Fokusposition nicht mit den durch Abschattungs-messungen ermittelten Halbwertsbreiten überein, da der für diese Messung genutzte Detektor eine Pixelgröße von $23,5 \mu\text{m}$ besitzt, was zu einer Energieauflösungsbegrenzung von ca. $55 \mu\text{m}$ führt (mindestens 3 Pixel werden für eine Halbwertsbreitenbestimmung benötigt, siehe Abschnitt 3.4). Daher sind für die ASP-Werte 12,5 und 12,0 zusätzlich Anpassungen mit den durch Abschattungs-messungen bestimmten vertikalen Halbwertsbreiten in der Bildfokusebene des Strahlrohres vorgenommen worden. Die Position der minimalen vertikalen Halbwertsbreiten unterscheiden sich um ca. 40 mm von der nominalen Bildfokusebene des Strahlrohres. Zusätzlich variiert die ermittelte Fokusposition für die vertikale Halbwertsbreite mit der Wahl des ASP-Wertes um ca. 15 mm. Die Divergenz der Undulatorstrahlung ist in vertikaler Richtung sowohl von der Halbwertsbreite in der Fokusposition abhängig, als auch von der Photonenergie. Sie steigt mit abnehmender Halbwertsbreite der Fokusposition und mit abnehmender Energie. Zudem wurde für die Photonenergie von 520 eV die 3. Harmonische des Undulators genutzt, die eine andere Winkelverteilung besitzt als die 5. Harmonische, die für die Photonenergie von 1060 eV genutzt wurde. In Tabelle 5.2 sind die ermittelten Divergenzen der Photonenergien 520 eV und 1060 eV in Abhängigkeit des Austrittsspalt aufgeführt. Bei der Messung mit dem größten Austrittsspalt (ASP-Wert 8,9) verhält sich die Halbwertsbreite und Divergenz der Undulatorstrahlung anders als erwartet. In Abbildung 5.6 sieht man, dass die Halbwertsbreite linear mit dem Fokusabstand ansteigt. Klar zu sehen ist, dass es auch 400 mm vor der Bildfokusebene des Strahlrohres kein Minimum in der Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung gibt. Die vertikalen Divergenzen betragen für 520 eV Photonenergie 0,45 mrad und für 1060 eV Photonenergie 0,52 mrad, sie steigt demnach mit der Photonenergie anstatt zu fallen. Eine mögliche Erklärung für den Verlauf der Strahlgröße für den ASP-Wert 8,9 ist, dass bei dieser Einstellung der Austrittsspalt

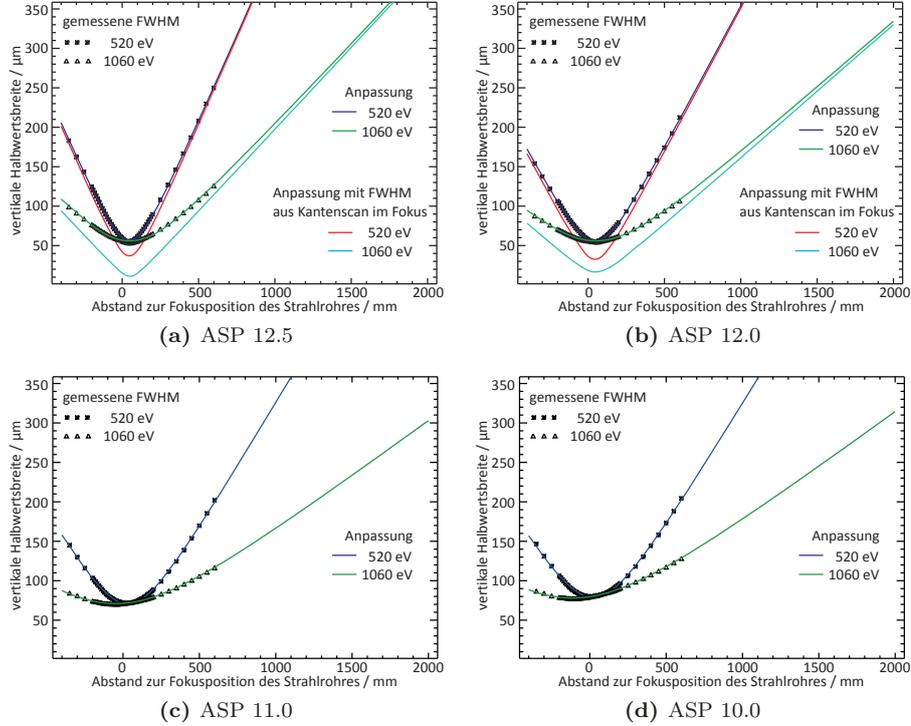


Abbildung 5.5: Vertikale Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung in Abhängigkeit des Abstandes zur Bildfokusebene des Strahlrohres. Bei den Abbildungen a) bis d) wurde der Austrittsspalt des Strahlrohres immer weiter vergrößert (12.5, 12.0, 11.0 und 10.0). Dargestellt ist sowohl die Messung der vertikalen Halbwertsbreite als auch die Anpassung nach Gleichung 5.8. Für die ASP-Werte von 12.5 und 12.0 wurde für die Anpassung zusätzlich ein realistischer Wert für die Halbwertsbreite in der Bildfokusebene des Strahlrohres verwendet, der mit Hilfe eines Kantenscans ermittelt wurde.

vert. Divergenz / mrad	520 eV	1060 eV
ASP 12.5	0.44	0.21
ASP 12.0	0.37	0.17
ASP 11.0	0.33	0.14
ASP 10.0	0.32	0.14
ASP 8.9	0.45	0.52

Tabelle 5.2: Vertikale Divergenz der Undulatorstrahlung bei verschiedenen Photonenergien und Austrittsspaltgrößen des PGM-Strahlrohres der PTB.

bereits so groß ist, dass er die Undulatorstrahlung nicht mehr limitiert. Bei einem leichten Offset entlang der Ausbreitungsrichtung der Undulatorstrahlung von der Fokusposition des zylindrischen Spiegels M3 (siehe Abbildung 3.7) und der Position des Austrittsspalt es bei einer vollständiger Öffnung des ASP zu einer Verschiebung der vertikalen Bildfokusebene des Strahlrohres kommen. Die lineare Vergrößerung der Halbwertsbreiten entsteht durch die große Entfernung zur wirklichen Fokusposition, in der die Näherung gilt:

$$w(z) = \Theta_{div} \cdot z \quad (5.9)$$

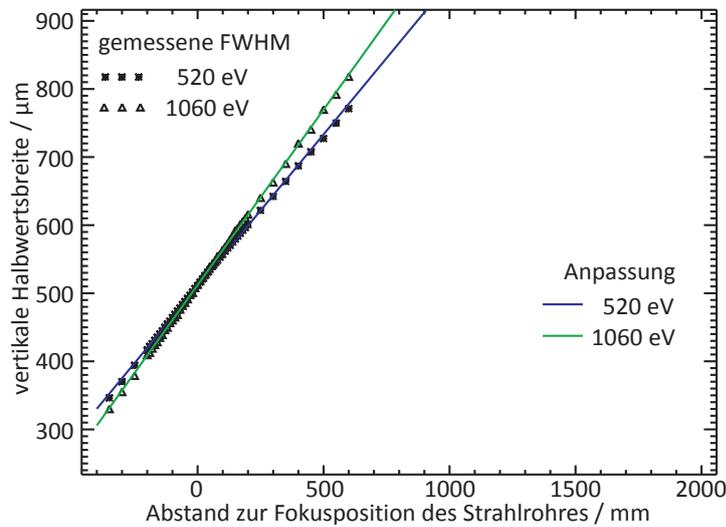


Abbildung 5.6: Vertikale Halbwertsbreite in Abhängigkeit des Abstandes zur Bildfokusebene des Strahlrohres. Es sind die Kurven für die Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung für die Photonenenergien von 520 eV und 1060 eV abgebildet. Der Austrittsspalt des Strahlrohres hat einen Wert von 8.9. Die vertikalen Halbwertsbreiten steigen linear mit dem Abstand. Das könnte daran liegen, dass bereits eine große Entfernung zur Fokussposition vorliegt. In diesem Bereich gilt in guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen Strahldivergenz und Halbwertsbreite [93].

Effektive Transmission der Kapillare

Aus den horizontalen und vertikalen Halbwertsbreiten der Undulatorstrahlung kann mit der Näherung eines gaußförmigen Strahlprofils die Intensitätsverteilung der Undulatorstrahlung simuliert werden. Damit kann dann die effektive Transmission der Kapillare in Abhängigkeit des Abstandes zur Bildfokusebene des Strahlrohres abgeschätzt werden. Die effektive Transmission ist, wie bereits weiter oben beschrieben, in der vorliegenden Arbeit definiert als das Verhältnis der Intensität der monochromatisierten Undulatorstrahlung vor und hinter der Monokapillare. In der effektiven Transmission ist die relative Transmission enthalten, d.h. Verluste durch Absorption in der Kapillare sind in der effektiven Transmission berücksichtigt. Durch die Geometrie der Kapillare sind die Reflexionswinkel sehr klein, weshalb die Undulatorstrahlung im Bereich weicher Röntgenstrahlung fast vollständig reflektiert wird [55]. Es wird daher von einer relativen Transmission der Kapillare von ca. 95 % ausgegangen. Da der Großteil der Messungen im Energiebereich von 450 eV bis 570 eV durchgeführt wurde, wird die Betrachtung der effektiven Transmission auf die Photonenenergie von 520 eV beschränkt. Wenn man davon ausgeht, dass die vertikale Divergenz linear mit der Photonenenergie ansteigt [93], dann ändert sich die vertikale Divergenz bei einer Änderung von ca. 50 eV nur um ca. 5 %. Daher kann die effektive Transmission bei 520 eV in erster Näherung auf den gesamten Energiebereich von 450 eV bis 570 eV übertragen werden. Die Abschätzung der effektiven Transmission der verwendeten Kapillare wird über eine numerische Integration durchgeführt. Da die vertikalen und horizontalen Halbwertsbreiten der Undulatorstrahlung bekannt sind, kann eine zweidimensionale Gaußfunktion errechnet werden. Das Volumen der Gaußfunktion

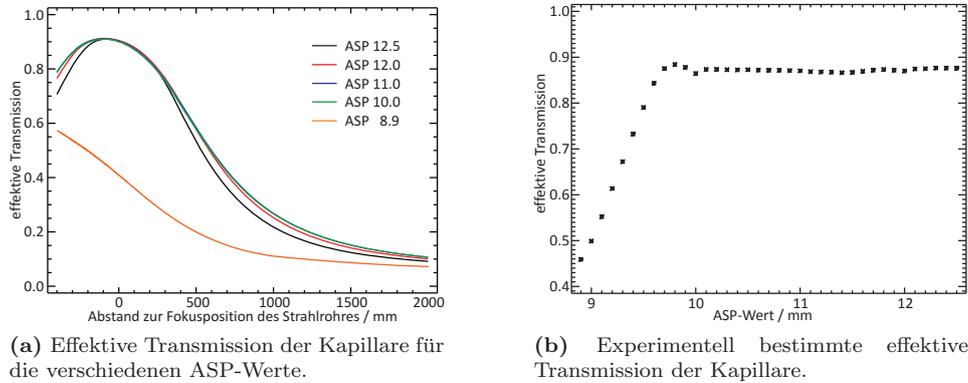


Abbildung 5.7: a) Effektive Transmission der Kapillare in Abhängigkeit des Abstandes zur Bildfokusebene des Strahlrohres und der Austrittsspaltgröße. Je größer der unfokussierte Undulatorstrahl, umso geringer die effektive Transmission. Die relative Transmission wurde mit ca. 95 % abgeschätzt und ist in der effektiven Transmission enthalten. b) Messung der effektiven Transmission der Kapillare in Abhängigkeit des Austrittsspalt bei einer Photonenenergie von 520 eV in der Bildfokusebene des Strahlrohres. Die gemessene effektive Transmission stimmt gut mit der abgeschätzten effektiven Transmission in der Bildfokusebene des Strahlrohres überein.

entspricht dann der Photonenzahl der Undulatorstrahlung und wird auf eins normiert. Nun kann man den Eingangsdurchmesser D_1 der Kapillare für die Grenze der Integration nehmen und erhält durch die numerische Integration dann den Anteil der Undulatorstrahlung, der innerhalb des Eingangsdurchmessers liegt. Das kann für jeden ASP-Wert und jeden Abstand zur Bildfokusebene des Strahlrohres durchgeführt werden und so erhält man umfassende Informationen über die zu erwartende effektive Transmission der Kapillare. Die theoretische effektive Transmission der Monokapillare ist für alle ASP-Werte in Abbildung 5.7a dargestellt. Für die ASP-Werte von 12.5 bis 10.0 gibt es eine optimale Position. An dieser Position gelangt der größte Anteil der Intensität der Undulatorstrahlung in die Kapillaröffnung. Die optimale Position ist von der horizontalen Bildfokusebene des Strahlrohres für den jeweiligen ASP-Wert abhängig und unterscheidet sich um maximal 15 mm. Im Bereich um die horizontale Fokussposition ist die effektive Transmission deshalb am höchsten, da die vertikale Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung so klein ist, dass die gesamte Intensität über einen großen Abstandsbereich in die Kapillaröffnung gelangt. Die effektive Transmission wird dadurch von der horizontalen Halbwertsbreite abhängig. Es ist zudem erkennbar, dass für größere Entfernungen zur Bildfokusebene des Strahlrohres die höchste effektive Transmission bei den ASP-Werten von 11.0 und 10.0 erreicht wird, also der Einstellung des Strahlrohres mit großen vertikalen Breiten in der Fokussposition und hoher Intensität. Das liegt an der höheren Divergenz der Undulatorstrahlung bei kleineren Größen des Austrittsspalt (siehe Tabelle 5.2). Dennoch sinkt mit zunehmender Entfernung zur Bildfokusebene des Strahlrohres die effektive Transmission bereits stark und hat nach ca. 1000 mm nur noch einen mittleren Wert von ca. 26 %. Wie in Abbildung 5.6 zu sehen, steigt die vertikale Halbwertsbreite bei einer sehr großen Breite des Austrittsspalt (ASP 8.9 $\approx 590 \mu\text{m}$) über den gesamten Messbereich linear mit dem Abstand. Das hat die Konsequenz, dass die effektive Transmission der Kapillare vor der eigentlichen Bildfokusebene des Strahlrohres am höchsten ist. Sowohl die vertikale Halbwertsbreite als auch die horizontale Halbwertsbreite ist immer größer als der Kapillardurchmesser, so dass die effektive Transmission generell viel geringer ausfällt als bei den ASP-Werten 12.5 bis 10.0. Bei der Bestimmung der Breite der Undulatorstrahlung (ASP 8.9) ist es in vertikaler Richtung nicht mehr sinnvoll, eine Gaußverteilung anzunehmen. Es wurden stattdessen ein Plateau an-

genommen, welches nach einer bestimmten Breite gaußförmig zu den Seiten hin abfällt. In der Bildfokusebene des Strahlrohres beträgt die theoretische effektive Transmission nur ca. 41 % und sinkt mit zunehmendem Abstand. Bei einer Entfernung von 1000 mm hinter der Bildfokusebene des Strahlrohres beträgt sie bereits nur noch ca. 11 %. Wie bereits oben beschrieben, ist aber die effektive Transmission durch den linearen Verlauf der vertikalen Breite der Undulatorstrahlung vor der Bildfokusebene des Strahlrohres mit ca. 57 % am höchsten.

Die abgeschätzte effektive Transmission konnte durch Messungen der effektiven Transmission der Kapillare bei einer Photonenenergie von 520 eV in der Bildfokusebene des Strahlrohres überprüft werden. Sie ist in Abbildung 5.7b dargestellt. Über einen ASP-Wertebereich von 12.5 bis ca. 9.8 bleibt die effektive Transmission konstant bei rund 87 % und fällt dann linear bis auf ca. 46 % bei einem ASP-Wert von 8.9 ab. Der Vergleich der theoretischen effektiven Transmission der Kapillare und der experimentell bestimmten effektiven Transmission der Kapillare zeigt, dass die Näherung eines gaußförmigen Strahlprofils die experimentell bestimmte effektive Transmission der Kapillare gut widerspiegelt. Die gemessene effektive Transmission für die ASP-Werte 12.5 bis 10.0 liegt sehr nah an den theoretischen Werten (3 %-Punkte weniger), was für eine gute Abschätzung des Intensitätsprofils der Undulatorstrahlung und der relativen Transmission der Kapillare spricht. Die experimentell bestimmte effektive Transmission bei einem ASP-Wert von 8.9 liegt jedoch 4 %-Punkte höher als die theoretisch erwartete effektive Transmission. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Undulatorstrahlung eine Struktur in der Intensitätsverteilung besitzt, die man mit einer geeigneten Justage der Kapillare für eine höhere effektive Transmission nutzen kann. Weitere Messungen in einem Abstand von 470 mm hinter der Bildfokusebene des Strahlrohres ergaben für ASP-Werte von 10.0 und 8.9 eine effektive Transmission von ca. 54 % bzw. ca. 20 %. Diesmal liegt für den ASP-Wert von 10.0 die gemessene effektive Transmission 11 %-Punkte unter dem theoretischen Wert von 65 %. Für den ASP-Wert von 8.9 wird eine effektive Transmission von ca. 23 % erwartet. Insgesamt kann mit Hilfe der Abschätzung über die effektive Transmission jedoch die optimale Position der Kapillare gefunden werden. Darauf wird in den nächsten Abschnitten detailliert eingegangen.

Eintrittsspalt und absoluter Photonfluss

Entscheidend für eine Sensitivitätserhöhung des Spektrometers ist nicht allein die effektive Transmission der Kapillare, die hier definiert wurde als das Verhältnis der Intensität der Undulatorstrahlung vor und hinter der Kapillare, sondern die Anzahl der Fluoreszenzphotonen, die auf das Gitter gelangen. Um diese zu maximieren, muss das Zusammenspiel aus effektiver Transmission der Kapillare, absoluten Photonfluss des Strahlrohres in Abhängigkeit des Austrittsspalt und Größe des Eintrittsspalt des Spektrometers betrachtet werden. Zunächst kann der absolute Photonfluss des Strahlrohres in Abhängigkeit des Austrittsspalt durch Messung mit einer kalibrierten Photodiode bestimmt werden. In Abbildung 3.9b ist dieser für die Photonenenergie von 520 eV dargestellt und in Tabelle 5.3 für die konkreten ASP-Werte aufgelistet. Multipliziert man die absoluten Photonflüsse für die ausgewählten ASP-Werte mit den effektiven Transmissionen, so erhält man den absoluten transmittierten Photonfluss in Abhängigkeit des Abstandes. Des Weiteren muss die Größe des Eintrittsspalt in die Überlegung miteinbezogen werden. Man kann davon ausgehen, dass die Ausleuchtzone (engl.: „footprint“) der Undulatorstrahlung auf der Probenoberfläche der Stellgröße der Fluoreszenzstrahlung entspricht. Die Fluoreszenzstrahlung hat eine nahezu isotrope Winkelverteilung. Aufgrund des Eintrittsspalt und der horizontalen Schneiden des Spektrometers kann aber nur ein begrenzter Winkelbereich erfasst werden. Um diesen Winkelbereich zu bestimmen,

wurde das Spektrometer für verschiedene vertikale Positionen mit direkter Undulatorstrahlung beleuchtet und der durch das Blendensystem, bestehend aus Eintrittsspalt und horizontalen Schneiden, gelangte Anteil mit einer Photodiode detektiert. Die Undulatorstrahlung wurde durch eine Polykapillare aufgefächert, so dass sie für unterschiedliche Höhen unter anderen Winkeln auf das Spektrometer trifft. Aus dem Höhenunterschied zwischen den beiden vertikalen Positionen, an denen die Undulatorstrahlung noch nicht von den horizontalen Schneiden beschränkt wird, kann dann der erfassbare Winkelbereich bestimmt werden. Eine detaillierte Darstellung findet sich dazu in [96] und in Abschnitt 5.3. Der erfassbare Winkelbereich beträgt bei der hier verwendeten Eintrittsspaltgröße rund $\pm 0.1^\circ$. Der durch die horizontalen Schneiden und den Eintrittsspalt festgelegte Winkelbereich definiert die erfassbare Größe der beleuchtenden Quelle für einen bekannten Abstand zwischen der Probenoberfläche und dem Eintrittsspalt. Diese Größe lässt sich nun mit der vertikalen Strahlgröße der Undulatorstrahlung, welche die Stellgröße darstellt, vergleichen und der nutzbare Anteil kann abgeschätzt werden. Der abgeschätzte Anteil an nutzbarer Intensität der Undulatorstrahlung ist in Tabelle 5.3 in Abhängigkeit des Austrittsspalt aufgeführt. Der Anteil bei einem ASP-Wert von

ASP-Wert	absoluter Photonfluss / s^{-1}	nutzbarer Anteil des Photonflusses
12.5	$1.2 \cdot 10^{11}$	0.74
12.0	$3.0 \cdot 10^{11}$	0.80
11.0	$12.0 \cdot 10^{11}$	0.44
10.0	$14.9 \cdot 10^{11}$	0.39
8.9	$101.8 \cdot 10^{11}$	0.07

Tabelle 5.3: Abschätzung des Anteils der Fluoreszenzstrahlung, die durch den Eintrittsspalt und die horizontalen Blenden des Spektrometers auf das Gitter treffen. Je größer die vertikale Breite der Undulatorstrahlung, und damit die Quelle der Fluoreszenzstrahlung, umso geringer ist der nutzbare Anteil.

12.0 ist höher als bei einem ASP-Wert von 12.5. Das hängt direkt mit der gemessenen vertikalen Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung zusammen und deutet auf eine fehlerhafte Mechanik des Austrittsspalt hin (siehe Abschnitt 3.4.1). Durch die Reduzierung des genutzten Anteils mit steigender vertikaler Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung kann die Sensitivität durch eine Vergrößerung des Austrittsspalt des Strahlrohres ohne eine Refokussierung nur geringfügig erhöht werden. Bei üblichen Einstellungen des Austrittsspalt von 11.0 und 10.0 steigt bei einer Vergrößerung des Austrittsspalt auf einen Wert von 8.9 die nutzbare absolute Intensität nur um 30 % bzw. 15 %. Theoretisch kann aber im Vergleich zu einem ASP-Wert von 12.5 die nutzbare Intensität um einen Faktor von ca. 7.7 gesteigert werden.

Es wird beim Vergleich der nutzbaren Intensität mit und ohne Kapillare zwischen zwei Varianten unterschieden, mit der das Spektrometer betrieben werden kann. Zum einen kann der Eintrittsspalt ausgebaut werden, so dass die gesamte Intensität der fokussierten Undulatorstrahlung auf das Gitter fällt. Dann ist die erreichbare Sensitivitätserhöhung gegeben durch das Verhältnis zwischen dem Produkt des absoluten Photonflusses mit der effektiven Transmission der Kapillare und dem genutzten Anteil des absoluten Photonflusses. Zum anderen kann der Eintrittsspalt weiterhin als Quellpunkt dienen und die fokussierte Undulatorstrahlung erhöht nur die Intensität im Winkelbereich des Blendensystems. Die erste Variante hat den Vorteil, dass die Sensitivitätserhöhung größer ist, jedoch hängt ohne Eintrittsspalt das Auflösungsvermögen des Spektrometers direkt von der vertikalen Strahlbreite der fokussierten Undulatorstrahlung ab. Die zweite Variante hat den Nachteil, dass wieder nur ein Teil der fokussierten Undulatorstrahlung genutzt werden kann. Der Vorteil liegt in dem durch den Eintrittsspalt definierten Quellpunkt und dem Erhalt der Möglichkeit einer Kalibrierung des

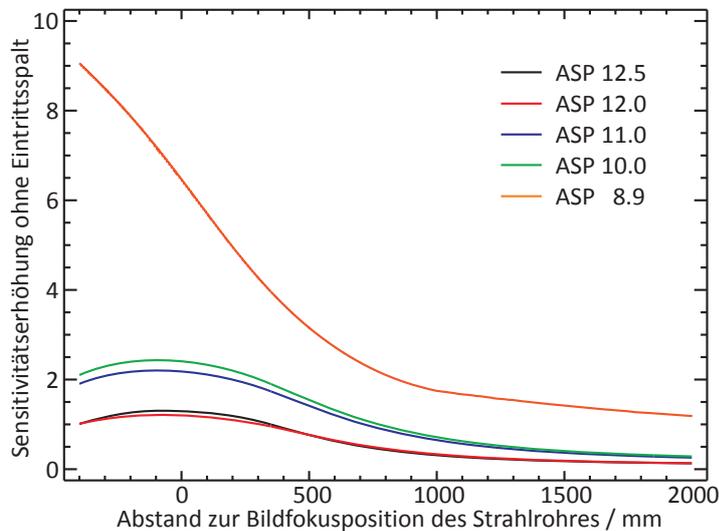


Abbildung 5.8: Sensitivitätserhöhung des Spektrometers ohne Eintrittsspalt in Abhängigkeit vom Abstand zur Bildfokusebene des Strahlrohres.

Spektrometers (siehe Abschnitt 5.3). Diese Vorteile überwiegen, da ein kalibriertes Spektrometer für die Bestimmung von atomaren Fundamentalparametern verwendet werden kann. Das hat gegenüber einer leicht verringerten Sensitivitätserhöhung größere Bedeutung. Daher wurde der Eintrittsspalt nicht ausgebaut und die Messungen in Kapitel 6 mit der Kombination aus Refokussierung der Undulatorstrahlung und Eintrittsspalt durchgeführt. In Abbildung 5.8 ist der Vergleich der nutzbaren Intensität mit und ohne Kapillare für die Variante des Spektrometers ohne Eintrittsspalt dargestellt. Man kann erkennen, dass der größte Gewinn an nutzbarer Intensität bei dem ASP-Wert 8.9 erreicht wird. In der Bildfokusebene des Strahlrohres beträgt er ca. 6.5. Der Intensitätsgewinn durch die Kapillare bezieht sich jeweils auf den nutzbaren Photonfluss des gleichen ASP-Wertes. Vergleicht man aber den genutzten Photonfluss unterschiedlicher ASP-Werte miteinander, so kann der Intensitätsgewinn deutlich höher ausfallen. Im extremen Fall erhöht sich die genutzte Intensität um einen Faktor von ca. 50, wenn man den genutzten Photonfluss ohne Kapillare bei einem ASP-Wert von 12.5 mit dem genutzten Photonfluss mit Kapillare bei einem ASP-Wert von 8.9 vergleicht. Übliche Einstellungen des Strahlrohres waren ohne eine Refokussierung der ASP-Wert von 11.0 und 10.0. Im Vergleich dazu ist die nutzbare Intensität bei einem ASP-Wert von 8.9 mit Kapillare in der Bildfokusebene des Strahlrohres etwa 8 mal höher. Es ist dabei zu beachten, dass die Energieauflösung des Strahlrohres bei einem ASP-Wert von 8.9 etwas schlechter ist, als beispielsweise bei einem ASP-Wert von 10.0. Möchte man die Energieauflösung des Strahlrohres in vollem Umfang nutzen, etwa bei Messungen der Absorptionsfeinstruktur, so wird der Gewinn durch die Refokussierung gering ausfallen. Beispielsweise beträgt die theoretische Sensitivitätserhöhung bei einem ASP-Wert von 10.0 nur ca. 2.4 und bei einem ASP-Wert von 12.0 nur ca. 1.2. Da jedoch die Energieauflösung des Strahlrohres mit 1000 bis 9000 vergleichsweise hoch ist, ist eine geringe Reduzierung der Energieauflösung des Strahlrohres zugunsten der Sensitivität sinnvoll.

5.2.3 Optimale Position der Kapillare

Bei der Bestimmung der optimalen Position der Kapillare sind zwei Aspekte zu berücksichtigen. Wie im vorherigen Abschnitt ausführlich beschrieben, ist zum einen die effektive Transmission der Kapillare entscheidend für die Sensitivitätserhöhung. Würde man sich auf diese Bedingung beschränken, so würde man auf den Eintrittsspalt des Spektrometers verzichten. Dann wäre die optimale Position der Kapillare, wie in Abbildung 5.7a zu sehen, für die ASP-Werte von 12.5 bis 10.0 bei der horizontalen Bildfokusebene des Strahlrohres. Die effektive Transmission hängt in diesem Bereich nur von horizontaler Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung ab, da die vertikale Halbwertsbreite so klein ist, dass die gesamte Intensität der Strahlung in dieser Richtung in die Kapillare gelangt. Für den ASP-Wert von 8.9 hingegen ist die optimale Position auf 400 mm vor der Bildfokusebene des Strahlrohres festgelegt, da der Undulatorstrahl über den gesamten Bereich des Abstandes zu Bildfokusebene des Strahlrohres die Eintrittsfläche der Kapillare überstrahlt.

Zum anderen muss die Refokussierung die Bedingung erfüllen, dass das Auflösungsvermögen des Spektrometers im Vergleich zum Betrieb mit Eintrittsspalt gleich gut oder besser sein soll. Die Breite des Eintrittsspalt ist einstellbar, daher kann auch das Auflösungsvermögen des Spektrometers variiert werden. Da die Breite des Eintrittsspalt gleichzeitig die Sensitivität des Spektrometers beeinflusst, ist die optimale Breite des Eintrittsspalt diejenige, in der das Auflösungsvermögen noch ausreicht, um die zu untersuchenden Fluoreszenzlinien hinreichend voneinander trennen zu können und in der die Anzahl der Photonen, die auf das Gitter treffen, maximal ist. Der Vergleich des Auflösungsvermögens mit und ohne Eintrittsspalt reduziert sich damit auf die Bestimmung des Auflösungsvermögens ohne Eintrittsspalt. Ist das Auflösungsvermögen ohne Eintrittsspalt nicht mehr hoch genug, um die Fluoreszenzlinien voneinander trennen zu können, dann kann die Refokussierung nicht ohne Eintrittsspalt verwendet werden. Die theoretische Position der Kapillare für eine optimale Fokussierung der Undulatorstrahlung beträgt 427.8 mm hinter der Quelle (siehe Abschnitt 4.2.2). In diesem Abstand wurden die kleinsten vertikalen Halbwertsbreiten von ca. $10 \mu\text{m}$ erreicht. Entfernt man sich von dieser Position hin zu größeren Abständen, so wird die Fokussierung aufgrund der sehr geringen Divergenz der Undulatorstrahlung nur unwesentlich schlechter. Messungen in einem Abstand zur Bildfokusebene des Strahlrohres von ca. 1200 mm ergaben beispielsweise eine vertikale und horizontale Halbwertsbreite von ca. $11 \mu\text{m}$ für eine Photonenenergie von 1060 eV. Bei 520 eV Photonenenergie konnten Halbwertsbreiten von $14 \mu\text{m}$ vertikal und $12 \mu\text{m}$ horizontal erreicht werden. Für Abstände hin zur Bildfokusebene des Strahlrohres verschlechtert sich allerdings die erreichbare Halbwertsbreite. Es wurden vertikale und horizontale Halbwertsbreiten von $20 \mu\text{m}$ bis $25 \mu\text{m}$ in der Bildfokusebene des Strahlrohres experimentell bestimmt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, ein Teil der Undulatorstrahlung unfokussiert durch die Kapillare gelangt. Der Anteil ist bedingt durch den Ausgangsdurchmesser der Kapillare und der Intensitätsverteilung der unfokussierten Undulatorstrahlung. Der Ausgangsdurchmesser D_2 beträgt $57 \mu\text{m}$ und ist damit wesentlich größer als die erreichte vertikale Breite der refokussierten Undulatorstrahlung. Je näher sich die Kapillare an der Bildfokusebene des Strahlrohres befindet, umso höher ist die Strahldichte und damit der absolute Photonfluss, der unfokussiert durch die Kapillare gelangt. Vergleicht man die Flächen von Ausgangsdurchmesser D_2 und Eingangsdurchmesser D_1 , so beträgt der Anteil des Ausgangsdurchmessers rund 4.6 % des Eingangsdurchmessers. Aufgrund der Intensitätsverteilung der Undulatorstrahlung ändert sich der Anteil an unfokussierter Undulatorstrahlung zur gesamten effektiven Transmission der Kapillare in Abhängigkeit des Abstandes zur Bildfokusebene des Strahlrohres. Dieser Anteil verändert das Strahlprofil der Refokussierung und trägt zu einer Verbreiterung der Halbwertsbreite bei. In Abbildung 5.9 ist eine

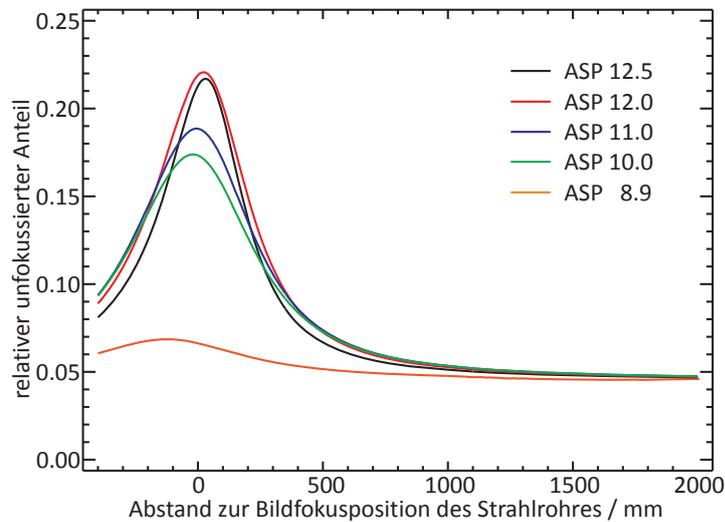


Abbildung 5.9: Anteil unfokussierter Undulatorstrahlung, die durch die Kapillaröffnung D_2 auf die Probe trifft. Je höher dieser Anteil ist, umso schlechter wird die resultierende Halbwertsbreite der refokussierten Undulatorstrahlung.

Abschätzung des Anteils an unfokussierter Undulatorstrahlung von der effektiven Transmission der Kapillare gezeigt. Dazu wurden wieder die vertikalen und horizontalen Halbwertsbreiten der Undulatorstrahlung genutzt, um ein zweidimensionales Gauß-Profil des Strahls zu simulieren. Aus dem Intensitätsprofil der Undulatorstrahlung wurden dann zwei Kreisflächen mit den Durchmessern D_1 und D_2 ausgeschnitten und die Intensitäten innerhalb der Kreisflächen durch numerische Integration ermittelt. Die Teilintensität innerhalb des Kreisdurchmessers D_1 entspricht dem Teil der Undulatorstrahlung, welcher in die Kapillare gelangt. Die Teilintensität innerhalb des Kreisdurchmessers D_2 entspricht dem Teil der Undulatorstrahlung, welcher unfokussiert durch die Kapillare gelangt. Das Verhältnis der beiden Teilintensitäten spiegelt demnach den Anteil an unfokussierter Undulatorstrahlung wieder, die durch die Kapillare gelangt. Für große Abstände zur Bildfokusebene des Strahlrohres vergrößert sich die horizontale und vertikale Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung, während die Kreisdurchmesser D_1 und D_2 konstant bleiben. Das hat zur Folge, dass das Intensitätsprofil innerhalb der Kreisdurchmesser homogener wird und sich dadurch der Anteil an unfokussierter Strahlung dem Verhältnis der Kreisflächen annähert. Im Bereich der vertikalen und horizontalen Bildfokusebenen steigt der Anteil jedoch an und erreicht für die ASP-Werte von 12.5 und 12.0 Anteile von ca. 22 %. Mit ASP-Werten von 11.0 und 10.0 werden Anteile unfokussierter Undulatorstrahlung von ca. 18 % erreicht. Beim ASP-Wert von 8.9 ist die vertikale Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung immer größer als der Eingangsdurchmesser der Kapillare. Messungen des Intensitätsprofils haben gezeigt, dass die vertikale Intensitätsverteilung für diesen ASP-Wert innerhalb der Kreisflächen annähernd homogen ist. Daher bedingt die horizontale Intensitätsverteilung den Anstieg des Anteils an unfokussierter Undulatorstrahlung. Er ist aber mit ca. 7 % vergleichsweise gering. Eine weitere Erklärung ist die Divergenz der Undulatorstrahlung im Bereich der Bildfokusebene des Strahlrohres. Befindet sich die Kapillare vor der Bildfokusebene, so konvergiert die Undulatorstrahlung auf die Bildfokusebene zu. Das hat zur Folge, dass die Kapillare nicht mehr optimal fokussiert da sie für divergente Strahlung entwickelt wurde. Die Auftreffwinkel an der Kapillarinnenseite sind verkleinert und verändern damit die Abbildung. Das gilt für die ASP-Werte von 12.5 bis 10.0. Aufgrund der stark verschobenen

Bildfokusebene des Strahlrohres für den ASP-Wert von 8.9 gilt das nicht für diese Einstellung des Austrittsspalt.

Verzichtet man auf den Eintrittsspalt des Spektrometers, so sollte die Entfernung zur Fokusposition mindestens 427.8 mm betragen, da sonst die refokussierte Undulatorstrahlung eine zu große vertikale Halbwertsbreite besitzt. Zudem kann ohne Eintrittsspalt der Anteil an unfokussierter Undulatorstrahlung nicht signifikant geblockt werden, der das Strahlprofil negativ beeinflusst. Für die Abschätzung der Sensitivitätserhöhung unter Nutzung des Eintrittsspalt muss der vom Eintrittsspalt akzeptierte Winkelbereich von $\pm 0.1^\circ$ berücksichtigt werden. Das reduziert die nutzbare Intensität der fokussierten Undulatorstrahlung. Die Halbwertsbreite der fokussierten Undulatorstrahlung ändert sich wie oben beschrieben mit dem Abstand zur Bildfokusebene des Strahlrohres und wird linear mit dem Abstand angenähert. In und vor der Bildfokusebene wird eine vertikale Halbwertsbreite von $25 \mu\text{m}$ angenommen. Bis 430 mm hinter der Bildfokusebene verringert sich die vertikale Halbwertsbreite dann linear auf rund $10 \mu\text{m}$. Von dort an wird eine konstante vertikale Halbwertsbreite von $10 \mu\text{m}$ angenommen. Des Weiteren wird der unfokussierte Anteil geeignet berücksichtigt. Der unfokussierte Anteil der Undulatorstrahlung hat eine vertikale Breite, die größer sein kann als der Eintrittsspalt und wird daher ebenfalls teilweise durch den akzeptierten Winkelbereich beschränkt. In Abbildung 5.10a ist der nutzbare Anteil der refokussierten Undulatorstrahlung in Abhängigkeit des Abstandes zur Bildfokusebene und des Austrittsspalt des Strahlrohres dargestellt. Für sehr große Abstände ist der nutzbare Anteil durch die vertikale Halbwertsbreite der fokussierten Undulatorstrahlung dominiert. Für die hier angenommenen $10 \mu\text{m}$ ist der nutzbare Anteil mit ca. 98 % sehr hoch. Mit abnehmenden Abständen von der Bildfokusebene des Strahlrohres steigt der unfokussierte Anteil der Undulatorstrahlung. Dieser liegt nur teilweise im akzeptierten Winkelbereich des Eintrittsspalt und verringert dadurch den nutzbaren Anteil. In der näheren Umgebung der Bildfokusebene des Strahlrohres beeinflusst die vertikale Halbwertsbreite der unfokussierten Undulatorstrahlung den nutzbaren Anteil. Ist sie klein genug, so dass der Großteil der Intensität im Akzeptanzbereich des Eintrittsspalt liegt, so erhöht sich der nutzbare Anteil des Intensitätsprofils der Undulatorstrahlung wieder. Das ist bei den ASP-Werten von 12.5 bis 11.0 der Fall. Die Undulatorstrahlung muss für diese Austrittsspaltgrößen des Strahlrohres nicht oder nur in geringem Maße refokussiert werden, da die vertikale Halbwertsbreite bereits klein genug ist. Ist die vertikale Halbwertsbreite der unfokussierten Undulatorstrahlung groß und überstrahlt damit den vom Eintrittsspalt akzeptierten Winkelbereich, so kann dieser Teil der unfokussierten Undulatorstrahlung nicht mehr genutzt werden. Damit fällt der nutzbare Anteil an der Gesamtintensität wieder. Bei den ASP-Werten 10.0 und 8.9 liegt dieser Fall vor. Mit diesem Verlauf des nutzbaren Anteils kann nun die Sensitivitätserhöhung mit Eintrittsspalt ermittelt werden. Sie ist in Abbildung 5.10b dargestellt. Der Vergleich zu der Sensitivitätserhöhung ohne Eintrittsspalt zeigt einen leicht anderen Verlauf in Abhängigkeit des Abstandes zur Bildfokusebene des Strahlrohres und eine insgesamt leicht niedrigere Sensitivitätserhöhung. So fällt beispielsweise in der Bildfokusebene des Strahlrohres der Gewinn für den ASP-Wert von 10.0 auf ca. 2.1 und für den ASP-Wert von 8.9 auf ca. 5.1. Wie in Abbildung 5.10a zu sehen, fällt die Sensitivitätserhöhung mit Eintrittsspalt maximal auf knapp 80 % der Sensitivitätserhöhung ohne Eintrittsspalt. Die definierte Breite des Eintrittsspalt und damit des Auflösungsvermögens des Spektrometers haben einen höheren Wert bei der Bewertung der Refokussierung als die leichte Reduzierung der Sensitivitätserhöhung durch den Eintrittsspalt. Mit einem Eintrittsspalt ist zudem das Spektrometer kalibrierbar, wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Ein weiterer Vorteil ist die Unabhängigkeit des Auflösungsvermögens vom Abstand der Kapillare zur Bildfokusebene des Strahlrohres. Das ermöglicht prinzipiell eine weitere Erhöhung der Sensitivität, wenn der ASP 8.9 gewählt wird und die Kapillare so weit wie möglich vor die Bildfokusebe-

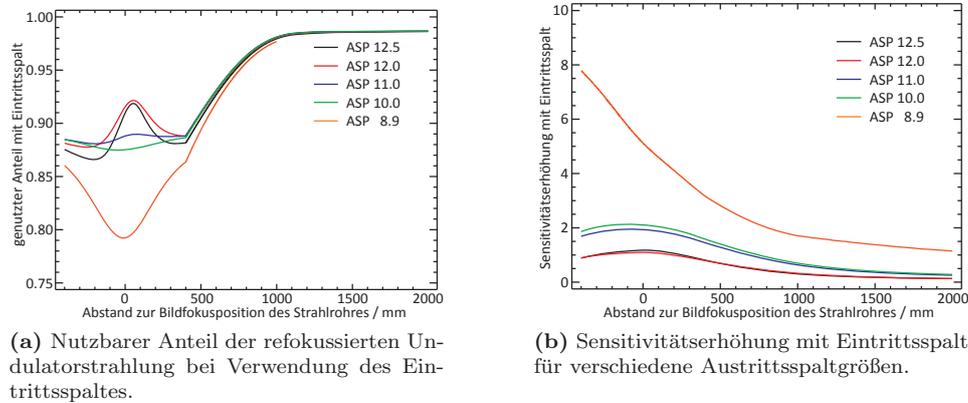
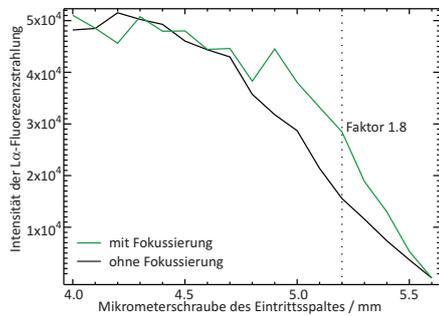


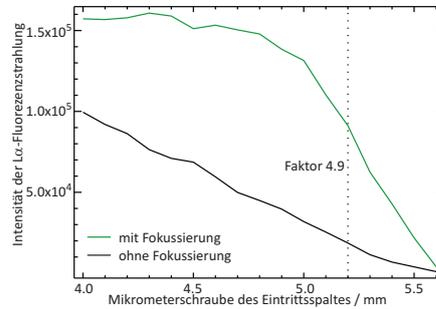
Abbildung 5.10: a) Hier ist der nutzbare Anteil an der refokussierten Undulatorstrahlung in Abhängigkeit des Abstandes zur Bildfokusebene des Strahlrohres dargestellt, wenn der Eintrittsspalt des Spektrometers verwendet wird. In der Nähe der Bildfokusebene wird der genutzte Anteil durch die Undulatorstrahlung, die unreflektiert durch die Kapillare gelangt, reduziert. Bei großen Abständen dominiert der reflektierte Anteil an der Undulatorstrahlung, der hier nahezu vollständig innerhalb des Winkelbereichs des Eintrittsspaltelies. b) Unter Berücksichtigung des Eintrittsspaltelies reduziert sich die Sensitivitätserhöhung leicht im Vergleich zur Sensitivitätserhöhung ohne Eintrittsspalt, es wird jedoch eine flexible Positionierung der Kapillare ermöglicht und die Möglichkeit einer Kalibrierung des Spektrometers eröffnet.

ne des Strahlrohres platziert wird. Insgesamt überwiegen die Vorteile einer Kombination aus Refokussierung der Undulatorstrahlung und der Nutzung des Eintrittsspaltelies im WDS.

Experimentelle Untersuchungen der Sensitivitätserhöhung wurden in der Bildfokusebene des Strahlrohres durchgeführt. Dabei wurde für die ASP-Werte 10.0 und 8.9 die Titan $L\alpha$ Fluoreszenzstrahlung detektiert und die Intensität in der Linie in Abhängigkeit der Breite des Eintrittsspaltelies ermittelt. Das wurde sowohl mit unfokussierter als auch mit fokussierter Undulatorstrahlung durchgeführt. Die Breite des Eintrittsspaltelies kann nicht direkt gemessen werden, nachdem das Spektrometer an der Vakuumkammer angebracht wurde. Daher muss die Breite des Eintrittsspaltelies durch die Winkelakzeptanz errechnet werden. Die Winkelakzeptanz einer bestimmten Einstellung des Eintrittsspaltelies kann man aber nur durch eine direkte Bestrahlung des Spektrometers mit aufgeweiteter Undulatorstrahlung erhalten (siehe dazu [96] und Abschnitt 5.3). Das wurde zwar für die hauptsächlich genutzte Einstellung des Eintrittsspaltelies durchgeführt, jedoch nicht für andere Breiten des Eintrittsspaltelies. Daher ist die Breite des Eintrittsspaltelies nur für den Wert 5.2 (Position der Mikrometerschraube in mm) bekannt. Sie beträgt ca. $23.6 \mu\text{m}$. Die anderen Werte der Messung können nicht durch eine Breite des Eintrittsspaltelies ersetzt werden, weshalb die Abszissenachse in Einheiten der Mikrometerschraube dargestellt wird. Mit steigenden Werten nimmt die Breite des Eintrittsspaltelies ab. In Abbildung 5.11 ist die normierte Intensität der Titan $L\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit des Eintrittsspaltelies dargestellt. Auf der linken Seite (Abbildung 5.11a) sieht man diese für einen ASP-Wert von 10.0 mit unfokussierter Undulatorstrahlung und mit refokussierter Undulatorstrahlung. Solange der Eintrittsspalt kleiner ist als die vertikale Breite der Undulatorstrahlung, erhält man eine Sensitivitätserhöhung durch die Refokussierung. Für den Wert des Eintrittsspaltelies von 5.2 beträgt diese ca. 1.8, was nah am theoretischen Wert von 2.1 liegt. Mit steigender Breite des Eintrittsspaltelies verschlechtert sich die Sensitivitätserhöhung, da das Spektrometer einen größeren Winkelbereich akzeptiert. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers verschlechtert sich aber entsprechend. Für sehr große Breiten des Eintrittsspaltelies



(a) Titan $L\alpha$ -Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Breite des Eintrittspaltes mit und ohne Refokussierung der Undulatorstrahlung. Der ASP-Wert beträgt bei dieser Messung 10.0.



(b) Titan $L\alpha$ -Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Breite des Eintrittspaltes mit und ohne Refokussierung der Undulatorstrahlung. Der ASP-Wert beträgt bei dieser Messung 8.9.

Abbildung 5.11: a) Bei einem ASP-Wert von 10.0 wird bereits ohne Refokussierung ein großer Teil der Undulatorstrahlung für die detektierte Fluoreszenzstrahlung genutzt. Dieser erhöht sich nur leicht (um den Faktor von ca. 2), wenn der Eintrittspalt mit seiner geringen Breite für eine ausreichend gute Auslösung des Spektrometers sorgt. Mit zunehmender Breite des Eintrittspaltes gibt es keine Sensitivitätserhöhung mehr. Das Auflösungsvermögen wird direkt durch die vertikale Breite der Undulatorstrahlung bestimmt. b) Bei einem ASP-Wert von 8.9 kann man den Übergang von der eintrittspaltbestimmten Auflösung des Spektrometers zur kapillarbestimmten Auflösung gut erkennen. Sobald der Eintrittspalt einen größeren Winkelbereich zulässt, als die fokussierte Undulatorstrahlung einnimmt, ändert sich die Intensität in der Titan $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie nicht mehr. Für den Wert des Eintrittspaltes von 5.2, in der die Messungen in Kapitel 6 durchgeführt wurden, beträgt die Sensitivitätserhöhung rund 4.9.

gelangt die gesamte unfokussierte Undulatorstrahlung in das Spektrometer. Dadurch kann die Refokussierung keine Sensitivitätserhöhung mehr bewirken. Die Sensitivität sinkt in diesem Fall sogar durch die effektive Transmission der Kapillare unter die Sensitivität des Spektrometers ohne Refokussierung. In Abbildung 5.11b wurde die Messung für den ASP-Wert von 8.9 wiederholt. Hier beträgt die Sensitivitätserhöhung bei einem Wert des Eintrittspaltes von 5.2 bereits rund 4.9. Auch dieser Gewinn liegt nahe an dem theoretisch abgeschätzten Wert von 5.1. Für große Breiten des Eintrittspaltes tritt bei einer Bestrahlung mit refokussierter Undulatorstrahlung eine Sättigung ein, da bereits die gesamte refokussierte Strahlung in das Spektrometer gelangt. Erhöht man die Breite des Eintrittspaltes weiter, verändert sich die Photonenzahl nicht mehr. Im Vergleich zur Messung ohne Kapillare verringert sich dadurch die Sensitivitätserhöhung. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers ist dann ohne Refokussierung aber so gering, dass keine sinnvollen Messungen durchgeführt werden können. Die Abschätzung der Sensitivitätserhöhung stimmt demnach gut mit der experimentell bestimmten Sensitivitätserhöhung überein.

Zusammenfassung der Bewertung

Die wichtigsten Erkenntnisse über das Zusammenspiel von Refokussierung der Undulatorstrahlung und Sensitivitätserhöhung des Spektrometers sind hier nochmal dargestellt.

Erstens ist die Nutzung des Spektrometers ohne Eintrittspalt nicht sinnvoll. Das liegt zum einen daran, dass ohne einen Eintrittspalt derzeit keine definierte Quelle existiert und damit eine Kalibrierung des Spektrometers sehr schwer möglich wird. Ohne Eintrittspalt befindet sich die Quelle auf der Probenoberfläche, was zu mehreren Problemen führt. Erstens ist das

Strahlprofil der refokussierten Undulatorstrahlung nur bedingt reproduzierbar und zweitens ist die Probenoberfläche insbesondere bei ausreichend dünnen Folien nicht eben. Das bedeutet, dass bei jeder Veränderung der Anregungsbedingungen, wie Bewegung der Kapillare oder der Probe für Referenzmessungen, die Quelle verändert wird und damit nicht mehr definiert ist. Zum anderen wird der Vorteil einer Nutzung des Spektrometers ohne Eintrittsspalt, nämlich die Erhöhung der Sensitivität, auch mit Eintrittsspalt erreicht, wenn auch in leicht verringertem Maße. Ziel der Refokussierung ist nicht, den Eintrittsspalt zu ersetzen, sondern so viel Intensität der Undulatorstrahlung in den Winkelbereich des Eintrittsspaltess zu fokussieren. Ist die Refokussierung der Undulatorstrahlung qualitativ sehr gut, d.h. ist die vertikale Halbwertsbreite im Bereich von ca. $10\ \mu\text{m}$, so kann ohnehin fast die gesamte Fluoreszenzstrahlung, die aus der refokussierten Undulatorstrahlung resultiert, genutzt werden. Der Eintrittsspalt beschränkt die Fluoreszenzstrahlung dann fast nicht. Ist die vertikale Halbwertsbreite nach der Refokussierung jedoch so groß, dass das Auflösungsvermögen des Spektrometers sich deutlich verschlechtert, kann ohne Eintrittsspalt der Gewinn an Intensität nicht verwendet werden. Der Eintrittsspalt ermöglicht dann die Nutzung eines Teils der refokussierten Undulatorstrahlung. Bei der Refokussierung der Undulatorstrahlung gelangt immer ein Teil ohne Reflexion durch die Kapillare. Dieser unfokussierte Anteil kann eine vertikale Halbwertsbreite besitzen, die größer ist als der Winkelbereich des Eintrittsspaltess akzeptiert. Daher wird vom unfokussierten Anteil wiederum ein Teil durch den Eintrittsspalt geblockt. Der Anteil an genutzter Intensität beträgt im schlechtesten Fall immer noch ca. 80 % der gesamten Intensität der fokussierten Undulatorstrahlung. Ein weiterer Vorteil, der sich aus der Unabhängigkeit der vertikalen Halbwertsbreite der refokussierten Undulatorstrahlung auf das Auflösungsvermögen des Spektrometers ergibt, ist die freie Wahl der Positionierung der Kapillare und damit die Möglichkeit die Sensitivität weiter zu erhöhen.

Zweitens ist die mögliche Sensitivitätserhöhung des Spektrometers durch eine Refokussierung der Undulatorstrahlung sehr stark von der Einstellung des Strahlrohres abhängig. Für verschiedene Breiten des Austrittsspaltess des Strahlrohres verändern sich, abgesehen von der Energieauflösung des Strahlrohres, sowohl der absolute Photonenfluss als auch die vertikale Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung. Die Vergrößerung des Austrittsspaltess von 12.5 auf 8.9 vergrößert den absoluten Photonenfluss für eine Photonenenergie von 520 eV um knapp zwei Größenordnungen und erhöht damit bereits ohne Refokussierung die Sensitivität des Spektrometers um den Faktor 7.7. Die ASP-Werte von 12.5 und 12.0 haben eine vergleichsweise geringe vertikale Halbwertsbreite, so dass ohne eine Refokussierung ca. 75 % bis 80 % der Strahlung genutzt werden können. Die absoluten Photonenzahlen sind jedoch vergleichsweise gering. Eine Refokussierung würde im idealen Fall, in der die Kapillare 100 % der Strahlung transmittiert, nur zu einer Sensitivitätserhöhung von ca. 1.2 führen. Ähnlich verhält es sich mit den ASP-Werten von 11.0 und 10.0. Hier beträgt der genutzte Anteil ohne Refokussierung zwar nur noch ca. 40 %, die ideale Sensitivitätserhöhung ist jedoch ebenfalls mit ca. 2.1 bis 2.4 vergleichsweise gering. Der ASP-Wert von 8.9 bietet die größte Sensitivitätserhöhung, sowohl prozentual als auch absolut. Der Gewinn liegt ideal bei einem Faktor von 5.1 in der Bildfokusebene des Strahlrohres. Es ist daher für eine maximale Sensitivitätserhöhung des Spektrometers nötig, den ASP-Wert von 8.9 zu wählen.

Drittens ist die Sensitivitätserhöhung des Spektrometers vom Abstand der Kapillare zur Bildfokusebene des Strahlrohres abhängig. Die vertikalen und horizontalen Halbwertsbreiten der Undulatorstrahlung vergrößern sich für die ASP-Werte von 12.5 bis 10.0 mit zunehmenden Abstand zur Bildfokusebene des Strahlrohres. Das hat zur Folge, dass die effektive Transmission der Kapillare und damit die Sensitivitätserhöhung sinkt. Daher sollte für diese Einstellungen des Austrittsspaltess immer in der Fokusposition gemessen werden. Die vertikale Halbwerts-

breite der Undulatorstrahlung für einen ASP-Wert von 8.9 weist kein Minimum auf, so dass für eine maximale Sensitivitätserhöhung des Spektrometers die Kapillare so weit wie möglich vor die Bildfokusebene des Strahlrohres platziert werden sollte. Eine Bestimmung der vertikalen Bildfokusebene des Strahlrohres für den ASP-Wert von 8.9 wäre hier sinnvoll. Eine ursprüngliche Motivation für die Refokussierung war die Möglichkeit, das Experiment so weit hinter der Bildfokusebene des Strahlrohres aufbauen zu können, dass noch eine weitere Vakuumkammer dazwischen platziert werden kann. Die geringe effektive Transmission der Kapillare in dieser Entfernung hat aber zur Folge, dass keine Sensitivitätserhöhung mehr erreicht werden kann.

Die derzeitige maximale Sensitivitätserhöhung gegenüber einer Messung ohne Refokussierung in der Bildfokusebene des Strahlrohres und einem ASP-Wert von 10.0 kann durch den ASP-Wert von 8.9 und einer Position der Refokussierung so weit wie möglich vor der Bildfokusebene des Strahlrohres erreicht werden. Die theoretische Sensitivitätserhöhung beträgt dann ca. 8.5.

5.2.4 Möglichkeiten für eine weitere Sensitivitätserhöhung

Um die Sensitivität des Spektrometers zu erhöhen, gibt es zwei verschiedene Ansätze. Zum einen kann die Fluoreszenzstrahlung, die durch den Eintrittsspalt gelangt sind, möglichst effektiv detektiert werden. Eine detaillierte Betrachtung der Verbesserung der Nachweiseffizienz wurde in Abschnitt 4.1.3 durchgeführt. Sie beinhalten die spektrale Empfindlichkeit des CCD-Detektors und die Beugungseffizienz der Gitter. Die dort beschriebenen Maßnahmen könnten die Sensitivität um rund eine Größenordnung erhöhen. Zusätzlich zur Beugungseffizienz der Gitter ist die Rauheit der Gitter für die Nachweiseffizienz von Bedeutung. Durch eine Reduktion der Rauheit ist eine Sensitivitätserhöhung des Spektrometers zu erreichen. Im Untergrund einer intensiven Linie könnten mit einer verbesserten Rauheit der Gitter andere Linien mit einer geringen Intensität detektiert werden. Im Abschnitt 5.3.2 wird die Rauheit der verwendeten Gitter betrachtet. Zum anderen kann die Sensitivität erhöht werden, indem die Intensität der Fluoreszenzstrahlung vergrößert wird. Die Intensitätserhöhung der Fluoreszenzstrahlung kann wiederum von zwei Seiten betrachtet werden. Erstens kann die Strahldichte der anregenden Strahlung durch eine Refokussierung erhöht werden. Das erhöht zwar nicht die gesamte Intensität der Fluoreszenzstrahlung, jedoch den nutzbaren Anteil an der Intensität. Zweitens kann die Intensität der anregenden Strahlung selbst erhöht werden. Das geschieht hier durch eine Variation des Austrittsspalt des Strahlrohres. Beide Maßnahmen wurden, wie im vorherigen Abschnitt ausführlich beschrieben, kombiniert durchgeführt und führen zu einer Sensitivitätserhöhung um den Faktor von ca. 1.5 bis 8.5. Die Intensität der Undulatorstrahlung kann weiter erhöht werden, wenn man den Plangitter-Monochromator (PGM) des Strahlrohres durch einen Doppelmultilayermonochromator (DMM) ersetzt. Die Vielschichtsysteme (Multilayer) bestehen aus alternierenden Lagen von hoch und niedrig absorbierenden Materialien, die sukzessive auf ein Trägermaterial aufgebracht werden [95]. Durch diese Anordnung bilden die Schichten einen künstlichen Kristall, der durch die Bragg-Bedingung [17] eine Monochromatisierung der Undulatorstrahlung erlaubt [95]. Die im Strahlrohr der PTB verwendbaren Multilayer bestehen aus Molybdän / Silizium und Borcarbid / Silizium. Die Energieauflösung liegt bei Multilayern im unteren Prozentbereich [12]. Die maximale Reflektivität des DMM ist durch die vielen Schichten etwas geringer als die maximale Effizienz der Gitter. Da die DMM-Auflösung jedoch in etwa der Breite der Undulatorharmonischen entspricht, ist der Bandpass jedoch um ca. eine Größenordnung höher und damit die integrale Reflektivität um ca. eine Größenordnung höher. Damit ist die Intensität der monochromatisierten Undulatorstrahlung bei der Nutzung des DMM im Vergleich zum PGM um ebenfalls ca. eine Größenordnung höher. Der Intensitätsgewinn wird durch eine Reduzierung der Energieauflösung des

Strahlrohres erreicht. Die Energieauflösung der anregenden Strahlung spielt für Röntgenemissionsspektrometrie mit Ausnahme von RIXS-Studien nur eine geringe Rolle, weshalb der Betrieb des Strahlrohres mit dem DMM zur Sensitivitätserhöhung des Spektrometers verwendet werden kann. Nimmt man alle Verbesserungen zusammen, die noch durchgeführt werden können, so kann die Sensitivität des Spektrometers um weitere ein bis zwei Größenordnungen erhöht werden. Eine Größenordnung durch verbesserte CCD-Detektoren und Beugungsgitter im Spektrometer (diese Größenordnung ist allerdings stark energieabhängig) und eine weitere Größenordnung durch die Verwendung von Multilayer-Systemen anstelle des Plangitters und des Spiegels im Monochromator des Strahlrohres.

5.3 Charakterisierung des Spektrometers

Nachdem die Refokussierung mit einer Monokapillare im vorherigen Abschnitt detailliert untersucht und diskutiert wurde, wird nun das Spektrometer durch die Bestimmung der Ansprechfunktionen charakterisiert. Die Ansprechfunktion (engl.: „response function“) beschreibt das Ansprechverhalten des Spektrometers auf die einfallende Strahlung einer bestimmten Photonenenergie [96], sie wird auch „effektive spektrale Gerätefunktion“ genannt [35]. Sie setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen: Zum einen der spektrale Transmissionsgrad des Spektrometers, der die Abschwächung der einfallenden Strahlung in Abhängigkeit der Photonenenergie und der Fokusenergie angibt. Die Fokusenergie ist die Photonenenergie, für die der CCD-Detektor auf dem Rowlandkreis positioniert wurde und damit die Fokusbedingung erfüllt. Zum anderen das Durchlassprofil des Spektrometers, welches die räumliche und spektrale Verteilung der Photonen auf dem CCD-Detektor beschreibt. Dabei werden der Eintrittsspalt und die Schneiden genauso berücksichtigt, wie die spektrale und räumliche Empfindlichkeit der Gitter und des CCD-Detektors.

Da sich herausgestellt hat, dass auch mit einer Refokussierung des Undulatorstrahls die Nutzung des Eintrittsspaltess sinnvoll ist, können die Ansprechfunktionen nach dem Prinzip von M. Müller bestimmt werden [96]. Die folgende Beschreibung der Ermittlung der Ansprechfunktionen ist hier deshalb nur verkürzt dargestellt, für eine ausführliche Beschreibung wird auf die Doktorarbeit von M. Müller [96] verwiesen. Wesentliche Änderungen sind zum einen, dass anstelle eines Gitters mit einer Länge von 130 mm nun zwei Gitter mit einer Länge von jeweils 30 mm eingebaut wurden. Zweitens hat sich die Rauheit der neuen Gitter im Vergleich zum alten Gitter verändert. Während das Gitter2 mit 300 Linien / mm eine vergleichbare Rauheit zum zuvor verwendeten Gitter besitzt, ist die Rauheit des Gitter2 mit 1200 Linien / mm deutlich schlechter. Deshalb musste die diffuse Streuung der Fluoreszenzstrahlung in die Modellierung der Ansprechfunktionen integriert werden.

5.3.1 Experimentelle Bestimmung der Ansprechfunktionen

Möchte man eine Spektrenentfaltung der Röntgenemissionsspektren mit möglichst kleinen Unsicherheiten durchführen, so reicht die Annahme, dass die Ansprechfunktionen durch Gaußfunktionen beschrieben werden können, nicht mehr aus. Daher wurden die Ansprechfunktionen durch eine direkte Detektion von Undulatorstrahlung experimentell bestimmt. Dazu wurde das Spektrometer um 90° gedreht und die Undulatorstrahlung durch eine Polykapillare weit vor dem Eintrittsspalt des Spektrometers aufgeweitet. Die Position des CCD-Detektors und die Breite des Eintrittsspaltess sowie der horizontalen Schneiden muss für die Bestimmung der An-

sprechfunktionen mit der Position bei der Messung der Fluoreszenzstrahlung übereinstimmen. Der Eintrittsspalt schneidet einen kleinen Bereich aus der aufgeweiteten Undulatorstrahlung heraus, der dann auf das Gitter fällt und auf den CCD-Detektor abgebildet wird. Die Undulatorstrahlung wird durch den Plangitter-Monochromator, der eine Energieauflösung von mindestens 1000 besitzt [125], monochromatisiert. Da die Energieauflösung des Spektrometers rund eine Größenordnung schlechter ist, ist die Breite und Form der detektierten Undulatorstrahlung maßgeblich durch das Ansprechverhalten des Spektrometers bedingt. Aufgrund der großen Entfernung zur Polykapillaroptik ist der ausgeschnittene Bereich der Undulatorstrahlung nahezu parallel und leuchtet den erfassbaren Winkelbereich des Blendensystems, bestehend aus Eintrittsspalt und horizontalen Schneiden, nicht vollständig aus. Variiert man jedoch die Höhe des gesamten Spektrometers bei konstanter Höhe der Aufweitungsoptik, so schneidet der Eintrittsspalt einen anderen Teil der aufgeweiteten Undulatorstrahlung mit einem anderen Winkel zur Ausbreitungsrichtung aus. So kann über eine Höhenvariation des Spektrometers der gesamte akzeptierte Winkelbereich des Blendensystems erfasst werden. Dieser liegt üblicherweise bei rund $\pm 0.1^\circ$. Für jede Höhenposition wird ein Bild der Undulatorstrahlung auf dem CCD-Detektor erzeugt, das durch das Ansprechverhalten des WDS bedingt ist. Das Ansprechverhalten des Spektrometers bei einer Photonenenergie für den gesamten akzeptierten Winkelbereich erhält man durch die Summierung aller CCD-Bilder der einzelnen Höhenpositionen des Spektrometers. Da das Ansprechverhalten von der Photonenenergie abhängig ist, muss im Prinzip für jede detektierbare Photonenenergie diese Prozedur wiederholt werden.

5.3.2 Modellierung der Ansprechfunktionen

Die Modellierung der Ansprechfunktionen hat den Grund, dass im Prinzip jede CCD-Zeile einer konkreten Photonenenergie entspricht und man aus praktischen Gründen nicht die Ansprechfunktionen aller detektierbaren Photonenenergien experimentell bestimmen kann. Die Modellierung der Ansprechfunktionen besteht aus mehreren Teilen. Erstens wird jedes, in Abhängigkeit der Höhe des Spektrometers und damit in Abhängigkeit des Einfallswinkels, gemessene Spektrum einer Photonenenergie durch ein Modell angepasst. Zweitens werden die Modelle der Einzelspektren einer Photonenenergie zu einer Ansprechfunktion zusammengefügt. Dazu wird die Intensitätsverteilung der Fluoreszenzstrahlung benötigt, die innerhalb des akzeptierten Winkelbereichs des Blendensystems liegt. Diese wurde ebenfalls modelliert und integriert. Zusätzlich werden noch die absoluten Funktionswerte der Modellfunktionen benötigt, wie beispielsweise die stark winkelabhängige Schwerpunktpositionen einer in der Modellfunktion enthaltenen Kastenfunktion. Diese wurden durch eine Messung des Photonenflusses und der Intensität der Undulatorstrahlung auf dem CCD-Detektor in Abhängigkeit des Einfallswinkels bestimmt. Drittens werden die Modelle der experimentell bestimmten Ansprechfunktionen einzelner Energien durch eine Parametrisierung auf alle benötigten Photonenenergien erweitert, so dass für jede CCD-Zeile eine Ansprechfunktion berechnet werden kann. Diese Schritte werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Modell der Einzelspektren

Die winkelabhängigen Spektren der Undulatorstrahlung einer Photonenenergie wurden unter Berücksichtigung verschiedener Effekte modelliert. Das sind die Abbildung des Eintrittsspalt und der diffusen Streuung der Photonen am Gitter auf dem CCD-Detektor, sowie die Detektion der Photonen durch den CCD-Detektor. Das Modell hat demnach mehrere Anteile. Es

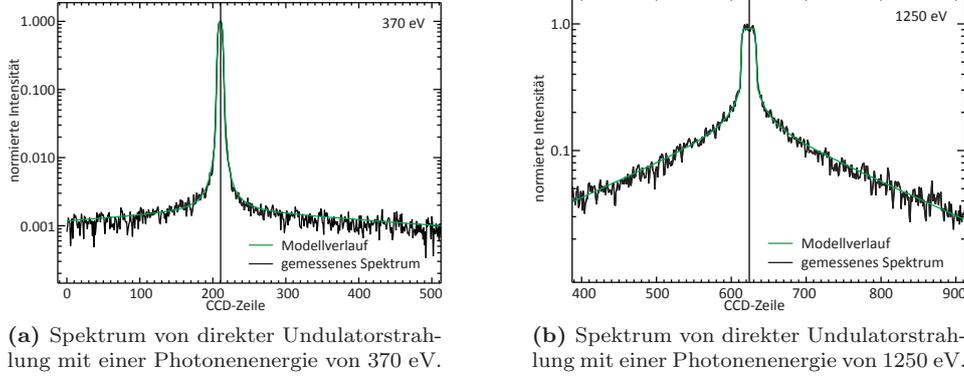


Abbildung 5.12: a) Die Anpassung des Modells für die Ansprechfunktion eines Spektrum ist hier dargestellt. Bei der Photonenenergie von 370 eV wurde das Gitter2 verwendet, welches eine deutlich geringere Rauheit als Gitter1 besitzt. b) Bei diesem Spektrum der Undulatorstrahlung mit einer Photonenenergie von 1250 eV wurde das Gitter1 genutzt. Bei diesem Gitter ist die Rauheit deutlich höher, was durch den hohen diffusen Streuuntergrund klar erkennbar ist.

besteht erstens aus einem Kastenprofil, welches durch die Breite des Eintrittspaltes und der horizontalen Schneiden bestimmt wird. Zweitens wird eine Faltung des Kastenprofils mit einer Gaußfunktion durchgeführt, um die begrenzte Ortsauflösung des CCD-Detektors zu berücksichtigen und das Abbildungsverhalten des Spektrometers für einen dünnen einfallenden Strahl zu modellieren [96]. Drittens wird die Beugung der Strahlung am Eintrittsspalt berücksichtigt. Sie beeinflusst die räumliche Verteilung $I(\phi)$ der Strahlung auf dem CCD-Detektor und wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$I(\phi) = \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\omega \sin \phi\right)}{\left(\frac{\pi}{\lambda}\omega \sin \phi\right)^2} \quad (5.10)$$

Dabei ist ϕ der Winkel zwischen gebeugtem und direktem Strahl, ω die Spaltbreite und λ die in eine Wellenlänge umgerechnete Photonenenergie. Dieser Anteil wird zum bisherigen Modell addiert. Der vierte Anteil am Modell berücksichtigt die räumliche Verteilung der Photonen auf dem CCD-Detektor durch diffuse Streuung der Gitter. Die diffuse Streuung wird durch eine Exponentialfunktion modelliert.

$$I(x) = I_0 \cdot \exp^{-g \cdot x} \quad (5.11)$$

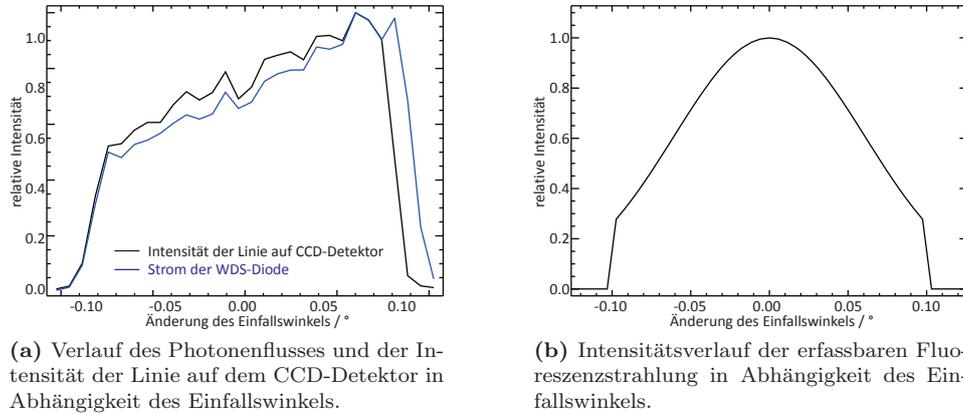
Die Variable x steht hier für die Position auf dem CCD-Detektor, I_0 ist die Intensität der diffusen Streuung im Schwerpunkt der Linie. Der Exponent g kann mit dem Debye-Waller-Faktor verglichen werden, mit dem die elastische Streuung der Photonen an einem Kristallgitter beschrieben werden kann [67]. Der exponentielle Abfall der diffus gestreuten Strahlung wird ausgehend vom Mittelpunkt der bisherigen Modellfunktion zu beiden Seiten addiert. Das aus diesen Teilen zusammengesetzte Modell für die Einzelspektren wurde nun für die verschiedenen Einfallswinkel der Undulatorstrahlung verwendet, um die Spektren anzupassen. Die Anpassung erfolgt über ein globales χ^2 -Kriterium [159, 51]. In Abbildung 5.12a ist beispielhaft die Anpassung eines Spektrums durch das Modell der Ansprechfunktion der Einzelspektren dargestellt. Die Photonenenergie beträgt hier 370 eV und es wurde das Gitter2 verwendet (300 Linien / mm). Abbildung 5.12b zeigt eine Anpassung eines Spektrums bei 1250 eV Photonenenergie, wofür das Gitter1 (1200 Linien / mm) verwendet wurde. Das Gitter1 besitzt eine

Rauheit, die um gut eine Größenordnung schlechter ist als die des Gitter2, was in den Spektren durch den hohen Anteil an diffuser Streuung erkennbar ist. Der Exponent aus Gleichung 5.11 ist in der Anpassung für das Gitter1 ebenfalls rund eine Größenordnung größer als für das Gitter2. Den Unterschied kann man deutlich im Verlauf des diffusen Streuuntergrundes der beiden Spektren erkennen. Die unterschiedlichen Breiten der Linie spiegeln die unterschiedliche Breite des Eintrittsspalt wieder. Sie können aber nur bedingt miteinander verglichen werden, da die Auflösung des Spektrometers für die beiden verwendeten Photonenenergien unterschiedlich ist.

Es hat sich gezeigt, dass nur zwei Parameter der Ansprechfunktion vom Einfallswinkel abhängen. Zum einen hängt die Breite des Kastenprofils vom Einfallswinkel der Undulatorstrahlung ab, da sich mit einer Änderung des Einfallswinkels auf den CCD-Detektor auch die Projektion der Strahlbreite ändert. Zum anderen ist die Position des Schwerpunktes des Kastenprofils vom Einfallswinkel abhängig, was durch die Bedingung des Rowlandkreises zu erklären ist. Der CCD-Detektor liegt nur für eine Photonenenergie auf dem Rowlandkreis, für alle anderen Photonenenergien ist die Rowlandkreisbedingung nicht mehr erfüllt und die Linie auf dem CCD-Detektor wird verbreitert. Das wird durch die winkelabhängigen Spektren der Undulatorstrahlung deutlich. Befindet sich der CCD-Detektor für die Photonenenergie der Undulatorstrahlung auf dem Rowlandkreis, wurde er also für diese Photonenenergie optimiert, so ändert sich die Position des Kastenschwerpunktes nur sehr wenig. Bei anderen Photonenenergien wird die Abweichung der Position des CCD-Detektors vom Rowlandkreis größer und damit ist die Änderung der Position des Schwerpunktes in Abhängigkeit des Einfallswinkels der Undulatorstrahlung stärker.

Zusammensetzung der modellierten Einzelspektren

Aus den modellierten Einzelspektren einer Photonenenergie kann nun die Ansprechfunktion für diese Photonenenergie zusammengesetzt werden. Dazu müssen die einzelnen modellierten Spektren, die bisher normiert waren, geeignet gewichtet werden. Dazu wird die Intensitätsverteilung der Fluoreszenzstrahlung im akzeptierten Winkelbereich des Spektrometers benötigt. Der akzeptierte Winkelbereich kann durch eine Messung der direkten Undulatorstrahlung in Abhängigkeit der Höhe des gesamten Spektrometers bestimmt werden. Dazu wird zum einen die Intensität der Linie auf dem CCD-Detektor in Abhängigkeit der Höhe gemessen. Zum anderen kann zwischen Eintrittsspalt und horizontalen Blenden und den Gittern eine Photodiode positioniert werden, die dann den Photonenfluss in Abhängigkeit der Höhe detektiert. Wie in Abschnitt 5.2.2 bereits erwähnt, wird die Undulatorstrahlung durch eine Polykapillaroptik aufgeweitet. Diese sorgt für eine große Divergenz der Undulatorstrahlung. Ein Ausschnitt der Undulatorstrahlung gelangt dann durch das Blendensystem des Spektrometers auf eine Photodiode oder über ein Gitter auf den CCD-Detektor. Für verschiedene Höhen hat der Ausschnitt der aufgeweiteten Undulatorstrahlung durch die erhöhte Divergenz unterschiedliche Einfallswinkel, d.h. durch eine Variation der Höhe wird eine Winkelvariation der Undulatorstrahlung in Bezug auf das Spektrometer durchgeführt. Der Eintrittsspalt schneidet aus der aufgeweiteten Undulatorstrahlung nur einen kleinen Teil aus, der dann als paralleler Strahl angesehen werden kann. Mit der Kenntnis des Abstandes von Polykapillare und Eintrittsspalt und der Höhenvariation kann ein Einfallswinkel ermittelt werden. In Abbildung 5.13a ist der mit einer Photodiode gemessene, normierte Photonenfluss und die Intensität der Linie auf dem CCD-Detektor in Abhängigkeit der Änderung des Einfallswinkels dargestellt. Man kann hier erkennen, dass die Diode, die zwischen dem Blendensystem und dem Gitter positioniert ist, bei einer Winkeländerung von 0.11° noch viele Photonen detektiert, während die Intensität auf



(a) Verlauf des Photonenflusses und der Intensität der Linie auf dem CCD-Detektor in Abhängigkeit des Einfallswinkels.

(b) Intensitätsverlauf der erfassbaren Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit des Einfallswinkels.

Abbildung 5.13: a) Hier ist der Verlauf des Photonenflusses und der Intensität der Linie auf dem CCD-Detektor dargestellt. Er ist von der Transmission der Polykapillare abhängig. Der vom WDS erfassbare Winkelbereich ist mit dieser Messung ermittelt worden und liegt bei rund $\pm 0.1^\circ$. b) Mit der Kenntnis des erfassbaren Winkelbereichs wurde die Intensitätsverteilung der Fluoreszenzstrahlung modelliert. Für kleine Halbwertsbreiten sinkt die Intensität bereits stark an den Randbereichen.

dem CCD-Detektor bereits sehr gering ist. Das kann daran liegen, dass eine der horizontalen Schneiden das Gitter nicht begrenzt hat. Der erfasste Winkelbereich beträgt rund $\pm 0.1^\circ$. Mit der Kenntnis des akzeptierten Winkelbereichs, der Geometrie des Spektrometers (Abstände und Positionen der Probe und des Blendensystems) und der gemessenen Halbwertsbreite der Undulatorstrahlung kann nun die Intensitätsverteilung der Fluoreszenzstrahlung modelliert werden. Für eine detailliertere Darstellung wird auf die Doktorarbeit von M. Müller verwiesen [96]. In Abbildung 5.13b ist die Intensitätsverteilung der Undulatorstrahlung in Abhängigkeit der Änderung des Einfallswinkels dargestellt.

Mit der winkelabhängigen Intensitätsverteilung der Fluoreszenzstrahlung werden nun die jeweiligen Modellfunktionen gewichtet und zu einer Ansprechfunktion der entsprechenden Photonenenergie zusammengesetzt. Diese Methode wurde für eine Reihe von Photonenenergien wiederholt, die den detektierbaren Energiebereich des CCD-Detektors abdeckt. Für die Kalibrierung des Spektrometers zur Detektion der L-Linienserie von Titan wurden von 18 Photonenenergien Ansprechfunktionen experimentell bestimmt und modelliert. Es wurden diesen Photonenenergien CCD-Zeilen zugeordnet. Damit ist es möglich, eine Energieachse des CCD-Detektors zu ermitteln. Für eine Übertragung der Energieachse aus den Messungen der direkten Undulatorstrahlung auf die Messung der Fluoreszenzlinien von Titan wird als Anknüpfungspunkt die Titan $L\alpha$ -Photonenenergie von 451.8 eV genutzt [55]. Eine detaillierte Beschreibung der Berechnung der Energieachse findet sich in der Doktorarbeit von M. Müller [96].

Parametrisierung der Ansprechfunktionen

Wie bereits oben erwähnt, ist es nicht sinnvoll alle Ansprechfunktionen experimentell zu bestimmen. Da aber für die Entfaltung der gemessenen Emissionsspektren der L-Linienserie von Titan die Ansprechfunktionen des gesamten detektierten Energiebereichs benötigt werden, wurden die Ansprechfunktionen in Abhängigkeit der Photonenenergie parametrisiert. Durch eine Parametrisierung kann dann die Ansprechfunktion für jede Photonenenergie berechnet

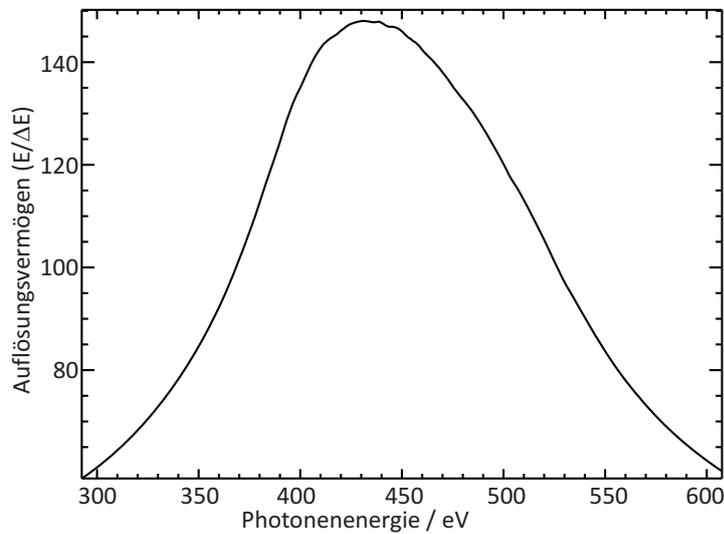


Abbildung 5.14: Auflösungsvermögen des Spektrometers in Abhängigkeit der Photonenenergie. Errechnet über die Breiten der Ansprechfunktionen für jede Energieposition auf dem CCD-Detektors. Bei einer Breite des Eintrittspaltes von ca. $23.6 \mu\text{m}$ ergibt sich eine theoretische maximale Energieauflösung von 158 für die Titan $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie. Diese Energieauflösung wird im Experiment nicht ganz erreicht.

werden. Die Parameter der Modellfunktionen der winkelabhängigen Einzelspektren sind für verschiedene Photonenenergien alle bis auf die Position des Schwerpunktes innerhalb kleiner Schwankungen konstant. Die Breite der Kastenfunktion, die einen Teil des Modells darstellt, ändert sich zwar mit dem Einfallswinkel, der Verlauf ist aber von der Photonenenergie unabhängig. Die Position des Schwerpunktes ist sowohl vom Einfallswinkel als auch von der Photonenenergie abhängig. Es besteht in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen der Schwerpunktposition und dem Einfallswinkel für eine Photonenenergie, d.h. der Verlauf der Schwerpunktpositionen hat die Form einer Geraden [96]. Die Gerade ist von der Photonenenergie abhängig und wird durch ein Polynom zweiten Grades angepasst. Mit den energieabhängigen Parametern der Steigung und des Achsenabschnittes können nun zusammen mit den energieunabhängigen Parametern die Ansprechfunktionen für jede Energie berechnet werden. Die berechneten Ansprechfunktionen der 18 Photonenenergien stimmen gut mit den experimentell bestimmten Ansprechfunktionen der entsprechenden Photonenenergien überein.

5.3.3 Energieauflösung des Spektrometers

Mit den berechneten Ansprechfunktionen kann nun eine Energieauflösung des Spektrometers für jede Photonenenergie bestimmt werden. Dabei wird das Rayleigh-Kriterium angewendet. Es besagt, dass zwei monochromatische Spektrallinien von annähernd gleicher Intensität als aufgelöst gelten, wenn die Intensität zwischen den Maxima beider Linien auf mindestens $8/\pi^2 \approx 81\%$ gefallen ist [35, 54]. Das Auflösungsvermögen $E/\Delta E$ des Spektrometers ist in Abbildung 5.14 in Abhängigkeit der Photonenenergie dargestellt. Es ist bei einer Breite des Eintrittspaltes von ca. $23.6 \mu\text{m}$ mit maximal 145 vergleichsweise gering. Sie reicht jedoch aus, um die Titan $L\alpha$ Fluoreszenzlinie und die Titan $L\beta_1$ Fluoreszenzlinie voneinander trennen zu können und ermöglicht eine Sensitivitätserhöhung im Vergleich zu einer Messung mit

einem höheren Auflösungsvermögen. Da die Energieauflösung stark an die Positionierung des CCD-Detektors auf den Rowlandkreis gekoppelt ist, fällt sie mit zunehmender Abweichung von der optimierten Photonenenergie stark ab. Wenn es zwei Linienpaare gibt, wie hier die Titan $L\alpha$ - Titan $L\beta_1$ und die Titan Ll - Titan Ln , so muss bei der Justage des Spektrometers darauf geachtet werden, dass beide Linienpaare noch energetisch voneinander getrennt werden können. In diesem Fall beträgt die Energieauflösung ca. 3.0 eV bei einer Photonenenergie von 400 eV und ca. 3.1 eV bei einer Photonenenergie von 450 eV. Damit sind beide Linienpaare noch auflösbar.

Die Charakterisierung des WDS-Gesamtsystems besteht aus zwei Teilen. Zum einen wurde die Refokussierung des monochromatisierten Undulatorstrahlung durch eine Monokapillare im Detail untersucht. Es konnte eine Erhöhung der Photonenzahl im Spektrometer um den Faktor 5, und damit eine signifikante Sensitivitätserhöhung des WDS erreicht werden. Mit dieser Erhöhung der Sensitivität ist hochauflösende Emissionsspektrometrie an nanoskaligen Materialien möglich. In Kapitel 6 wird beispielsweise die chemische Bindung von 100 nm dünnen Titanoxidproben mit unterschiedlichem Oxidationsgrad identifiziert. Zum anderen wurde der Eintrittsspalt des Spektrometers nicht ausgebaut, da durch die Refokussierung der Undulatorstrahlung die Stellgröße der Fluoreszenzstrahlung auf der Probenoberfläche klein genug ist, um auch mit Eintrittsspalt des Spektrometers eine signifikante Sensitivitätserhöhung zu erreichen. Der bedeutende Vorteil des Eintrittsspalt ist die damit verbundene Charakterisierbarkeit des Spektrometers über Ansprechfunktionen. Diese wurden über eine direkte Bestrahlung des Spektrometers mit monochromatischer Undulatorstrahlung ermittelt und mit ihnen ist eine Anpassung der Emissionsspektren mit geringen und rückführbaren Unsicherheiten möglich. Damit können dann atomare Fundamentalparameter mit geringen Unsicherheiten bestimmt werden, wie in der vorliegenden Arbeit die bindungsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten der Titan $L\alpha$ - bzw. Ll -Fluoreszenzstrahlung von unterschiedlichen Titanoxiden. Diese werden in Abschnitt 6.4 des nächsten Kapitels dargestellt.

Kapitel 6

Anwendung des charakterisierten WDS

In Kapitel 4 und 5 wurde das verwendete wellenlängendispersives Spektrometer beschrieben und die Erweiterung in Form einer Refokussieroptik für Undulatorstrahlung dargestellt und diskutiert. Das WDS besitzt mit der Erweiterung eine signifikant höhere Sensitivität, wodurch der Zugang zu nanoskaligen Materialien ermöglicht wird. Diese spielen in der technischen Entwicklung eine zunehmend wichtigere Rolle, da die Entwicklung hin zu komplexen und immer dünneren Strukturen geht. Das Ziel der erhöhten Sensitivität des Spektrometers ist zum einen, den chemischen Bindungszustand von nanoskaligen Materialien mittels Röntgenemissionsspektrometrie bestimmen zu können. Der chemische Bindungszustand ist ein wichtiger Bestandteil der Materialanalytik und trägt wesentlich zum Verständnis der Funktionalitäten komplexer Materialsysteme bei. Zum anderen eröffnet das charakterisierte WDS-Gesamtsystem, bestehend aus dem Spektrometer und der Erweiterung in Form einer Refokussieroptik, die Möglichkeit, atomare Fundamentalparameter wie beispielsweise Übergangswahrscheinlichkeiten oder Fluoreszenzausbeuten im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung mit geringen Unsicherheiten zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit werden die Übergangswahrscheinlichkeiten der Titan L α - bzw. L α -Fluoreszenzlinien in Abhängigkeit des Bindungszustandes bestimmt. Der Einfluss des Bindungszustandes auf die Übergangswahrscheinlichkeit ist für die Anwendung insofern von Bedeutung, da in komplexen Materialsystemen die verwendeten Elemente häufig in einer Bindung vorliegen.

6.1 Probensysteme und Referenzproben

Um die Sensitivitätserhöhung des WDS durch die Refokussierung der Undulatorstrahlung zu demonstrieren, wurde zunächst eine Probe analysiert, die bereits durch referenzprobenfreie Röntgenfluoreszenzanalyse unter 45° und unter streifendem Einfall (engl.: „grazing incidence X-ray fluorescence“ - GIXRF [105, 8, 71]) mittels eines SDD gut charakterisiert worden war [153]. Die Probe besteht aus mehreren Schichten unterschiedlicher leichter Elemente, die auf einem Silizium-Substrat mittels IBSD (Ion Beam Sputter Deposition [27]) abgeschieden wurden. Sie wurde für die quantitative Analyse von vergrabenen, nanoskaligen Schichten leichter

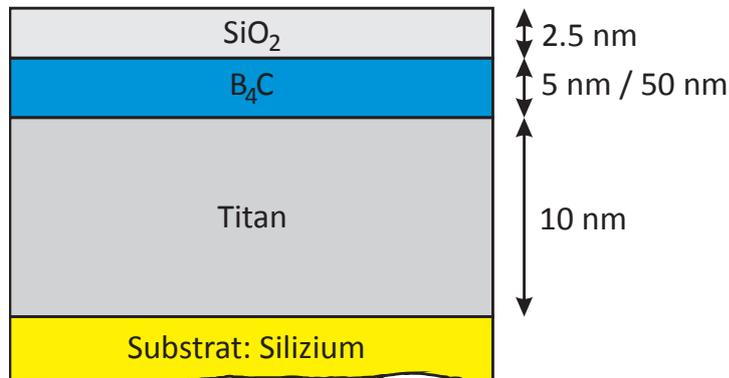


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Probensysteme für die Bestimmung der Nachweisgrenze des Spektrometers. Auf einem Silizium-Substrat wurden 10 nm Titan abgeschieden, darauf Borcarbid in unterschiedlichen Dicken (hier 5 nm und 50 nm) und als Deckschicht 2.5 nm Siliziumdioxid [153].

Elemente hergestellt. Die quantitative Analyse wurde sowohl in konventioneller Geometrie, also unter 45° , als auch unter streifendem Einfall durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen [153]. Eine Skizze der Probe ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Es konnten Emissionsspektren der $\text{K}\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung von Bor und Kohlenstoff, sowie Emissionsspektren der Ll - und $\text{L}\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung von Titan aufgenommen werden. Die Sensitivitätserhöhung bewirkt, dass kleinste Massendepositionen noch analysiert werden können, wie hier 5 nm Borcarbid bzw. 10 nm Titan. Es wird zur Veranschaulichung eine Schichtdicke angegeben, wobei die dafür genutzten Dichten aus der Elam-Datenbank [34] entnommen wurden. Die entsprechende Größe Massendeposition, auch als Massenbelegung oder in der Schichtcharakterisierung als Flächenmasse bezeichnet, kann entweder als Masse pro Fläche oder als der Masse zuzuordnende Anzahl der Atome pro Fläche ausgedrückt werden. Für das Bor in den 5 nm Borcarbid beträgt die Masse pro Fläche rund $1 \cdot 10^{-6} \text{g/cm}^2$ und die der Masse zugeordnete Anzahl an Atomen pro Fläche rund $5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^2$, für die 10 nm Titan entsprechend $4.5 \cdot 10^{-6} \text{g/cm}^2$ bzw. $6 \cdot 10^{16}/\text{cm}^2$. Die Photonenergien von Bor $\text{K}\alpha$ und Kohlenstoff $\text{K}\alpha$ liegen laut Elam-Datenbank [34] bei 183.3 eV bzw. 277 eV und befinden sich damit in dem Energiebereich, der von der Totschicht der CCD stark absorbiert wird (siehe Abschnitt 4.1.1). Es ist eine weitere Probe gleicher Schichtabfolge gemessen worden, deren Dicke der Borcarbid-Schicht im Unterschied zur ersten Probe 50 nm beträgt. Bei dieser Probe spielt die Absorption der anregenden Strahlung sowie die Selbstabsorption der Bor $\text{K}\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung in der Borcarbid-Schicht eine nicht zu vernachlässigende Rolle, weshalb die Nachweisgrenze für diese Probe nicht ohne Absorptionskorrektur ermittelt werden konnte. In Abbildung 6.2 sind die Emissionslinien Bor $\text{K}\alpha$ sowie Titan Ll und $\text{L}\alpha$ zu sehen. Anhand dieser beiden Spektren wird im Folgenden eine Abschätzung über die Nachweisempfindlichkeit für Bor $\text{K}\alpha$ bzw. Titan $\text{L}\alpha$ durchgeführt. Die Abschätzung beruht auf einem Vergleich von Signal zu Untergrund, was im Folgenden näher erläutert wird. Die beiden Emissionsspektren der Borcarbid-Proben wurden unter sehr ähnlich Bedingungen detektiert. Die anregende Photonenergie beträgt 210 eV, der Ringstrom von BESSY II beträgt je ca. 15 mA („single bunch“-Betrieb des Elektronenspeicherringes) und die Belichtungszeit der CCD beträgt je 1800 s. Zur Bestimmung des Untergrundes wird zunächst ein Bereich des Spektrums gewählt, der oberhalb der B- $\text{K}\alpha$ Energie liegt und dort über eine ausreichende große Anzahl an Kanälen gemittelt. Dieser Mittelwert ist ein Maß für den Untergrund pro Kanal. Das Kriterium für die Nachweisgrenze ist, dass die Emissionslinie mehr Ereignisse beinhalten muss, als k -mal die Standardabweichung des Untergrundes [47]. Üblicherweise wird $k = 3$ gesetzt. Als Breite der Emissionslinie wird hier nicht

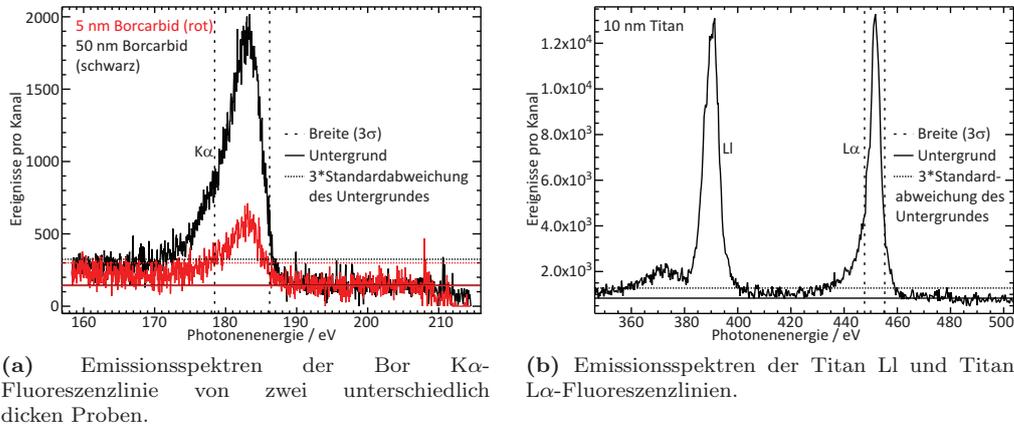


Abbildung 6.2: Bestimmung der Nachweisgrenzen für Bor und Titan. Die gestrichelten vertikalen Linien grenzen den Bereich ein, der für die Flächenbestimmung der Linie verwendet wird. Der gemittelte Untergrund ist mit durchgezogenen horizontalen Linien dargestellt, die gestrichelten horizontalen Linien stellen die dreifachen Standardabweichungen des Untergrundes dar.

wie sonst in der Arbeit die Halbwertsbreite verwendet, sondern die Breite der dreifachen Standardabweichung σ , in der bei einer angenommenen Normalverteilung ca. 99 % der Ereignisse enthalten sind. Es ergibt sich ein Verhältnis von Signal zu Untergrund von 7.9 : 1 für Probe1 (50 nm Borcarbid) und 2.3 : 1 für Probe2 (5 nm Borcarbid). Intuitiv würde erwartet werden, dass das Signal zu Untergrund Verhältnis entsprechend der Schichtdicke skaliert, also bei 50 nm Borcarbid zehnmal besser sein sollte als bei 5 nm Borcarbid. Dabei wird angenommen, dass der Untergrund nicht aus der Borcarbidsschicht stammt, sondern aus dem Substrat. Die einfallende Strahlung von 210 eV wird jedoch bei 50 nm Borcarbid zu 50 % absorbiert [55] und es müsste daher eine Absorptionskorrektur durchgeführt werden, welche die Absorption der einfallenden Strahlung in die Probe berücksichtigt. Das ist nur theoretisch möglich, da keine Transmissionsmessungen durchgeführt werden konnten. Die Borcarbid-Schicht der Probe1 ist demnach für eine Bestimmung der Nachweisgrenze von Bor $K\alpha$ zu dick, kann aber für eine zusätzliche Abschätzung genutzt werden, da die Nachweisgrenze probensystemabhängig ist. Es wird daher nur Probe2 zur Bestimmung der Nachweisgrenze genutzt, da die Absorptionskorrektur bei dieser Probe nur einen kleinen Beitrag liefert und zudem die Schichtdicke mit kleinen Unsicherheiten bestimmt wurde [153]. Der Absorptionskorrekturfaktor M , der sich aus Absorption der einfallenden Strahlung und Absorption der Fluoreszenzstrahlung in der Probe ergibt, wird auf $M = 0.95$ abgeschätzt. Eine detaillierte Darstellung der Berechnung der Absorptionskorrektur findet sich in Abschnitt 6.2.2. Damit liegt die Nachweisgrenze für diese Messung bei ca. 2.5 nm Borcarbid bzw. 2 nm Bor (rund $5 \cdot 10^{-7} g/cm^2$ bzw. $3 \cdot 10^{16}/cm^2$). Da der Normalbetrieb bei BESSY II einen Ringstrom von ca. 300 mA beinhaltet (20 mal höher als bei der Messung hier), sinkt die Nachweisgrenze nochmal um den Faktor $\sqrt{20}$, d.h. ca. 0.4 nm Bor sind nachweisbar (rund $1 \cdot 10^{-7} g/cm^2$ bzw. $5 \cdot 10^{15}/cm^2$). Die Nachweisgrenze für Titan wird nach dem gleichen Prinzip berechnet. Es wird Titan $L\alpha$ für die Berechnung verwendet, das Verhältnis von Signal zu Untergrund beträgt bei einer Messzeit von 2 Stunden 9.2 : 1. Die Titanschicht hat eine Dicke von ca. 10 nm, was eine Nachweisgrenze von 1.8 nm für diese Messung ergibt (rund $8 \cdot 10^{-7} g/cm^2$ bzw. $1 \cdot 10^{16}/cm^2$). Auch hier wurde für die Absorptionskorrektur der Absorptionskorrekturfaktor auf $M = 0.95$ abgeschätzt. Im Normalbetrieb von BESSY II verbessert sich die Nachweisgrenze ebenfalls auf ca. 0.4 nm Schichtdicke bzw. äquivalente Massendeposition (rund $2 \cdot 10^{-7} g/cm^2$ bzw. $3 \cdot 10^{15}/cm^2$). Es ist somit möglich,

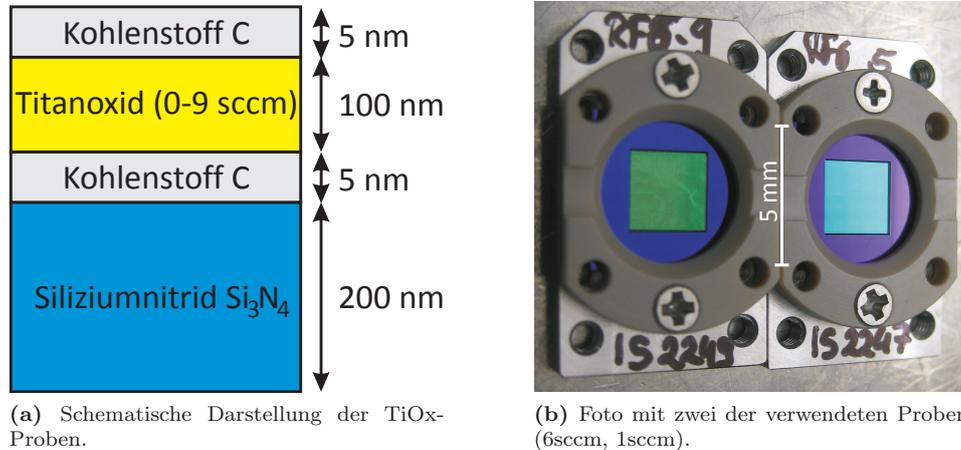


Abbildung 6.3: Probensysteme für die Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit des Bindungszustandes.

sehr dünne Schichten bis herab zu Monolagen zu analysieren und ggf. die chemische Bindung geeigneter Grenzschichten zu bestimmen.

Für die detaillierte Untersuchung der Emissionsspektren von der Titan L-Linienserie und der Übergangswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit des Bindungszustandes wurde eine Serie von Proben genutzt, die zudem den Vorteil aufweisen, dass sie aufgrund ihrer geringen Dicke für Transmissionsmessungen geeignet sind. Es handelt sich um Titanoxide, die auf einem dünnen Siliziumnitrid-Fenster aufgebracht wurden. Mittels PECVD wurde für jede Probe der Anteil an Sauerstoff durch Änderung der Sauerstoffflussrate (gemessen in Standardkubikzentimeter pro Minute - sccm) reguliert. Dabei entstanden nominell 100 nm dicke Titanschichten mit unterschiedlichem Oxidationsgrad. Der Oxidationsgrad soll dabei mit steigender Sauerstoffflussrate ebenfalls steigen. Diese Art von Proben wurden bereits für die Validierung einer anderen Methode (GIXRF-NEXAFS [106]) zur Bestimmung des chemischen Bindungszustandes von vergrabenen Nanoschichten verwendet [105]. Daher ist der Oxidationszustand der einzelnen Proben bereits durch Transmissionsmessungen und damit über NEXAFS bestimmbar. Insgesamt wurden fünf verschiedene Proben hergestellt, sie werden nach der jeweiligen Sauerstoffflussrate benannt: TiO_x 0sccm, 1sccm, 3sccm, 6sccm und 9sccm. Alle Proben sind von oben und unten mit einer 5 nm dicken Kohlenstoffschicht abgeschlossen worden, damit eine weitere Oxidation verhindert wird. Abbildung 6.3 zeigt den schematischen Aufbau der Probensysteme und ein Foto von zwei der verwendeten Probensysteme. Man kann bereits an der Farbe der Proben erkennen, dass der Oxidationsgrad unterschiedlich ist.

6.2 Spektrenentfaltung

Um aus den Emissionsspektren der TiO_x -Probensysteme Linienintensitäten mit geringen Unsicherheiten zu bestimmen, ist eine Anpassung der Linien durch eine Gauß- bzw. Lorentzfunktion alleine nicht ausreichend. Daher wurde das Ansprechverhalten des Spektrometers für die Einstellung des Blendensystems und des CCD-Detektors durch Messungen mit direkter Undulatorstrahlung bestimmt, was in Abschnitt 5.3 dargestellt wurde. Die Ansprechfunktion

beschreibt, wie die einfallende Strahlung einer bestimmten Wellenlänge auf dem CCD-Detektor abgebildet wird [96], berücksichtigt also alle Einflüsse des Spektrometers auf die Linien. Im Folgenden wird die Spektrenentfaltung anhand eines Beispielspektrums dargestellt und die einzelnen Schritte separat betrachtet.

6.2.1 Anpassung der Spektren

Die Anpassung der Spektren erfolgt durch eine Prozedur, die eine Entfaltung der Spektren mit Ansprechfunktionen und Linienlagen, -breiten und -anzahl unter Verwendung des globalen χ^2 -Kriteriums [159, 51] durchführt. Dabei passt die Prozedur die Linienintensitäten und Linienbreiten an, um eine optimale Übereinstimmung von theoretischem spektralen Verlauf der Fluoreszenzstrahlung und gemessenem Spektrum zu erreichen.

Theoretischer spektraler Verlauf der Fluoreszenzstrahlung

Bevor die Anpassung der Linienintensitäten und Linienbreiten durchgeführt werden kann, muss ein theoretischer spektraler Verlauf der Fluoreszenzstrahlung modelliert werden. Er besteht aus mehreren Anteilen. Zum einen liegt die natürliche Linienbreite der L-Linienserie von Titan im Bereich von einigen eV, daher können die Linien auch nach der Berücksichtigung des Ansprechverhaltens des Spektrometers eine Lorentzverteilung aufweisen. Um diesem Aspekt Rechnung zu tragen, werden die Ansprechfunktionen mit einer Lorentzfunktion gefaltet. Die beiden Parameter der Lorentzfunktion bei der Anpassung sind die Lage und die Breite. Zum anderen wird das gemessene Spektrum durch die Selbstabsorption der Fluoreszenzstrahlung innerhalb der Probe beeinflusst. Daher muss die Fluoreszenzstrahlung absorptionskorrigiert werden, worauf im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird. Die Absorptionskorrektur aller Lorentzfunktionen wird vor der Faltung mit den Ansprechfunktionen durchgeführt. Mit diesem theoretischen Verlauf der Fluoreszenzstrahlung kann dann die Anpassung an das gemessene Spektrum erfolgen.

6.2.2 Absorptionskorrektur

Die Selbstabsorption der Probe ist für die Spektrenentfaltung von großer Bedeutung, da jede Fluoreszenzlinie beim Durchdringen der Probe zur Oberfläche wieder absorbiert werden kann und das ihre Intensität verringert. Zudem besitzen die Fluoreszenzlinien aufgrund der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes einen spektralen Verlauf in Form einer Lorentzverteilung. Dieser kann unter Umständen einen hochenergetischen Anteil haben, der oberhalb der Absorptionskante des entsprechenden Elementes liegt. Das wiederum würde eine stark erhöhte Absorption dieses Anteils in der Probe bedeuten, was bei der Anpassung berücksichtigt werden muss. Daher ist die Korrektur der Selbstabsorption ein wichtiger Bestandteil der Spektrenentfaltung. Ausgangspunkt der Absorptionskorrektur ist die Sherman-Gleichung, die die gemessenen Zählraten der Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit von atomaren Fundamentalphysikalischen Parametern und experimentellen Parametern beschreibt [155, 134, 74, 73]. Eine detaillierte Darstellung der Sherman-Gleichung für die referenzprobenfreie RFA mit der Beschreibung der einzelnen Terme findet sich in Kapitel 2.

$$\Phi_i^d(E_0) = \Phi_0(E_0)\tau_i(E_0)\frac{1}{\cos\Psi_{in}}Q_i(E_0, E_i)\frac{\Omega}{4\pi}\frac{1}{\mu_{tot,i}}\{1 - \exp[-(\mu_{tot,i})\rho d]\} \quad (6.1)$$

Hierbei sind $\mu_{tot,i} = \frac{\mu(E_0)}{\cos \Psi_{in}} + \frac{\mu(E_i)}{\cos \Psi_{out}}$ und $Q_i(E_0, E_i) = \omega_{K,i}(r_{K,i}-1)/(r_{K,i})f_{i,K\alpha}$. Erweitert man nun Gleichung 6.1 um den Term $\rho d/\rho d$, so ändert sich der Ausdruck $\mu_{tot,i}$ zu $\mu_{tot,i}\rho d$:

$$\Phi_i^d(E_0) = \Phi_0(E_0)\tau_i(E_0)\rho d \frac{1}{\cos \Psi_{in}} Q_i(E_0, E_i) \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{\mu_{tot,i}\rho d} \{1 - \exp[-(\mu_{tot,i})\rho d]\} \quad (6.2)$$

Der letzte Term aus Gleichung 6.1 beschreibt die Abschwächung der anregenden Strahlung beim Eintritt in die Probe und die Abschwächung der Fluoreszenzstrahlung beim Austritt aus der Probe und wird als Absorptionskorrekturfaktor M bezeichnet:

$$M(E_0, E_i) = \frac{1}{\mu_{tot,i}\rho d} \{1 - \exp[-(\mu_{tot,i})\rho d]\} \quad (6.3)$$

Die Fluoreszenzstrahlung entsteht in der gesamten Probe und die Absorption der einfallenden Strahlung sowie der Fluoreszenzstrahlung ist von der jeweiligen Tiefe in der Probe abhängig. An der Oberfläche ist der Absorptionsterm gleich null, in der maximalen Tiefe ist die Absorption am größten. Für die Gesamtaborption muss demnach die Absorption über die Tiefe d integriert werden. Unter 45° sind die Geometriefaktoren gleich, d.h. Einfallswinkel und Ausfallswinkel betragen jeweils 45° , und es gilt:

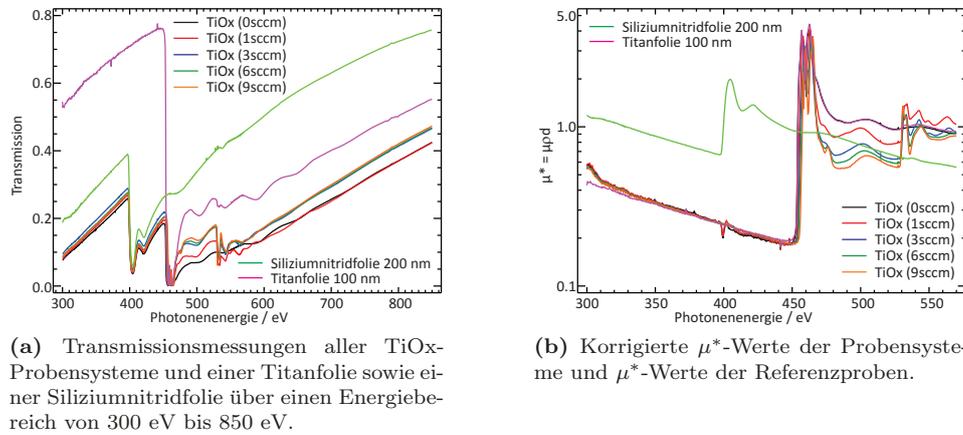
$$Abs_{ges} = \int_0^d e^{-\mu(E_0)\rho x} e^{-\mu(E_i)\rho x} dx \quad (6.4)$$

Das Integral kann analytisch gelöst werden und liefert bis auf den Faktor d als Ergebnis den hier definierten Absorptionskorrekturfaktor $M(E_0, E_i)$. Die Schichtdicke d wurde hier in den vorderen Teil der Gleichung 6.2 geschrieben, der Verlauf der Absorptionskorrektur verändert sich dadurch jedoch nicht. Der Term $\mu_{tot,i}\rho d = \frac{\mu(E_0)\rho d}{\cos \Psi_{in}} + \frac{\mu(E_i)\rho d}{\cos \Psi_{out}}$ beinhaltet nur noch experimentell bestimmbare Messgrößen [74], da nach dem Lambert-Beer'sche Gesetz [17] gilt:

$$I_d = I_0 e^{-\mu(E)\rho d} \quad (6.5)$$

Der Einfallswinkel Ψ_{in} auf die Proben und der Beobachtungswinkel Ψ_{out} der Fluoreszenzstrahlung beträgt jeweils 45° . Durch die Messung der Transmission I_d und der Intensität der direkten Undulatorstrahlung I_0 für die entsprechenden Photonenenergien E kann das Produkt $\mu(E)\rho d$ und damit der Absorptionskorrekturfaktor M experimentell bestimmt werden, man ist dadurch nicht mehr auf die Datenbankwerte für den Massenabsorptionskoeffizienten μ angewiesen, die mitunter recht hohe Unsicherheiten aufweisen können. Es wurde die Transmission aller Probensysteme und zweier Referenzproben, einer nominell 100 nm dicken Titanfolie und einer nominell 200 nm dicken Siliziumnitridfolie, über einen Energiebereich von 300 eV bis 850 eV aufgenommen. Sie ist in Abbildung 6.4a dargestellt. Man kann die Absorptionskanten von Stickstoff (K-Kante) und Titan (L_{II} -, L_{II} -Kante) in der Transmission der Siliziumnitridfolie und der Titanfolie erkennen. Die Titanfolie hat eine leichte Oxidschicht, was man an der angedeuteten Sauerstoff K-Kante in der Transmission sehen kann. Die Probensysteme TiOx 0scm, 1scm, 3scm, 6scm und 9scm (der zugehörige Bindungszustand ist in Tabelle 6.2 aufgelistet) weisen in ihrer Transmission sowohl die Stickstoff als auch von Titan Absorptionskanten auf. Zusätzlich ist in der Transmission der Probensysteme 1scm bis 9scm die Sauerstoff K-Kante erkennbar. Dies war zu erwarten, da mit steigender Sauerstoffflussrate (scm) die Sauerstoffkonzentration in der Probe zunimmt. Durch Umstellen von Gleichung 6.5 kann man das Produkt $\mu(E)\rho d$ aus den Transmissionsmessungen erhalten.

$$\mu(E)\rho d = -\ln\left(\frac{I_d}{I_0}\right) \quad (6.6)$$



(a) Transmissionsmessungen aller TiOx-Probensysteme und einer Titanfolie sowie einer Siliziumnitridfolie über einen Energiebereich von 300 eV bis 850 eV.

(b) Korrigierte μ^* -Werte der Probensysteme und μ^* -Werte der Referenzproben.

Abbildung 6.4: a) In den Transmissionsmessungen kann man die Absorptionskanten der entsprechenden Elemente erkennen. b) Die μ^* der Probensysteme wurden hier durch zwei Korrekturen, dem Abzug der μ^* -Werte von Siliziumnitrid und einer Anpassung an das μ^* -Werte der Titanfolie, für die Bestimmung des Absorptionskorrekturfaktors verändert.

Das Produkt $\mu(E)\rho d$ wird zur Vereinfachung von nun an mit μ^* bezeichnet. Das gemessene μ^* der Titanfolie kann für die Bestimmung des Absorptionskorrekturfaktors der Titanfolie direkt verwendet werden. Bei den TiOx-Probensystemen, bei denen die nominell 100 nm dicken Titanoxidschichten jeweils auf 200 nm Siliziumnitrid aufgebracht wurden, muss das μ^* der Siliziumnitrid-Referenzprobe vom μ^* der Probensysteme geeignet berücksichtigt werden, da die Titan L-Linienserie nicht in der Siliziumnitridschicht entsteht. Des Weiteren wird diese Fluoreszenzstrahlung auf dem Weg zur Oberfläche aufgrund der Geometrie der Messung nicht von der Siliziumnitridfolie beeinflusst. Bei der Differenzbildung der beiden μ^* -Verläufe muss beachtet werden, dass die Dicken der Siliziumnitridfolien nicht identisch sind und leicht voneinander abweichen können. Der Anteil des Stickstoffes am μ^* der Probensysteme ist dann minimiert, wenn die K-Absorptionskante des Stickstoffes nicht mehr im Verlauf zu erkennen ist. Dazu wird die Dicke d der Referenzprobe durch einen Korrekturfaktor vor der Differenz der μ^* angepasst. Die Unterschiede in der Dicke d der Siliziumnitridfolien betragen maximal 6.8 %, was für dünne Folien im nm-Bereich ein sehr guter Wert ist. Zur Überprüfung der Transmissionen bietet es sich an, den Verlauf der korrigierten μ^* der Probe TiOx-0sccm zusätzlich mit dem Verlauf des μ^* der Titanfolie zu vergleichen, da die Probe TiOx-0sccm kein Sauerstoff enthalten soll und damit der Verlauf der μ^* gleich sein sollte. Da die Dicken der beiden Proben leicht unterschiedlich sind, wird die Dicke der Probe TiOx-0sccm durch einen zweiten Korrekturfaktor angepasst. Die Anpassung an die Titanfolie ergab eine Abweichung von 5.4 %, was ebenfalls ein sehr guter Wert für diesen Dickenbereich ist. Die korrigierten μ^* -Werte der TiOx-Proben und die μ^* -Werte der beiden Referenzproben sind in Abbildung 6.4b dargestellt. Es wurde ein Energiebereich von 300 eV bis 560 eV für die korrigierten μ^* -Werte ausgewählt, da dieser für die Absorptionskorrektur aller Fluoreszenzlinien ausreichend ist. Im Energiebereich von 300 eV und 310 eV gab es bei einer der Referenzmessungen (Messung des Photonennflusses ohne Probe) ein Problem mit der Kühlung eines der optischen Elemente des Strahlrohres. In diesem Energiebereich ist daher die gemessene Transmission geringfügig niedriger als erwartet. Durch die Differenzbildung der μ^* -Werte ist dieser Bereich auch in allen korrigierten μ^* -Verläufen der Probensysteme betroffen. Das kann man im Verlauf von 300 eV bis 310 eV deutlich erkennen. Sie sind jedoch für die Absorptionskorrektur unbedeutend, da bei diesen Photonenergien die Anteile der Fluoreszenzlinien bereits um Größenordnungen

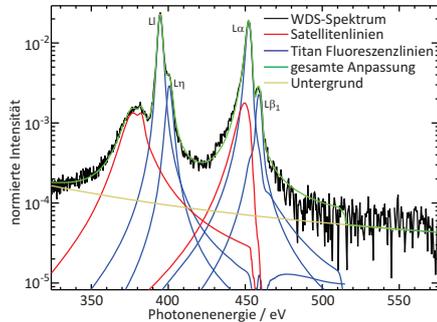
kleiner sind als im Schwerpunkt. Des Weiteren ist bei den Proben TiOx-0scm und TiOx-1scm ein Einbruch des korrigierten μ^* -Verlaufs bei einer Photonenenergie von ca. 399.5 eV zu erkennen. Dieser Einbruch konnte nicht durch die Anpassung der Dicke der Siliziumnitridfolie eliminiert werden. Eine mögliche Erklärung dafür ist eine Verbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff an der Grenzfläche zwischen der Siliziumnitridschicht und der nominell 5 nm dicken Kohlenstoffschicht, die als Trennschicht zwischen Stickstoff und Titan dient. In Untersuchungen der Nahkantenabsorptionsfeinstruktur (NEXAFS) anderer Probensysteme konnte eine Resonanz bei dieser Photonenenergie einer C-N-Bindung zugeordnet werden [149, 58, 5]. Warum nur bei den Proben TiOx-0scm und TiOx-1scm diese Bindung in den korrigierten μ^* -Verläufen zu erkennen sind, ist unklar. Veränderte Bedingungen während des Herstellungsprozesses könnten eine Erklärung dafür sein. Da dieser Effekt dem Stickstoff zugeordnet werden kann, ist er für die Absorptionskorrektur der Titan L-Linienserie nicht von Bedeutung. Der Einbruch bei ca. 399.5 eV wird durch eine Mittelung über den betroffenen Energiebereich entfernt. Der weitere Verlauf der korrigierten μ^* der Probensysteme unterscheidet sich mit steigender Sauerstoffflussrate sowohl in der Feinstruktur an den Titan L_{II} - und L_{II} -Kanten als auch an der Sauerstoff K-Kante. Darauf wird in Abschnitt 6.4 näher eingegangen. Möchte man die Absorptionskorrektur für die Fluoreszenzlinie des Stickstoffes durchführen, so muss beachtet werden, dass sowohl die anregende Undulatorstrahlung als auch die Fluoreszenzlinie des Stickstoffes durch die Titanoxidschicht hindurch treten müssen und dabei teilweise absorbiert werden.

Die Fluoreszenzlinien haben im Spektrum, welches mit dem CCD-Detektor aufgezeichnet wurde, jeweils eine spektrale Verteilung über einen großen Energiebereich, sodass die Absorptionskorrektur für jede Photonenenergie dieses Energiebereichs durchgeführt werden muss. Anders ausgedrückt wird für jede detektierbare Photonenenergie E_i auf dem CCD-Detektor, also jede CCD-Zeile, eine Absorptionskorrektur in Abhängigkeit der einfallenden Photonenenergie E_0 durchgeführt und anschließend mit der spektralen Verteilung der Fluoreszenzlinie multipliziert, um miteinander vergleichbare Intensitäten der emittierten Fluoreszenzstrahlung im Folgenden erhalten zu können.

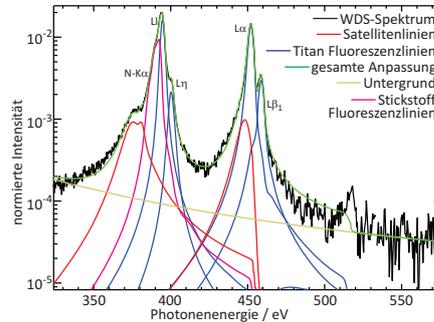
Normierung der Spektren

In den spektralen Verlauf der Fluoreszenzlinien gehen sowohl die CCD-Effizienz als auch die Gitterreflektivität ein. Beide sind energieabhängig und müssen für jeden CCD-Kanal ermittelt werden. Die Effizienz der CCD ist von der Photonenenergie der einfallenden Strahlung abhängig, da die Anzahl an entstandenen Elektronen bei der Absorption eines Photons direkt mit der Photonenenergie des Photons korreliert. Die mittlere Energie, die benötigt wird um ein Elektron-Loch-Paar in der Siliziumschicht des CCD-Detektors zu erzeugen, beträgt 3.66(3) eV [129]. Zusätzlich zur Energieabhängigkeit kommt noch der Verstärkungsfaktor (engl.: „gain“) des Analogdigitalwandlers des CCD-Detektors hinzu. Er ist hier derart eingestellt, dass ein Ereignis pro 0.7 Elementarladungen erzeugt wird [96]. Die Gitterreflektivität ist ebenfalls energieabhängig und wurde für beide verwendeten Gitter mit einer Unsicherheit von weniger als 1.0 % aus Messungen bestimmt [96]. Die Gitterreflektivität ist in Abbildung 4.2 abgebildet.

Unter Berücksichtigung des Ansprechverhaltens des Spektrometers für jede Photonenenergie, der Lorentzverteilung der Fluoreszenzstrahlung, der Absorptionskorrektur und der energieabhängigen CCD-Effizienz und Gitterreflektivität können nun die Linienintensitäten mit ihrem theoretischen Verlauf an das gemessene Spektrum angepasst werden.



(a) Spektrum der Titan L-Linienserie nach einer Anregung mit einer Photonenenergie von 515 eV und dessen Anpassung. Die Probe ist hier eine 100 nm dicke Titanfolie.



(b) Spektrum der Titan L-Linienserie nach einer Anregung mit einer Photonenenergie von 515 eV und dessen Anpassung. Die Probe ist hier eine 100 nm dicke Titanschicht auf 200 nm Siliziumnitrid.

Abbildung 6.5: a) Die Anpassung beinhaltet die Fluoreszenzlinien der Titan L-Serie, Satellitenlinien der Titan $L\alpha$ - und Ll -Fluoreszenzstrahlung sowie einen Untergrundanteil. b) Neben den in a) beschriebenen Anteilen kommt hier die Stickstoff K-Fluoreszenzstrahlung als Multiplett hinzu. Die Spektren wurden auf die jeweiligen Gesamtintensitäten normiert.

Normierung der Linienintensitäten

Die angepassten Intensitäten der Fluoreszenzlinien müssen noch normiert werden, um damit absolute Intensitäten zu erhalten. Erstens wurden die Spektren vor der Anpassung auf eine Gesamtintensität von eins normiert, was dazu durchgeführt wurde, um die Startparameter der Anpassung leichter zu definieren. Das wird nun durch eine Multiplikation der angepassten Linienintensitäten mit der Gesamtintensität wieder rückgängig gemacht. Zweitens wurden die Spektren für eine ausreichend gute Statistik mit einer Belichtungszeit von mehreren hundert Sekunden aufgenommen. Der absolute Photonenfluss auf die Probe wurde ebenfalls mittels absolut kalibrierter Photodioden detektiert. Durch beide Größen wird die Linienintensität geteilt. Damit die absolute Intensität ermittelt werden kann, wird jedoch noch der erfasste Raumwinkel benötigt.

6.2.3 Entfaltung der Titan L-Linienserie

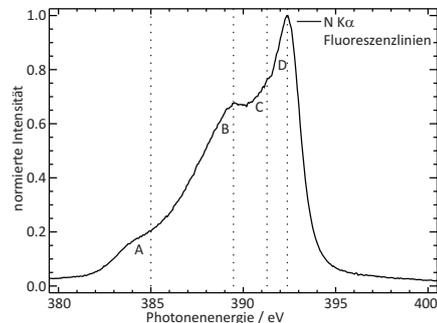
Bei der Spektrententfaltung der Fluoreszenzlinien von Titan sollten alle relevanten Strukturen im Spektrum berücksichtigt werden. Das bedeutet, dass nicht nur die Fluoreszenzlinien von Titan im Spektrum angepasst werden, sondern auch alle anderen Effekte wie beispielsweise spektrale Untergrundanteile und Satellitenlinien. Ein Beispiel der Anpassung ist in Abbildung 6.5a für die Referenzprobe (100 nm Titan) dargestellt. Die anregende Photonenenergie betrug 515 eV, liegt somit oberhalb der Titan L_{II} -Kante. In schwarz ist die gemessene Intensitätsverteilung auf dem CCD-Detektor dargestellt. Es wurde dafür die Intensität jedes Pixels in einer CCD-Spalte aufsummiert und anschließend auf eine Gesamtintensität von eins normiert. Die Anpassung an das gemessene Spektrum ist in grün dargestellt. Neben den bekannten Fluoreszenzlinien in blau (Titan Ll , Titan $L\eta$, Titan $L\alpha$ und Titan $L\beta_1$) treten hier Satellitenlinien von Titan auf der niederenergetischen Flanke der Titan Ll - und $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie auf (rot). Da es sich im Fall der Titan Ll -Satellitenlinie um ein Ensemble von mehreren Ll -

nien handelt, wurden diese einmalig für eine anregende Photonenenergie oberhalb der Titan L_{II} -Kante angepasst. Unter der Annahme, dass die energetische Lage und Form der Titan L1 Fluoreszenzlinie nicht oder nur sehr wenig vom Bindungszustand abhängt, wird die energetische Lage und Form des Ensembles durch die Nutzung eines Multipletts [74] festgeschrieben und lediglich dessen Intensität angepasst. Die Intensitäten der Satellitenlinien werden im Allgemeinen den entsprechenden Fluoreszenzlinien zugeschrieben, da bei einem Vergleich mit einem Silizium-Drift-Detektor nur die gesamte Intensität der Titan L1-Gruppe bzw. der $L\alpha$ -Gruppe herangezogen wird und davon auszugehen ist, dass die Gesamtintensität von Diagramm- und Satellitenlinie konstant ist [97].

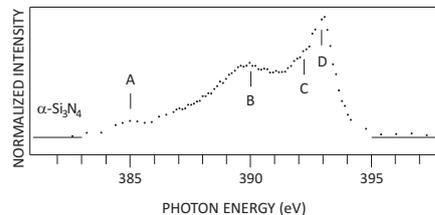
Diese Prozedur wird nun für jedes aufgenommene Spektrum der Titanfolie wiederholt, in denen die Anregungsenergie variiert wurde. Liegt die anregende Photonenenergie nah an den Absorptionskanten, so ist die elastische Streuung der Undulatorstrahlung an der Probe stark erhöht und es ist eine zusätzliche Linie bei der Photonenenergie der Undulatorstrahlung im Spektrum zu sehen (resonante elastische Streuung). Diese werden dann zusätzlich mit angepasst, solange sie deutlich aus dem Untergrund hervortreten, d.h. die Intensität in der Linie der elastisch gestreuten Anregungsstrahlung größer ist als der dreifache Wert des Untergrundes.

Entfaltung der K-Emission des Stickstoffes

Bei den TiOx-Proben liegt zusätzlich zu den bisher beschriebenen Fluoreszenzlinien des Titans und den anderen Strukturen die Stickstoff $K\alpha$ -Fluoreszenzlinie im Spektrum. Sie hat eine Photonenenergie von 392.4 eV [34] und hat damit einen sehr starken Überlapp mit der Titan L1 Fluoreszenzlinie. Daher wurden Spektren von der Siliziumnitridfolie aufgenommen, die kein Titan beinhaltet. Mit diesen Spektren kann die Stickstoff $K\alpha$ -Fluoreszenzlinie separat angepasst werden. Die Anpassung ist erforderlich, da sich gezeigt hat, dass die Fluoreszenzlinie nach der Ionisation der K-Schale des Stickstoffes eine Struktur aufweist. Dazu wurden Spektren der $K\alpha$ -Fluoreszenzlinie des Stickstoffes mit einem höheren Auflösungsvermögen des Spektrometers aufgenommen, was durch die Verwendung des Gitter1 realisiert wurde. Es zeigt sich, wie in Abbildung 6.6a zu sehen ist, dass die $K\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung des Stickstoffes ein Ensemble von mehreren Linien ist. Dies liegt an der chemischen Umgebung des Stickstoffes, welcher in der Form Si_3N_4 vorliegt. G. Wiech und A. Šimůnek [160] haben Röntgenemissionsspektroskopie an Siliziumnitrid durchgeführt und haben die Linien *A-D* (siehe Abbildung 6.6b) mit Silizium-Stickstoff Verbindungen der Valenzelektronen (Si 3*s*, Si 3*p*, N 2*s* und N 2*p*) identifiziert. Berechnungen der Valenzzustände von Siliziumnitrid ergaben folgende Zuordnungen: Struktur *A* korreliert hauptsächlich mit Valenzzuständen, die Silizium 3*s*-Charakter besitzen [160]. Struktur *B* kann Si-N Bindungen zugeordnet werden. Die Schulter *C* und die Linie *D* entspringen aus einer Mischung aus Zuständen verursacht durch Silizium 3*s*, 3*p*, 3*d* und Stickstoff 2*p* Elektronen, die alle am Stickstoff lokalisiert sind. Damit wird die Möglichkeit der Identifikation der chemischen Bindung bereits deutlich, sie wird in Abschnitt 6.4 bei den TiOx-Proben ebenfalls verwendet. Bei den Emissionsspektren der TiOx-Proben tritt dieses Ensemble an Stickstoff K-Fluoreszenzlinien immer auf, da die anregende Photonenenergie der Undulatorstrahlung für die Messung der Titan L-Linienserie immer über der Stickstoff K-Kante liegt. Lediglich die Intensität des Ensembles ändert sich mit steigender Photonenenergie der Undulatorstrahlung, was mit dem energieabhängigen Massenabsorptionsquerschnitt μ zu erklären ist. Aus den Anpassungen wurde dann wie bereits für die Titan L1-Satellitenlinien ein Multiplett erstellt, welches die Form und relative Höhe der Linien zueinander festlegt, während bei der Spektrenentfaltung dann die gesamte Intensität des Ensembles an das jeweilige Spektrum angepasst wird. Mit diesem Multiplett ist es möglich, die K-Emissionslinien des Stickstoffes von der



(a) Emissionsspektrum der Siliziumnitridfolie. Abgebildet sind die Stickstoff $K\alpha$ -Fluoreszenzlinien.



(b) Stickstoff K-Emissionsband von α - Si_3N_4 [160].

Abbildung 6.6: a) Im Emissionsspektrum des Stickstoffes sind mehrere Strukturen (A-D) zu erkennen, die Silizium-Stickstoff-Verbindungen zugeordnet werden können b) Das Stickstoff K-Emissionsspektrum einer 2 μm dicken α - Si_3N_4 Probe, aufgenommen von G. Wiech und A. Šimůnek [160].

Titan L1 Fluoreszenzlinie zu trennen. In Abbildung 6.5b ist eine Anpassung unter Berücksichtigung des Stickstoff-Multipletts dargestellt. Die beiden Proben unterscheiden sich nominell nur durch die Siliziumnitridschicht als Substrat. Da die Titanschicht auf der Siliziumnitridschicht eine leicht andere Dicke hat als die Titanfolie, ist für die Überprüfung der Anpassung der Verlauf der jeweiligen Titan L1-Fluoreszenzintensitäten ein gutes Kriterium. Der Verlauf der Titan L1-Fluoreszenzintensitäten aus den Spektren mit Stickstoff K-Fluoreszenzlinien sollte bei einer guten Trennung mit dem Verlauf der Titan L1-Fluoreszenzintensitäten aus den Spektren ohne Stickstoff K-Fluoreszenzlinien übereinstimmen. Ein relativer Vergleich der Titan L1-Linienintensitäten mit und ohne Stickstoffanteil im Spektrum ergab nach der Anpassung der Emissionsspektren eine Übereinstimmung mit einer relativen Unsicherheit von 4 %.

Die Spektrenentfaltung durch eine Anpassung der Linienintensitäten mittels Ansprechfunktionen wird für die Bestimmung von Fundamentalparametern benötigt. Im folgenden Abschnitt wird zunächst jedoch auf einen anderen wichtigen Aspekt der effizienten hochauflösenden Emissionsspektrometrie eingegangen, der Identifizierung der chemischen Spezies.

6.3 Bestimmung des chemischen Bindungszustandes

Bei der Röntgenemissionsspektroskopie (XES) werden Fluoreszenzlinien mit einem möglichst hohen Auflösungsvermögen detektiert. Sie können somit Informationen über die besetzten Zustände der Elektronen liefern, da die Energie der Fluoreszenzlinien vom Bindungszustand des Elektrons abhängt, welches aus einer höheren Elektronenschale in ein (hier durch Undulatorstrahlung induziertes) Elektronenloch fällt. Eine Beschreibung der XES findet sich in Kapitel 2. Das bedeutet, dass vor allem die energetische Lage der Fluoreszenzlinien für eine mögliche Identifizierung der chemischen Spezies entscheidend ist. Es reicht daher im Prinzip eine qualitative Analyse der Emissionsspektren aus. Das wurde bereits in zahlreichen Arbeiten mit der ebenfalls chemisch sensitiven $K\beta$ -Strahlung an unterschiedlichen Probensystemen durchgeführt [89, 107, 156, 45, 110, 150]. Für den in dieser Arbeit verwendeten weichen Röntgenbereich kommen für die Identifikation der chemischen Bindung eher die L-Fluoreszenzlinien

in Frage. Das Vorgehen ist jedoch im Vergleich zu der $K\beta$ -Fluoreszenzstrahlung äquivalent, in beiden Fällen sind die äußeren, für die chemische Bindung verantwortlichen Elektronen beteiligt. Der Unterschied der beiden Methoden ist, dass einmal ein Elektron der K-Schale entfernt wird, und einmal ein Elektron der L-Schale. Auch mit den L-Fluoreszenzlinien wurden bereits zahlreiche chemische Bindungen identifiziert [110, 42, 40, 63, 65]. Ein Vorteil der chemischen Speziation mittels L-Fluoreszenzstrahlung im Vergleich zu der mit $K\beta$ -Fluoreszenzstrahlung ist, dass die relative Energieauflösung des Spektrometers um rund eine Größenordnung geringer sein kann, da die energetische Verschiebung der äußeren Elektronenniveaus in erster Näherung gleich ist. Wenn der einfallende Fluss, die bindungsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten und die WDS-Effizienz sowie der Raumwinkel der Detektion bekannt sind, so können auch bindungsabhängige Massenbelegungen bestimmt werden. Ergänzend kann durch die Nutzung von monochromatischer Undulatorstrahlung die anregende Photonenenergie mit einer hohen Energieauflösung über die L-Kanten des Titans variiert werden, und somit resonante Röntgenstreuung (engl.: „Resonant X-ray Emission Spectroscopy“ - RXES) durchgeführt werden.

6.3.1 Chemische Speziation der TiOx-Proben

Um die chemische Bindung der Titanoxide durch Röntgenemissionsspektrometrie zu identifizieren, wird ein Modell von Fischer et al. [40] bzw. Stoyanov et al. [144] verwendet. Es handelt sich um eine Interpretation durch Molekülorbitale der Titanverbindungen. Das Modell der Molekülorbitale stellt eine anschauliche Beschreibung der elektronischen Übergänge bereit. Für eine detaillierte und weitergehende Beschreibung gibt es den Ansatz, die Zustandsdichte (engl.: „Density of States“ - DOS) mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) zu berechnen [112]. Die Berechnung der Zustandsdichte wurde für TiO_2 [39] und andere Titanoxide [144] im relevanten Energiebereich durchgeführt. Da das Modell der Molekülorbitale qualitativ mit den Berechnungen der Zustandsdichte übereinstimmt, reicht es an dieser Stelle für die Bestimmung des chemischen Bindungszustandes der Titanoxide anhand von Röntgenemissionsspektren aus. Das Modell der Molekülorbitale von Titanoxiden wird im folgenden Abschnitt nach Fischer et al. [40] näher beschrieben.

Molekülorbitale von Titanoxiden

Bei der Verbindung von Titan und Sauerstoff bilden sich gemeinsame Molekülorbitale aus. Beteiligt sind daran nicht nur die Energieniveaus der Valenzelektronen ($4s$ - und $3d$ -Elektronen von Titan, sowie $2p$ -Elektronen von Sauerstoff), sondern zusätzlich das stärker gebundene Energieniveau der $2s$ -Elektronen des Sauerstoffs und das nicht besetzte $4d$ -Energieniveau des Titans. Bei der Verbindung entstehen durch die Spin-Bahn-Kopplung [52] bindende und anti-bindende Molekülorbitale. Diese sind in Abbildung 6.7 für die Titanoxide dargestellt [40, 105]. Aus dem $2s$ -Niveau des Sauerstoffs und allen beteiligten Energieniveaus des Titans bilden sich die Molekülorbital-Niveaus $1a_{1g}$, $1t_{1u}$ und $1e_g$. Das Titan $3d$ -Energieniveau formt zusammen mit dem $2p$ -Orbital des Sauerstoffs die Molekülorbital-Niveaus $2e_g$, $1t_{2g}$, $2t_{2g}$ und $3e_g$. Dabei sind die ersten beiden MO-Niveaus bindend und die letzten beiden anti-bindend. Die e_g Orbitale bilden σ -Bindungen, die t_{2g} π -Bindungen. Das $2p$ -Niveau des Sauerstoffs koppelt zusätzlich mit den $4s$ - und $4p$ -Niveaus des Titans zu den Molekülorbitalen $2a_{1g}$, $2t_{1u}$, $3t_{1u}$, $3a_{1g}$ und $4t_{1u}$. Die t_{2u} - und t_{1g} -Orbitale sind nicht gebundene $2p$ -Einzelpaare von Sauerstoff. Alle Molekülorbitale unterhalb des $2t_{2g}$ -Niveaus sind vollständig mit Elektronen gefüllt. Der größte Unterschied in der elektronischen Struktur zwischen den verschiedenen Titanoxi-

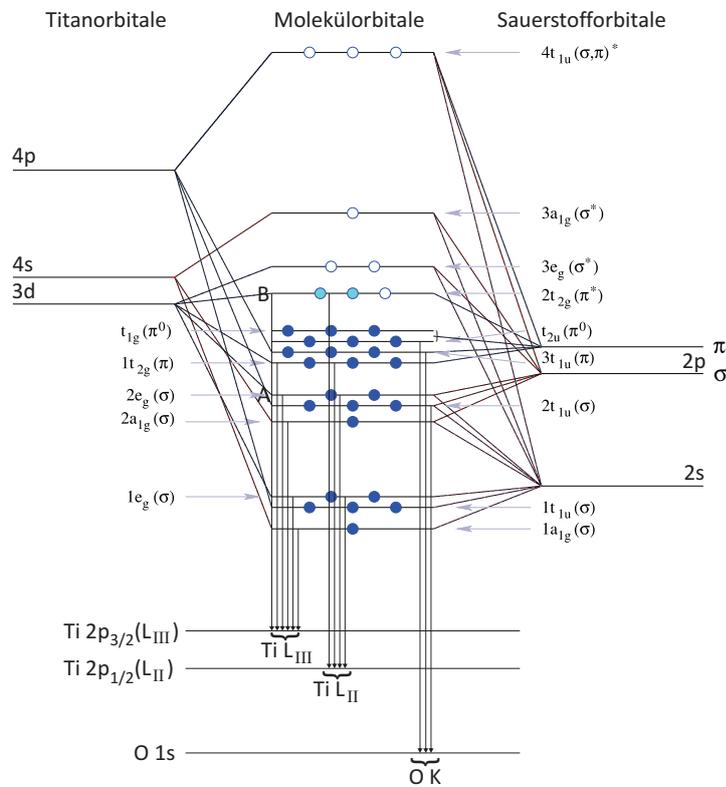


Abbildung 6.7: Modell der Molekülorbitale von Titanoxiden. Mit steigendem Oxidationszustand verringert sich die Besetzung des $2t_{2g}$ -Niveaus, was sich im Intensitätsverhältnis vom Band B zu Band A widerspiegelt [40, 105, 144]. Ausgefüllte Kreise entsprechen einem besetzten Zustand, leere Kreise entsprechen einem unbesetzten Zustand.

den besteht daher im Grad der Besetzung des $2t_{2g}$ -Niveaus. Es ist bei TiO (Ti^{2+}) mit zwei Elektronen besetzt, bei Ti_2O_3 (Ti^{3+}) mit einem Elektron und bei TiO_2 (Ti^{4+}) ist das $2t_{2g}$ -Niveau unbesetzt. Bei einer L_{III} -Ionisation des Titans wird ein Titan $2p_{3/2}$ Elektron aus dem Atom entfernt. Anstelle des Übergangs eines $3d_{3/2}$ -Elektrons aus der Titan M_4 -Schale in die Titan L_{III} -Schale bei metallischem Titan treten bei den Titanoxiden Übergänge aus den Molekülorbitale in die Titan L_{III} -Schale auf. Dabei ist es am wahrscheinlichsten, dass die Molekülorbitale am Übergang beteiligt sind, die aus dem Titan $3d$ -Energieniveau gebildet wurden. Es ist daher anzunehmen, dass sowohl ein Übergang aus dem $2t_{2g}$ -Niveau in das Titan $2p_{3/2}$ -Niveau (wird von nun an mit B bezeichnet) stattfindet, als auch ein Übergang aus dem $2e_g$ -Niveau (wird von nun an mit A bezeichnet). Mit steigendem Oxidationszustand ist das $2t_{2g}$ -Molekülorbital schwächer besetzt, wodurch sich die Intensität der Fluoreszenz aus dem Band B verringert. Das Band A bleibt auch mit steigendem Oxidationszustand vollständig gefüllt. Daher verringert sich das Intensitätsverhältnis von B zu A mit steigendem Oxidationszustand. Das wurde auch von Ichikawa et al. beobachtet, der Titanoxide von $\text{TiO}_{0.8}$ bis $\text{TiO}_{1.22}$ untersucht hat [60]. Eine möglich Erklärung dafür wird mit der Erhöhung der Zustandsdichte des $O-2p$ Bandes relativ zum $Ti-3d$ Band gegeben. Zusätzlich verschieben sich die Bänder A und B mit steigendem Oxidationszustand zu höheren Energien. Zudem gibt es schwächere Übergänge aus den Molekülorbitale $1e_g$, $1a_{1g}$, $1t_{2g}$ und $2a_{1g}$. Wird die L_{II} -Schale ionisiert, so können weitere Übergänge aus den $1t_{2g}$ -, $1e_g$ -, $2t_{2g}$ - und $2e_g$ -Niveaus in

das Titan $2p_{1/2}$ -Niveau stattfinden. In Tabelle 6.1 sind die möglichen Übergänge aufgelistet. Den Übergängen werden Abkürzungen zugeordnet, um sie in den Emissionsspektren leichter kennzeichnen zu können. Des Weiteren können analog zur Untersuchung der Emissionslinien

Abkürzung	Übergang	Komponenten
A	$2e_g \Rightarrow 2p_{3/2}$	Titan L_{III}
B	$2t_{2g} \Rightarrow 2p_{3/2}$	
C	$1e_g \Rightarrow 2p_{3/2}$	
D	$1a_{1g} \Rightarrow 2p_{3/2}$	
E	$1t_{2g} \Rightarrow 2p_{3/2}$	
F	$2a_{1g} \Rightarrow 2p_{3/2}$	
G	$2e_g \Rightarrow 2p_{1/2}$	Titan L_{II}
H	$2t_{2g} \Rightarrow 2p_{1/2}$	
I	$1e_g \Rightarrow 2p_{1/2}$	
J	$1t_{2g} \Rightarrow 2p_{1/2}$	
K	$2t_u \Rightarrow 1s$	Sauerstoff K
L	$3t_{1u} \Rightarrow 1s$	
M	$2t_{1u} \Rightarrow 1s$	

Tabelle 6.1: Übergänge von Molekülorbitalen in Titan L_{III} , L_{II} und Sauerstoff K-Schalen [42, 40].

nach Übergängen von Elektronen aus einem Molekülorbital in die L_{III} - bzw. L_{II} -Schale des Titans, die Emissionslinien nach Übergängen von Elektronen aus einem Molekülorbital in die K-Schale des Sauerstoffs (nach Ionisation der $1s$ -Elektronen) untersucht werden. Es wird nach dem Modell der Molekülorbitale davon ausgegangen, dass die Sauerstoff $2p$ -Einzelpaare die primäre Ursache für die Sauerstoff K Emissionsintensität darstellen. Dabei ist zu erwarten, dass die K-Emission von Sauerstoff zwei bis drei identifizierbare Komponenten besitzt. Die intensivste der Komponenten stammt nach dem Modell vom Übergang aus dem t_{2u} -Niveau in das Sauerstoff $1s$ -Niveau. Der Übergang vom $3t_{1u}$ -Niveau in das Sauerstoff $1s$ -Niveau trägt ebenfalls signifikant zur Intensität bei. Ein kleiner Anteil an der Intensität stammt vom Übergang aus dem $2t_{1u}$ -Niveau in das Sauerstoff $1s$ -Niveau. Mit steigendem Oxidationszustand verschiebt sich analog zur L-Emission von Titan die energetische Lage der Emissionslinien hin zu höheren Photonenenergien und die Intensitätsverteilung der einzelnen Komponenten verändert sich.

Emissionsspektren der TiOx-Proben

Das Modell der Molekülorbitale aus dem vorherigen Abschnitt kann nun auf die Titan L und Sauerstoff K Emissionsspektren der TiOx-Proben angewendet werden. Damit ist eine Zuordnung der Emissionslinien in den Spektren mit den Übergängen aus dem Modell möglich und eine Identifizierung des chemischen Bindungszustandes kann im Prinzip erfolgen. Für eine eindeutige chemische Speziation werden die Emissionsspektren der TiOx-Proben zusätzlich mit denen von Referenzproben direkt verglichen. In Abbildung 6.8 ist das Emissionsspektrum von reinem Titan im relevanten Energiebereich dargestellt. Da auf der TiOx-Probe 0sccm (rot) kein Sauerstoff aufgebracht wurde, dient sie zum einen als Vergleichsprobe zu einer nominell 100 nm dicken Titanfolie (schwarz), zum anderen als Vergleich von metallischem Titan zu den Titanoxiden. Da es sich um reines Titan handelt, ist die Photonenenergie der Titan $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie bekannt (451.8 eV [34]) und die Lage der $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie im Spektrum

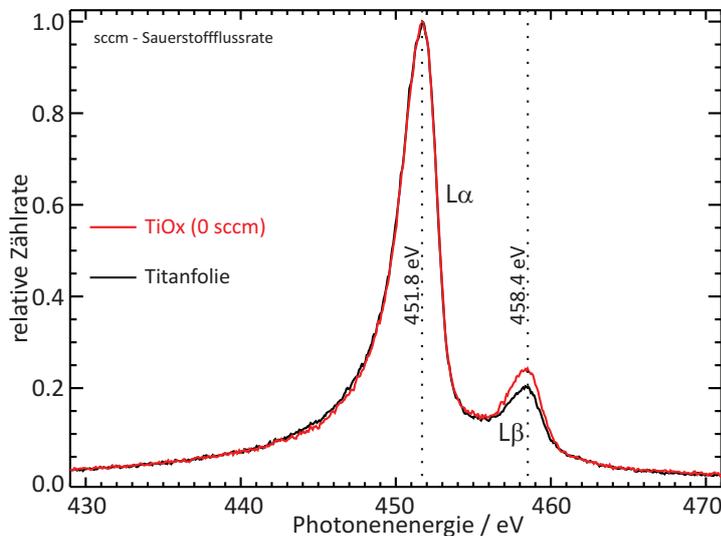


Abbildung 6.8: Emissionsspektrum von Titan im Energiebereich von 430 eV bis 470 eV. Zu sehen sind die Titan $L\alpha$ - und die Titan $L\beta_1$ -Fluoreszenzlinie. Die Titanfolie (schwarz) ist ca. 15 % dicker als die Probe 0sccm (rot), was man in der Intensitätsdifferenz der Titan $L\beta_1$ -Fluoreszenzlinie erkennen kann.

kann für die Bestimmung der Energieachse verwendet werden. Die anregende Photonenergie betrug bei allen TiOx-Proben und bei der Titanfolie 480 eV und ist damit oberhalb der Titan L_{III} -Kante. Daher ist im Spektrum neben der Titan $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie die Titan $L\beta_1$ -Fluoreszenzlinie zu erkennen, sie hat eine Photonenergie von 458.4 eV [168]. Alle Spektren wurden auf das Maximum normiert. Die Titanfolie ist an der gemessenen Stelle ca. 15 % dicker als die Titanschicht der Probe 0sccm, deshalb wird die Titan $L\beta_1$ -Fluoreszenzlinie, die sich energetisch oberhalb der L_{III} -Kante befindet, bei der Titanfolie stärker absorbiert als die $L\beta_1$ -Fluoreszenzlinie der 0sccm-Probe. Vergleiche mit Emissionsspektren von Reinhardt et al. [110] und Fischer et al. [42] zeigen Übereinstimmungen im Verlauf und belegen metallisches Titan als chemischen Bindungszustand.

Die 1sccm-Probe, bei der etwas Sauerstoff im Herstellungsprozess hinzugegeben wurde, zeigt bereits deutliche Unterschiede im spektralen Verlauf der Emissionslinien (Abbildung 6.9). Zum einen gibt es eine weitere Emissionslinie auf der niederenergetischen Seite der intensivsten Linie, zum anderen haben sich die Titan $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie und $L\beta_1$ -Fluoreszenzlinie zu höheren Photonenergien hin verschoben (0.8 eV bzw. 1.0 eV). Im Modell der Molekülorbitale stammen die drei Emissionslinien von den Übergängen A, B und H. Es sind demnach die Molekülorbitale $2e_g$ und $2t_{2g}$ beteiligt. Das Intensitätsverhältnis von B zu A beträgt qualitativ (d.h. auf das Maximum der Linien bezogen) rund 2:1. Für eine quantitative Bestimmung der Linienintensitäten muss das Spektrum entfaltet werden. Das wird in Abschnitt 6.4 durchgeführt, hier wurde jedoch das Gitter1 mit einer höheren Strichdichte verwendet, um eine höhere Energieauflösung zu erreichen. Daher sind diese Emissionsspektren nicht entfaltet worden. Sie sind jedoch für die Bestimmung der chemischen Speziation gut geeignet. Der Vergleich mit Referenzproben [110, 40] zeigt, dass es sich bei der 1sccm-Probe um das Titanoxid TiO handelt.

Bei der 3sccm-Probe wurde die Sauerstoffflussrate im Vergleich zur 1sccm-Probe erhöht. Im Spektrum ist erneut ein deutlicher Unterschied sowohl in der energetischen Lage der Linien als auch im Intensitätsverhältnis von B zu A erkennbar (Abbildung 6.10). Die Linie A verschiebt

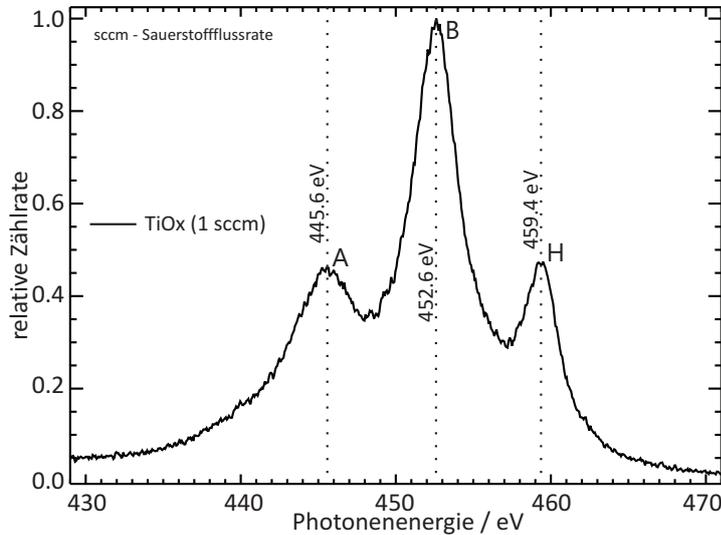


Abbildung 6.9: Emissionsspektrum der 1sccm-Probe im Energiebereich von 430 eV bis 470 eV. Zu sehen sind die Fluoreszenzlinien aus den Übergängen A, B und H (siehe Tabelle 6.1). Der Bindungszustand der Probe ist nach einem Vergleich mit Referenzproben [110, 40] TiO.

sich um 0.9 eV im Bezug auf die 1sccm-Probe. Bei der Linie B beträgt die Verschiebung 1.6 eV im Bezug auf die 1sccm-Probe und 2.2 eV im Bezug auf die $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie der 0sccm-Probe. Das Intensitätsverhältnis von B zu A verringert sich auf 1.2:1. Die energetische Lage der Linie H erhöht sich im Vergleich zur Lage der Linie von der 1sccm-Probe um 0.7 eV und um 1.9 eV im Bezug auf die $L\beta_1$ -Fluoreszenzlinie der 0sccm-Probe. Vergleiche mit den Referenzproben aus Reinhardt et al. [110] und Fischer et al. [40] ergeben den chemischen Bindungszustand von Ti_2O_3 .

Die 6sccm-Probe stellt den Übergang von Ti_2O_3 zu TiO_2 dar. Es ist aus den Emissionsspektren nicht zu erkennen, ob es sich um eine Überlagerung der beiden Zustände oder um einen nicht-stöchiometrischen Zwischenzustand handelt, da das Auflösungsvermögen des Spektrometers dafür nicht hoch genug ist. Wie in Abbildung 6.11 zu sehen, hat sich bei dieser Sauerstoffflussrate das Verhältnis von B zu A bereits umgekehrt (1:1.4), die Linie A besitzt mehr Intensität als die Linie B. Die energetische Lage der Linien A, B und H verschiebt sich weiterhin zu höheren Energien. Die energetische Verschiebung der Linie A beträgt im Vergleich zur 3sccm-Probe 3.2 eV, die der Linie B beträgt 1.3 eV. Die Linie H ändert die energetische Lage im Vergleich zur 3sccm-Probe um 1.0 eV. Die Linie A ist an der niederenergetischen Flanke stark verbreitert. Eine mögliche Erklärung ist ein weiterer Übergang, der bei diesem Oxidationszustand im Spektrum zu sehen ist. Es könnte sich um den Übergang $2a_{1g} \Rightarrow 2p_{3/2}$ (F) handeln.

Die letzte Probe (9sccm) wurde mit der größten Sauerstoffflussrate hergestellt und dessen Emissionsspektrum ist in Abbildung 6.12 zu sehen. Erneut sind die Linien im Spektrum mit den Übergängen A, B und H identifizierbar. Das Intensitätsverhältnis von B zu A beträgt hier nahezu 1:3. Nun ist die Linie A die dominierende im Spektrum. Die Verschiebung der energetischen Lage im Vergleich zur 6sccm-Probe beträgt für A 0.6 eV, für B 1.1 eV und für H 0.3 eV. Die Linie des Übergangs D ist nicht mehr im Spektrum zu sehen. Der Vergleich mit den Referenzproben aus Reinhardt et al. [110] und Fischer et al. [40] lässt auf TiO_2 als chemische Spezies der Probe schließen. Damit konnten für alle TiOx-Proben der chemische

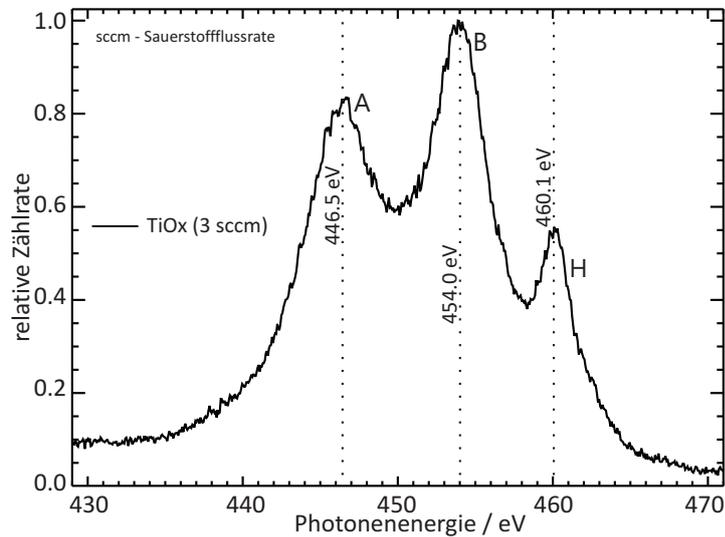


Abbildung 6.10: Emissionsspektrum der 3sccm-Probe im Energiebereich von 430 eV bis 470 eV. Zu sehen sind die Fluoreszenzlinien aus den Übergängen A, B und H (siehe Tabelle 6.1). Der Bindungszustand der Probe ist nach einem Vergleich mit Referenzproben [110, 40] Ti_2O_3 .

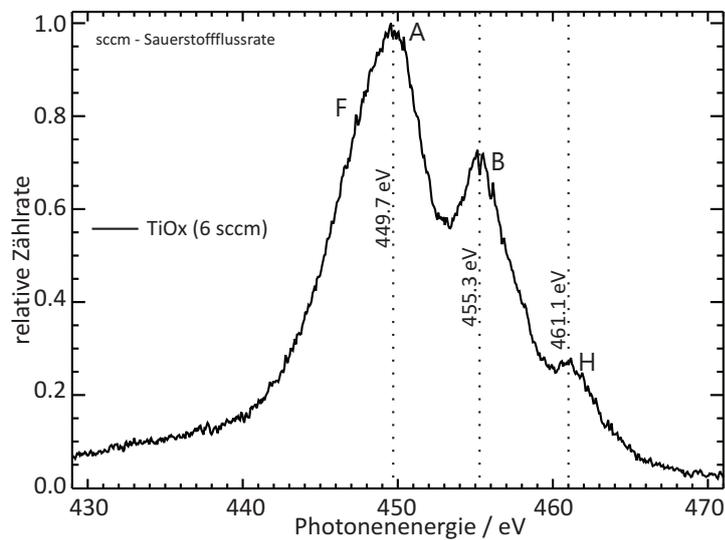


Abbildung 6.11: Emissionsspektrum der 6sccm-Probe im Energiebereich von 430 eV bis 470 eV. Zu sehen sind die Fluoreszenzlinien aus den Übergängen A, B und H (siehe Tabelle 6.1). Die Probe befindet sich im Übergang von Ti_2O_3 zu TiO_2 , wobei unklar ist, ob es sich um eine Überlagerung von Ti_2O_3 und TiO_2 , oder um einen nicht-stöchiometrischen Zwischenzustand handelt.

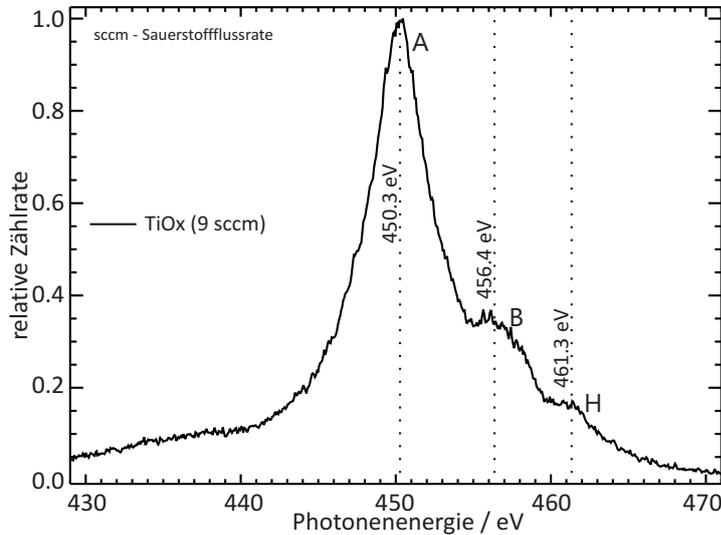


Abbildung 6.12: Emissionsspektrum der 9sccm-Probe im Energiebereich von 430 eV bis 470 eV. Zu sehen sind die Fluoreszenzlinien aus den Übergängen A, B und H (siehe Tabelle 6.1). Der Bindungszustand der Probe ist nach einem Vergleich mit Referenzproben [110, 40] TiO_2 .

Bindungszustand durch einen Vergleich mit Referenzproben bestimmt werden und durch ein Modell der Molekülorbitale den Linien Übergänge aus Molekülorbitalen in Titan L_{III} - bzw. L_{II} -Vakanzen zugeordnet werden. In Abbildung 6.13 sind die Emissionsspektren zur Übersicht nochmal in einem Wasserfalldiagramm dargestellt.

Zusätzlich wurde die K-Emission von Sauerstoff untersucht. Diese ist für alle TiO_x -Proben in Abbildung 6.14 in einem Wasserfalldiagramm dargestellt. Die K-Emission von Sauerstoff besteht, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, aus mehreren Komponenten. Die intensiven

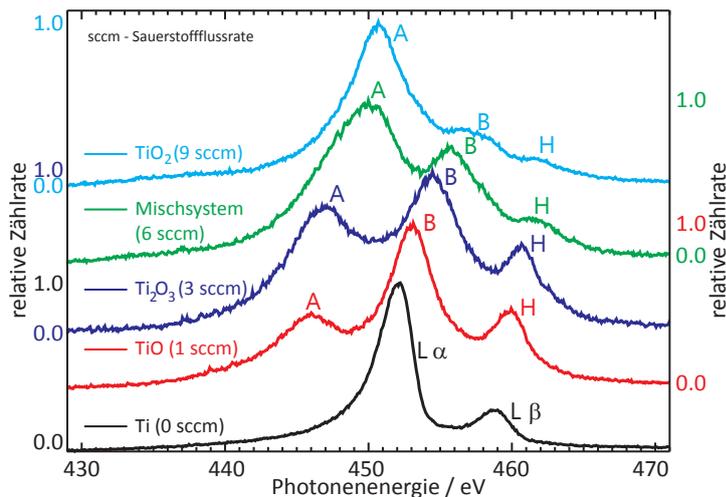


Abbildung 6.13: Wasserfalldiagramm der Emissionsspektren von den TiO_x -Proben im Energiebereich von 430 eV bis 470 eV. Deutlich ist eine Verschiebung der energetischen Lage der Fluoreszenzlinien aus den Übergängen A, B und H (siehe Tabelle 6.1) sowie deren relative Intensitätsänderung zu erkennen.

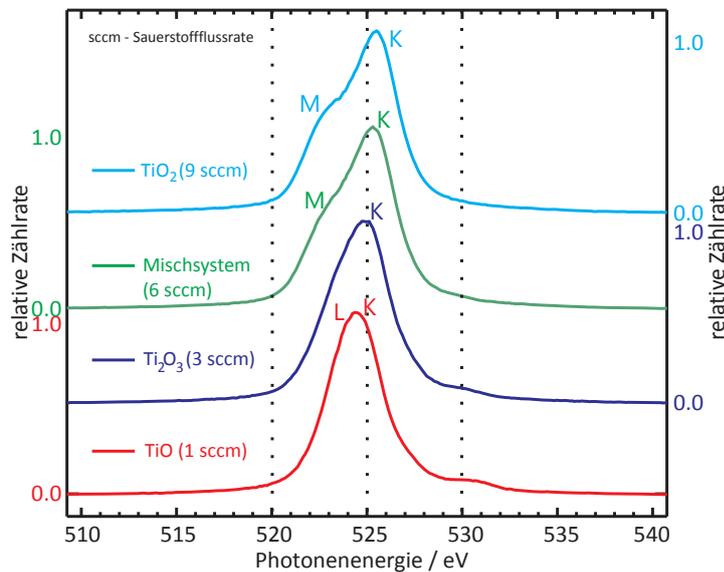


Abbildung 6.14: Wasserfalldiagramm der Emissionsspektren aller TiO_x-Proben im Energiebereich von 510 eV bis 540 eV. Zu sehen sind die Fluoreszenzlinien aus den Übergängen K, L und M (siehe Tabelle 6.1). Durch einen Vergleich mit Referenzproben [42, 40, 41] konnte die Bestimmung des chemischen Bindungszustandes bestätigt werden.

Komponenten stammen aus den Übergängen K und L (siehe Tabelle 6.1). Bei den Proben 1sccm und 3sccm ist auf der hochenergetischen Flanke von K eine weitere Linie zu erkennen. Diese konnte nicht durch die im Modell zugeordneten Übergänge identifiziert werden. Es wurde jedoch von Valjakka et al. [154] hochauflösende Sauerstoff K-Fluoreszenzstrahlung von verschiedenen Oxiden detektiert, bei denen einige Oxide eine Emissionslinie besitzen, deren Energie höher ist als die Hauptlinie. Dazu werden auch die Übergangsmetalle gezählt, bei denen Emissionen aus dem d-Band an der hochenergetischen Struktur teilhaben können [154]. Mit steigender Sauerstoffflussrate verschiebt sich die Linie K zu höheren Photonenergien (um 1.1 eV von 1sccm zu 9sccm) und die Linie M ist ab der Sauerstoffflussrate von 6sccm in der niederenergetischen Flanke von L zu erkennen. Die Linien K und L sind hier im Gegensatz zur Referenz von Fischer et al. [42] nicht voneinander zu trennen, der qualitative Verlauf der K Emission kann jedoch mit den Spektren von Fischer et al. gut verglichen werden, wodurch die Bestimmung der chemischen Bindung zuverlässiger wird. Beispielsweise stimmt der Verlauf der K-Fluoreszenzstrahlung von Sauerstoff, welche aus der 9sccm-Probe emittiert wurde, gut mit dem Verlauf der Sauerstoff K-Fluoreszenzstrahlung von Titandioxid überein [41, 104].

Die Energieachse wurde mit der Zuordnung von der Linie K bei der Probe 9sccm und der Photonenergie der Sauerstoff K α -Fluoreszenzstrahlung von 524.9 eV [168] ermittelt. Sie ist nicht durch unabhängige Emissionslinien anderer Elemente überprüft worden. Da im Spektrum erstens nur eine Linie bzw. ein Ensemble von Linien der K Fluoreszenz von Sauerstoff existiert, und zweitens diese Linien mit unterschiedlichem Oxidationszustand ihre energetische Lage ändern, sind die absoluten Energielagen der Linien mit großen Unsicherheiten behaftet. Nach der Wahl einer Energie für einen Kanal des Detektors (hier die 524.9 eV der Sauerstoff K α -Fluoreszenzstrahlung für den Kanal 510), kann durch die Geometrie des Spektrometers die Energieachse berechnet werden. Damit sind relative Energielagen der K-Fluoreszenzstrahlung von Sauerstoff in Bezug auf die Hauptlinie der K α -Fluoreszenzstrahlung von Titandioxid gut

bestimmbar.

Zusammenfassend kann durch eine qualitative Analyse der Emissionsspektren der TiOx-Proben deren chemischer Bindungszustand bestimmt werden. Dazu werden Referenzproben benötigt, bei denen der chemische Bindungszustand bekannt ist. Eine weitere Möglichkeit dafür ist die Berechnung der Zustandsdichte der Oxide durch DFT und der Vergleich mit den Emissionsspektren [63]. Für eine Zuordnung der Emissionslinien zu Übergängen in den Titanoxiden bietet das Modell der Molekülorbitale einen anschaulichen Ansatz. In Tabelle 6.2 ist die chemische Bindung für jede TiOx-Probe aufgelistet.

TiOx-Probe	chemischer Bindungszustand
0sccm	Ti
1sccm	TiO
3sccm	Ti ₂ O ₃
6sccm	Mischsystem von Ti ₂ O ₃ und TiO ₂
9sccm	TiO ₂

Tabelle 6.2: Übersicht der chemischen Bindungszustände der TiOx-Proben nach einem Vergleich mit Referenzproben [110, 42, 40, 41]

6.3.2 Resonante Röntgenstreuung an TiOx-Proben

Neben der Röntgenemissionsspektrometrie, bei der die Photonenenergie der Fluoreszenzlinien der Differenz von zwei Energieniveaus entspricht und damit Informationen über die besetzten Zustände beinhaltet, kann die resonante Röntgenstreuung (RXES) zusätzliche Informationen über die besetzten und unbesetzten Zustände bereitstellen [29]. Bei der resonanten inelastischen Röntgenstreuung (RIXS) ist die Photonenenergie der anregenden Strahlung gerade ausreichend, um ein Innerschalenelektron resonant in ein höherenergetisches, unbesetztes Niveau des Atoms anzuregen [28]. Das hinterlässt eine Vakanz in der inneren Schale des Atoms, welches durch einen Übergang eines Elektrons einer höheren Schale unter der Emission eines Fluoreszenzphotons aufgefüllt wird. Diese Technik stellt ein leistungsfähiges Werkzeug für die Untersuchung der elektronischen Struktur von Materialien dar. Durch den Einsatz von monochromatischer Synchrotronstrahlung kann die gezielte Ionisation der inneren Schalen von Atomen genutzt werden, um Zustände der Valenzelektronen zu prüfen, die verantwortlich für die Bindung in Molekülen und Festkörpern sind [50]. Die resonante inelastische Röntgenstreuung beinhaltet sowohl Absorption als auch anschließende Emission von Photonen. Dieser Prozess hängt räumlich und zeitlich zusammen. Eine detaillierte Beschreibung des Prozesses kann über die Kramers-Heisenberg-Streuungsformel [76] erfolgen [63]. Dabei werden der Grundzustand, ein Zwischenzustand und der Endzustand betrachtet [28]. Die Kombination aus Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgenemissionsspektroskopie stellt Informationen sowohl über die unbesetzten als auch über die besetzten Zustände der Valenzelektronen des betrachteten Elementes bereit [92].

Es wurden für alle TiOx-Proben Emissionsspektren aufgezeichnet, bei denen die anregende Photonenenergie von 450 eV bis 470 eV mit einer Schrittweite von 0.5 eV variiert wurde. Die Energie der Undulatorstrahlung überstreicht dabei die L_{III} - und L_{II} -Kante von Titan und kann Elektronen resonant in unbesetzte Zustände heben. Das ist dann in der Intensität der Fluoreszenzlinien zu erkennen, die bei einer resonanten Anregung stark ansteigt. In Abbildung

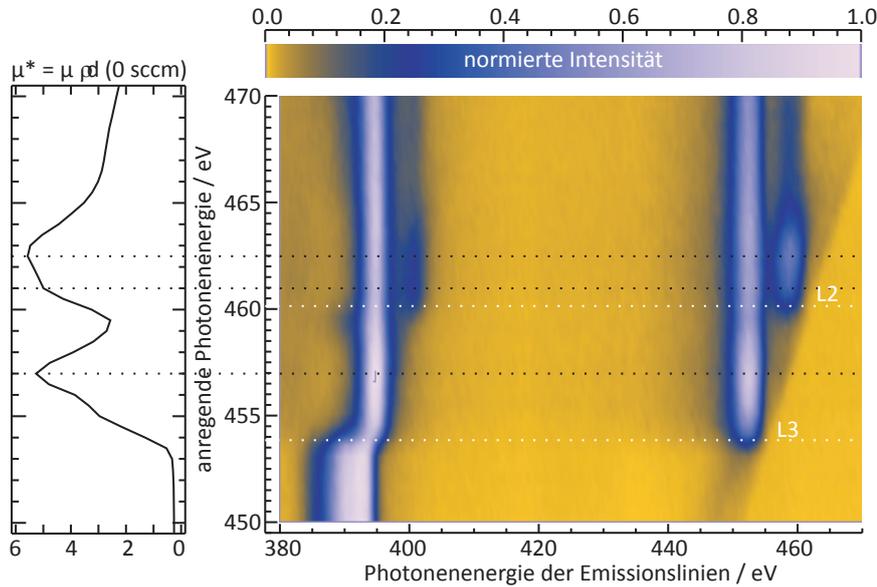


Abbildung 6.15: Zweidimensionales Intensitätsdiagramm der Titan L-Fluoreszenzlinienserie in Abhängigkeit der Photonenergie der anregenden Undulatorstrahlung. Man kann deutlich den Anstieg in der Intensität nach der Überschreitung der Titan L_{III} - und L_{II} -Kante der anregenden Photonenergie erkennen und diesen Intensitätsanstieg einzelnen Linien zuordnen. Links ist zur Verdeutlichung der Absorptionsfeinstruktur der Logarithmus der gemessenen Transmission dargestellt. Dieser beinhaltet den Massenabsorptionskoeffizient μ sowie die Dicke d und Dichte ρ der Probe ($\mu^* = \mu \cdot \rho \cdot d$).

6.15 ist ein zweidimensionales Intensitätsprofil der Titan L-Fluoreszenzlinien in Abhängigkeit der anregenden Photonenergie dargestellt. Die Probe 0sccm beinhaltet Stickstoff, was deutlich bei anregenden Photonenergien unterhalb der Titan L_{III} -Kante erkennbar ist. Sobald die Titan L_{III} -Kante überschritten wird, verschwindet das Stickstoffsignal in dieser Darstellung, da die anregende Strahlung sehr stark vom Titan absorbiert wird und Stickstoff nur noch in geschwächter Form anregen kann. Aus Transmissionmessungen konnte das Produkt aus Massenabsorptionskoeffizient, Dichte- und Dicke der Probe bestimmt werden (μ^*) (siehe Abschnitt 6.2.2). Es wurde für den dargestellten Energiebereich am linken Rand des Intensitätsprofils eingefügt und dient der Veranschaulichung der Absorption der anregenden Strahlung und der Zuordnung der Absorptionsfeinstruktur zu resonanten Anregungen einzelner Emissionslinien. Bei metallischem Titan (0sccm) ist die erste resonante Anregung über der L_{III} -Kante (457.0 eV) den Fluoreszenzlinien Titan L_I und Titan L_α zuzuordnen. Die zwei weiteren Strukturen bei 461.0 eV und 462.5 eV gehören dagegen zu den Titan L_η - und L_{β_1} -Fluoreszenzlinien. Im zweidimensionalen Intensitätsprofil kann man die energetische Lage der Absorptionskanten L_{III} und L_{II} gut ablesen. Das Kriterium für die energetische Lage der Kanten ist bei metallischem Titan der Wendepunkt des Anstiegs der Fluoreszenzintensität der Titan L_α Fluoreszenzstrahlung (L_{III}) bzw. der Titan L_{β_1} -Fluoreszenzstrahlung (L_{II}). Die energetische Lage beträgt 453.8 eV für die L_{III} -Kante und 460.1 eV für die L_{II} -Kante. Das stimmt gut mit den Datenbankwerten von 453.8 eV bzw. 460.1 eV überein [34]. Die gesamte Feinstruktur der Absorption kann im Prinzip durch eine Entfaltung der Emissionsspektren anteilig einzelnen Linien zugeordnet werden. Damit können dann Informationen der elektronischen Struktur des Materials über die Beziehung von resonanter Absorption und Emission gewonnen werden.

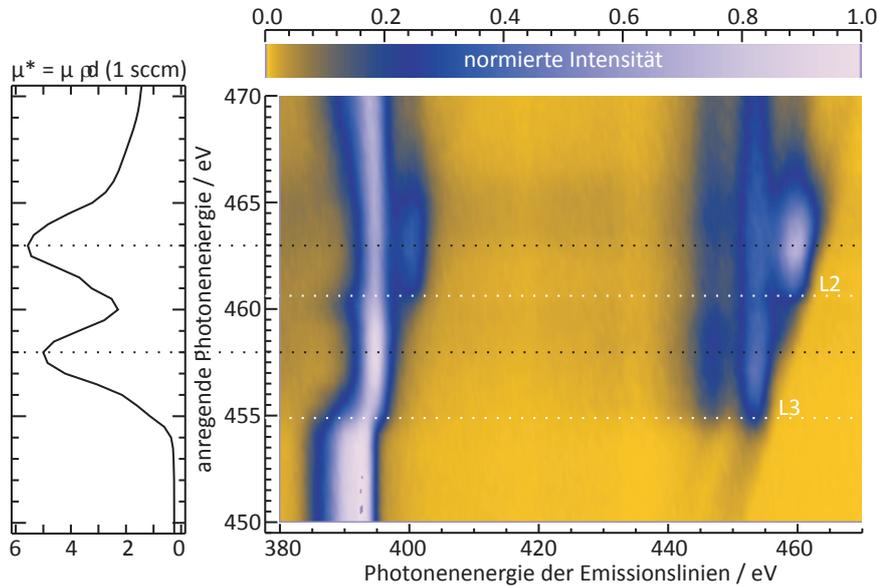


Abbildung 6.16: Zweidimensionales Intensitätsdiagramm der Emissionsspektren der 1sccm-Probe in Abhängigkeit der Photonenergie der anregenden Undulatorstrahlung. Man kann eine Verschiebung der Titan L_{III} - und L_{II} -Kante, als auch der resonanten Bereiche in der Absorptionsfeinstruktur erkennen (links). Der Intensitätsanstieg kann den einzelnen Linien zugeordnet werden.

Im Folgenden werden die zweidimensionalen Intensitätsprofile aller weiteren TiOx-Proben dargestellt und diskutiert. Bei der 1sccm-Probe (Abbildung 6.16) kann zunächst festgestellt werden, dass in der Absorptionsfeinstruktur sich zwei der Strukturen hin zu höheren Energien verschieben (458.0 eV und 463.0 eV). Wieder gehört die erste Struktur zu den Fluoreszenzlinien Titan L1 und der Fluoreszenzlinie aus dem Übergang B (siehe Tabelle 6.1) und die zweite Struktur zu der Titan $L\eta$ -Fluoreszenzlinie und der Fluoreszenzlinie aus dem Übergang H. Die Fluoreszenzlinien aus dem Übergang A und B haben den gleichen energetischen Verlauf und werden bereits nach der Überschreitung der L_{III} -Kante detektiert. Die Fluoreszenzlinie aus dem Übergang H wird hingegen erst nach der Überschreitung der L_{II} -Kante detektiert. Auch die Absorptionskanten verschieben sich zu höheren Energien (die L_{III} -Kante auf 454.8 eV und die L_{II} -Kante auf 461.2 eV).

Das zweidimensionale Intensitätsprofil der Emissionsspektren der 3sccm-Probe ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Die beiden stärksten Resonanzen in der Absorptionsfeinstruktur verändern ihre energetische Lage auf 458.8 eV bzw. 464.0 eV. Die erste Struktur kann der Titan L1 Fluoreszenzlinie und den beiden Emissionslinien aus den Übergängen A und B zugeordnet werden. Die Emissionslinie aus dem Übergang B besitzt eine Intensitätsstruktur, die den Strukturen in der Absorption folgt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich die Emissionslinie aus mehreren Übergängen zusammensetzt und zeigt die Grenzen des MO-Modells. So beschreibt beispielsweise Smith et al., dass sich bei Ti_2O_3 die atomaren d-Zustände des Titans in Verbindung mit Sauerstoff in $e^{\sigma-}$, $e_g^{\pi-}$ und a_{1g} -Orbitale aufsplitten, die sich teilweise überlappen [137]. Durch den energetischen Überlapp der Orbitale kann demnach die Emissionslinie bei 454.7 eV von unterschiedlichen Übergängen stammen. Die zweite Struktur stammt wieder aus der Emissionslinie des Übergangs H. In einer Arbeit von Sato et al. [120] werden die beiden Fluoreszenzlinien bei 446.5 eV und 454.0 eV zum Übergang Ti $3d$ zu $2p_{3/2}$ zugeordnet, während die Fluoreszenzlinie bei 460.1 eV einem Übergang vom Ti $3d$ -Niveau

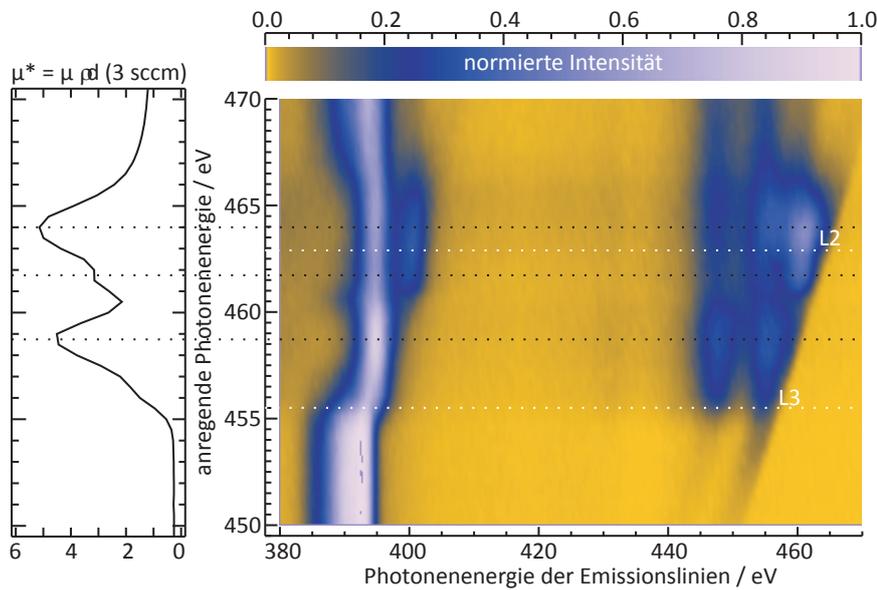


Abbildung 6.17: Zweidimensionales Intensitätsdiagramm der Emissionsspektren der 3sccm-Probe in Abhängigkeit der Photonenergie der anregenden Undulatorstrahlung. Man kann eine Verschiebung der Titan L_{III} -Kante erkennen. Die L_{II} -Kante ist durch eine Vorkantenresonanz überdeckt. Links sind die Resonanzen in der Absorptionsfeinstruktur zu sehen. Der Intensitätsanstieg kann den einzelnen Linien zugeordnet werden.

zum Ti $2p_{1/2}$ -Niveau zugeschrieben wird. Die energetische Lage der Kanten beträgt für die L_{III} -Kante 455.5 eV. Die Lage der L_{II} -Kante ist hingegen mit dem bisherigen Kriterium des Wendepunkts des Anstiegs der Fluoreszenzintensität nicht mehr eindeutig ermittelbar, da die Fluoreszenzlinie aus dem Übergang H eine zweite Struktur bei 461.8 eV aufweist, die sich vor der L_{II} -Kante befindet [105]. Die L_{II} -Kantenlage lässt sich somit für die 3sccm-Probe nur noch qualitativ angeben. Wenn man die Resonanz bei 461.8 eV unberücksichtigt lässt, erhält man eine energetische Lage der L_{II} -Kante von 462.9 eV. Mit zunehmender Sauerstoffflussrate verringert sich der Anteil an Titan in der Schicht, sodass die Absorption der anregenden Strahlung in diesem Energiebereich nicht mehr so stark ist wie bei den reinen Titanproben. Das kann man am Verlauf der Intensität der Stickstoff K Fluoreszenzlinien sehen. Sie nimmt mit steigender Photonenergie der anregenden Strahlung wieder zu.

Die 6sccm-Probe zeigt bereits eine Absorptionsfeinstruktur, die der von TiO_2 ähnelt [105]. In Abbildung 6.18 kann man neben den Hauptresonanzen bei 459.5 eV und 465.0 eV Vorkantenstrukturen sowohl vor der L_{III} - als auch vor der L_{II} -Kante erkennen (458.0 eV bzw. 463.5 eV). Es gibt daher für die Interpretation der L_{III} -Kantenlage zwei Möglichkeiten. Erstens die bisher verwendete Methode, die nur den Intensitätsverlauf der Fluoreszenzlinien berücksichtigt. Danach würde sich die L_{III} -Kante bei 456.6 eV befinden. Zweitens gibt es den Ansatz, dass sich die Kante hinter der Vorkantenstruktur befindet, dann wäre die L_{III} -Kante bei ca. 459.0 eV. Um zumindest für die L_{III} -Kante ein einheitliches Kriterium zu nutzen, wird die erste Methode verwendet. Damit ist ein besserer Vergleich der Kantenlage in Abhängigkeit der Sauerstoffflussrate und damit des Oxidationszustandes von Titan möglich. Die Lage der L_{III} -Kante von 456.6 eV ist in Abbildung 6.18 eingezeichnet. Die Strukturen bei 458.0 eV und 459.5 eV können den Emissionslinien des Übergangs A zugeordnet werden, die Resonanzen bei 463.5 eV und 465.0 eV denen des Übergangs B bzw. H. An diesem Beispiel sieht man sehr deutlich, dass die Emissionslinie bei 455.3 eV, die im Modell der Molekülorbitale dem

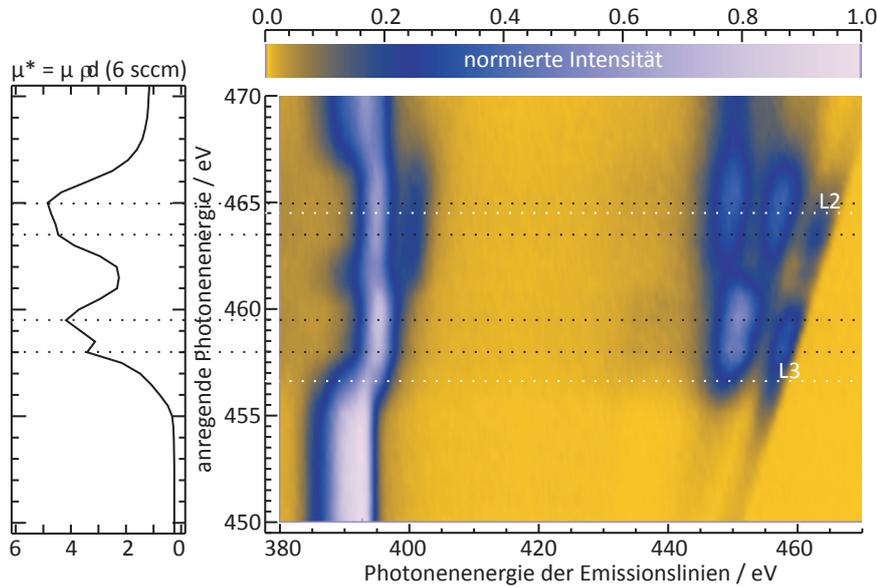


Abbildung 6.18: Zweidimensionales Intensitätsdiagramm der Emissionsspektren der 6sccm-Probe in Abhängigkeit der Photonenergie der anregenden Undulatorstrahlung. Hier überwiegt bereits die Intensität der Emissionslinie des Übergangs A. Des Weiteren ist zu erkennen, dass auch die elastische Streuung Resonanzen besitzt.

Übergang B zugeordnet wurde, nun zu einer Vorkantenstruktur der L_{II} -Kante gehört. Eine mögliche Erklärung ist nach Jiménez-Mier et al. [63] ein Übergang zwischen dem besetzten $s-d$ Valenzband und der L_{II} Schale ($2p_{1/2}$), dessen Zustandsdichte modelliert wurde. Des Weiteren ist in diesem zweidimensionalen Intensitätsprofil die elastische Streuung gut zu erkennen. Sie hat ebenfalls Resonanzen an den identifizierten Resonanzen der Emissionslinien.

Die letzte Probe (9sccm) zeigt in der Absorptionsfeinstruktur keine Verschiebung der energetischen Lage der Strukturen im Vergleich zur 6sccm-Probe, sie sind nur stärker ausgeprägt. Der Verlauf der Absorptionsfeinstruktur lässt auf amorphes Titandioxid schließen [81]. Wie bereits bei der 6sccm-Probe können die Strukturen bei 458.0 eV und 459.5 eV den Emissionslinien des Übergangs A zugeordnet werden. Die Struktur bei 463.5 eV gehört nach dem MO-Modell zur Emissionslinie des Übergangs B bzw. nach Jiménez-Mier et al. [63] zur Emissionslinie des Übergangs zwischen dem besetzten $s-d$ Valenzband und der L_{II} Schale ($2p_{1/2}$). Dieser ist sonst durch einen Coster-Kronig Übergang von $2p_{1/2}$ nach $2p_{3/2}$ stark unterdrückt. Die Struktur bei 465.0 eV kann der Linie aus dem Übergang H zugeordnet werden. Wieder zeigt auch die elastisch gestreute Anregungsstrahlung Resonanzen bei 458.0 eV und 459.5 eV. Unterhalb der Titan L_{III} -Kante ist neben der elastisch gestreuten Undulatorstrahlung eine um ca. 7.5 eV geringere inelastische Streuung zu erkennen, die parallel zur steigenden Photonenergie der anregenden Strahlung verläuft. Es könnte sich hier um resonante, inelastische Streuung [140] bzw. resonante Raman Streuung [7] handeln. Es wird angenommen, dass dieser Wert (hier 7.5 eV) die Energiedifferenz zwischen den Punkten maximaler Dichte der besetzten und unbesetzten Bändern ist und sich mit der Produktion einer Valenzanregung deckt [63]. Eine andere Arbeit von Tezuka et al. [146] hat RIXS an TiO_2 (Rutil) durchgeführt und die inelastische Streuung, die parallel zur elastischen Streuung verläuft, mit einer Streuung in nicht-bindende Zustände in Verbindung gebracht. Jiménez-Mier et al. [63] haben die Zustandsdichte von Titan, TiO und TiO_2 modelliert und für TiO_2 einen möglichen Übergang bei ca. 437 eV bis 438

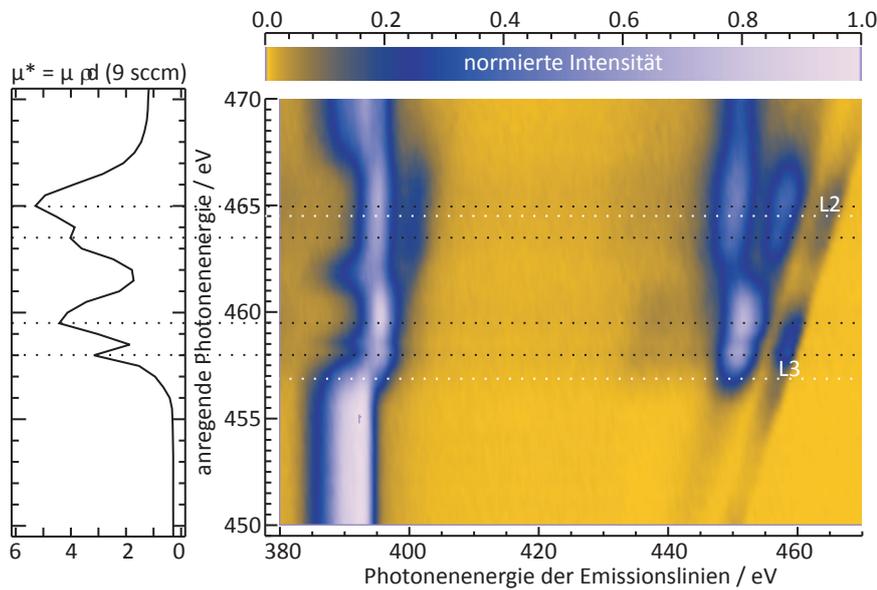


Abbildung 6.19: Zweidimensionales Intensitätsdiagramm der Emissionsspektren der 9sccm-Probe in Abhängigkeit von der Photonenergie der anregenden Undulatorstrahlung. Hier überwiegt die Intensität der Emissionslinie des Übergangs A deutlich. Links sind die Resonanzen in der Absorptionsfeinstruktur zu sehen. Der Intensitätsanstieg kann den einzelnen Linien zugeordnet werden.

eV vorausgesagt. Diese Linie entspricht der Emission aus dem *s-d* Valenzband mit der Sauerstoff *2s*-Energie, ist also ca. 16.9 eV niederenergetischer als das energetische Maximum des Valenzbandes [63]. Nach dem Modell der Molekülorbitale wäre das der Übergang C. An dieser Position im Spektrum ist eine geringe Intensitätserhöhung zu erkennen. Im Bereich von 450 eV bis 465 eV verändert sich die energetische Lage der Emissionslinien (im Prinzip schon ab der 1sccm-Probe für die Emissionslinie aus dem Übergang H erkennbar) mit der anregenden Photonenergie der Undulatorstrahlung über die Resonanzen, und erst ab einer anregenden Photonenergie von ca. 467 eV bleibt die energetische Lage der Emissionslinien konstant. Das spricht für resonante inelastische Röntgenstreuung. Ein anregendes Photon, resonant mit dem L_{III} - bzw. L_{II} - Niveau, regt ein Elektron-Loch-Paar um die Fermienergie an und streut dann mit einer Energie, die um die charakteristische Energie einer Valenzanregung geringer ist [166]. Im Gegensatz dazu besitzen die durch konkrete Übergänge definierte Emissionslinien eine feste Photonenergie und verbleiben damit im zweidimensionalen Intensitätsprofil an einer Position, die z.T. vom chemischen Bindungszustand abhängt.

Die resonante Röntgenstreuung bietet die Möglichkeit, sowohl besetzte als auch unbesetzte Zustände der verschiedenen Titanoxide zu untersuchen. Dabei ist es möglich, die Absorptionsfeinstruktur, die aus Transmissionsmessungen ermittelt wurde, einzelnen Emissionslinien zuzuordnen und bietet damit gegenüber den normalen Emissionsspektren Informationen über die elektronische Struktur der Materialien. Eine Kombination aus der resonanten Absorptionsspektrometrie (NEXAFS) und der resonanten Emissionsspektrometrie (RIXS) kann mit einer kalibrierten Instrumentierung im Prinzip durch einen Vergleich mit kalkulierten Spektren und Intensitätsverteilungen der beinhaltenden Linien [1] zu einer Bestimmung der Bandstruktur des untersuchten Materials führen [138].

6.4 Bestimmung der bindungsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten

Die in Abschnitt 6.2 vorgestellte Entfaltung der Emissionsspektren wird im Folgenden für eine Serie von Spektren angewendet, bei der die anregende Photonenenergie von 450 eV bis 570 eV in 5 eV-Schritten variiert wurde. Es wurden alle TiOx-Proben mit dem Ziel untersucht, die Übergangswahrscheinlichkeit der Fluoreszenzlinien Titan L β und Titan L α in Abhängigkeit des chemischen Bindungszustandes von Titan zu bestimmen. Die Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit des chemischen Bindungszustandes ist für die quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse von nanoskaligen Materialien wie Dünnschichtsystemen von großer Bedeutung, da die Fundamentalparameter im Bereich weicher Röntgenstrahlung eine vergleichsweise hohe Unsicherheit von bis zu 40 % besitzen [77] und zusätzlich eine Abhängigkeit bezüglich des chemischen Bindungszustandes besitzen können. Es wurden bisher zwar Intensitätsverhältnisse der K- und L-Fluoreszenzlinien von verschiedenen Metallen in Abhängigkeit des Bindungszustandes von anderen Autoren untersucht [22, 82, 83, 64]. Dabei wurde eine Anpassung der Spektren mit multiplen Gaußkurven durchgeführt [82, 83]. In dieser Arbeit werden jedoch darüber hinaus die Spektren mittels experimentell validierter Ansprechfunktionen des Spektrometers entfaltet, was eine zuverlässigere Bestimmung der Intensitäten erwarten lässt. Des Weiteren wurden die bisherigen Untersuchungen im mittleren bis harten Röntgenbereich durchgeführt. In diesem Bereich sind die Unsicherheiten der Fundamentalparameter gering (1 % bis 5 % [77]). Beispielsweise hat Hölzer et al. [59] im Energiebereich von 5 keV bis 10 keV die Intensitätsverhältnisse der K α_1 - und K α_2 -Fluoreszenzlinie sowie der K $\beta_{1,3}$ - und K $\alpha_{1,2}$ -Fluoreszenzlinien von den Elementen Chrom bis Kupfer mit geringen Unsicherheiten von rund 2 % bestimmen können. Eine Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit des Bindungszustandes ist im weichen Energiebereich jedoch bisher nach bestem Wissen noch nicht durchgeführt worden.

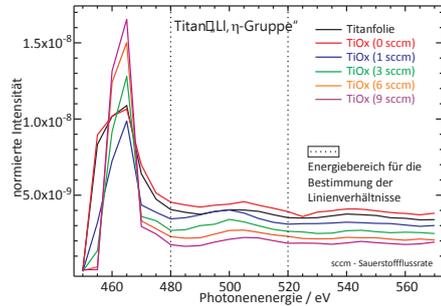
6.4.1 Verhältnisse der Emissionslinien

Die relativen Intensitätsverhältnisse einzelner Fluoreszenzlinien zueinander können die Information über die bindungsabhängige Übergangswahrscheinlichkeit beinhalten. So liefert das Intensitätsverhältnis der Titan L β - und L α -Fluoreszenzlinien bei reinem Titan die Übergangswahrscheinlichkeit nach einer Ionisation der L β -Schale, wenn man nur die Dipolübergänge berücksichtigt und Übergänge höherer Ordnung vernachlässigt. Da die Wahrscheinlichkeit der Übergänge höherer Ordnung um mehrere Größenordnungen geringer ist als die der Dipolübergänge [24], ist diese Näherung akzeptabel. Daher wird neben der qualitativen Analyse (zur Identifizierung des chemischen Bindungszustandes) eine Spektrenentfaltung durchgeführt. Dabei sollte die Energie der anregenden Undulatorstrahlung weit oberhalb der Absorptionskanten liegen, da ansonsten Resonanzeffekte auftreten können, die die Linienverhältnisse beeinflussen. Da die L β -Kante von Titan nur wenige Elektronenvolt von der L α -Kante entfernt liegt (6.4 eV nach [34], 6.0 eV nach [168]) und sich die Lage der Kanten mit unterschiedlichem Oxidationszustand von Titan energetisch verschiebt, wird für die Bestimmung der Linienverhältnisse zunächst auf eine separate Anregung zwischen der L α - und L β -Kante verzichtet und oberhalb der L α -Kante angeregt. D.h. aus dem Energiebereich von 450 eV bis 570 eV wird für die Bestimmung der Linienverhältnisse der Teilbereich von 480 eV bis 520 eV genutzt. Ab 525 eV beeinflusst die Sauerstoff K Fluoreszenz die Anpassung der Emissionsspektren und erhöht die Unsicherheit der ermittelten Intensitäten, weshalb dieser Energiebereich ebenfalls

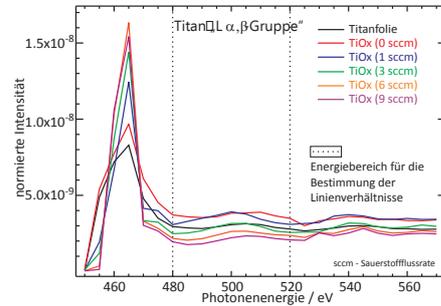
nicht für die Bestimmung der Linienverhältnisse verwendet wurde.

Das Vorgehen bei der Entfaltung wurde in Abschnitt 6.2 beschrieben und auf die Emissionsspektren der TiOx-Proben und der Referenzprobe (nominell 100 nm Titan) angewendet. Die Fluoreszenzlinien Titan L1 und L η sind für alle Probensysteme vergleichbar, da sich diese Fluoreszenzlinien nicht oder nur sehr wenig durch den chemischen Bindungszustand verändern. Das liegt daran, dass diese Fluoreszenzlinien durch Übergänge von Elektronen aus Zuständen stattfinden, die nicht oder nur sehr wenig an der chemischen Bindung beteiligt bzw. von dieser beeinflusst sind. Bei Titan ist das Elektron des 3s-Niveaus beteiligt (siehe Schema in Abbildung 2.3), welches nach dem Modell der Molekülorbitale nicht an der Bildung der chemischen Bindung beteiligt ist. Hier wird zunächst die Summe der beiden Fluoreszenzlinien L1 und L η betrachtet, hier „L1, η -Gruppe“ genannt. Das Ensemble an Fluoreszenzlinien aus unterschiedlichen Übergängen der verschiedenen Oxidationszustände hingegen kann nicht direkt mit den Titan L α - bzw. L β_1 -Fluoreszenzlinien verglichen werden. Zunächst werden die Linienintensitäten mit einer Photonenenergie oberhalb der Titan L1-Fluoreszenzlinie aufsummiert und mit der Summe der L α - und L β_1 -Fluoreszenzintensitäten verglichen, hier „L α , β -Gruppe“ genannt. Diese Bezeichnung bezieht sich sowohl auf das metallische Titan als auch auf die TiOx-Proben. Die Gruppierungen wurden hier nach Fluoreszenzlinien benannt. Eine alternativ Bezeichnung nach den Energieniveaus wäre denkbar, da bei der „L1, η -Gruppe“ die Elektronen der äußeren Niveaus in das $2p_{1/2}$ -Niveau übergehen und bei der „L α , β -Gruppe“ die Elektronen entsprechend in das $2p_{3/2}$ -Niveau. Da in der vorliegenden Arbeit der Fokus auf den Fluoreszenzlinien liegt, wurden die Gruppierungen nach den beinhaltenden Fluoreszenzlinien bezeichnet.

Der Vergleich der aufsummierten Intensität der Titan „L α , β -Gruppe“ mit der Summe aus der Titan L1- und L η -Fluoreszenzintensität („L1, η -Gruppe“) ist sinnvoll, da die einzelnen Fluoreszenzlinien innerhalb der Gruppen von energiedispersiven Detektoren, wie z.B. Silizium-Drift-Detektoren, nicht voneinander getrennt werden können. Die Energieauflösung der energiedispersiven Detektoren reicht jedoch aus, um die „L α , β -Gruppe“ und die „L1, η -Gruppe“ voneinander zu trennen. Das Auflösungsvermögen des WDS ermöglicht es aber prinzipiell, die einzelnen L-Fluoreszenzlinien des Titans voneinander zu trennen und die jeweiligen Intensitäten separat zu bestimmen. Das wird im nächsten Abschnitt für die Bestimmung der bindungsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten durchgeführt, um die Emissionslinien nach einer Anregung oberhalb der L $_{III}$ -Kante von den Emissionslinien nach einer Anregung oberhalb der L $_{II}$ -Kante unterscheiden zu können. In Abbildung 6.20 sind die ermittelten Intensitäten der Gruppen von Fluoreszenzlinien in Abhängigkeit der anregenden Photonenenergie dargestellt. Die Intensitäten wurden auf die anregende Strahlungsleistung und die Belichtungszeit des CCD-Detektors normiert. Des Weiteren wurde die Reflektivität des Gitters sowie die Quantenausbeute des CCD-Detektors berücksichtigt. Die Reflektivität des Gitters wurde bei der PTB von der Arbeitsgruppe EUV-Radiometrie [126, 127, 139] ermittelt, die Quantenausbeute des CCD-Detektors stammt vom Hersteller [3]. Der Raumwinkel der Detektion ist in dieser Analyse nicht ermittelt worden, da er für die Bestimmung der bindungsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten sekundär ist. Über Vergleichsmessungen mit einem kalibrierten SDD kann grundsätzlich der Raumwinkel der Detektion ermittelt werden. Dadurch wäre es u.a. möglich, die Fluoreszenzausbeuten der L-Fluoreszenzlinien zu bestimmen. Die Intensitäten folgen dabei der Nahkantenabsorptionsfeinstruktur (engl.: „Near Edge X-ray Absorption Fine Structure“ - NEXAFS), deren Verlauf durch die Schrittweite von 5 eV jedoch nicht detailliert wiedergegeben werden kann, und der erweiterten Absorptionsfeinstruktur (engl.: „Extended X-ray Absorption Fine Structure“ - EXAFS), bei der Oszillationen der Intensität auftreten [145]. Die Intensitätsverläufe der beiden Gruppen für den jeweiligen Oxidationszustand des Titans stimmen gut mit dem Verlauf der Massenabsorptionskoeffizienten überein. Das wurde erwartet, da



(a) Intensität der Titan „Ll,η-Gruppe“ bestehend aus der Titan Ll- und Lη-Fluoreszenzintensität über einen Energiebereich von 450 eV bis 570 eV.



(b) Intensität der Titan „Lα,β-Gruppe“, bestehend aus der Emissionslinien der Übergänge A, B, C, F und H, über einen Energiebereich von 450 eV bis 570 eV.

Abbildung 6.20: Der Intensitätsverlauf beider Gruppen ist bedingt durch die Nahkantenabsorptionsfeinstruktur (NEXAFS) und die erweiterte Absorptionsfeinstruktur (EXAFS). Für die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten wurde ein Energiebereich von 480 eV bis 520 eV verwendet. Die Normierung der Intensität beinhaltet den absoluten einfallenden Photonenfluss, die Zählzeit des Spektrums und für jedes Spektrum sowohl die energieabhängige Reflektivität des Gitters als auch die energieabhängige Quantenausbeute des CCD-Detektors.

die Fluoreszenzintensität vom Massenabsorptionskoeffizienten bzw. dem im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung dominierenden Photoionisationsquerschnitt abhängt. Auf der anderen Seite bedeutet das, dass die Anpassung der einzelnen Spektren mit den modellierten Ansprechfunktionen so gut funktioniert, dass diese die erweiterte Absorptionsstruktur wieder spiegeln kann. Bildet man die Intensitätsverhältnisse der Titan „Lα,β-Gruppe“ und der Titan „Ll,η-Gruppe“, so erhält man für die verschiedenen Oxidationszustände des Titans die entsprechenden Verhältnisse, die mit einem energiedispersiven Detektor ermittelt werden würde. Die Verhältnisse der Titan „Ll,η-“ und der „Lα,β-Gruppe“ sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Dafür wurden die Intensitätsverhältnisse über den ausgewählten Energiebereich von 480 eV bis 520 eV gemittelt. Ausgehend von der Referenzprobe, der nominell 100 nm dicken Titanfolie, ist eine Reduzierung im Intensitätsverhältnis bei der 0sccm-Probe festzustellen. Da es sich bei der 0sccm-Probe ebenfalls um metallisches Titan handelt, sollte es keinen Unterschied im Intensitätsverhältnis der beiden Gruppen geben. Das liegt hauptsächlich in der unterschiedlichen Intensität der Titan $L\beta_1$ -Fluoreszenzstrahlung. Während die Intensitäten der anderen L-Linien von Titan ($L\alpha$, Ll und Lη) für die Titanfolie und die 0sccm-Probe innerhalb von ca. 10 % übereinstimmen, ist die $L\beta_1$ -Fluoreszenzstrahlung bei der 0sccm-Probe rund 1.8 mal höher als bei der Titanfolie. In Abbildung 6.5 ist dieser Effekt bei einem Vergleich der Spektren a) und b) erkennbar.

Eine mögliche Erklärung dafür wird im Folgenden dargestellt. Da die Photonenergie der Titan $L\beta_1$ -Fluoreszenzstrahlung oberhalb der Titan L_{III} -Kante liegt, wird diese Linie beim Austreten aus der Probe viel stärker vom Titan absorbiert als beispielsweise die Titan $L\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung (Selbstabsorption). Mit zunehmender Probendicke verringert sich demnach das Verhältnis von Titan $L\beta_1$ - und $L\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung. Dieser Unterschied in der Intensität kann prinzipiell durch eine Absorptionskorrektur korrigiert werden. Dafür wird eine Transmissionsmessungen der Proben genutzt. Eine detaillierte Beschreibung der Absorptionskorrektur ist in Abschnitt 6.2.2 dargestellt. Ein Vorteil der Transmissionsmessungen ist, dass für die Absorptionskorrektur die Feinstruktur für die jeweilige Probe berücksichtigt wird. Im Bereich der Absorptionsfeinstruktur von 450 eV bis 470 eV reduziert sich jedoch die Trans-

mission der Proben in den resonanten Strukturen auf bis zu 0.2 %. Das liegt im Bereich der Anteile höherer Ordnungen und Streulicht an der Undulatorstrahlung, welche durch den Plangitter-Monochromator gelangen [132]. Es ist demnach denkbar, dass die Transmission in den Resonanzen für die eigentliche Photonenenergie noch geringer ist. Wenn die Transmission durch höherenergetische Strahlung zu hoch ist, so verfälscht dies die Absorptionskorrektur. Für die Titan $L\beta_1$ -Fluoreszenzstrahlung ist dieser Effekt besonders stark, da sich die energetische Lage der Linie genau im Bereich der resonanten Strukturen befindet. Die sehr geringe Transmission in den resonanten Bereichen oberhalb der L-Kanten lässt den Schluss zu, dass die Proben mit nominell 100 nm immer noch zu dick sind und bereits in Teilen des hier betrachteten Bereichs eine Absorptionssättigung einsetzt. Dieser Effekt betrifft jedoch beide

Probe	Titan „Ll, η -Gruppe“	Titan „L α , β -Gruppe“
Ti 100 nm	0.57(9)	0.43(6)
TiOx 0sccm	0.54(8)	0.46(7)
TiOx 1sccm	0.51(8)	0.49(7)
TiOx 3sccm	0.51(8)	0.49(7)
TiOx 6sccm	0.50(8)	0.50(8)
TiOx 9sccm	0.48(7)	0.52(8)

Tabelle 6.3: Intensitätsverhältnis der „Ll, η -Gruppe“ zur „L α , β -Gruppe“ in Abhängigkeit des Bindungszustandes.

Proben im gleichen Maße und kann alleine nicht den hohen Intensitätsunterschied in der $L\beta_1$ -Fluoreszenzstrahlung erklären, da die Probendicken nicht so stark voneinander abweichen. Die Transmissionsmessungen wurden für alle Proben über einen großen Energiebereich von 300 eV bis 850 eV durchgeführt. Daraus lässt sich eine Abschätzung der Probendicke durchführen. Für die Titanfolie ergibt sich eine Dicke von rund 120 nm, für die 0sccm-Probe rund 100 nm. Der Unterschied der Massenabsorptionskoeffizienten μ^* in den nichtresonanten Bereichen liegt bei ca. 20 %. Die Unterschiede in den Resonanzen betragen jedoch ebenfalls nur maximal 20 %, womit der große Unterschied in der $L\beta_1$ -Fluoreszenzstrahlung nicht allein zu erklären ist.

Des Weiteren gibt es bei der Datenanalyse eine Unsicherheit im Überlapp der beiden Energieachsen. Das sind zum einen die Energieachse des WDS-Spektrums und zum anderen die Energieachse der Transmissionsmessung, welche durch den Plangitter-Monochromator definiert wird. Um die beiden Energieachsen für die Absorptionskorrektur zur Deckung zu bringen, mussten Messungen der Spektren mit direkter Undulatorstrahlung erfolgen. Die Linien der direkten Undulatorstrahlung mit bekannter Photonenenergie können genutzt werden, um die Energieachse des Spektrums auf dem CCD-Detektor geometrisch mit Hilfe der Gittergleichung 4.1 zu berechnen. Auf eine genaue Beschreibung der Bestimmung der Energieachse wird an dieser Stelle verzichtet und auf die Arbeit von M. Müller verwiesen [96]. Die Energieachse wurde dann an die Spektren der Titan L-Fluoreszenzlinien mit Hilfe von Streulinien und Datenbankwerten [168] angeglichen. Die dabei entstehende Unsicherheit wirkt sich auf die Absorptionskorrektur der Linien oberhalb der Titan L_{III} -Kante verstärkt aus, da diese Linien direkt in der Feinstruktur der Absorptionskanten liegen. Eine angenommene Unsicherheit in der Energieachsenübereinstimmung von 0.5 eV hätte jedoch lediglich eine maximale Änderung in der Absorption von rund 20 % zur Folge. Auch das allein kann nicht den großen Unterschied in den Intensitäten der Titan $L\beta_1$ -Fluoreszenzstrahlung erklären.

Aufgrund der diskutierten Punkte konnte auch mit der durchgeführten Absorptionskorrektur der starke Unterschied in der Intensität der Titan $L\beta_1$ -Fluoreszenzstrahlung von der Titanfolie

und der 0scm -Proben nicht korrigiert werden. Selbst wenn die Gesamtunsicherheit der Absorptionskorrektur aus den oben diskutierten Effekten (Energieachse, Absorptionssättigung) für die Titan $L\beta_1$ -Linie rund 50 % beträgt, so bleibt eine Diskrepanz in den Intensitäten der Titan $L\beta_1$ -Fluoreszenzstrahlung.

Ein weiterer Aspekt könnte sein, dass es sich um einen Koordinationseffekt handelt, der die energetische Lage der $L\beta_1$ -Fluoreszenzstrahlung geringfügig verschiebt. So könnte die TiOx (0scm) Probe amorph und die Titanfolie teilweise kristallin sein. Dadurch würde sich die Absorptionskorrektur für die $L\beta_1$ -Linie verändern. Ein Koordinationseffekt würde sich in der Feinstruktur der Absorption widerspiegeln. Bisher ist kein Unterschied in der Transmission durch eine unterschiedliche Koordination des Titans erkennbar. Das kann an der zu geringen Energieauflösung der Transmissionsmessung liegen. Die energetischen Abstände der Messpunkte der Transmission betragen 0.5 eV, eine erneute Messung der Transmission mit einer höheren Energieauflösung könnte einen eventuellen Unterschied in der Absorptionsfeinstruktur zeigen [81]. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei einer teilweise kristallinen Struktur die Transmissionsmessung an einer leicht anderen lateralen Position als die Messung der Fluoreszenz durchgeführt wurde.

Die Unsicherheit in der Absorptionskorrektur oberhalb der L_{III} -Kante beeinflusst die Intensitäten unterhalb der L_{III} -Kante des Titans nicht oder nur sehr geringfügig, da die Absorption des Titans bei diesen Photonenenergien gering und im Vergleich zu den resonanten Strukturen oberhalb der Absorptionskanten quasi stetig, d.h. ohne markante Strukturen ist. Oberhalb der L_{III} -Kante des Titans wirkt sich die Unsicherheit der Absorptionskorrektur allerdings stark aus. Die $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie hat eine natürliche Linienbreite im Bereich von einigen eV [168] und damit im Emissionsspektrum einen Anteil von ca. 20 % oberhalb der L_{III} -Kante und die $L\beta_1$ -Fluoreszenzlinie befindet sich bereits zu ca. 85 % oberhalb der L_{III} -Kante. Des Weiteren besitzen die L-Kanten des Titans aufgrund der endlichen Lebensdauer der L- und M-Löcher ebenfalls eine Halbwertsbreite im Bereich von eV [143]. Das bedeutet für die Messungen der Intensitätsverhältnisse aller TiOx -Proben, dass die Unsicherheit der Ergebnisse durch die Absorptionskorrektur stark erhöht ist und dieser Anteil die Unsicherheit dominiert. Er beträgt bei einer Betrachtung der gesamten „ $L\alpha,\beta$ -Gruppe“ ca. 15 %.

6.4.2 Bindungsabhängige Übergangswahrscheinlichkeiten

Die Übergangswahrscheinlichkeit einer zu einer Absorptionskante gehörenden Fluoreszenzlinie gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Fluoreszenzübergang stattfindet, nachdem ein Elektron einer bestimmten Schale aus dem Atomverbund entfernt wurde. Beispielsweise können nach der Entfernung eines Elektrons der L_{III} -Schale des Titans Übergänge von den Schalen M_V bzw. M_{IV} und M_I erfolgen (Dipolnäherung). Aus welcher Schale nun ein Elektron in die L_{III} -Schale übergeht, wird durch die Übergangswahrscheinlichkeit beschrieben. Eine Anregung oberhalb der L_{III} -Kante und unterhalb der L_{II} -Kante ist für die Bestimmung der L_{III} -Übergangswahrscheinlichkeiten optimal, da keine Übergänge aus anderen L-Schalen stattfinden können und deren Linien im Spektrum dementsprechend nicht erscheinen. Die Titan L_{III} - und L_{II} -Kanten liegen jedoch mit nominell 6 eV [168] energetisch so nah aneinander, dass eine Anregung zwischen den beiden Kanten in der Feinstruktur der Absorption liegt. Das hat zur Folge, dass eine resonante Anregung einzelner Übergänge und eine resonante elastische sowie inelastische Streuung der anregenden Strahlung stattfinden kann (siehe Abschnitt 6.3.2). In diesem Bereich überlagern sich insbesondere für die einzelnen TiOx -Proben die resonante Streuung mit den Fluoreszenzlinien aus den bindungsabhängigen Übergängen.

Damit ist eine Entfaltung der Spektren mit einer stark erhöhten Unsicherheit verbunden, was sich eher ungünstig auf die Bestimmung der bindungsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeit auswirkt. Bei einer Anregung oberhalb der L_{III} -Kante können zwar weitere Übergänge stattfinden, deren Fluoreszenzlinien im Spektrum auftauchen, jedoch ändert sich dadurch die Übergangswahrscheinlichkeit der L_{III} -Linien nicht. Der Vorteil ist dabei, dass die anregende Strahlung energetisch weit genug oberhalb der Absorptionsfeinstruktur sowie der Fluoreszenzlinien liegt und damit die Entfaltung der Spektren deutlich verlässlicher wird.

Die L_{III} -Fluoreszenzlinien unterscheiden sich in der energetischen Lage und Breite und werden unterschiedlich stark von der Absorptionskorrektur beeinflusst. Im Fall von metallischem Titan wären das die L_I - und die L_{α} -Fluoreszenzlinie. Das bedeutet, dass die Unsicherheit für die Intensität der L_{α} -Fluoreszenzlinie höher ist als die der L_I -Fluoreszenzlinie, da ein größerer Anteil der L_{α} -Fluoreszenzlinie oberhalb der L_{III} -Kante und damit in der Absorptionsfeinstruktur liegt. Das Übergangswahrscheinlichkeiten der L_I - und L_{α} -Fluoreszenzlinie betragen sowohl für die Titanfolie als auch für die 0scm-Probe 0.59 bzw. 0.41. Dieser Wert wurde über einen Energiebereich von 480 eV bis 520 eV gemittelt, wobei alle 5 eV ein Spektrum entfaltet und die Intensität der Fluoreszenzlinien ermittelt wurde. Die Standardabweichung über diese Mittelung ist mit 0.4 % bzw. 0.6 % gering, was für eine zuverlässige Entfaltung der Spektren spricht. Die Unsicherheit der Übergangswahrscheinlichkeit wird dominiert durch die Bestimmung der Intensität der L_{α} -Fluoreszenzlinie. Die energetische Verteilung der L_{α} -Fluoreszenzlinie liegt zu 20 % oberhalb der L_{III} -Kante des Titans und wird entsprechend von der Absorptionsfeinstruktur und deren Korrektur beeinflusst. Da die Absorptionskorrektur eine Unsicherheit von bis zu 50 % haben kann, wird die Unsicherheit der Übergangswahrscheinlichkeit somit insgesamt mit 10 % abgeschätzt.

Im Gegensatz zu den Messungen mit Gitter1 (Strichdichte von 1200 Linien / mm), bei denen die höhere Auflösung des Spektrometers für die chemische Speziation benötigt wurde, sind die Messungen hier mit Gitter2 (Strichdichte von 300 Linien / mm) durchgeführt worden. Bei den TiOx-Proben mit einer Sauerstoffflussrate größer Null kann man in der „ $L_{\alpha,\beta}$ -Gruppe“ nun neben den Emissionslinien aus den Übergängen A, B und H aufgrund der geringeren diffusen Streuung des Gitters2 die Emissionslinie aus dem Übergang F erkennen und entfalten. Es wird für die 1scm-Probe das Intensitätsverhältnis von der Titan L_I -Fluoreszenzlinie und der Summe aus den Emissionslinien aus den Übergängen A, B und F bestimmt. Die Intensitätsverteilung der Emissionslinien aus den Übergängen F und A liegen zu 98 % bzw. 95 % unterhalb der L_{III} -Kante. Die Absorptionskorrektur spielt hier nur eine untergeordnete Rolle in der Unsicherheit. Die Emissionslinie aus dem Übergang B ist zu 65 % unterhalb der L_{III} -Kante, was eine erhöhte Unsicherheit der Intensität zur Folge hat. Die gesamte Unsicherheit der Intensitäten der Emissionslinien aus den Übergängen A, B und F, die durch die Absorptionskorrektur bedingt ist, wird wie oben beschrieben auf ca. 15 % abgeschätzt. Die Übergangswahrscheinlichkeit der Titan L_I -Fluoreszenz beträgt 0.61 und ist damit leicht höher, aber innerhalb der Unsicherheiten der Intensitäten noch vergleichbar mit der Übergangswahrscheinlichkeit der Emissionslinie des metallischen Titans. Ähnlich verhält es sich bei der 3scm-Probe. Die Intensitäten der Emissionslinien aus den Übergängen A, B und F haben eine abgeschätzte Unsicherheit aus der Absorptionskorrektur von ebenfalls ca. 15 %. Die Übergangswahrscheinlichkeit der Titan L_I -Fluoreszenzlinie und der Summe aus den Emissionslinien der Übergänge A, B und F betragen hier 0.57 bzw. 0.43. Bei den Proben 6scm und 9scm wird die Emissionslinie bei 455.3 eV einem Übergang aus dem Energieniveau $2t_{2g}$ in ein $2p_{3/2}$ -Niveau des Titans zugeordnet, nach dem Ansatz der Molekülorbitale ist das der Übergang B. Diese Emissionslinie wird daher mit zur „ $L_{\alpha,\beta}$ -Gruppe“ gezählt. Das kann damit begründet werden, dass die Resonanz der L_{II} -Vorkantenstruktur seine energetische Lage

mit der anregenden Strahlung mitbewegt, und damit eine RIXS-Struktur ist und keine Diagrammlinie eines konkreten Übergangs. Bei der 6sccm-Probe liegen nur noch ca. 40 % der Emissionslinie aus dem Übergang B unterhalb der L_{III} -Kante. Da sie jedoch insgesamt eine geringere Intensität als die Emissionslinien aus den anderen Übergängen (A, F) besitzt, ist die gesamte abgeschätzte Unsicherheit durch die Absorptionskorrektur mit ca. 15 % kleiner. Die Übergangswahrscheinlichkeit der Titan L α -Fluoreszenzlinie und der Summe aus den Emissionslinien der Übergänge A, B und F betragen hier 0.54 bzw. 0.46. Die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten bei der 9sccm-Probe beträgt 0.46 bzw. 0.54. Hier liegen zwar nur noch ca. 35 % der Intensität der Emissionslinie aus dem Übergang B unterhalb der L_{III} -Kante, jedoch ist die Intensität bereits so gering, dass der Anteil an der Summe klein ist gegenüber den Beiträgen, die sich unterhalb der L_{III} -Kante befinden. Die Unsicherheit durch die Absorptionskorrektur wird daher ebenfalls mit ca. 15 % abgeschätzt. In Tabelle 6.4 ist die Übergangswahrscheinlichkeit der Titan L α -Fluoreszenzlinie und der Summe der Emissionslinien der „ $L\alpha,\beta$ -Gruppe“ ohne die Linien, die erst Oberhalb der L_{II} -Kante auftreten, aufgelistet (reduzierte „ $L\alpha,\beta$ -Gruppe“).

Eine sonst übliche separate Anregung zwischen der L_{III} - und der L_{II} -Kante kann im Fall der Titanoxide nicht verwendet werden, um die Identifizierung der Emissionslinien zu Übergängen von Elektronen in das $2p_{3/2}$ -Niveau durchzuführen, da die resonanten inelastischen Streuungen einen großen Anteil der Intensität ausmachen und das Emissionsspektrum zum Teil dominieren. Die bindungsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten sind in Tabelle 6.4 aufgelistet. Die Intensitäten der Emissionslinien wurden über den Energiebereich von 480 eV bis

Probe	Titan L α	reduzierte „ $L\alpha,\beta$ -Gruppe“
Ti 100 nm	0.59(6)	0.41(4)
TiOx 0sccm	0.59(6)	0.41(4)
TiOx 1sccm	0.61(9)	0.39(6)
TiOx 3sccm	0.57(9)	0.43(6)
TiOx 6sccm	0.54(8)	0.46(7)
TiOx 9sccm	0.46(7)	0.54(8)

Tabelle 6.4: Übergangswahrscheinlichkeit der Titan L α -Fluoreszenzlinie und der „ $L\alpha,\beta$ -Gruppe“ ohne Emissionslinien nach einer L_{II} -Anregung in Abhängigkeit des Bindungszustandes.

520 eV gemittelt. Innerhalb der Unsicherheiten kann man nur einen Unterschied zwischen dem metallischen Titan und Titandioxid feststellen. Zudem ist ein Trend zu einer geringeren Übergangswahrscheinlichkeit der Titan L α -Fluoreszenzlinie mit steigendem Oxidationsgrad zu erkennen. Da die Betrachtung der Unsicherheiten konservativ ist, d.h. es wurde in allen relevanten Bereichen die größte Unsicherheit angenommen, kann eine weitere Verringerung der Unsicherheiten dazu beitragen, die These dieses Trends zu bestätigen. Eine weitere Verringerung der Unsicherheiten kann durch eine Reduzierung der Probendicke erreicht werden, da bei noch dünneren Proben die Absorptionskorrektur geringer wird, die derzeit einen großen Beitrag zur Unsicherheit besitzt.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Titan L_{III} -Fluoreszenzlinien, die mit der Referenzprobe (100 nm Titan) und der Probe 0sccm ermittelt wurden, liegen bei je 0.59 für die Titan L α -Fluoreszenzlinie und je 0.41 für die Titan $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie. Literaturwerte zu den Übergangswahrscheinlichkeiten der Titan L α - und $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie zeigen deutliche Unterschiede. Die Werte von Elam et al. [34] betragen 0.1 für die L α -Fluoreszenzlinie und 0.9 für die $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie. Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Datenbank von Elam wur-

den aus den Arbeiten von Salem et al. [118] bezogen. Da diese jedoch nicht alle Elemente enthält, wurde für die fehlenden leichten Elemente eine Extrapolation durchgeführt [34]. Eine andere Arbeit von Salem et al. [119] beinhaltet jedoch die Übergangswahrscheinlichkeiten der Titan L α - und L α -Fluoreszenzlinie, sie betragen 0.27 bzw. 0.73. Eine weitere Datenbank von Scofield et al. [131], die nach Hartree-Slater berechnete Übergangswahrscheinlichkeiten beinhaltet, liefert Werte für die Titan L α - und L α -Fluoreszenzlinie von 0.28 bzw. 0.69. Der Vergleich der Datenbankwerte zeigt, dass es teilweise starke Unterschiede der Übergangswahrscheinlichkeiten von L-Fluoreszenzlinien aus Übergangsmetallen gibt und die Unsicherheiten für die Übergangswahrscheinlichkeiten entsprechend groß sind. Das Extrembeispiel ist der Vergleich der Übergangswahrscheinlichkeit der Titan L α -Fluoreszenzlinie von Elam et al. (0.1) und Scofield et al. (0.28). Der Wert von Scofield et al. ist rund 3 mal größer. Das zeigt, dass die hier ermittelten Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten auch bei relativ großen Unsicherheiten von ca. 15 % eine klare Verbesserung gegenüber den Datenbankwerten darstellen. Eine Abschätzung der betreffenden Unsicherheiten wird im nächsten Abschnitt gegeben.

6.4.3 Abschätzung der Unsicherheiten

Die Unsicherheiten der Übergangswahrscheinlichkeiten setzen sich aus mehreren Beiträgen zusammen. Neben den im vorigen Abschnitt dargestellten Beiträgen zur Unsicherheit der Übergangswahrscheinlichkeiten durch die Absorptionskorrektur und die Überlagerung der beiden Energieachsen des Strahlrohres und des Spektrometers, gibt es weitere instrumentelle Beiträge. Zum einen gibt es die Unsicherheiten der einzelnen Spektrometerelemente, wie die Effizienz des Gitters, oder die spektrale Empfindlichkeit und Effizienz des CCD-Detektors. Sie liegen im Bereich von einigen wenigen Prozent. Des Weiteren haben alle Emissionslinien eine Unsicherheit durch die Zählstatistik, die stark von der Intensität der Linien abhängig ist. Die statistische Schwankung der Zählrate im Spektrum ist in erster Näherung gegeben durch [96]:

$$\sigma_{WDS} = \sqrt{ZR_{WDS}} \cdot \frac{\sigma_{e^-}}{0.7} \quad (6.7)$$

Dabei ist die Schwankung für die Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares in der Siliziumschicht des CCD-Detektors bestimmt durch die Photonenenergie E , den Fanofaktor f und die mittlere Energie, die für die Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares benötigt wird (ϖ_{e^-}).

$$\sigma_{e^-} = \sqrt{f \frac{E}{\varpi_{e^-}}} \quad (6.8)$$

Der Fanofaktor [37] f gibt die Streuung der Anzahl der erzeugten Ladungsträger an [141]. Bei einem Fanofaktor von null wäre keine Streuung vorhanden, während bei einem Fanofaktor von eins eine Streuung nach der Poisson-Verteilung vorliegen würde [70]. Für einen CCD-Detektor beträgt der Fanofaktor f bei einer Photonenenergie von 500 eV ca. 0.14 [44]. Die mittlere Energie zur Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares beträgt hier $\varpi_{e^-} = 3.66(3)$ eV [129] (siehe Abschnitt 6.2). Die statistische Schwankung ist im Vergleich zur normalen statistischen Schwankung bei Zählungen ($\Delta N = \sqrt{N}$ [33]) vergrößert. Für eine gute Statistik wurden die Spektren mehrere 100 Sekunden aufgenommen. So haben die intensiven Fluoreszenzlinien (z.B. Titan L α und L β_1) ca. 1.000.000 Ereignisse und die vergleichsweise schwachen Fluoreszenzlinien (z.B. Titan L β_1 und L η) ca. 100.000 Ereignisse. Die statistische Schwankung ist damit im Bereich von einem Prozent oder weniger.

Zum anderen gehen bei der Entfaltung der Spektren weitere Unsicherheiten ein. Zum einen

wurde zur Auffächerung der monochromatisierten Undulatorstrahlung eine Polykapillare genutzt, was für die Bestimmung der Ansprechfunktionen benötigt wird. Die Auffächerung besitzt eine Intensitätsverteilung in Abhängigkeit des Einfallswinkels. Die relativen Unsicherheiten bei der Messung der Intensitätsverteilung in Abhängigkeit des Einfallswinkels auf das Gitter betragen 1 % [80]. Des Weiteren wird für die Bestimmung der Ansprechfunktionen die Intensität der monochromatisierten Undulatorstrahlung mit unterschiedlicher Photonenenergie auf dem CCD-Detektor ermittelt. Die Unsicherheit von der Intensität der Undulatorstrahlung auf dem CCD-Detektor ist mit ca. 1 % ebenfalls relativ niedrig. Drittens besitzt die Breite des Eintrittsspalt des WDS eine Unsicherheit. Die geometrische Bestimmung der Breite des Eintrittsspalt wurde durch die Verwendung der nominellen Abstände durchgeführt, deren relative Unsicherheiten hier mit ca. 1 % bis 2 % abgeschätzt werden. Die Unsicherheit der Spaltbreite wird demnach auf ca. 2 % bis 3 % abgeschätzt. Diese Unsicherheit geht direkt in die Bestimmung der Unsicherheit des Auflösungsvermögens mit ein. Eine Unsicherheit im Auflösungsvermögen des Spektrometers ist für die Entfaltung des Spektren relevant, da das Auflösungsvermögen des Spektrometers die Breite der Fluoreszenzlinien bestimmt. Die Breite der Fluoreszenzlinien ist ein Parameter bei der Anpassung der Spektren. Diese Beiträge zur Unsicherheit der Intensitäten spielen allerdings nur eine untergeordnete Rolle.

Der größte Anteil an den Unsicherheiten der Ansprechfunktionen stellen jedoch die Annahmen an das Modell dar. Diese vereinfachenden Annahmen, wie beispielsweise das Kastenprofil, die diffuse Streuung oder die Verschiebung der Schwerpunktposition der Modellfunktionen (siehe Abschnitt 5.3), führen zu einer erhöhten Unsicherheit. Eine quantitative Aussage über die Unsicherheit der Ansprechfunktionen kann an dieser Stelle jedoch nicht gegeben werden. Ein weiterer Beitrag zur Unsicherheit der Spektrenentfaltung ist die Modellierung des Untergrundes, der hier mit einer Exponentialfunktion beschrieben wurde. Eine weitere Verbesserung der Ansprechfunktionen des Spektrometers ließe sich durch eine Erhöhung der experimentell bestimmten Anteile sowie einer Verbesserung der Modellierung erreichen. Dabei könnte eine experimentelle Bestimmung der Rauheit der Gitter in Abhängigkeit der Photonenenergie das bisherige Modell der Rauheit ersetzen. Des Weiteren könnte der Untergrund, der hier mit einer Exponentialfunktion beschrieben wurde, durch ein Modell beschrieben werden, welche die physikalischen Effekte wie z.B. Bremsstrahlung oder resonante Ramanstreuung berücksichtigt.

Den dominierenden Anteil an der Unsicherheit der Spektrenentfaltung stellt jedoch die Absorptionskorrektur da, die oberhalb der L_{III} -Absorptionskante von Titan am stärksten ist und eine Feinstruktur besitzt. An den Stellen im Spektrum, an denen die Intensitäten der Linien gering ist und ein geringes Signal zu Untergrundverhältnis zusätzlich eine stabile Anpassung erschwert, sorgt die hohe Unsicherheit der Absorptionskorrektur für eine maximale Unsicherheit der Spektrenentfaltung von einer Emissionslinie von bis zu 50 %. Diese Abschätzung gilt für die Intensitäten der Emissionslinien, die ganz oder teilweise oberhalb der L_{III} -Absorptionskanten liegen. Auf die Unsicherheiten für die Übergangswahrscheinlichkeiten wirken sich die vergleichsweise hohen Unsicherheiten der einzelnen Emissionslinien oberhalb der L_{III} -Absorptionskanten nur zu einem kleinen Teil aus, da sie einen geringen Anteil an der Gesamtintensität besitzen. Damit betragen die Unsicherheiten der verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten rund 15 %.

Die zuverlässige Bestimmung der bindungsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten der Titan L_{III} -Fluoreszenz wurde ermöglicht durch die Erweiterung des wellenlängendispersiven Spektrometers bei Erhalt der Kalibrierbarkeit. Die dadurch erreichte Sensitivitätsverbesserung ist notwendig für die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten, da im Bereich der weichen Röntgenstrahlung die Absorption der anregenden Strahlung sowie der Fluoreszenz-

strahlung vergleichsweise hoch ist. Dadurch müssen die Proben sehr dünn sein, was sich unvorteilhaft auf die Intensität der emittierten Fluoreszenzstrahlung auswirkt (die geringe Fluoreszenzausbeute in diesem Energiebereich ist trotz hoher Absorption der anregenden Strahlung dafür verantwortlich). Für eine zuverlässige Entfaltung der Spektren ist eine Absorptionskorrektur notwendig, daher dürfen die Proben nicht so dick sein, dass eine Absorptionssättigung eintritt. Das ist insbesondere im resonanten Bereich oberhalb der L-Kanten von Bedeutung. Auf der einen Seite sollten die Proben nicht zu dünn sein, da sonst die Intensität der L-Fluoreszenz sehr gering ist. Auf der anderen Seite sollten die Proben nicht zu dick sein, da sonst die Absorption in der Feinstruktur zu stark ist, was eine Absorptionskorrektur erschwert bzw. sogar unmöglich machen kann. Die Erhöhung der Sensitivität des Spektrometers erlaubt nun, dass die Proben dünner sind. Damit wird eine Absorptionskorrektur möglich und somit eine zuverlässige Entfaltung der Emissionsspektren. Die so erhaltenen Intensitäten der L-Fluoreszenzlinien von Titan und seinen Oxiden erlauben eine Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten der Titan L_{III} -Fluoreszenz. Sie betragen für metallisches Titan 0.59(6) für die L_{II} -Fluoreszenzlinie und 0.41(4) für die L_{α} -Fluoreszenzlinie. Die Titanoxide zeigen einen Trend hin zu einer geringeren Übergangswahrscheinlichkeit der L_{II} -Fluoreszenzlinie. Für Titandioxid beträgt sie nur noch 0.46(7), die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit der reduzierten „ $L_{\alpha,\beta}$ -Gruppe“ beträgt 0.54(8). Der Unterschied in der Übergangswahrscheinlichkeit der Titan L_{II} -Fluoreszenzlinie zwischen metallischem Titan und Titandioxid beträgt damit 0.13 oder 13 Prozentpunkte. Anders ausgedrückt ist der Wert der L_{II} -Fluoreszenz für metallisches Titan rund 30 % größer als der Wert der L_{II} -Fluoreszenz für Titandioxid. Diese recht großen Unterschiede belegen deutlich, dass es einen erheblichen Bedarf gibt, die Fundamentalparameter im weichen Röntgenbereich auch in Abhängigkeit des Bindungszustandes zu untersuchen.

6.4.4 Diskussion der XES unter streifendem Einfall

Die Kombination aus einer Fokussieroptik und einem kalibrierbaren wellenlängendispersiven Spektrometer hat den Zugang zu hochauflösender Röntgenemissionsspektrometrie an Nanoschichtsystemen im Bereich weicher Röntgenstrahlung an der PTB ermöglicht. Es stellt sich nun die Frage, ob die hochauflösende Röntgenemissionsspektrometrie auch unter streifendem Einfall betrieben werden kann (engl.: „Grazing Incidence X-ray Emission Spectrometry“ - GI-XES). Damit würde der Zugang zu Grenzschichten oberhalb der eigentlichen Schicht ermöglicht und man könnte eine tiefenabhängige Analyse der Probe durchführen. Die derzeitige Fokussierung erlaubt jedoch keine Bestrahlung der Probe unter streifendem Einfall. Zum einen besitzt die Fokussieroptik, also die hier verwendete Monokapillare, einen Arbeitsabstand von nur wenigen Millimetern. Das verhindert eine Bestrahlung der Probe unter geringen Einfallswinkeln. Zum anderen besitzt die fokussierte Anregungsstrahlung eine weitaus höhere, geometrisch bedingte Divergenz als die unfokussierte. Sie kann bis zum vierfachen des streifenden Einfallswinkels betragen [25]. Das würde bei einer Bestrahlung der Probe unter geringen Einfallswinkeln zu einer asymmetrischen Absorption führen. Zudem würde sich zusätzlich mit steigendem Abstand von der Bildfokusposition der Kapillare der Bereich der Bestrahlung stark vergrößern. Es ist für eine Bestrahlung unter streifendem Einfall ein möglichst paralleler Strahl nötig. Drittens vergrößert ein möglicher streifender Einfall die horizontale Größe der Quelle der Fluoreszenzstrahlung erheblich, die Projektion des Strahls kann leicht mehrere Millimeter erreichen [10]. Damit verringert sich jedoch der nutzbare Anteil der Fluoreszenzstrahlung stark, was sich negativ auf die Sensitivität des Spektrometers auswirkt.

Alternative Fokussierungsoptiken, welche einen höheren Arbeitsabstand besitzen und eine ge-

ringere Divergenz der fokussierten Strahlung erzeugen, könnten für eine Bestrahlung unter streifendem Einfall genutzt werden. Es bieten sich dafür die in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Kirkpatrick-Baez-Optiken sowie Fresnel-Zonenplatten [36, 94] an. Damit wäre eine Bestrahlung der Probe unter streifendem Einfall möglich. Die Verringerung des nutzbaren Anteils der Fluoreszenzstrahlung durch die Projektion des fokussierten Undulatorstrahls bliebe jedoch weiter bestehen.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, durch die Erhöhung der Sensitivität eines wellenlängendispersiven Spektrometers (WDS) im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung Zugang zu hochauflösender Röntgenemissionsspektrometrie an nanoskaligen Materialien leichter Elemente und Übergangsmetalle zu erhalten. Die Erhöhung der Sensitivität wurde durch eine Refokussierung der anregenden Undulatorstrahlung erreicht. Mit der erhöhten Sensitivität des WDS konnten zum einen die chemischen Spezies verschiedener, nominell 100 nm dicker Titanoxide ermittelt werden. Die Kombination aus Refokussieroptik und kalibriertem Spektrometer ermöglichte zum anderen die Detektion und Entfaltung der L-Fluoreszenzlinien aus diesen nanoskaligen Titanoxiden für die Bestimmung von ausgewählten Fundamentalparametern. Mit der Kalibrierung des Spektrometers wurde eine zuverlässige Bestimmung der bindungsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten der Titan $L\alpha$ - und $L\beta$ -Fluoreszenzlinien erreicht. Die Übergangswahrscheinlichkeit zählt zu den Fundamentalparametern, die im Allgemeinen die für die Röntgenfluoreszenzanalyse relevanten physikalischen Eigenschaften eines Elementes beschreibt (z.B. atomare Wechselwirkungsquerschnitte wie der Massenabsorptionskoeffizient, oder die Fluoreszenzausbeute). Die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit des Bindungszustandes von Titanoxiden wurde bisher nach bestem Wissen im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung noch nicht durchgeführt.

Für die Refokussieroptik wurde eine elliptische Monokapillare gewählt. Sie hat zum einen den Vorteil, dass sie durch die einmalige Totalreflexion der Photonen an der Kapillarinnenwand eine sehr hohe relative Transmission von 90 % bis 95 % über einen großen Energiebereich aufweist [152]. Im Vergleich zu anderen Optiken, wie beispielsweise einer KB-Optik [62], kann sie durch ihre geringe Größe schnell und einfach in den Strahlengang gebracht, mit nur einer Goniometereinheit justiert werden und ist an verschiedenen Strahlrohren flexibel einsetzbar.

Der Nachteil dieser Art von Fokussierung ist die sehr geringe Arbeitsabstand zur Bildfokusebene von lediglich einigen wenigen Millimetern. Dieser wäre bei einer KB-Optik wesentlich größer. Des Weiteren ist die Divergenz einer Monokapillare aus geometrischen Gründen höher als die Divergenz einer KB-Optik. Daher würde eine KB-Optik weitere Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. eine Messung unter streifendem Einfall ermöglichen. Dies ist mit einer solchen Monokapillare derzeit nicht möglich.

Die Güte der Refokussierung wurde durch verschiedene Diagnostikwerkzeuge charakterisiert.

Es konnten vertikale Halbwertsbreiten von ca. $10\ \mu\text{m}$ bis $20\ \mu\text{m}$ und horizontale Halbwertsbreiten von ca. $12\ \mu\text{m}$ bis $25\ \mu\text{m}$ über ein Energiebereich von $180\ \text{eV}$ bis $1310\ \text{eV}$ erreicht werden. Durch kalibrierte Photodioden war es möglich, sowohl die effektive Transmission der Monokapillare zu bestimmen, als auch den absoluten Photonfluss zu überwachen.

Für eine optimale Refokussierung, d.h. eine maximale Sensitivitätserhöhung bei gleichbleibend guter Energieauflösung des Spektrometers, sind mehrere Aspekte zu berücksichtigen gewesen. Zum einen ist die vertikale und horizontale Strahlbreite von der Entfernung zur Bildfokusebene des Strahlrohres aufgrund der Divergenz der Undulatorstrahlung abhängig. Des Weiteren ist die Güte der Refokussierung vom Abstand der Monokapillare zur Bildfokusebene des Strahlrohres abhängig und drittens kann der Austrittsspalt des Strahlrohres variiert werden, was die vertikale Halbwertsbreite des Strahls verändert und den Photonfluss sowie das Auflösungsvermögen des Strahlrohres beeinflusst. Durch eine Abschätzung der effektiven Transmission unter Berücksichtigung der erwähnten Aspekte wurde eine optimale Position der Refokussieroptik für alle Austrittsspaltgrößen des Strahlrohres ermittelt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass eine Erhöhung des Photonflusses maximal um den Faktor von 8.5 bei einer Austrittsspaltgröße von ca. $550\ \mu\text{m}$ erreicht werden kann. In der Bildfokusebene des Strahlrohres liegt die theoretische Erhöhung des Photonflusses für diese Einstellungen des Strahlrohres bei einem Faktor von 5.1. Dies konnte experimentell überprüft werden, wobei eine Erhöhung des Photonflusses um den Faktor von 4.9 erreicht wurde.

Die Erhöhung der Sensitivität des Spektrometers kann durch weitere Maßnahmen wie beispielsweise eine Verringerung der Rauheit der Gitter oder einer Verbesserung der Detektoreffizienz weiter gesteigert werden. Zudem ist es möglich, zu Lasten der spektralen Reinheit und des Auflösungsvermögen der anregenden, monochromatisierten Undulatorstrahlung die Anzahl der einfallenden Photonen deutlich zu erhöhen. Dies kann durch den Einsatz von zwei Multilayern anstelle von Gitter und Spiegel im Monochromator des Strahlrohres erfolgen. Es konnte anhand einer Bestimmung der Nachweisgrenze von Bor $K\alpha$ und Titan $L\alpha$ gezeigt werden, dass die Sensitivitätserhöhung des Spektrometers den Zugang zu nanoskaligen Materialien ermöglicht. In beiden Fällen wurde eine Nachweisgrenze von $0.4\ \text{nm}$ äquivalenter Schichtdicke, d.h. unter Berücksichtigung der Bulkdicke in der entsprechenden Verbindung erreicht. Das entspricht einer Massendeposition von rund $1 \cdot 10^{-7}\ \text{g}/\text{cm}^2$ für Bor und rund $2 \cdot 10^{-7}\ \text{g}/\text{cm}^2$ für Titan, oder einer der Masse zugeordneten Anzahl an Atomen von $5 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$ für Bor und $3 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$ für Titan.

Mit dem um die Refokussierung erweiterten WDS wurde Röntgenemissionsspektrometrie an verschiedenen Titanoxiden durchgeführt. Dabei konnte die chemische Bindung anhand der hochauflösenden Röntgenemissionsspektren identifiziert werden. Die detektierten Fluoreszenzlinien stammen aus Übergängen von Valenzelektronen, die an der chemischen Bindung beteiligt sind, wobei die energetische Lage und die relative Intensität der jeweiligen Fluoreszenzlinien vom Bindungszustand abhängen. Die Elektronenzustände wurden mit Hilfe eines Molekülorbital-Modells von Fischer et al. [40] identifiziert und die energetische Lage sowie die relative Intensität der jeweiligen Fluoreszenzlinien aus Übergängen verschiedener Elektronenzustände mit denen von gut bekannten Materialien anderer Arbeiten [110, 42, 40, 41] verglichen. Zudem wurde der chemische Bindungszustand der verwendeten Titanoxide mittels Nahkantenabsorptionsfeinstrukturanalyse (NEXAFS) identifiziert [105]. Es gibt zwei wesentliche Vorteile der Röntgenemissionsspektrometrie (XES) gegenüber NEXAFS für die Bestimmung der chemischen Bindung. Zum einen wird bei Proben, die keine Transmissionsmessungen erlauben (also sehr dicke Proben oder geringe Massendepositionen auf einem dicken Substrat), für XES keine monochromatische Strahlungsquelle benötigt. Das bedeutet, dass man auch eine

herkömmliche Röntgenquelle nutzen kann und man nicht auf Strahlzeit an einem Elektronenspeicherring angewiesen ist. Man kann NEXAFS zwar auch mit einer Röntgenröhre im Labor durchführen, dazu ist es aber notwendig, in Transmission zu messen, was bei dicken Proben oder dünnen Schichten auf einem dicken Substrat nicht möglich ist. Zum anderen spielt bei XES für die chemische Speziation die Selbstabsorption der Probe nur eine geringere Rolle, wohingegen bei zu dicken Proben die Bestimmung der chemischen Spezies über NEXAFS nicht mehr ohne weiteres möglich ist, da die Feinstruktur durch die Selbstabsorption nicht mehr erkennbar ist.

Zusätzlich zur Bestimmung des Bindungszustandes wurden durch resonante Röntgenemissionsspektroskopie Informationen über die besetzten und unbesetzten Elektronenzustände der Valenzelektronen gewonnen. Damit kann eine Zuordnung der Absorptionsfeinstruktur zu resonanten Anregungen einzelner Emissionslinien erfolgen. Das beinhaltet Informationen über die elektronische Struktur des Materials durch die Beziehung von resonanter Absorption und Emission. In den energieabhängigen Emissionsspektren treten sowohl Fluoreszenzlinien mit konstanter Photonenenergie als auch inelastisch und elastisch gestreute Linien mit veränderter Photonenenergie auf. Während bei metallischem Titan die Fluoreszenzlinien mit konstanter Photonenenergie dominieren, sind bei Titandioxid die resonant inelastisch und elastisch gestreuten Linien stark vertreten.

Um eine quantitative Analyse der Titan L-Fluoreszenzlinien durchzuführen, musste das WDS kalibriert werden. Dazu wurde das Ansprechverhalten des Spektrometers für eine Reihe von Photonenenergien im Bereich von 350 eV bis 570 eV durch die Detektion von direkter, monochromatisierter Undulatorstrahlung experimentell bestimmt und mittels einer Modellfunktion für das Ansprechverhalten die Ansprechfunktionen für den gesamten erfassten Energiebereich modelliert und parametrisiert. Mit den Ansprechfunktionen lassen sich instrumentelle Artefakte von spektralen Bestandteilen gut trennen. Mit ihnen können die Emissionsspektren zuverlässig entfaltet werden und sie erlauben damit eine genaue Bestimmung der Fluoreszenzintensitäten. Die relativen Unsicherheiten der Intensitäten werden in dieser Arbeit mit ca. 15 % abgeschätzt. Der größte Anteil an der Unsicherheit stammt aus der Absorptionskorrektur, die oberhalb der Absorptionskanten die Intensitäten der Fluoreszenzlinien stark beeinflusst.

Aus den Fluoreszenzintensitäten konnten die Übergangswahrscheinlichkeiten der Titan L-Fluoreszenzlinien nach einer Anregung oberhalb der L_{III} -Absorptionskante von metallischem Titan und von verschiedenen Titanoxiden ermittelt werden. Für die Vergleichbarkeit mit energiedispersiven Detektoren, die eine geringere Energieauflösung als das hier verwendete Spektrometer besitzen, wurden die einzelnen Fluoreszenzlinien zunächst in zwei Gruppen zusammengefasst, der „ $L_{I,\eta}$ -Gruppe“ und der „ $L_{\alpha,\beta}$ -Gruppe“. Die „ $L_{I,\eta}$ -Gruppe“ beinhaltet die L_{I} -Fluoreszenzlinie mit einer niederenergetischen Satellitenlinie und die L_{η} -Fluoreszenzlinie. In der „ L_{α} -Gruppe“ sind die L_{α} -Fluoreszenzlinie mit einer niederenergetischen Satellitenlinie und die L_{β_1} -Fluoreszenzlinie beim metallischen Titan vertreten.

Verändert sich der chemische Bindungszustand, so erhöht sich die Anzahl an Fluoreszenzlinien in der „ $L_{\alpha,\beta}$ -Gruppe“. Für metallisches Titan beträgt die Übergangswahrscheinlichkeit für die Titan „ $L_{I,\eta}$ -Gruppe“ 0.57(9). Sie fällt dann mit zunehmendem Oxidationszustand leicht ab und beträgt für Titandioxid 0.48(7). Da sowohl die L_3 - als auch die L_2 -Fluoreszenzlinien in den jeweiligen Gruppen enthalten sind, sind die Unsicherheiten der Intensitäten innerhalb der Gruppen geringer als bei den Intensitäten der einzelnen Fluoreszenzlinien.

Durch die hohe Energieauflösung des Spektrometers konnten die Übergangswahrscheinlichkei-

ten der Fluoreszenzlinien, die zu einer Anregung zwischen der L_{III} -Kante und der L_{II} -Kante gehören, auch nach einer Anregung mit einer Photonenenergie oberhalb der L_{II} -Kante bestimmt werden. Die Entfaltung der Emissionsspektren nach einer Anregung zwischen den Absorptionskanten ist aufgrund des geringen Abstandes der L_{II} -Kante zur L_{III} -Kante des Titans durch eine Überlagerung von resonanten Effekten und Fluoreszenzlinien gekennzeichnet und daher für eine Bestimmung der Fluoreszenzintensitäten mit geringen Unsicherheiten nicht gut geeignet.

Für die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit des Bindungszustandes wurden die Fluoreszenzlinien wieder in zwei Gruppen aufgeteilt. Hier sind die Fluoreszenzlinien nach einer L_{II} -Anregung nicht mehr vertreten. Für metallisches Titan beträgt die Übergangswahrscheinlichkeit für die Titan L β -Fluoreszenzlinie 0.59(6) und fällt dann mit steigendem Oxidationszustand ab. Bei Titandioxid beträgt die Übergangswahrscheinlichkeit für die Titan L β -Fluoreszenzlinie lediglich 0.46(7). Es ist zudem ein Trend zu einer geringeren Übergangswahrscheinlichkeit der Titan L β -Fluoreszenz mit steigendem Oxidationsgrad festgestellt worden, der durch eine weitere Verringerung der Unsicherheiten bestätigt werden könnte. Damit weichen die in dieser Arbeit ermittelten Übergangswahrscheinlichkeiten stark von den Werten in verschiedenen Datenbanken ab. Das Verhältnis der Titan L β - und L α -Fluoreszenzlinie kehrt sich im Extremfall um (Elam et al.: 0.1 für Titan L β und 0.9 für Titan L α).

Die Kombination aus der Refokussieroptik, welche die Sensitivität des Spektrometers erhöht, und der Kalibrierbarkeit des WDS sowie der absolut kalibrierten Instrumentierung im Labor der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt am Elektronenspeicherring BESSY II, eröffnet neben der Bestimmung des chemischen Bindungszustandes die einzigartige Möglichkeit, Fundamentalparameter leichter Elemente und Übergangsmetalle im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung mit geringen Unsicherheiten in Abhängigkeit des Bindungszustandes zu bestimmen. Das wurde in dieser Arbeit anhand der bindungsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeit von Titan- L_{III} Fluoreszenzlinien demonstriert. Die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit vom Bindungszustand wurde bisher im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung nach bestem Wissen noch nicht untersucht.

Durch eine weitere Verbesserung der Sensitivität des Spektrometers und direkte Vergleichsmessungen mit energiedispersiven Detektoren können komplette Sätze an Fundamentalparametern mit geringen Unsicherheiten bestimmt werden. Das gilt sowohl für reine Elemente, bei denen die Unsicherheiten bisher im weichen Röntgenbereich bei rund 40 % liegen [77] und nun weiter verbessert werden können [96], als auch für verschiedene Bindungszustände der Elemente, bei denen die Abhängigkeit der Fundamentalparameter vom Bindungszustand noch nicht untersucht worden ist. Die Relevanz von bindungsabhängigen Fundamentalparametern wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

In den Materialwissenschaften geht die technische Entwicklung hin zu immer kleineren Schichtdicken und damit geringeren Massendepositionen. Daher ist es wichtig, eine Weiterentwicklung der Analysetechnik, wie die Erhöhung der Sensitivität von hochauflösenden und kalibrierten Spektrometern im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung, weiter voranzubringen. Eine quantitative Analyse von komplexen Materialien wird hauptsächlich mit Hilfe von Fundamentalparametern durchgeführt. Zudem befinden sich die verwendeten Materialien fast ausschließlich in chemischen Bindungen. Daher ist die Bestimmung von Fundamentalparametern in Abhängigkeit des Bindungszustandes von großer Bedeutung und kann dazu beitragen, die Unsicherheiten in der quantitativen Analyse gerade von nanoskaligen Probensystemen, für die es keine Kalibrierproben gibt, deutlich zu verringern.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Ament. Resonant Inelastic X-ray Scattering Studies of Elementary Excitations. Dissertation, Leiden 2010.
- [2] L. J. P. Ament, M. van Veenendaal, T. P. Devereaux, J. P. Hill, and J. van den Brink. Resonant inelastic x-ray scattering studies of elementary excitations. *Rev. Mod. Phys.*, 83:705–767, Jun 2011.
- [3] Andor Technology. [http://www.andor.com/learning-academy/quantum-efficiency-\(qe\)-in-high-energy-ccd-detectors-understand-qe-in-a-high-energy-ccd](http://www.andor.com/learning-academy/quantum-efficiency-(qe)-in-high-energy-ccd-detectors-understand-qe-in-a-high-energy-ccd), August 2014.
- [4] P. Auger. The auger effect. *Surface Science*, 48(1):1 – 8, 1975.
- [5] O. Baake. Chemische Charakterisierung von Bor- und Siliziumcarbonitridschichten. Dissertation, Darmstadt 2009.
- [6] D. X. Balaic, K. A. Nugent, Z. Barnea, R. Garrett, and S. W. Wilkins. Focusing of X-rays by Total External Reflection from a Paraboloidally Tapered Glass Capillary. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2(6):296–299, Nov 1995.
- [7] Y. B. Bannett and I. Freund. Resonant x-ray raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 34:372–376, Feb 1975.
- [8] B. Beckhoff. Reference-free x-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation. *J. Anal. At. Spectrom.*, 23:845–853, 2008.
- [9] B. Beckhoff, R. Fliegau, M. Kolbe, M. Müller, J. Weser, and G. Ulm. Röntgenspektrometrie mit Synchrotronstrahlung. *PTB-Mitteilungen*, 115:41–44, 2005.
- [10] B. Beckhoff, R. Fliegau, M. Kolbe, M. Müller, J. Weser, and G. Ulm. Reference-free total reflection x-ray fluorescence analysis of semiconductor surfaces with synchrotron radiation. *Analytical Chemistry*, 79(20):7873–7882, 2007.
- [11] B. Beckhoff, A. Gottwald, R. Klein, M. Krumrey, R. Müller, M. Richter, F. Scholze, R. Thornagel, and G. Ulm. A quarter-century of metrology using synchrotron radiation by PTB in Berlin. *physica status solidi (b)*, 246(7):1415–1434, 2009.
- [12] B. Beckhoff, B. Kanngießner, N. Langhoff, R. Wedell, and H. Wolff. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. SpringerLink : Bücher. Springer, 2007.
- [13] B. Beckhoff and G. Ulm. Determination of fluorescence yields using monochromatized undulator radiation of high spectral purity and well-known flux. *Advances in x-Ray Analysis*, 44:349–354, 2001.

- [14] L. Bergmann, C. Schaefer, R. Kassing, and S. Blügel. *Lehrbuch Der Experimentalphysik: 6. Festkörper*, volume 2. Wilhelm Raith and Walter de Gruyter, 2005.
- [15] L. Bergmann and C. Schäfer. *Lehrbuch der Experimentalphysik: 2. Elektromagnetismus*, volume 8. Wilhelm Raith and Walter de Gruyter, 1999.
- [16] L. Bergmann and C. Schäfer. *Lehrbuch der Experimentalphysik: 4. Bestandteile der Materie. 2.* Wilhelm Raith and Walter de Gruyter, 2003.
- [17] L. Bergmann and C. Schäfer. *Lehrbuch der Experimentalphysik: 3. Optik: Wellen- und Teilchenoptik*, volume 10. Wilhelm Raith and Walter de Gruyter, 2004.
- [18] L. Bergmann, C. Schäfer, and K. Kleiner. *Lehrbuch der Experimentalphysik: 5. Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*. Wilhelm Raith and Walter de Gruyter, 2005.
- [19] D. Bilderback and R. Huang. X-ray tests of microfocusing mono-capillary optic for protein crystallography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 467-468 Part 2(0):970 – 973, 2001. Proceedings of the 7th Int. Conf. on Synchrotron Radiation Instrumentation.
- [20] Bruker Nano GmbH. Datasheet.
- [21] W. G. Cady. *Piezoelectricity*, volume 1. McGraw-Hill, 1946.
- [22] E. Cengiz, E. Tirasoglu, V. Aylikci, and G. Apaydin. The investigations on K and L X-ray fluorescence parameters of gold compounds. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(8):809 – 815, 2010.
- [23] J. Clarke. *The Science and Technology of Undulators and Wigglers*. Oxford Series on Synchrotron Radiation. OUP Oxford, 2004.
- [24] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Quantenmechanik*, volume 2. de Gruyter, 1999.
- [25] S. W. Cornaby. The Handbook of X-Ray Single-Bounce Monocapillary Optics, including Optical Design and Synchrotron Applications. Dissertation, May 2008.
- [26] B. Crasemann. *Atomic Inner-Shell Physics*. Physics of Atoms and Molecules. Plenum Press, 1985.
- [27] J. Cuomo, S. Rosnagel, and H. Kaufman. *Handbook of Ion Beam Processing Technology: Principles, Deposition, Film Modification, and Synthesis*. Materials science and process technology series. Noyes Publications, 1989.
- [28] T. Datta. Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS). Special Report, Juni 2002.
- [29] F. de Groot and A. Kotani. *Core Level Spectroscopy of Solids*. Advances in Condensed Matter Science. Taylor & Francis, 2008.
- [30] Del Mar Ventures. http://www.sciner.com/MCP/MCP_detector.htm, Juli 2013.
- [31] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik*. Springer Lehrbuchverlag, 1999.

- [32] H. Ebel, R. Svagera, M. F. Ebel, A. Shaltout, and J. H. Hubbell. Numerical description of photoelectric absorption coefficients for fundamental parameter programs. *X-Ray Spectrometry*, 32(6):442–451, 2003.
- [33] H. Eichler, H. Kronfeldt, and J. Sahn. *Das Neue Physikalische Grundpraktikum*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2005.
- [34] W. Elam, B. Ravel, and J. Sieber. A new atomic database for x-ray spectroscopic calculations. *Radiation Physics and Chemistry*, 63(2):121 – 128, 2002.
- [35] W. Erb, L. Endres, H. Fietz, D. Gundlach, and A. Reule. *Leitfaden Der Spektroradiometrie*. Instand-schriftenreihe. Springer London, Limited, 2011.
- [36] A. Erko, A. Firsov, R. Gubzhokov, A. Bjeoumikhov, A. Günther, N. Langhoff, M. Bretschneider, Y. Höhn, and R. Wedell. New parallel wavelength-dispersive spectrometer based on scanning electron microscope. *Opt. Express*, 22(14):16897–16902, Jul 2014.
- [37] U. Fano. Ionization Yield of Radiations. II. The Fluctuations of the Number of Ions. *Phys. Rev.*, 72:26–29, Jul 1947.
- [38] J. Fink, E. Schierle, E. Weschke, and J. Geck. Resonant elastic soft x-ray scattering. *Reports on Progress in Physics*, 76(5):056502, 2013.
- [39] L. D. Finkelstein, E. I. Zabolotzky, M. A. Korotin, S. N. Shamin, S. M. Butorin, E. Z. Kurmaev, and J. Nordgren. Vacant states of TiO₂ with rutile structure and their reflection in different-type x-ray absorption spectra. *X-Ray Spectrometry*, 31(6):414–418, 2002.
- [40] D. W. Fischer. Molecular-Orbital Interpretation of the Soft X-Ray LII,III Emission and Absorption Spectra from Some Titanium and Vanadium Compounds. *Journal of Applied Physics*, 41(9), 1970.
- [41] D. W. Fischer. X-Ray Band Spectra and Molecular-Orbital Structure of Rutile TiO₂. *Phys. Rev. B*, 5:4219–4226, Jun 1972.
- [42] D. W. Fischer and W. L. Baun. Band Structure and the Titanium LII, III X-Ray Emission and Absorption Spectra from Pure Metal, Oxides, Nitride, Carbide, and Boride. *Journal of Applied Physics*, 39(10), 1968.
- [43] R. Follath, F. Senf, and W. Gudat. Plane-grating monochromator at BESSY II using collimated light. *Journal of Synchrotron Radiation*, 5(3):769–771, May 1998.
- [44] G. Fraser, A. Abbey, A. Holland, K. McCarthy, A. Owens, and A. Wells. The x-ray energy response of silicon part a. theory. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 350(1-2):368–378, 1994.
- [45] E. Gallo and P. Glatzel. Valence to core x-ray emission spectroscopy. *Advanced Materials*, 2014.
- [46] M. Gerlach. to be published.
- [47] J. V. Gilfrich and L. S. Birks. Estimation of detection limits in x-ray fluorescence spectrometry. *Analytical Chemistry*, 56(1):77–79, 1984.

- [48] R. Glocker and W. Frohnmayer. Über die röntgenspektroskopische Bestimmung des Gewichtsanteiles eines Elementes in Gemengen und Verbindungen. *Annalen der Physik*, 381(4):369–395, 1925.
- [49] A. Gottwald, U. Kroth, M. Krumrey, M. Richter, F. Scholze, and G. Ulm. The PTB high-accuracy spectral responsivity scale in the VUV and x-ray range. *Metrologia*, 43(2):S125, 2006.
- [50] S. Grayson. Theoretical Simulation of Resonant Inelastic X-Ray Scattering In Transition Metal Oxides. Report, January 2012.
- [51] P. Greenwood and M. Nikulin. *A Guide to Chi-Squared Testing*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1996.
- [52] H. Haken and H. C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik*. Springer Lehrbuchverlag, 2004.
- [53] Y. Harada, M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Senba, H. Ohashi, T. Tokushima, Y. Horikawa, S. Shin, and M. Oshima. Ultrahigh resolution soft x-ray emission spectrometer at BL07LSU in SPring-8. *Review of Scientific Instruments*, 83(1), 2012.
- [54] E. Hecht. *Optik*. Oldenbourg, 2005.
- [55] B. L. Henke, E. Gullikson, and J. Davis. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E=50\text{-}30000$ eV, $Z=1\text{-}92$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 51(2):181–342, July 1993.
- [56] G. Hevesy. Quantitative chemical analysis by x-rays and its application. *Nature*, 124:841–843, 1929.
- [57] F. Hinterberger. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Ionenoptik*, volume 2. Springer-Verlag Berlin, 2008.
- [58] P. S. Hoffmann, O. Baake, M. L. Kosinova, B. Beckhoff, A. Klein, B. Pollakowski, V. A. Trunova, V. S. Sulyaeva, F. A. Kuznetsov, and W. Ensinger. Chemical bonds and elemental compositions of bxcny layers produced by chemical vapor deposition with trimethylamine borane, triethylamine borane, or trimethylborazine. *X-Ray Spectrometry*, 41(4):240–246, 2012.
- [59] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, and E. Förster. $K\alpha_{1,2}$ and $K\beta_{1,3}$ x-ray emission lines of the 3d transition metals. *Phys. Rev. A*, 56:4554–4568, Dec 1997.
- [60] K. Ichikawa, O. Terasaki, and T. Sagawa. Soft X-Ray Emission and X-Ray Photoelectron Spectra of Titanium Oxides. *Journal of the Physical Society of Japan*, 36(3):706–713, 1974.
- [61] IFG Adlershof. <http://www.ifg-adlershof.de/index.php?id=17>, August 2013.
- [62] A. Iida and K. Hirano. Kirkpatrick-baez optics for a sub-mm synchrotron x-ray microbeam and its applications to x-ray analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 114(1 - 2):149 – 153, 1996.
- [63] J. Jiménez-Mier, J. van Ek, D. L. Ederer, T. A. Callcott, J. J. Jia, J. Carlisle, L. Terminello, A. Asfaw, and R. C. Perera. Dynamical behavior of x-ray absorption and scattering at the L edge of titanium compounds: Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 59:2649–2658, Jan 1999.

- [64] S. K. Kataria, R. Govil, A. Saxena, and H. N. Bajpei. Chemical effects in x-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrometry*, 15(1):49–53, 1986.
- [65] J. Kawai, K. Maeda, K. Nakajima, and Y. Gohshi. Relation between copper L x-ray fluorescence and 2p x-ray photoelectron spectroscopies. *Phys. Rev. B*, 48:8560–8566, Sep 1993.
- [66] P. Kirkpatrick and A. V. Baez. Formation of optical images by x-rays. *J. Opt. Soc. Am.*, 38(9):766–773, Sep 1948.
- [67] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*, volume 14. Oldenburg Verlag München Wien, 2006.
- [68] R. Klein, G. Brandt, R. Fliegau, A. Hoehl, R. Müller, R. Thornagel, G. Ulm, M. Abo-Bakr, J. Feikes, M. v. Hartrott, K. Holldack, and G. Wüstefeld. Operation of the Metrology Light Source as a primary radiation source standard. *Phys. Rev. ST Accel. Beams*, 11:110701, Nov 2008.
- [69] R. Klein, R. Thornagel, and G. Ulm. Der Speicherring BESSY II als primäres Strahlernormal. *PTB-Mitteilungen*, 115:8–15, 2005.
- [70] N. Klingner. Entwicklung eines Systems zur hochaufgelösten Rutherford-Rückstreuung-Steptrometrie mittels Halbleiterdetektoren. Masterarbeit, März Leipzig 2012.
- [71] R. Klockenkämper. *Total reflection X-ray fluorescence analysis*. Number Bd. 140 in Chemical analysis. Wiley, 1997.
- [72] M. Kolbe, B. Beckhoff, M. Krumrey, and G. Ulm. Comparison of reference-free x-ray fluorescence analysis and x-ray reflectometry for thickness determination in the nanometer range. *Applied Surface Science*, 252(1):49 – 52, 2005. 13th Applied Surface Analysis Workshop - AOFA 13.
- [73] M. Kolbe, B. Beckhoff, M. Krumrey, and G. Ulm. Thickness determination for Cu and Ni nanolayers: Comparison of completely reference-free fundamental parameter-based X-ray fluorescence analysis and X-ray reflectometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(4):505 – 510, 2005.
- [74] M. Kolbe, P. Hönicke, M. Müller, and B. Beckhoff. *l*-subshell fluorescence yields and coster-kronig transition probabilities with a reliable uncertainty budget for selected high- and medium-*z* elements. *Phys. Rev. A*, 86:042512, Oct 2012.
- [75] Kore Technology. <http://www.kore.co.uk/mcp-faq.htm#5>, Juli 2013.
- [76] H. Kramers and W. Heisenberg. Über die Streuung von Strahlung durch Atome. *Zeitschrift für Physik*, 31(1):681–708, 1925.
- [77] M. Krause, C. J. Nestor, C. J. Sparks, and E. Ricci. *X-ray fluorescence cross sections for K and L x rays of the elements*. Jun 1978.
- [78] M. O. Krause and J. H. Oliver. Natural widths of atomic K and L levels, $K\alpha$ X-Ray lines and several KLL Auger lines. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(2), 1979.

- [79] M. O. Krause, S. Whitfield, C. Caldwell, J.-Z. Wu, P. van der Meulen, C. de Lange, and R. Hansen. Outer ns,np correlation satellites in the rare gases - a photoelectron spectrometry study with an undulator photon source. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 58:79–104, 1992.
- [80] M. Krumrey, M. Gerlach, F. Scholze, and G. Ulm. Calibration and characterization of semiconductor x-ray detectors with synchrotron radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 568(1):364 – 368, 2006.
- [81] S. O. Kucheyev, T. van Buuren, T. F. Baumann, J. H. Satcher, T. M. Willey, R. W. Meulenbergh, T. E. Felter, J. F. Poco, S. A. Gammon, and L. J. Terminello. Electronic structure of titania aerogels from soft x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 69:245102, Jun 2004.
- [82] A. Kumar and S. Puri. Chemical effects on the li(i=1-3) sub-shell x-ray relative intensities for some compounds of hg. *Radiation Physics and Chemistry*, 80(11):1166 – 1171, 2011.
- [83] A. Kumar and S. Puri. Li(i=1-3) sub-shell x-ray relative intensities for some compounds of 66dy at 22.6 and 59.54 kev incident photon energies. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(7):735 – 739, 2012.
- [84] P. Lechner, A. Pahlke, and H. Soltau. Novel high-resolution silicon drift detectors. *X-Ray Spectrometry*, 33(4):256–261, 2004.
- [85] N. Liebing and S. Bjeoumikhova. IFG Institute for Scientific Instruments GmbH - Geometrische Daten.
- [86] J. Lubeck, B. Beckhoff, R. Fliegau, I. Holfelder, P. Hönicke, M. Müller, B. Pollakowski, F. Reinhardt, and J. Weser. A novel instrument for quantitative nanoanalytics involving complementary x-ray methodologies. *Review of Scientific Instruments*, 84(4):045106, 2013.
- [87] J. B. MacNaughton, A. Moewes, R. G. Wilks, X. T. Zhou, T. K. Sham, T. Taniguchi, K. Watanabe, C. Y. Chan, W. J. Zhang, I. Bello, S. T. Lee, and H. Hofsäss. Electronic structure of boron nitride single crystals and films. *Phys. Rev. B*, 72:195113, Nov 2005.
- [88] J. Magnes, D. Odera, J. Hartke, M. Fountain, L. Florence, and V. Davis. Quantitative and Qualitative Study of Gaussian Beam Visualization Techniques. *ArXiv Physics e-prints*, May 2006.
- [89] L. Mandić, S. Fazinić, and M. Jakšić. Chemical effects on the $K\beta''$ and $K\beta_{2,5}$ x-ray lines of titanium and its compounds. *Phys. Rev. A*, 80:042519, Oct 2009.
- [90] S. Manninen. Resonant raman scattering and fluorescence spectroscopy. *Radiation Physics and Chemistry*, 50(1):77 – 89, 1997. Inelastic Scattering of X-Rays and Gamma Rays.
- [91] M. Mantler. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, chapter 5. Springer, 2007.
- [92] B. Marolt. Resonant X-ray Emission Spectroscopy. Seminar - 4th year, November 2010.
- [93] D. Meschede. *Optik, Licht und Laser*. Teubner Studienbücher. Vieweg + Teubner, 2008.

- [94] J. Metje, M. Borgwardt, A. Moguelevski, A. Kothe, N. Engel, M. Wilke, R. Al-Obaidi, D. Tolksdorf, A. Firsov, M. Brzhezinskaya, A. Erko, I. Y. Kiyani, and E. F. Aziz. Monochromatization of femtosecond xuv light pulses with the use of reflection zone plates. *Opt. Express*, 22(9):10747–10760, May 2014.
- [95] T. Möller and J. Falta. *Forschung mit Synchrotronstrahlung*, volume 1. Vieweg und Teubner, 2010.
- [96] M. Müller. Hochauflösende Röntgenemissionsspektrometrie im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung. Dissertation, Berlin 2009.
- [97] M. Müller, B. Beckhoff, R. Fliegau, and B. Kanngießner. Nickel L_{III} fluorescence and satellite transition probabilities determined with an alternative methodology for soft-x-ray emission spectrometry. *Phys. Rev. A*, 79:032503, Mar 2009.
- [98] M. Müller, B. Beckhoff, and U. G. Absolute determination of cross sections for resonant raman scattering on silicon. *Phys. Rev. A*, 74:012702, 2006.
- [99] S. Niese. Mitteilungen (Hsg.) Fachgruppe „Geschichte der Chemie“, 2007.
- [100] J. Nordgren, G. Bray, S. Cramm, R. Nyholm, J.-E. Rubensson, and N. Wassdahl. Soft x-ray emission spectroscopy using monochromatized synchrotron radiation (invited). *Review of Scientific Instruments*, 60(7):1690–1696, 1989.
- [101] H. Onuki and P. Elleaume. *Undulators, Wigglers and Their Applications*. Taylor & Francis, 2004.
- [102] W. Paustian, M. Richter, F. Scholze, R. Thornagel, and G. Ulm. Quellengestützte Radiometrie mit Synchrotronstrahlung. *PTB-Mitteilungen*, 115:16–21, 2005.
- [103] W. Peatman. *Gratings, Mirrors and Slits: Beamline Design for Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources*. Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [104] T. Perevalov and V. Gritsenko. Electronic structure of TiO₂ rutile with oxygen vacancies: Ab initio simulations and comparison with the experiment. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 112(2):310–316, 2011.
- [105] B. Pollakowski. Entwicklung und Validierung der Methode GIXRF-NEXAFS zur Analyse von tief vergrabenen Nanoschichtsystemen. Dissertation, Berlin 2011.
- [106] B. Pollakowski, P. Hoffmann, M. Kosinova, O. Baake, V. Trunova, R. Unterumsberger, W. Ensinger, and B. Beckhoff. Nondestructive and nonpreparative chemical nanometry of internal material interfaces at tunable high information depths. *Analytical Chemistry*, 85(1):193–200, 2013.
- [107] C. J. Pollock and S. DeBeer. Valence-to-core x-ray emission spectroscopy: A sensitive probe of the nature of a bound ligand. *Journal of the American Chemical Society*, 133(14):5594–5601, 2011.
- [108] Proxivision. <http://www.proxivision.de>, Januar 2013.
- [109] W. Rasband. <http://imagej.nih.gov/ij>, August 2011.

- [110] F. Reinhardt, B. Beckhoff, H. Eba, B. Kanngiesser, M. Kolbe, M. Mizusawa, M. Müller, B. Pollakowski, K. Sakurai, and G. Ulm. Evaluation of high-resolution x-ray absorption and emission spectroscopy for the chemical speciation of binary titanium compounds. *Analytical Chemistry*, 81(5):1770–1776, 2009.
- [111] F. Reinhardt, J. Osán, S. Török, A. E. Pap, M. Kolbe, and B. Beckhoff. Reference-free quantification of particle-like surface contaminations by grazing incidence x-ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27:248–255, 2012.
- [112] J. Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*. Studienbücher Chemie. Springer Verlag, 2012.
- [113] V. Rößiger and B. Nensel. Non destructive analysis of gold alloys using energy dispersive x-ray fluorescence analysis. *Gold Bulletin*, 36(4):125–137, 2003.
- [114] R. M. Rousseau. Fundamental algorithm between concentration and intensity in XRF analysis 1-theory. *X-Ray Spectrometry*, 13(3):115–120, 1984.
- [115] R. M. Rousseau. Fundamental algorithm between concentration and intensity in XRF analysis 2-practical application. *X-Ray Spectrometry*, 13(3):121–125, 1984.
- [116] H. Saisho and Y. Gohshi. *Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis*. Analytical Spectroscopy Library. Elsevier Science, 1996.
- [117] J. Sakurai. *Advanced Quantum Mechanics*. Addison-Wesley Publishing Company, 1967.
- [118] S. Salem, S. Panossian, and R. Krause. Experimental K and L relative x-ray emission rates. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14(2):91 – 109, 1974.
- [119] S. Salem and C. Schultz. L x-ray transition probabilities. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 3(0):215 – 226, 1971.
- [120] H. Sato, K. Tsuji, K. Yoshikawa, Y. Tezuka, S. Nishimoto, M. Higashi, F. Iga, M. Tsubota, M. Takemura, T. Takabatake, and M. Taniguchi. Ti 2p soft X-ray emission spectroscopy of Ti₂O₃. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 156-158:365–368, 2007.
- [121] F. Scheck. *Theoretische Physik 4*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2001.
- [122] F. Scheck. *Quantum Physics*. Springer, 2007.
- [123] I. Schelokov, D. Roshchupkin, A. Kondakov, A. Yakshin, R. Tucoulou, and M. Brunel. Two-dimensional x-ray focusing by grazing incidence phase fresnel zone plates in kirkpatrick-baez scheme. *Optics Communications*, 155(1 - 3):115 – 124, 1998.
- [124] F. Scholze, B. Beckhoff, G. Brandt, R. Fliegauf, R. Klein, B. Meyer, D. Rost, D. Schmitz, M. Veldkamp, J. Weser, G. Ulm, E. Louis, A. E. Yakshin, S. Oestreich, and F. Bijkerk. New PTB beamlines for high-accuracy EUV reflectometry at BESSY II, 2000.
- [125] F. Scholze, B. Beckhoff, M. Kolbe, M. Krumrey, M. Müller, and G. Ulm. Detector calibration and measurement of fundamental parameters for x-ray spectrometry. *Microchimica Acta*, 155(1-2):275–278, 2006.
- [126] F. Scholze, A. Kato, and C. Laubis. Characterization of nano-structured surfaces by EUV scatterometry. *Journal of Physics: Conference Series*, 311(1):012006, 2011.

- [127] F. Scholze and C. Laubis. Use of euv scatterometry for the characterization of line profiles and line roughness on photomasks. *Mask and Lithography Conference (EMLC), 2008 24th European*, pages 1–9, Jan 2008.
- [128] F. Scholze and M. Procop. Measurement of detection efficiency and response functions for an Si(Li) x-ray spectrometer in the range 0.1-5 keV. *X-Ray Spectrometry*, 30(2):69–76, 2001.
- [129] F. Scholze, H. Rabus, and G. Ulm. Mean energy required to produce an electron-hole pair in silicon for photons of energies between 50 and 1500 ev. *Journal of Applied Physics*, 84(5):2926–2939, 1998.
- [130] J. Schwinger. On the classical radiation of accelerated electrons. *Phys. Rev.*, 75:1912–1925, Jun 1949.
- [131] J. H. Scofield. Relativistic hartree-slater values for K and L X-ray emission rates. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14(2):121 – 137, 1974.
- [132] F. Senf, U. Flechsig, F. Eggenstein, W. Gudat, R. Klein, H. Rabus, and G. Ulm. A plane-grating monochromator beamline for the PTB undulators at BESSY II. *Journal of Synchrotron Radiation*, 5(3):780–782, May 1998.
- [133] J. Sherman. The correlation between fluorescent x-ray intensity and chemical composition. *ATSM Spec. Tech. Publ.*, 157(27):7, Januar 1954.
- [134] J. Sherman. The theoretical derivation of fluorescent x-ray intensities from mixtures. *Spectrochimica Acta*, 7(0):283–306, 1955.
- [135] Sill Optics. <http://www.silloptics.de/datenblaetter/s5lpj/S5LPJ1360.pdf>, Januar 2013.
- [136] SmarAct GmbH. http://www.smaract.de/FTP/SmarAct_Catalogue_vol13.pdf, August 2013.
- [137] K. E. Smith and V. E. Henrich. Bulk band dispersion in Ti2O3 and V2O3. *Phys. Rev. B*, 38:5965–5975, Sep 1988.
- [138] A. Sokolov, L. Finkelstein, E. Kurmaev, S. Shin, P. Karimov, N. Skorikov, and A. Postnikov. Quantitative band mapping of crystals from resonant inelastic x-ray scattering. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 137 - 140(0):591 – 594, 2004. ICESS-9 Proceedings of the 9th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure.
- [139] V. Soltwisch, J. Wernecke, A. Haase, J. Probst, M. Schoengen, M. Krumrey, and F. Scholze. Nanometrology on gratings with GISAXS: FEM reconstruction and fourier analysis, 2014.
- [140] C. J. Sparks. Inelastic resonance emission of x rays: Anomalous scattering associated with anomalous dispersion. *Phys. Rev. Lett.*, 33:262–265, Jul 1974.
- [141] H. Spieler. *Semiconductor Detector Systems*. Series on Semiconductor Science and Technology. OUP Oxford, 2005.
- [142] C. Sätze, J. Söderström, and J.-E. Rubensson. The grazing incidence spectrometer. Instruction to the lab, November 2003.

- [143] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Series in Surface Sciences. Springer, 1996.
- [144] E. Stoyanov, F. Langenhorst, and G. Steinle-Neumann. The effect of valence state and site geometry on Ti L_{3,2} and O K electron energy-loss spectra of Ti_xO_y phases. *American Mineralogist*, 92(4):577–586, 2007.
- [145] B. Teo. *EXAFS: basic principles and data analysis*. Inorganic chemistry concepts. Springer-Verlag, 1986.
- [146] Y. Tezuka, N. Nakajima, and O. Morimoto. Detailed measurement of Ti 2*p* resonant X-ray Raman scattering of TiO₂ and its polarization dependence measurements. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 184:216–219, 2011.
- [147] D. O. Thompson and D. E. Chimenti. *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, volume 14B. Springer US, 1995.
- [148] T. Tokushima, Y. Harada, H. Ohashi, Y. Senba, and S. Shin. High performance slitless spectrometer for soft x-ray emission spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 77(6):–, 2006.
- [149] R. Torres, I. Caretti, R. Gago, Z. Martín, and I. Jiménez. Bonding structure of {BCN} nanopowders prepared by ball milling. *Diamond and Related Materials*, 16(4-7):1450 – 1454, 2007.
- [150] K. Tsutsumi, O. Aita, and K. Ichikawa. X-ray Ti *K* spectra and band structures of oxides of titanium. *Phys. Rev. B*, 15:4638–4643, May 1977.
- [151] E. Unger. Die Erzeugung dünner Schichten. Das PECVD-Verfahren: Gasphasenabscheidung in einem Plasma. *Chemie in unserer Zeit*, 25(3):148–158, 1991.
- [152] R. Unterumsberger, M. Müller, B. Beckhoff, P. Hönicke, B. Pollakowski, and S. Bjeoumikhova. Focusing of soft x-ray radiation and characterization of the beam profile enabling x-ray emission spectrometry at nanolayered specimens. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 78(0):37 – 41, 2012.
- [153] R. Unterumsberger, B. Pollakowski, M. Müller, and B. Beckhoff. Complementary characterization of buried nanolayers by quantitative x-ray fluorescence spectrometry under conventional and grazing incidence conditions. *Analytical Chemistry*, 83(22):8623–8628, 2011.
- [154] J. Valjakka, J. Utriainen, T. Åberg, and J. Tulkki. Direction-dependent initial-state relaxation in oxygen K x-ray emission. *Phys. Rev. B*, 32:6892–6898, Nov 1985.
- [155] R. Van Grieken and A. Markowicz. *Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition*,. Practical Spectroscopy. Taylor & Francis, 2001.
- [156] J. R. Vegelius, K. O. Kvashnina, M. Klintonberg, I. L. Soroka, and S. M. Butorin. Cu K β _{2,5} X-ray emission spectroscopy as a tool for characterization of monovalent copper compounds. *J. Anal. At. Spectrom.*, 27:1882–1888, 2012.
- [157] E. Voges and K. Petermann. *Optische Kommunikationstechnik: Handbuch für Wissenschaft und Industrie*. Engineering online library. Springer, 2002.
- [158] M. von Ardenne. *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*. Deutsch, 2005.

- [159] W. Voß and G. Buttler. *Taschenbuch der Statistik: mit 126 Tabellen*. Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verlag, 2004.
- [160] G. Wiech and A. Šimůnek. Analysis of the electronic and local structure of amorphous $\text{SiN}_x\text{:H}$ alloy films in terms of Si K , Si L , and N K x-ray emission bands. *Phys. Rev. B*, 49:5398–5405, Feb 1994.
- [161] H. Wiedemann. *Synchrotron Radiation*. Advanced Texts in Physics. Springer, 2003.
- [162] K. Wille. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. Teubner Studienbücher, 1992.
- [163] H. Witte. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen. 6. Aufl., Atom- und Molekularphysik, 4. Teil: Kristalle. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 59(9):897–898, 1955.
- [164] C. Wittkop. Spinselektive Messung der unbesetzten 5d Zustandsdichte von EuO mit resonanter unelastischer Röntgenstreuung (RIXS). Dissertation, Juli Dortmund 2000.
- [165] X-Ray-Optics. <http://www.x-ray-optics.de>, Juli 2013.
- [166] Y. Zhang, S. Wang, A. Demasi, I. Reid, L. F. J. Piper, A. Y. Matsuura, J. E. Downes, and K. E. Smith. Soft X-ray spectroscopy study of electronic structure in the organic semiconductor titanyl phthalocyanine (TiO-Pc). *J. Mater. Chem.*, 18:1792–1798, 2008.
- [167] W. Zinth and U. Zinth. *Optik: Lichtstrahlen-Wellen-Photonen*. Oldenbourg Wissenschaft. Vlg., 2008.
- [168] G. Zschornack. *Handbook of X-Ray Data*. Springer, 2007.

Danksagung

Ich möchte mich hiermit bei allen bedanken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben und mich während der gesamten Zeit unterstützten.

Als erstes möchte ich mich bei Dr. Burkhard Beckhoff bedanken, der mir ermöglicht hat, diese Arbeit an der PTB in der Arbeitsgruppe „7.24 Röntgen- und IR-Spektrometrie“ anzufertigen. Mein Dank gilt auch meinen Fachbereichsleitern bei der PTB, Dr. Thomas Schurig und Prof. Dr. Mathias Richter, die dafür gesorgt haben, dass immer alle notwendigen Mittel für die Durchführung meiner Arbeit zur Verfügung standen.

Ich danke Frau Prof. Dr. Birgit Kanngießner und Prof. Dr. Alexei Erko für die Unterstützung und Begutachtung meines Promotionsverfahrens und die Übernahme des ersten bzw. zweiten Berichters.

Dr. Matthias Müller möchte ich besonders für die Zeit danken, die wir zusammen im Labor während der Messzeiten verbracht haben. Auch die vielen hilfreichen Diskussionen und Hilfestellungen bezüglich des wellenlängendispersiven Spektrometers haben einen großen Teil zum Erfolg der Arbeit beigetragen.

Dr. Beatrix Pollakowski danke ich für die Beschaffung der Probensysteme und die Unterstützung bei Fragestellungen bezüglich des Titans und dessen Oxide.

Jan Weser und Janin Lubeck möchte ich für die große Unterstützung vor und während der Messzeiten danken. Ohne sie hätte es nur sehr wenige Frühschichten geben können und konkrete Problemstellungen bezüglich der Messungen konnten durch ergebnisreiche Diskussionen meist gelöst werden. Zudem bedanke ich mich für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre im Labor.

Mein Dank gilt auch dem SX-700-Team, das mir durch ihren Einsatz im Labor viele Nachtmessungen ermöglichten.

Philipp Hönicke danke ich für die zahlreiche Unterstützung im Labor und hilfreiche Diskussionen sowohl bei den Messungen als auch bei der Datenanalyse.

Der gesamten Arbeitsgruppe 7.24 sowie den ehemaligen Mitarbeitern danke ich für die allgemeine Unterstützung und für eine gute Arbeitsatmosphäre.

Besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich immer unterstützt haben.