

Hochauflösende Röntgenemissions- spektrometrie im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Matthias Müller
aus Sömmerda

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:

Vorsitzende: Prof. Dr. Sabine Klapp
Berichterin: Prof. Dr. Birgit Kanngießer
Berichter: Prof. Dr. Dr. h.c. Wolfgang Eberhardt
Berichter: Dr. Burkhard Beckhoff

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 15.12.2009

Berlin 2010

D 83

Kurzfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, mittels hochauflösender Röntgenspektrometrie atomare Fundamentalparameter (FP) für die quantitative Beschreibung von Röntgenemission im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung mit kleinen Unsicherheiten absolut zu bestimmen und die daran beteiligten physikalischen Prozesse zu untersuchen.

Dafür wurde ein in Bezug auf die spektrale Empfindlichkeit und das Ansprechverhalten charakterisierbares wellenlängen-dispersives Spektrometer (WDS) erfolgreich konzipiert und aufgebaut. Das Spektrometer ermöglicht die spektral aufgelöste Untersuchung der K-Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente (N bis Si) sowie der L-Fluoreszenzstrahlung von Übergangsmetallen (Ti bis Zn). Für die Bestimmung des Ansprechverhaltens sowie der spektralen Empfindlichkeit des WDS wurden geeignete Strategien entwickelt und für den Energiebereich der Nickel L-Fluoreszenzemission erfolgreich angewendet und getestet.

Mittels hochauflösender Röntgenspektrometrie, wie sie das WDS zur Verfügung stellt, konnten die L-Emissionsspektren von Nickel detailliert und mit absolutem Maßstab untersucht werden.

Mit Hilfe der gemessenen Transmission der untersuchten Nickelprobe konnten die partiellen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte der drei L-Unterschalen durch ein Rekursionsverfahren bestimmt werden. Dabei konnte ein konsistenter Übergang zu der bekannten und als zuverlässig erwiesenen Datenbank von Horst Ebel hergestellt werden. Die absolute Intensitätsbestimmung der emittierten Diagramm- und Satellitenlinien ermöglichte die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten für die Nickel L-Emission mit geringen und rückführbaren Unsicherheiten. Aus den partiellen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitten sowie den absoluten Intensitäten der bei selektiver Anregung der L-Absorptionskanten emittierten Fluoreszenzstrahlung wurden die Fluoreszenzausbeuten und die Coster-Kronig-Faktoren für die Nickel L-Röntgenemission ermittelt. Die hierbei erreichten relativen Unsicherheiten betragen in der Regel weniger als 10 %. Damit konnte gezeigt werden, dass durch die Nutzung kalibrierter Instrumentierung für die FP-Bestimmung die Zuverlässigkeit der FP-Datenbanken für weiche Röntgenstrahlung deutlich verbessert werden kann.

Es konnten im Rahmen dieser Arbeit alle für eine vollständige Beschreibung der Nickel L-Fluoreszenzemission benötigten FP bestimmt werden. Die ermittelten Werte weichen teils deutlich von etablierten FP-Daten-Kompilationen ab und belegen damit, dass im Bereich weicher Röntgenstrahlung ein deutlicher Bedarf an zuverlässigeren Daten mit verringerten Unsicherheiten besteht. Die vergleichsweise geringen und vor allem rückführbaren relativen Unsicherheiten der hier ermittelten Werte für die FP belegen, dass eine solche Verbesserung der Datenbanken möglich ist.

Neben der FP-Bestimmung wurde vor allem die Evolution des spektralen Verlaufs der Nickel L-Röntgenemission untersucht. Insbesondere die Abhängigkeit der Satellitenlinie von der Photonenenergie der anregenden Strahlung konnte erfolgreich quantifiziert werden.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|--|----|
| 1. | EINLEITUNG | 5 |
| 2. | GRUNDLAGEN DER PHOTONENINDUZIERTEN RÖNTGENEMISSION IM BEREICH WEICHER RÖNTGENSTRAHLUNG | 9 |
| 2.1. | Röntgenfluoreszenzanalyse | 9 |
| 2.2. | Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie | 14 |
| 2.3. | Coster-Kronig-Übergänge | 19 |
| 2.4. | Satellitenlinien | 21 |
| 3. | KALIBRIERTE INSTRUMENTIERUNG UND ABSOLUTE MESSVERFAHREN | 23 |
| 3.1. | Plangittermonochromator-Strahlrohr für Undulatorstrahlung | 23 |
| 3.2. | Aufbau für energiedispersive Röntgenspektrometrie | 25 |
| 3.3. | Absolute Messverfahren | 27 |
| 3.3.1 | Messgrößen und Parameter für die Bestimmung von resonant Raman-Streuquerschnitten | 28 |
| 3.3.2 | Probendicke und Absorptionskorrektur | 28 |
| 3.3.3 | Spektrenentfaltung | 31 |
| 3.3.4 | Unsicherheit der ermittelten Streuquerschnitte | 34 |
| 4. | DAS WELLENLÄNGENDISPERSIVE SPEKTROMETER (WDS) | 37 |
| 4.1. | Anforderungen an das Spektrometer | 37 |
| 4.2. | Konzept und Aufbau des Spektrometers | 37 |
| 4.3. | Inbetriebnahme und Justage | 41 |
| 4.4. | Nachweiseffizienz und Raumwinkel | 46 |
| 4.4.1 | Vergleichsmessungen mit einem kalibrierten Si(Li)-Detektor | 46 |
| 4.4.2 | Unterschiede zwischen CCD- und Si(Li)-Detektor | 48 |
| 4.4.3 | Spektrale Empfindlichkeit (Nachweiseffizienz) | 49 |
| 4.4.4 | Produkt aus spektraler Empfindlichkeit und Raumwinkel des WDS für Nickel $L\alpha_{1,2}$ -Strahlung | 50 |
| 4.5. | Ansprechverhalten und Auflösungsvermögen | 52 |
| 4.5.1 | Ansprechverhalten | 52 |
| 4.5.2 | Messverfahren | 52 |
| 4.5.3 | Modellierung der Responsefunktionen | 54 |
| 4.5.4 | Energieachse der WDS-Spektren | 59 |
| 4.5.5 | Parametrisierung der Responsefunktionen | 60 |
| 4.5.6 | Auflösungsvermögen | 62 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| 5. | BESTIMMUNG DER FUNDAMENTALPARAMETER FÜR DIE QUANTITATIVE BESCHREIBUNG DER L-RÖNTGENEMISSION DER ÜBERGANGSMETALLE AM BEISPIEL VON NICKEL | 65 |
| 5.1. | Experimente und Datenevaluation | 65 |
| 5.2. | Spektrenentfaltung..... | 66 |
| 5.2.1 | Modellierung der mit dem WDS gemessenen Ni-L Emissionsspektren | 66 |
| 5.2.2 | Anpassung der Modellspektren an die gemessenen Spektren..... | 69 |
| 5.2.3 | Unsicherheiten der ermittelten Fluoreszenzzählraten | 72 |
| 5.3. | Photoelektrische Wechselwirkungsquerschnitte der L-Unterschalen | 73 |
| 5.3.1 | Bestimmung des totalen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitts aus der gemessenen Transmission | 73 |
| 5.3.2 | Bestimmung der partiellen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte | 75 |
| 5.3.3 | Unsicherheiten der ermittelten photoelektrischen Unterschalenwechselwirkungsquerschnitte | 78 |
| 5.4. | Übergangswahrscheinlichkeiten | 80 |
| 5.5. | Coster-Kronig-Übergangswahrscheinlichkeiten | 85 |
| 5.6. | Unterschalenfluoreszenzausbeuten..... | 91 |
| 5.7. | L α -Satellitenübergang..... | 96 |
| 6. | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 101 |
| | ANHANG | 105 |
| I | Unsicherheiten der Übergangswahrscheinlichkeiten..... | 105 |
| II | Unsicherheiten der Coster-Kronig-Faktoren | 106 |
| III | Unsicherheiten der Fluoreszenzausbeuten..... | 109 |
| IV | Verwendete Abkürzungen und Formelzeichen | 111 |
| | DANKSAGUNG | 113 |
| | LITERATURVERZEICHNIS | 115 |

1. Einleitung

Zerstörungsfreie analytische Messverfahren wie die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) sind zunehmend unverzichtbar für die systematische Untersuchung und Entwicklung komplexer Materialsysteme in Industrie und Forschung. Die RFA hat sich in vielen Anwendungsgebieten wie Archäometrie, Materialwissenschaften, Forensik sowie Bio-, Geo- und Umweltwissenschaften als leistungsfähige Multielementanalysemethode etabliert. Ein Überblick der vielen Einsatzgebiete der RFA findet sich u. a. in den Artikeln von West et al. [1] und Tsuji et al. [2].

Eine zuverlässige zerstörungsfreie Analyse und Kontrolle der Zusammensetzung von nanostrukturierten Materialien ist heute in vielen Gebieten von Forschung und Entwicklung sowie in der industriellen Herstellung unabdingbar. Die RFA hat sich hierfür in Verbindung mit einer auf atomaren Fundamentalparametern (FP) basierenden Quantifizierung als sehr geeignet und flexibel an unterschiedliche Aufgaben anpassbar erwiesen. Mit abnehmenden Strukturgrößen und zunehmender Komplexität der Probensysteme kann die RFA im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung¹ ihre Vorteile durch die geringe mittlere Eindringtiefe² und Informationstiefe der Strahlung nutzen. Die geringe mittlere Eindringtiefe weicher Röntgenstrahlung bewirkt beispielsweise eine im Vergleich zur Nutzung harter Röntgenstrahlung deutlich bessere Nachweisempfindlichkeit bei der Analyse von nanoskaligen Mehrschichtsystemen, ultra-flachen Implantationsprofilen und Nanopartikeln mittels RFA unter streifendem Einfall, da die geringe Anregung des Substratmaterials bei Einfallswinkeln oberhalb des kritischen Winkels für die Totalreflexion zu einem höheren Signal-zu-Untergrundverhältnis führt. Ein anderes Beispiel für die Vorteile der Nutzung weicher Röntgenstrahlung ist der bessere tiefenabhängige Kontrast bei der Bestimmung von Konzentrationsprofilen und Schichtabfolgen aufgrund der hohen Dynamik von Fluoreszenzintensitäten und Linienverhältnissen in diesem Energiebereich, welche von der starken Geometrie- und Photonenenergieabhängigkeit der Absorption und Emission verursacht wird. Die steigenden Anforderungen an die relative Unsicherheit von Analyseergebnissen erfordern für die FP gestützte RFA eine stetige Verbesserung der instrumentellen Techniken, Quantifizierungsmethoden und Kenntnis der atomaren FP.

Die verschiedenen auf atomaren FP basierenden Quantifizierungsmethoden beruhen auf der Berechnung der erzeugten Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung. Diese Methoden werden im Folgenden unter dem Begriff FP-Methode [3-7] zusammengefasst. FP-Methoden werden oft für die referenzprobengestützte RFA angewendet, die FP-Methode wird hier erfolgreich für die Interpolation der Abweichung der realen Probenzusammensetzung von der Zusammensetzung der genutzten Referenzproben benutzt. Insbesondere für die Analyse von Proben mit unbekannter Zusammensetzung, für welche keine geeigneten³ Referenzproben für die Aufnahme von Kalibrierkurven zur Verfügung stehen, bietet die FP-Methode die höchste Genauigkeit. Ihre Zuverlässigkeit ist jedoch stark von der Qualität der verwendeten atomaren FP abhängig, wie beispielsweise Fluoreszenzausbeuten und Übergangswahrscheinlichkeiten mit deren Hilfe die Absorptions- und Emissionsprozesse in einer Probe quantitativ berechnet werden können.

Üblicherweise werden für atomare FP relative Unsicherheiten im Bereich von 1 % bis 5 % angegeben, wenn die betrachteten Photonenenergien oberhalb von 2 keV bis 3 keV liegen [8]. Im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung betragen die relativen Unsicherheiten der FP hingegen bis zu 40 % [8] und

¹ Photonenenergien kleiner als etwa 2 keV

² die mittlere Eindringtiefe weicher Röntgenstrahlung beträgt für leichte Elemente und Übergangsmetalle in etwa einige hundert Nanometer

³ Referenzproben, deren Zusammensetzung mit den zu untersuchenden Proben möglichst identisch ist.

sind oft nur aus Abschätzungen ermittelt worden. Ein Grund für die hohen Unsicherheiten der FP im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung ist, dass diese FP schwieriger zu bestimmen sind und seit Ende der 70er-Jahre kaum neue experimentelle oder theoretische Methoden für die Bestimmung von FP eingesetzt wurden. So stammen die heute verfügbaren Daten meist aus dieser Zeit, wie beispielsweise die Angaben zu den Unsicherheiten der tabellierten FP in der von Zschornack 2007 veröffentlichten Datenbank [9] zeigen, welche von Krause [8] aus dem Jahr 1978 stammen. Neuere Daten gibt es lediglich in Form einzelner experimenteller Werte sowie einiger weniger Datenbanken, in die auch aktuell bestimmte FP eingehen. Ein Beispiel hierfür ist die aktuelle Kompilation von Fluoreszenzausbeuten und Coster-Kronig-Faktoren der Elemente im Bereich von $Z=39$ bis $Z=96$ von Campbell [10, 11]. Moderne experimentelle und theoretische Methoden bieten die Möglichkeit, viele FP mit kleineren relativen Unsicherheiten zu bestimmen, und damit ein großes Potenzial, die Zuverlässigkeit der quantitativen RFA deutlich zu verbessern.

Aktuelle Arbeiten zur Bestimmung von FP im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung basieren bisher überwiegend auf dem Vergleich mit Fluoreszenzlinien „bekannter“ Intensität von Referenzproben, wie am Beispiel der Bestimmung von Streuquerschnitten für die resonante Raman-Streuung (RRS) zu sehen ist [12, 13]. Die „bekannten“ Intensitäten basieren dabei in der Regel auf Berechnungen unter Verwendung bereits vorliegender FP-Daten und unterliegen deshalb den bereits erwähnten Einschränkungen bezüglich ihrer Genauigkeit und Zuverlässigkeit. Diese Einschränkungen können durch die Verwendung kalibrierter Instrumentierung [14-16] aufgehoben werden.

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) betreibt mehrere Strahlrohre am Elektronenspeicherring BESSY II für die Radiometrie mit Synchrotronstrahlung. Insbesondere die hier absolut kalibrierte Instrumentierung [17-21] ist einzigartig. Die Arbeitsgruppe „Röntgenspektrometrie“ der PTB arbeitet auf dem Gebiet der methodischen Weiterentwicklung und praktischen Nutzung referenzprobenfreier RFA zur Untersuchung von Waferoberflächen, Mikro- und Nanoschichtsystemen [22]. Die referenzprobenfreie RFA basiert auf der Nutzung kalibrierter Instrumentierung und der FP-Methode. Deshalb ist auch ihre Zuverlässigkeit von der Verlässlichkeit der FP abhängig. Bisher standen hierfür nur kalibrierte energiedispersive Halbleiterdetektoren [23] zur Verfügung. Aufgrund des limitierten Auflösungsvermögens dieser Detektoren konnten viele FP von Interesse, wie beispielsweise die L-Unterschalen-Fluoreszenzausbeuten der Übergangsmetalle, nicht ermittelt werden. Eine Alternative mit Einschränkungen können energiedispersive Kryo-Detektoren wie Mikrokalorimeter [24] oder supraleitende Tunneldioden [25] sein, da deren Auflösungsvermögen mindestens eine Größenordnung höher ist als bei den Halbleiterdetektoren. Die Einsatzmöglichkeiten der Tunneldioden werden vor allem durch die zahlreichen und komplexen Detektorartefakte [22] beschränkt. Die größte Einschränkung der Mikrokalorimeter für den Einsatz als quantitative Detektoren ist ihre schlechte Langzeitstabilität aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Energieskala.

Diese Situation war eine Hauptmotivation für die Entwicklung eines kalibrierbaren hochauflösenden, wellenlängendispersiven Detektionssystems für die Bestimmung atomarer FP im Rahmen dieser Arbeit. Wellenlängendispersive Detektionssysteme bieten das für die FP-Bestimmung im Bereich weicher Röntgenstrahlung nötige Auflösungsvermögen und unterliegen nicht den Einschränkungen der Kryo-Detektoren.

Die hochauflösende Röntgenemissionsspektroskopie unter Nutzung wellenlängendispersiver Detektionssysteme im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung ist mit der Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung stetig zu einer leistungsfähigeren Untersuchungsmethode für die Eigenschaften von kondensierter Materie entwickelt worden. Es wurden physikalische Effekte wie beispielsweise die resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS) [26-28] entdeckt, welche oft auch als RRS [29] bezeichnet wird. Auf der Instrumentierungsseite konnten vor allem die wellenlängendispersiven

Spektrometer verbessert werden. Zu erwähnen ist hier das von J. Nordgren et al. [30] vorgestellte Konzept, das auf der Rowlandkreisgeometrie basiert, sowie aufwendigere Konzepte, die auf Gittern mit variabler Strichdichte und zusätzlichen fokussierenden Spiegeln basieren [31-34]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte ein wellenlängendispersives Spektrometer (WDS) konzipiert und gebaut werden, welches die Bestimmung der für die quantitative Beschreibung der Fluoreszenzemission im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung von Übergangsmetallen und leichten Elementen benötigten FP mit möglichst geringen relativen Unsicherheiten ermöglicht. Das Spektrometerdesign sollte dabei speziell auf eine Charakterisierbarkeit der spektralen Empfindlichkeit und des Ansprechverhaltens optimiert werden und damit eine vollständige Kalibrierung ermöglichen.

Nickel wurde als erstes Probensystem für die FP-Bestimmung ausgewählt, da es neben seiner technologischen Relevanz interessante Satellitenübergänge im Bereich der L-Fluoreszenzstrahlung zeigt. Für das benachbarte Element Kupfer wurden bereits Untersuchungen der Röntgenemission in Bezug auf die Satellitenübergänge durchgeführt [35]. Diese zeigen, dass die Satellitenübergänge von den Coster-Kronig-Übergängen (CK-Übergänge) der L-Unterschalen abhängen. Diese Zusammenhänge sollten im Rahmen dieser Arbeit für Nickel detailliert untersucht werden. Die CK-Übergangswahrscheinlichkeiten von Nickel sind von Whitefield et al. [36] und Sorensen et al. [37] mittels Elektronenspektroskopie bereits ermittelt worden und gestatten einen Vergleich mit methodisch unabhängigen experimentellen Werten.

Im folgenden Kapitel werden die für die vorliegende Arbeit benötigten Grundlagen erläutert. Es werden die unterschiedlichen Quantifizierungsansätze der RFA und die theoretischen Hintergründe der Wechselwirkung von Materie und Röntgenstrahlung beschrieben. Im dritten Kapitel werden die genutzte Instrumentierung und die damit durchgeführten Experimente für die Bestimmung von FP mit kalibrierten energiedispersiven Detektoren am Beispiel der RRS-Streuquerschnitte von Aluminium vorgestellt. Das Konzept des WDS und die Methoden für dessen Charakterisierung werden in Kapitel 4 dargestellt. Die Bestimmung der FP von Nickel für die L-Fluoreszenzemission wird in Kapitel 5 beschrieben. Dieses Kapitel umfasst die Beschreibung der Experimente und die dazugehörige Datenevaluation, die Bestimmung der FP, die Untersuchung der Nickel $L\alpha$ -Satellitenlinie sowie die abschließende Diskussion der Ergebnisse.

2. Grundlagen der photoneninduzierten Röntgenemission im Bereich weicher Röntgenstrahlung

Der Energiebereich weicher Röntgenstrahlung ist in der Literatur nicht scharf abgegrenzt. Eine übliche Definition ist in [38] gegeben, hier beginnt der Bereich bei ca. 30 eV und endet zwischen 0.5 keV und 1 keV. Im Rahmen dieser Arbeit ist mit weicher Röntgenstrahlung der Bereich von ca. 100 eV bis 2 keV gemeint. In diesem Energiebereich liegen die K-Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente (B bis Si) und die L-Fluoreszenzstrahlung der Übergangsmetalle.

In diesem Kapitel werden die für die Röntgenspektrometrie benötigte quantitative Beschreibung der Wechselwirkungsprozesse und die dazu gehörigen Fundamentalparameter (FP) basierend auf der Sherman-Gleichung [39, 40] vorgestellt. Insbesondere wird auf die quantitative Beschreibung der K-Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente und der L-Fluoreszenzstrahlung von Übergangsmetallen eingegangen.

Des Weiteren werden die wichtigsten Wechselwirkungsprozesse zwischen Materie und Röntgenstrahlung, die der photoneninduzierten Röntgenemission zugrunde liegen, anhand der quantenmechanischen Streutheorie erläutert. Für die quantitative Beschreibung der photoneninduzierten Röntgenemission führt die Streutheorie auf die Kramers-Heisenberg-Gleichung. Diese zeigt, dass die üblicherweise als unterschiedlich betrachteten Prozesse wie Fluoreszenz, resonante inelastische Streuung, Rayleigh- und Compton-Streuung alle auf die gleiche Weise als Streuprozess, basierend auf der Wechselwirkung zwischen Elektron und elektromagnetischer Welle, darstellbar sind.

Am Ende des Kapitels werden verschiedene Mechanismen vorgestellt, welche zur Emission von Satellitenlinien neben Diagrammlinien führen können. Diese Betrachtungen dienen der Vorbereitung für die spätere Identifizierung und Interpretation der Satellitenlinien in Kapitel 5.

2.1. Röntgenfluoreszenzanalyse

Das Ziel bei der Anwendung quantitativer RFA ist es, die Elementgesamtgehalte in Form von Konzentrationen oder Massenbelegungen in einer unbekannt Probe zu bestimmen. Diese Bestimmung der Elementgesamtgehalte basiert in der RFA auf gemessenen Zählraten der charakteristischen bzw. elementspezifischen Strahlung, welche die in der Probe vorhandenen Elemente bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlung emittieren.

Für die Beschreibung des Zusammenhangs zwischen den ermittelten Zählraten und den Elementgesamtgehalten der Probe müssen die beteiligten physikalischen Wechselwirkungsprozesse sowie deren Wirkungsquerschnitte bekannt sein. Wie im folgendem Abschnitt 2.2 beschrieben wird, lassen sich solche Wahrscheinlichkeiten in Form von Wechselwirkungsquerschnitten oder Übergangsraten berechnen. Für eine effektive Analyse ist es deutlich zu aufwendig alle Wechselwirkungsprozesse für jedes beteiligte Element wie in Abschnitt 2.2 zu berechnen. Deshalb ist es sinnvoll, die beteiligten Prozesse zu vereinfachen und zu ordnen. Die Zwei-Schritt-Näherung hat sich hierfür als sehr gute Vereinfachung erwiesen und liefert zusätzlich eine Unterteilung der Prozesse in Photoabsorption, Photonen- und Elektronenemission. Streuprozesse müssen hierbei allerdings separat betrachtet werden.

Die Gleichungen für den Zusammenhang zwischen den gemessenen Zählraten und den Elementgesamtgehalten der untersuchten Probe gehen auf die Arbeiten von J. Sherman [39, 40] zurück und

sind in verschiedenen Formen in vielen Handbüchern zur RFA zu finden [7, 41]. Die Sherman-Gleichung ist in Gl. (2.1) in einer Form [7] dargestellt, bei der die physikalischen Prozesse direkt ablesbar sind. Mit Gleichung (2.1) lässt sich die Zählrate ZR_{cij} von Fluoreszenzlinien in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung berechnen, welche bei Bestrahlung einer Probe detektiert wird. Umgekehrt lässt sich damit die Probenzusammensetzung aus den gemessenen Zählraten ermitteln.

Die Sherman-Gleichung basiert auf mehreren Näherungen für die Betrachtung der Wechselwirkungsprozesse und stellt gleichzeitig einige Bedingungen an die Messung. Neben der Zwei-Schritt-Näherung ist die Betrachtung des von der Probe emittierten Spektrums als Superposition verschiedener monochromatischer Linien der bedeutendste Unterschied zu der Betrachtungsweise im folgenden Abschnitt. Diese Betrachtungsweise ist für die RFA erlaubt, da hier üblicherweise energie-dispersive Halbleiterdetektoren eingesetzt werden, deren Energieauflösung typischerweise 1 bis 2 Größenordnungen größer ist, als die natürliche Linienbreite⁴ der Fluoreszenzlinien. Weitere Vereinfachungen bzw. Bedingungen betreffen vor allem die Geometrie (siehe Abbildung 2.1) der Messung. Es wird angenommen, dass die Elemente homogen in der Probe verteilt sind, die Oberfläche der Probe glatt ist, die einfallende Strahlung die Form eines dünnen Strahls hat und der Raumwinkel des Detektors so klein ist, dass auch die detektierte Strahlung als von der Probe kommender Strahl betrachtet werden kann.

$$ZR_{cij} = \left[N(E_k) \varepsilon_{eff}(E_{cij}) \frac{d\Omega}{4\pi} \right] \cdot \int_0^{\Delta x} \left[e^{-\mu_{gesamt}(E_k) \rho \frac{x}{\cos(\Psi_1)}} \right] \left[W_i \frac{r_{ci} - 1}{r_{ci}} \tau_{ci}(E_k) \omega_{ci} T_{cij} \frac{1}{\cos(\Psi_1)} \right] \left[e^{-\mu_{gesamt}(E_{ij}) \rho \frac{x}{\cos(\Psi_2)}} \right] dx \quad (2.1)$$

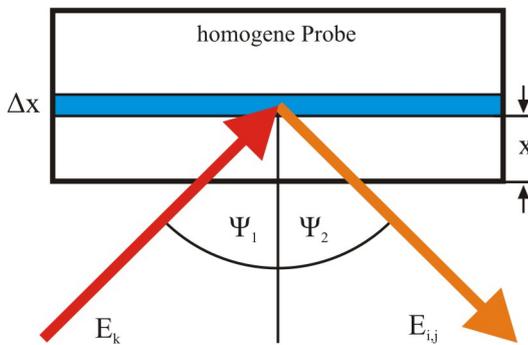


Abbildung 2.1: Geometrie für die Sherman-Gleichung.

Der erste Term in Gl. (2.1) enthält nur experimentelle Parameter, diese sind: Der Photonenfluss der einfallenden Strahlung $N(E_k)$ in Abhängigkeit der Photonenenergie E_k , die Nachweiseffizienz des Detektors $\varepsilon_{eff}(E_{cij})$ für die Photonenenergie E_{cij} der emittierten Fluoreszenzlinie j des Elementes c und der vom Detektor erfasste Raumwinkelanteil $d\Omega$. Der zweite Term beschreibt die Schwächung der einfallenden Strahlung auf dem Weg in die Probe bis zur Tiefe x unter Berücksichtigung des Einfallswinkels Ψ_1 . Der dritte Term gibt den in einer Schicht der Dicke Δx erzeugten Photonenfluss für die betrachtete Fluoreszenzlinie j an und der vierte Term beschreibt die Schwächung dieser Fluoreszenzstrahlung auf dem Weg aus der Probe heraus, wobei Ψ_2 den Detektionswinkel bezüglich der Proben-

⁴ Die Energieauflösung der am häufigsten verwendeten Si(Li)- bzw. Siliziumdriftdetektoren beträgt heute typischerweise 120 eV bis 150 eV für Mn-K α -Strahlung (5.8 keV) und 60 eV bis 100 eV im Bereich weicher Röntgenstrahlung (<2 keV). Die natürliche Linienbreite der Mn-K α -Fluoreszenzlinie beträgt 1.48 eV.

oberfläche angibt. Die beiden Schwächungsterme und der Fluoreszenzproduktionsterm hängen von der Probenzusammensetzung und den elementspezifischen Wechselwirkungsquerschnitten und Übergangswahrscheinlichkeiten ab, da die Probenzusammensetzung die Gewichtsanteile W_c der Elemente und den Massenschwächungskoeffizienten μ_{Gesamt} bestimmt. Die atomaren Wechselwirkungsquerschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten werden in der RFA als Fundamentalparameter bezeichnet, die in Gl. (2.1) eingehenden Fundamentalparameter sind in Tabelle 2.1 angegeben.

| | |
|----------------|---|
| ZR_{cij} | Detektierte Zählrate der Fluoreszenzlinie j des Elements c / s^{-1} |
| W_c | Gewichtsanteil des Elementes c |
| d | Dicke der Probe /cm |
| ρ | Dichte / gcm^{-3} |
| μ_{gesamt} | Massenschwächungskoeffizienten der Probenmatrix / cm^2g^{-1} |
| r_{ci} | Sprungverhältnis an der Absorptionskante für die Schale s mit der Vakanz für die Fluoreszenzlinie j |
| τ_{ci} | Photoelektrischer Wechselwirkungsquerschnitt für die Schale i / cm^2g^{-1} |
| ω_{ci} | Fluoreszenzausbeute der Schale i |
| T_{cij} | Übergangswahrscheinlichkeit für die Fluoreszenzlinie j |

Tabelle 2.1: Fundamentalparameter und instrumentelle Parameter für die Berechnung der Fluoreszenzzählraten mit Gl. (2.1).

Die Betrachtung der Wechselwirkungsquerschnitte als Fundamentalparameter der Elemente führt zu einer weiteren, bisher nicht erwähnten Annahme in der RFA. Für eine Vereinfachung der Beziehung zwischen Probenzusammensetzung und den gemessenen Zählraten nimmt man an, dass die Wechselwirkungen zwischen den Atomen und der Röntgenstrahlung nicht durch die Umgebung der Atome beeinflusst wird. Die Effekte durch die chemische Bindung und die eventuell vorhandene Kristallstruktur der Probe auf die Wechselwirkungsquerschnitte werden damit vernachlässigt. Deshalb hängen die Fundamentalparameter in Gl. (2.1) nur von dem jeweils betrachteten Element ab. Diese Vereinfachung ist in den meisten Fällen zulässig, da die in der RFA betrachteten Fluoreszenzprozesse in den inneren Schalen der Atome stattfinden, welche von der Umgebung der Atome nur gering beeinflusst werden. Problematisch kann diese vereinfachte Betrachtung werden, wenn die beteiligten Schalen nur noch bedingt als innere Schalen angesehen werden können.

Oft ist jedoch die zweite am Fluoreszenzprozess beteiligte Schale, deren Elektron das Loch der inneren Schale füllt, eine äußere Schale (z.B. für $K\beta$ -Strahlung) mit Einfluss auf die Bindungsenergie dieser Schale durch die Nachbaratome. In Relation zur Energie des Fluoreszenzübergangs führt dieser nur zu geringen Verschiebungen der Fluoreszenzlinien. Wird durch den äußeren Einfluss die Struktur der Schale (z.B. Besetzung der Unterschalen) beeinflusst, so können sich auch die relativen Intensitäten der Linien aus den betroffenen Unterschalen ändern [42, 43]. Als Beispiel hierfür zeigt Abbildung 2.2 die sich unterscheidenden Ti- $K\beta_{1,3}$ Spektren einer metallischen Titanprobe und einer Titanmonoxidprobe. Diese möglichen Effekte, verursacht durch die Umgebung der betrachteten

Atome, spielen normalerweise aufgrund der begrenzten Energieauflösung der üblicherweise verwendeten Detektoren in der RFA keine Rolle. Der Einfluss der äußeren Schale wird deutlich stärker, wenn die Besetzung stark verändert wird. Hierdurch können die Übergangswahrscheinlichkeiten für Fluoreszenz- und Auger-Übergänge unterschiedlich verändert werden. Dadurch kann sich die Fluoreszenzausbeute der inneren Schale deutlich ändern. Ein Beispiel für eine Änderung der Übergangswahrscheinlichkeiten mit der chemischen Bindung ist die $L\alpha$ Fluoreszenzstrahlung von Titan. Abbildung 2.3 zeigt die $L\alpha$ -Emissionsspektren einer Ti, TiO und Ti_2O_3 Probe. Man erkennt die deutliche Abnahme der $L\alpha$ -Intensität mit zunehmendem Oxidationsgrad des Titans, dies wird durch die abnehmende Besetzung der 3d-Schale durch Abgabe von Elektronen an die O-Bindungspartner verursacht. Zusätzlich erscheint bei den Oxiden ein Übergang im Spektrum, dieser wird durch einen Übergang vom $Ti-M_{4,5}$ (3d) zu einem $O-L_{2,3}$ (2p) Lochzustand hervorgerufen und wird als „Cross-over“-Satelliten-Übergang [44] bezeichnet. Mehr Details zu den hier gezeigten Beispielen sind in [45] zu finden.

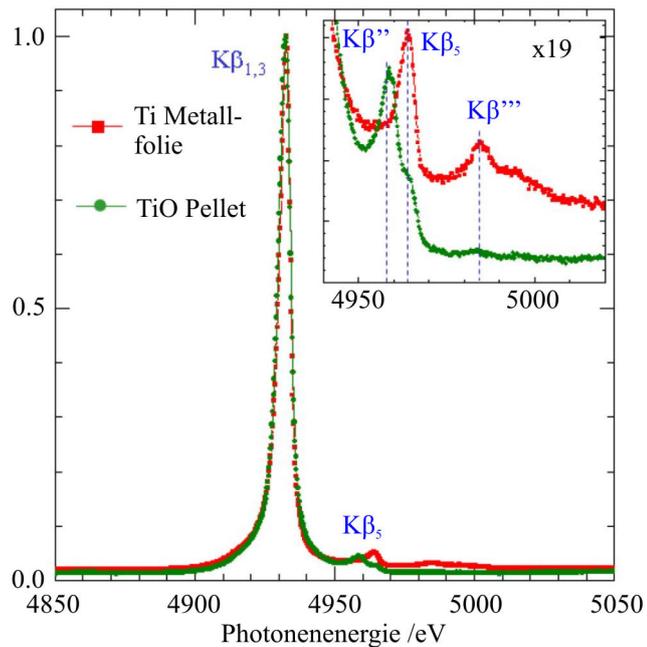


Abbildung 2.2: Unterschiede der Linienintensitäten der Ti-K β Fluoreszenzlinien bei metallischem Ti und TiO [43, 45]. Die Emissionsspektren wurden mit einem Kristallspektrometer an der Undulatorstrahlrohr BL40XU am Elektronenspeicherung SPring-8 gemessen.

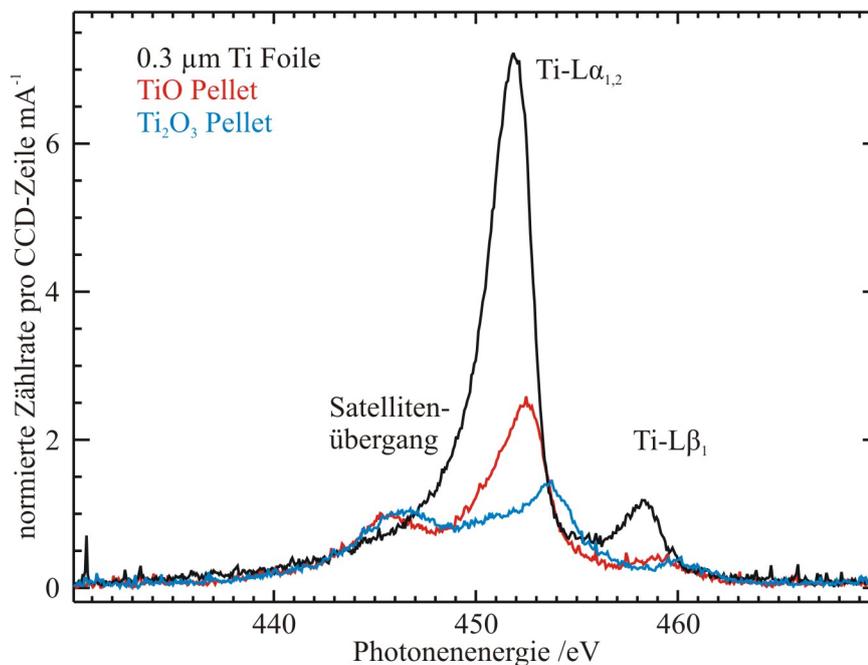


Abbildung 2.3: Ti- $L\alpha$ Emissionsspektren von metallischem Titan und zwei Titanoxiden, aufgenommen mit dem in Kapitel 4 vorgestellten Spektrometer. Die Photonenenergie der anregenden Strahlung betrug 520 eV. Die Spektren wurden für eine bessere Vergleichbarkeit auf gleichen einfallenden Photonenfluss.

Der in Gleichung (2.1) gegebene FP-Ansatz kann auf verschiedene Weise für eine quantitative Analyse verwendet werden. Die Bestimmung von Elementgehalten in praktisch unendlich dicken Proben soll hier kurz als Beispiel erläutert werden. Integriert man Gl. (2.1) über die Tiefe x bezüglich der Probenoberfläche, erhält man für die übliche RFA-Geometrie ($\Psi_1=\Psi_2=45^\circ$) Gleichung (2.2). Zusätzlich wurden in Gl. (2.2) die Parameter, welche nicht von der Probenzusammensetzung und dem einfallendem Photonenfluss abhängen, zu einem Parameter P_{cij} zusammengefasst, siehe Gl. (2.3). Dieser Parameter enthält neben elementspezifischen Parametern auch instrumentelle Größen. Der Bruch in Gl. (2.2) enthält den Massenschwächungskoeffizienten μ_{gesamt} der Probe, welcher von den Elementgehalten der Probe abhängt. Durch diesen Term sind die Intensitäten der Fluoreszenzlinien der einzelnen Elemente stets von der gesamten Zusammensetzung der Probe abhängig.

$$ZR_{cij} = N(E_k) P_{cij} \frac{\tau_{ci}(E_k)}{\mu_{gesamt}(E_k) + \mu_{gesamt}(E_{ij})} W_c \quad (2.2)$$

$$P_{cij} = \frac{r_{ci} - 1}{r_{ci}} \omega_{ci} T_{cij} \varepsilon_{eff}(E_{ij}) \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (2.3)$$

Die einfachste Art der Quantifizierung der Elementgehalte ist die Bestimmung über „Kalibrierkurven“. Diese Methode ignoriert alle Abhängigkeiten des Fluoreszenzsignals von der Probenzusammensetzung bis auf den Gewichtsanteil W_c des betrachteten Elements. Dadurch ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Gewichtsanteil des Elements. Der Vorteil dieser Methode ist die Unabhängigkeit von fast allen instrumentellen Größen und allen Fundamentalparametern. Die einzige instrumentelle Größe, welche bestimmt werden muss, ist die relative Änderung des Photonenflusses.

Die Nachteile ergeben sich allerdings ebenso einfach aus der Grundannahme dieser Vorgehensweise. Damit die aufgenommenen „Kalibrierkurven“ überhaupt sinnvoll anwendbar sind, müssen die verwendeten Referenzproben eine möglichst gleiche Zusammensetzung besitzen wie die zu untersuchenden Proben. Dieses Kriterium schließt die Untersuchung weitgehend unbekannter Proben von vornherein aus. Zusätzlich dürfen sich die Gewichtsanteile der einzelnen Elemente nur geringfügig ändern, damit sich die Massenschwächungskoeffizienten nur wenig ändern und die Kalibrierkurven nicht zu stark verformen (möglichst kleine Nichtlinearitäten). Geeignete Anwendungsgebiete dieser nicht auf Fundamentalparameter gestützten Quantifizierungsmethode stellen die Analysen von Spurenelementen in bekannten Matrizen dar. Also vor allem für die Analyse immer gleichartiger Proben, wie beispielsweise die Prüfung des Schwefelgehalts von Öl [46].

Diese starken Einschränkungen der Einsatzmöglichkeiten für die Quantifizierung mittels RFA können durch FP-Methoden aufgehoben werden. Die FP-Methode berücksichtigt im Gegensatz zu der zuvor vorgestellten Methode die Abhängigkeiten der Fluoreszenzintensitäten von der gesamten Probenzusammensetzung. Dazu werden die tabellierten FP in den beiden entsprechenden Termen in Gl. (2.2) eingesetzt. Eine „Kalibrierung“ mit Referenzproben findet nur noch statt, um die instrumentellen Parameter in Gl. (2.3) integral zu ermitteln. Hierfür müssen die Referenzproben den zu analysierenden Proben nicht mehr möglichst gleich sein. Jedoch sind Referenzproben, die den zu untersuchenden Proben ähnlich sind, empfehlenswert und teilweise nötig, da beispielsweise die Nachweiseffizienz für alle interessierenden Fluoreszenzlinien bekannt sein muss. Die referenzprobenfreie RFA, wie sie zurzeit nur bei der PTB möglich ist, basiert auch auf der FP-Methode, jedoch sind hier alle instrumentellen Parameter bekannt und eine „Kalibrierung“ mit Referenzproben ist nicht mehr nötig. Diese Unabhängigkeit der Kalibrierung von den tabellierten FP verbessert die

Zuverlässigkeit der Analyse deutlich und erlaubt zusätzlich die Bestimmung von FP durch die Untersuchung von Proben mit bekannter Zusammensetzung wie beispielsweise Einelementfolien.

2.2. Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

Es gibt zwei prinzipielle Möglichkeiten, photoneninduzierte Röntgenemission zu beschreiben (siehe Abbildung 2.4). In der „klassischen“ Zwei-Schritt-Näherung wird vereinfachend zwischen dem Anregungsprozess und dem Relaxationsprozess unterschieden und beide Prozesse werden als zeitlich aufeinander folgend betrachtet. Die zweite Betrachtungsweise ist das Ein-Schritt-Modell [47], hier gibt es nur einen Wechselwirkungsprozess, den Streuprozess.

Die Zwei-Schritt-Näherung ist geeignet für die Beschreibung von Prozessen, bei denen nur ein Zwischenzustand beteiligt ist, d.h. es jeweils nur einen möglichen Anregungs- und Relaxationsübergang gibt. Diese Art der Beschreibung schließt allerdings jeden Einfluss dynamischer Prozesse aus, da nur unterschieden werden kann, ob ein Ereignis stattfindet oder nicht. Interferenzeffekte bei mehreren möglichen Anregungs- bzw. Relaxationsübergängen werden hingegen nur vom Ein-Schritt-Modell richtig erfasst [27]. Wegen der Einfachheit eignet sich die Zwei-Schritt-Näherung gut für eine quantitative Beschreibung der photoneninduzierten Röntgenemissionsprozesse in der RFA. Auch treten Interferenzeffekte üblicherweise nur bei Anregungsenergien sehr nahe (wenige eV) der Bindungsenergie einer Elektronenschale auf. Das Auflösungsvermögen der hierfür üblicherweise verwendeten energiedispersiven Detektoren ist zu gering, um Veränderungen z.B. durch Satellitenübergänge im spektralen Verlauf der emittierten Fluoreszenzstrahlung zu erkennen.

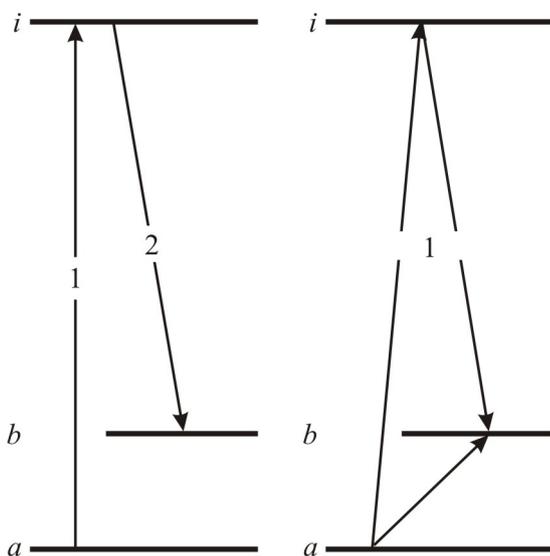


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung (a) der Zwei-Schritt-Näherung und (b) des Ein-Schritt-Modells für einen Übergang vom Anfangszustand a zum dem angeregtem Endzustand b mit Beteiligung eines Zwischenzustandes i .

Eine gute quantitative Beschreibung der Wechselwirkung im Ein-Schritt-Modell wird von der zeitunabhängigen Streutheorie geliefert. Im Folgenden wird dieser quantenmechanische Ansatz kurz skizziert, eine vollständige Beschreibung dieses Ansatzes ist beispielsweise in [48] von J. J. Sakurai und in [49] von F. Scheck zu finden. Die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen Strahlungsfeld und Elektronen bestimmt den bekannten Hamilton-Operator H_{ww} , wie in Gleichung (2.4) angegeben. In den Hamilton-Operator gehen der Elektronenimpuls \mathbf{P} , das Vektorpotential des

quantisierten elektromagnetischen Feldes \mathbf{A} sowie die Elementarladung e , die Lichtgeschwindigkeit c und die Ruhemasse m des Elektrons ein.

$$H_{WW} = \frac{e^2}{2 m c^2} \mathbf{A}^2 - \frac{e}{mc} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}) \quad (2.4)$$

Fermi's Goldene Regel Gl. (2.5) kann aus der zeitabhängigen Störungstheorie abgeleitet werden. Die Störungstheorie erlaubt die Berechnung der Übergangsamplituden (Matrixelemente), welche für die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten W_{ab} zwischen Anfangszustand A und Endzustand B des Gesamtsystems (Atomhülle und Strahlungsfeld) nötig sind. Die Zustände der Atomhülle werden zur Unterscheidung von den Zuständen des Gesamtsystems mit kleinen Buchstaben bezeichnet.

$$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle a | H_{WW} | b \rangle \right|^2 \delta(E_A - E_B) \quad (2.5)$$

Der Feldoperator \mathbf{A} des Vektorpotentials kann als Kombination aus Erzeugungsoperator \mathbf{a}^+ und Vernichtungsoperator \mathbf{a} dargestellt werden, er ändert deshalb die Photonenzahl um ± 1 . Im Ein-Schritt-Modell betrachtet man die Wechselwirkung als Streuprozess, die Photonenzahl muss deshalb erhalten bleiben. Der quadratische $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ -Term des Hamiltonians enthält $\mathbf{a}\mathbf{a}^+$, $\mathbf{a}^+\mathbf{a}$, $\mathbf{a}\mathbf{a}$ und $\mathbf{a}^+\mathbf{a}^+$, wobei nur die ersten beiden Kombinationen einen nicht verschwindenden Beitrag zur Übergangsamplitude erster Ordnung ergeben, da sie die Photonenzahl nicht ändern. Der lineare $\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}$ -Term trägt nicht zu den Übergangsamplituden erster Ordnung bei, da er \mathbf{a}^+ oder \mathbf{a} enthält und deshalb die Photonenzahl ändern würde. Die Übergangsamplituden der Störungstheorie zweiter Ordnung beschreiben Übergänge vom Zustand a nach b über einen Zwischenzustand i . Zu diesen Übergangsamplituden trägt der $\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}$ -Term bei, da die $\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}$ Wechselwirkung zweimal stattfindet. Wird durch die $\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}$ Wechselwirkung zum Zeitpunkt t_1 beim Übergang des Atoms in den Zustand i ein Photon vernichtet, so muss zum einem späteren Zeitpunkt t_2 ein Photon erzeugt werden, wenn das Atom in den Zustand b übergeht. Umgekehrt muss zum Zeitpunkt t_2 ein Photon vernichtet werden wenn zum Zeitpunkt t_1 ein Photon erzeugt wurde. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 2.5 die möglichen Streuprozesse für Störungstheorie erster und zweiter Ordnung in Form von Feynman-Diagrammen dargestellt.

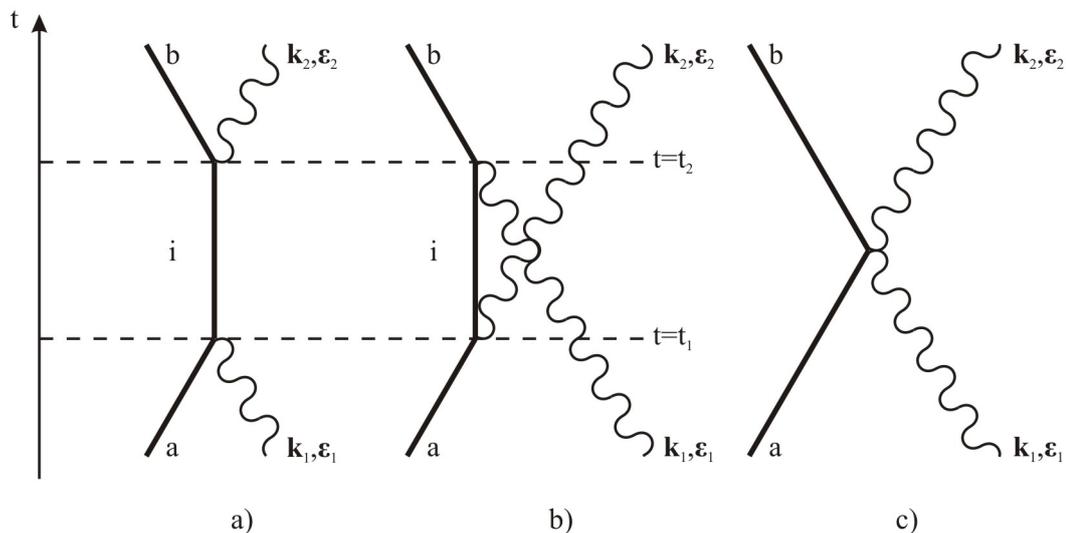


Abbildung 2.5: Feynman-Diagramme der möglichen Streuprozesse zweiter Ordnung (a) und (b) sowie erster Ordnung (c) Störungstheorie. (Wellenvektor \mathbf{k}_j und Polarisation ϵ_j des Photons j)

Berechnet man die Übergangswahrscheinlichkeiten für die drei möglichen Streuprozesse nach Gl. (2.5) und damit die Anzahl der emittierten Photonen pro Raumwinkel Ω und pro einfallenden Photon, erhält man die Streuquerschnitte $d\sigma/d\Omega$ in Gl. (2.6). Diese Gleichung geht auf Arbeiten von H. A. Kramers und W. Heisenberg [50] zurück und wird deshalb Kramers-Heisenberg-Gleichung genannt. Damit lassen sich die drei möglichen Streuprozesse besser mit bekannten Prozessen der photoneninduzierten Röntgenemission wie beispielsweise Fluoreszenz, inelastische und elastische Streuung identifizieren. Auf die einzelnen Prozesse wird in der folgenden Erläuterung von Gleichung (2.6) näher eingegangen.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) \left| \langle b | e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}} | a \rangle (\boldsymbol{\varepsilon}_1 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_2) - \frac{1}{m} \sum_i \left[\frac{\langle b | (\boldsymbol{\varepsilon}_2 \cdot \mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} | i \rangle \langle i | (\boldsymbol{\varepsilon}_1 \cdot \mathbf{p}) e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} | a \rangle}{E_i - E_a - \hbar \omega_1} + \frac{\langle b | (\boldsymbol{\varepsilon}_1 \cdot \mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} | i \rangle \langle i | (\boldsymbol{\varepsilon}_2 \cdot \mathbf{p}) e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} | a \rangle}{E_i - E_a + \hbar \omega_2} \right] \right|^2 \quad (2.6)$$

Die in Gl. (2.6) verwendeten Größen sind der klassische Elektronenradius r_0 , der Ortsoperator \mathbf{r} , die Polarisierungsvektoren $\boldsymbol{\varepsilon}_{1,2}$, die Wellenvektoren $\mathbf{k}_{1,2}$ und die Photonenenergien $\hbar\omega_{1,2}$ für das einfallende bzw. das gestreute Photon. E_a, E_i und E_b sind die Energien des Anfangs-, Zwischen- und Endzustandes des Atoms. An dieser Gleichung kann man einen der wichtigsten Unterschiede zur anfangs erwähnten Zwei-Schritt-Näherung ablesen. Die beiden $\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}$ -Terme werden jeweils aus dem Produkt der Matrixelemente für den Übergang vom Anfangszustand in den Zwischenzustand und für den Übergang vom Zwischenzustand in den Endzustand gebildet und anschließend quadriert. Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden erst im Anschluss an die Multiplikation berechnet. Deshalb können Interferenzeffekte zwischen den Amplituden der Matrixelemente verschiedener Übergänge entstehen. Bei der Betrachtung in der Zwei-Schritt-Näherung werden nur die Produkte von Übergangswahrscheinlichkeiten für die aufeinander folgenden Übergänge berücksichtigt und können somit keine Interferenzeffekte beinhalten.

Für die beiden Grenzfälle der elastischen Streuung ($\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2, E_a = E_b$), Rayleigh-Streuung ($\hbar\omega_1 \ll E_i - E_a$) und Thomson-Streuung ($\hbar\omega_1 \gg E_i - E_a$), lassen sich aus Gl. (2.6) die Streuquerschnitte ableiten. Der Thomson-Streuquerschnitt Gl. (2.7) ergibt sich unmittelbar aus der Grenzfallbedingung, da für große Photonenenergien die beiden rechten Terme in Gl. (2.6) vernachlässigbar werden und nur der erste Term zu den Streuquerschnitten beiträgt. Im Fall des Rayleigh-Streuquerschnitts Gl. (2.8) sind alle drei Terme aus Gl. (2.6) beteiligt, die Berechnung der Streuquerschnitte wird beispielsweise in [48] und [49] erläutert. Für beide Arten der elastischen Streuung ergeben sich somit die bekannten Abhängigkeiten als Grenzfälle der Kramers-Heisenberg-Gleichung.

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Thomson}} \approx r_0^2 |\boldsymbol{\varepsilon}_1 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_2|^2 \quad (2.7)$$

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Rayleigh}} \approx \left(\frac{r_0 m}{\hbar} \right)^2 \omega_1^4 \left| \sum \frac{1}{(E_i - E_a)^3} \left(\langle a | \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_2 | i \rangle \langle i | \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_1 | a \rangle + \langle a | \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_1 | i \rangle \langle i | \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_2 | a \rangle \right) \right|^2 \quad (2.8)$$

Im Anschluss an die Betrachtung der beiden Grenzfälle stellt sich die Frage nach dem Verhalten der Streuquerschnitte für elastische- und inelastische Streuung für den Fall, dass die Photonenenergie im Bereich der Anregungsenergien der Zwischenzustände liegt ($\hbar\omega_1 \approx E_i - E_a$). Betrachtet man den Nenner

$E_i - E_a - \hbar\omega_1$ des ersten $\mathbf{P}\cdot\mathbf{A}$ -Terms in Gl. (2.6), sieht man, dass die Streuquerschnitte in diesem Energiebereich einen resonanten Verlauf besitzen. Bevor eine genauere Betrachtung dieser resonanten Terme folgt, soll Gl. (2.6) so modifiziert werden, dass die Polstelle bei $\hbar\omega_1 = E_i - E_a$ verschwindet. Die Lebensdauer bzw. die energetische Breite der beteiligten atomaren Zustände wurden bisher in der Kramers-Heisenberg-Gleichung nicht betrachtet. Für die Anfangs- und Endzustände ist diese Betrachtungsweise sinnvoll, da diese in der Regel stabil sind und damit eine sehr geringe Breite besitzen. Die Zwischenzustände hingegen besitzen häufig deutlich kürzere Lebensdauern, da es sich im hier betrachteten Fall von inelastischer Streuung an gebundenen Elektronen normalerweise um Lochzustände handelt. Deshalb ist es besser, die energetische Breite Γ_i der Zwischenzustände zu berücksichtigen und den Nenner in Gl. (2.6) durch $-i\Gamma_i/2$ zu erweitern [48, 49]. Durch die zusätzliche Multiplikation mit der Deltafunktion für die Energieerhaltung erhält man die modifizierte Kramers-Heisenberg-Gleichung Gl. (2.9).

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = & r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) \left\langle b \left| e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\mathbf{r}} \right| a \right\rangle (\boldsymbol{\varepsilon}_1 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_2) \\ & - \frac{1}{m} \sum_i \left[\frac{\langle b | (\boldsymbol{\varepsilon}_2 \cdot \mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} | i \rangle \langle i | (\boldsymbol{\varepsilon}_1 \cdot \mathbf{p}) e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} | a \rangle}{E_i - E_a - \hbar\omega_1 - i\Gamma_i/2} + \frac{\langle b | (\boldsymbol{\varepsilon}_1 \cdot \mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} | i \rangle \langle i | (\boldsymbol{\varepsilon}_2 \cdot \mathbf{p}) e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} | a \rangle}{E_i - E_a + \hbar\omega_2 - i\Gamma_i/2} \right]^2 \\ & \times \delta \left(\omega_1 - \omega_2 + \frac{E_a - E_f}{\hbar} \right) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Eine alternative Herleitung dieser modifizierten Form der Kramers-Heisenberg-Gleichung wird in [51] von T. Åberg und J. Tulkki präsentiert. Diese Herleitung basiert auf den Ergebnissen der zeitunabhängigen Streutheorie (Lippmann-Schwinger-Gleichung), wobei sich die im obigen Ansatz phänomenologisch eingeführten Niveaubreiten direkt ergeben (mit der Näherung für nicht überlappende Resonanzen). In [51] werden zusätzlich zu den oben vorgestellten elastischen Streuprozessen auch die inelastischen Streuprozesse aus der Kramers-Heisenberg-Gleichung abgeleitet, so ergibt sich unter anderem auch die nicht resonante Compton-Streuung aus dem ersten Term von Gl. (2.9). Für die Interpretation des resonanten $\mathbf{P}\cdot\mathbf{A}$ -Terms in Gl. (2.9) ist es günstig, die beteiligten Zustände zu konkretisieren und weitere Vereinfachungen zu verwenden. Die erste Vereinfachung besteht in der Vernachlässigung der nicht resonanten $\mathbf{P}\cdot\mathbf{A}$ -Terme, da diese um einen Faktor $\Gamma_i/4\hbar\omega_1$ kleiner sind als die resonanten Terme [51]. Im Folgenden soll die inelastische Streuung an gebundenen Elektronen (Atomhülle) betrachtet werden, wobei sich das Atom am Anfang im Grundzustand und nach dem Streuprozess in einem angeregten Zustand befinden soll. Zur Vereinfachung beschränken wir uns im Folgenden auf den Fall der Absorption des einfallenden Photons in der K-Schale und ein Auffüllen des entstehenden $(1s)^{-1}$ Lochs durch ein $2p$ -Elektron, wobei Aufspaltungen der beteiligten Orbitale vernachlässigt werden. Daraus ergeben sich die am Streuprozess beteiligten Zustände wie folgt [52]:

$$|a\rangle = |(1s)(2p_j)\rangle, |i\rangle = |(1s)^{-1}(2p_j)(E_{kin} p)\rangle \text{ und } |b\rangle = |(1s)(2p_j)^{-1}(E_{kin} p)\rangle \quad (2.10)$$

Dabei wird angenommen, dass das emittierte Elektron im Zwischenzustand und im Endzustand die gleiche kinetische Energie E_{kin} besitzt. Für die Energien dieser Zustände gilt: $E_a = -E_B(1s) - E_B(2p)$, $E_i = -E_B(2p) + E_{kin}$ und $E_b = -E_B(1s) + E_{kin}$, mit der Bindungsenergie E_B der $1s$ -Elektronen und der $2p$ -Elektronen.

Weitere Vereinfachungen sind die Verwendung der Dipolnäherung und die Verwendung der Einteilchen-Zentralfeld-Näherung für die Beschreibung der Anfangs-, Zwischen- und Endzustände der Atome. Durch die Dipolnäherung können die Exponentialfunktionen in Gl. (2.9) durch 1 ersetzt werden, und der $A \cdot A$ -Term verschwindet für $a \neq b$. Mit Hilfe der vereinbarten Vereinfachungen ist es möglich, den spektralen Verlauf der gestreuten Strahlung in Form der doppelt differentiellen Streuquerschnitte zu berechnen. Die hierfür nötige Berechnung ist für eine Darstellung an dieser Stelle zu aufwendig. In [51] präsentieren T. Åberg und J. Tulkki diese ausführlich; das Ergebnis zeigt Gleichung (2.11). Die Oszillatorstärke für die Übergänge zwischen dem $(1s)^{-1}$ und $(2p)^{-1}$ Lochzustand wird hier mit g_{2p1s} bezeichnet und mit dg_{1s}/dE_{kin} wird die Oszillatordichte bezeichnet, welche proportional zur Dichte der freien Zustände für das Elektron ist (Kontinuum und diskrete angeregte Zustände).

$$\frac{d\sigma(\omega_1)}{d\Omega d\omega_2} = \frac{1}{2} r_0^2 \int_0^\infty \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) \frac{(E_B(1s) - E_B(2p))(E_B(1s) + E_{kin}) g_{2p1s}}{(E_B(1s) + E_{kin} - \hbar\omega_1)^2 + \Gamma_{1s}^2/4\hbar^2} \frac{dg_{1s}}{dE_{kin}} \times \delta(\hbar\omega_1 - E_B(2p) - E_{kin} - \hbar\omega_2) dE_{kin} \quad (2.11)$$

Aus der Deltafunktion folgt für die Photonenergie des gestreuten Photons:

$$\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 - E_B(2p) - E_{kin} \quad (2.12)$$

Berechnet man nun das Integral in Gl. (2.11), erhält man Gl. (2.13) [52] mit $\hbar\Omega_{KL} = E_B(1s) - E_B(2p)$. Diese Gleichung beschreibt eine Lorentzkurve mit dem Maximum an der Stelle $\hbar\Omega_{KL}$, die Dichte der freien Zustände dg_{1s}/dE_{kin} bewirkt eine leichte Modulation dieser Lorentzkurve.

$$\frac{d\sigma(\omega_1)}{d\Omega d\omega_2} = \frac{1}{2} r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) \frac{(\Omega_{KL})(\Omega_{KL} - \omega)}{(\Omega_{KL} - \omega)^2 + \Gamma_{1s}^2/4\hbar^2} \frac{dg_{1s}}{dE_{kin}} \quad (2.13)$$

Wegen Gl. (2.12) ist die maximale Energie der gestreuten Photonen $max(\hbar\omega_2)$ auf $\hbar\omega_1 - E_B(2p)$ ($E_{kin}=0$) begrenzt und der spektrale Verlauf der gestreuten Strahlung bricht bei dieser Maximalenergie ab. Der spektrale Verlauf ist deshalb keine vollständige Lorentzkurve. Es ergeben sich daraus drei scheinbar unterschiedliche Verhaltensweisen des resonanten Streuprozesses, welche im Folgenden diskutiert werden.

1. Fluoreszenz: $\hbar\omega_1 \geq E_B(1s) + \Gamma_{1s}$

Ist die Energie des einfallenden Photons größer als die Bindungsenergie des 1s-Elektrons, kann die Resonanz ($\omega_2 = \Omega_{KL}$) in Gl. (2.13) erreicht werden. In diesem Fall entsteht für die spektrale Verteilung der gestreuten Strahlung ein fast vollständiges Lorentzprofil, da die maximale Photonenergie der gestreuten Strahlung oberhalb der Breite der Lorentzkurve liegt $max(\hbar\omega_2) \geq \Omega_{KL} + \Gamma_{1s}$. Die hierzu analoge physikalische Interpretation ist, dass wegen $\hbar\omega_1 - E_B(1s) \geq \Gamma_{1s}$ eine Anregung des 1s-Elektrons aus nahezu der gesamten Breite der K-Schale stattfinden kann.

Die Lorentzkurve hat eine feste, von $\hbar\omega_1$ unabhängige Maximalstelle bei $\hbar\Omega_{KL} = E_B(1s) - E_B(2p)$ und eine Breite von Γ_{1s} . Berücksichtigt man in Gl. (2.11) auch die energetischen Breiten der Anfangs- und Endzustände $(2p)^{-1}$, so erhält man nach [51] eine resultierende Breite $\Gamma_{Fl} = \Gamma_{1s} + \Gamma_{2p}$ für die spektrale

Verteilung der gestreuten Strahlung. Diese Eigenschaften des Streuprozesses und der entstehenden Streustrahlung sind die bekannten Eigenschaften des Fluoreszenzprozesses. Der Streuprozess beschreibt in diesem Fall die Absorption des einfallenden Photons und die darauf folgende Emission eines Fluoreszenzphotons mit der Energie $\hbar\Omega_{KL}$ und der Breite $\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p}$.

2. Resonanz: $\hbar\omega_1 \approx E_B(1s)$

In diesem Fall kann die Photonenenergie $\hbar\omega_2$ des gestreuten Photons maximal $\hbar\omega_1 - E_B(2p)$ betragen ($E_{kin}=0$). Deshalb besteht der spektrale Verlauf der gestreuten Strahlung nur aus der Hälfte des Lorentzprofils. Dies führt zu einer Verringerung der Breite der emittierten spektralen Verteilung. Dieser Effekt der verringerten Linienbreite wurde von P. Eisenberger et al. [53] 1976 für die $K\alpha_1$ -Fluoreszenzstrahlung von Kupfer nachgewiesen. Diese Beobachtung wurde durch die Kombination eines hochauflösenden Kristallspektrometers und monochromatischer Synchrotronstrahlung möglich.

3. Resonante Raman-Streuung: $\hbar\omega_1 < E_B(1s)$

Die Energie des einfallenden Photons reicht hier nicht mehr aus, um die Resonanz (Maximum der Lorentzkurve) zu erreichen, da $\max(\hbar\omega_2) < \Omega_{KL}$. Die emittierte spektrale Verteilung besteht nur noch aus der niederenergetischen Flanke der Lorentzkurve, der Abbruch (maximale Photonenenergie) befindet sich an der Stelle $\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 - E_B(2p)$ mit ($E_{kin}=0$). Gleichzeitig steigt die Intensität der emittierten Strahlung mit ω_2 an (Flanke der Lorentzkurve), wodurch, bei geringem Auflösungsvermögen des Detektors, der Eindruck entsteht, dass sich an der Stelle $\hbar\omega_2$ eine Emissionslinie befindet. Die Intensität dieser „Linie“ zeigt zusätzlich ein resonantes Verhalten in Abhängigkeit von der Photonenenergie der einfallenden Strahlung. Auf Grund der linearen Abhängigkeit der maximalen Energie der emittierten Strahlung und des Resonanzverhaltens bezüglich der einfallenden Strahlung nennt man diesen Fall des resonanten inelastischen Streuprozesses auch resonante Raman-Streuung, obwohl dies im engeren Sinn nicht korrekt ist.

Über den ersten experimentellen Nachweis solcher inelastischer Streuprozesse für Röntgenstrahlung mit Photonenenergien direkt unterhalb einer Absorptionskante des Streumaterials berichtete Sparks [26] 1974. Bannett und Freund [29] zeigten 1975, dass die von Sparks gefundenen Streueffekte ein resonante Verhalten zeigen und bezeichneten diese Streuung als resonante Raman-Streuung von Röntgenstrahlung.

2.3. Coster-Kronig-Übergänge

Coster-Kronig-Übergänge sind Auger-Übergänge, bei denen eine primäre Vakanz in einer Unterschale durch ein Elektron aus der gleichen Schale gefüllt wird. Die Vakanz geht innerhalb einer Schale von einer Unterschale zur anderen über und die freiwerdende Energie wird an ein äußeres Elektron abgegeben, so ist $L_1 \rightarrow L_3 M_{4,5}$ beispielsweise ein typischer Coster-Kronig-Übergang. Diese Art von Auger-Übergängen wurden 1935 erstmal von Coster und Kronig [54] als Ursache für die geringe relative Intensität von zur L_1 -Unterschale gehörenden Fluoreszenzlinien und den ungewöhnlich intensiven L_3 und L_2 Satellitenlinien beschrieben.

Coster-Kronig (CK) Übergänge können nur dann auftreten, wenn die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Unterschalen groß genug ist, um ein äußeres Elektron ins Kontinuum zu heben. Eine zuvor erzeugte Vakanz in der inneren Schale reduziert die Abschirmung der Kernladung Z für das äußere Elektron. Dadurch wird die Ionisationsenergie für das äußere Elektron entsprechend erhöht. Die

benötigte Ionisationsenergie entspricht dann näherungsweise der Bindungsenergie für das gleiche Elektron eines nicht ionisierten Atoms des Elements mit einer um eins größeren Ordnungszahl ($Z+1$). Abbildung 2.6 zeigt die Energiedifferenzen ΔE zwischen den drei L-Unterschalen des Elements Z im Vergleich zu den Bindungsenergien E_B der 3d-Elektronen in den $M_{4,5}$ -Unterschalen des Elements $Z+1$. Man erkennt mit dieser Abschätzung leicht, dass für Übergangsmetalle ($Z < 31$) alle CK-Übergänge innerhalb der L-Schale unter Emission eines 3d-Elektrons energetisch möglich sind. Diese Abschätzung ist sehr ungenau [55] und kann nur als Orientierung dienen. Der Übergangsbereich der Elemente, für die ein CK-Übergang energetisch erlaubt oder verboten ist, wird von dieser Näherung bereits gut vorhergesagt. Chen et al. [56] haben die kinetische Energie des emittierten Elektrons für freie Atome berechnet. Der CK-Übergang ($L_2-L_3M_{4,5}$) ist hier für die meisten Übergangsmetalle energetisch nicht erlaubt. Nur der Übergang ($L_2-L_3N_1$) ist demnach möglich. Allerdings können die tatsächlichen Bindungsenergien der Elektronen für die einfach- und zweifachionisierten Atome im Festkörper deutlich zu denen freier Atome verschoben sein und sind stark von der Umgebung des Atoms abhängig. So ist der CK-Übergang ($L_2-L_3M_{4,5}$) für die Übergangsmetalle $Z < 30$ [57] erlaubt wenn die Atome im Metallgitter gebunden sind.

CK-Übergänge ändern die Verteilung der primär durch Photoabsorption erzeugten Vakanzen in der L-Schale und müssen deshalb bei der Berechnung der Fluoreszenzintensitäten nach der FP-Methode berücksichtigt werden. Dies kann beispielsweise nach Krause et al. [8] wie in Gl. (2.14) gezeigt geschehen. Diese Gleichung ist ähnlich zu Gl. (2.2), im Unterschied zu dieser nicht in der Form für die Quantifizierung der Gewichtsanteile W_c dargestellt sondern für die Bestimmung von Schichtdicken d , was sich in der veränderten Form der Absorptionskorrektur Gl. (2.15) ausdrückt. Der Einfluss der CK-Übergänge ist in Gl. (2.14) in Form der CK-Übergangswahrscheinlichkeiten f_{Ki} enthalten. Die Indizes K und i geben die Unterschalen mit den beteiligten Vakanzen an, wobei K die primäre Vakanz bezeichnet. Wie Gl. (2.17) zeigt, benötigt man für die Berechnung der Intensitäten aller L-Linien eines Elements bis zu drei CK-Übergangswahrscheinlichkeiten.

$$ZR_{cij} = N(E_k) \varepsilon_{eff}(E_{ij}) \gamma_1 \frac{d\Omega}{4\pi} M(E_k, E_{ij}) W_c \sigma_{cij}(E_K) \quad (2.14)$$

$$M(E_k, E_{ij}) = \frac{d}{\gamma_1 \mu_{gesamt}(E_k) \rho d + \gamma_2 \mu_{gesamt}(E_{ij}) \rho d} \left(1 - e^{-\mu_{gesamt}(E_k) \rho \frac{d}{\cos(\Psi_1)}} \cdot e^{-\mu_{gesamt}(E_{ij}) \rho \frac{d}{\cos(\Psi_2)}} \right) \quad (2.15)$$

$$\sigma_{cij}(E_K) = \frac{r_{ci} - 1}{r_{ci}} \tau_{ci}(E_k) \rho \omega_{ci} T_{cij} F_{K,i} \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{L1,j}(E_k) &= \tau_{L1}(E_k) \omega_{L1} T_{L1,j} \\ \sigma_{L2,j}(E_k) &= \tau_{L2}(E_k) \omega_{L2} T_{L2,j} \left(1 + \frac{\tau_{L1}(E_k)}{\tau_{L2}(E_k)} f_{1,2} \right) \\ \sigma_{L3,j}(E_k) &= \tau_{L3}(E_k) \omega_{L3} T_{L3,j} \left[1 + \frac{\tau_{L2}(E_k)}{\tau_{L3}(E_k)} f_{2,3} + \frac{\tau_{L1}(E_k)}{\tau_{L3}(E_k)} (f_{1,3} + f_{1,3}' + f_{1,2} f_{2,3}) \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

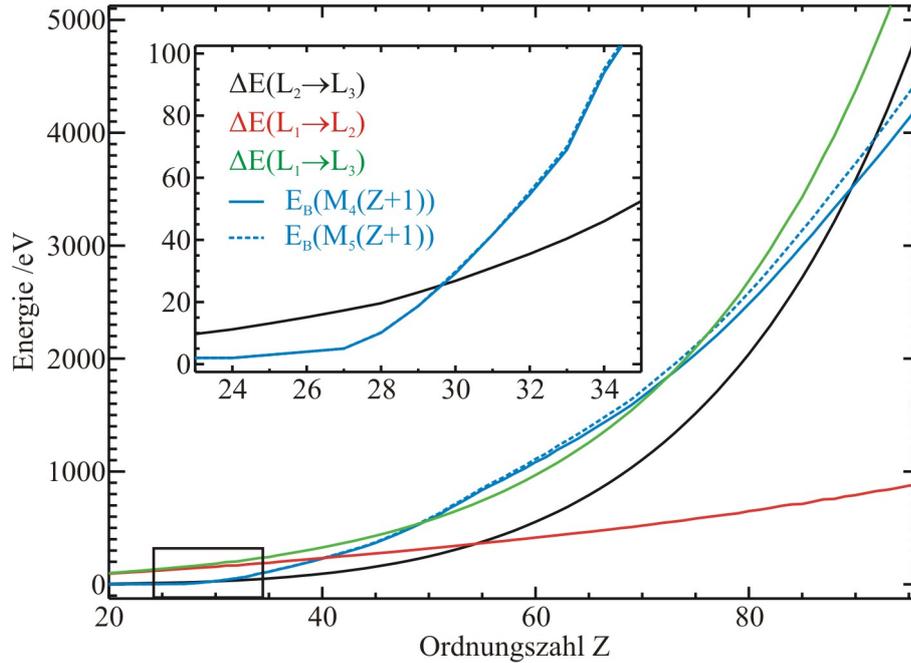


Abbildung 2.6: Energiedifferenzen zwischen den L-Unterschalen der Elemente Z im Vergleich zu den Bindungsenergien der $M_{4,5}$ -Unterschalen der Elemente $Z+1$. Die Coster-Kronig-Übergänge $L_2-L_3M_{4,5}$ sind nur für etwa $Z < 30$ energetisch möglich.

2.4. Satellitenlinien

Neben den Diagrammlinien⁵ sind in den Röntgenemissionsspektren vieler Elemente verschiedene Satellitenlinien zu beobachten. Satellitenlinien zeigen meist eine geringe Intensität und befinden sich im Spektrum in der Nähe von Diagrammlinien. Sie entstehen meist durch veränderte Anfangs- und Endzustände des Atoms und damit einhergehend geringfügigen Abweichungen der Bindungsenergien gegenüber dem Übergang der zugehörigen Diagrammlinie. Ein einfaches Beispiel einer solchen Abweichung ist das Vorhandensein eines zusätzlichen Lochs in einer äußeren Schale („spectator hole“) während des Fluoreszenzübergangs, welcher eigentlich zu einer Diagrammlinie gehört. Die Energieniveaus des Atoms im doppelt ionisierten Zustand sind im Vergleich zu den Niveaus im einfach ionisierten Zustand leicht verändert, wodurch die Übergangsenergie bei vorhandenem „spectator hole“ geringfügig erhöht ist. Die Satellitenlinie ist deshalb im Spektrum gegenüber der Diagrammlinie leicht zu höheren Energien verschoben.

Die in diesem Beispiel verwendete getrennte Betrachtungsweise von Absorption des einfallenden Photons und Emission des Fluoreszenzphotons ist bereits die vereinfachte Sichtweise als mehrstufiger Prozesse (siehe Abschnitt 2.2). Mit dieser Vereinfachung können die meisten Eigenschaften von Satellitenübergängen beschrieben werden. Für komplexere Abhängigkeiten und zuverlässige theoretische Berechnungen ist das Mehrschrittmodell jedoch nicht geeignet.

Von den mannigfaltigen Möglichkeiten für die Entstehung von Satellitenlinien sollen im Folgenden drei vorgestellt werden, da diese bei der L-Emission von Übergangsmetallen bzw. K-Emission von leichten Elementen oft zu beobachten sind.

⁵ Diagrammlinien sind charakteristische Röntgenlinien die durch einfache Ionisation des Atoms aus dem neutralen Grundzustand entstehen.

Die bekanntesten Satelliten sind die „Shake“-Satelliten, es gibt shake-off, shake-up und shake-down Prozesse. Shake-Prozesse sind Mehrelektroneneffekte, bei denen während des primären Ionisationsprozess eine zusätzliche Änderung der Elektronenkonfiguration durch die Anregung des Photoelektrons verursacht wird. Bei einem Shake-off-Prozess wird zusätzlich zum innern Elektron ein äußeres Elektron aus der Atomhülle gelöst, es entsteht das bereits erwähnte „Spectator hole“. Wird das äußere Elektron nicht ins Kontinuum sondern nur in ein höheres Niveau gehoben, spricht man von einem shake-up Satelliten. Von einem shake-down spricht man wenn bei der Emission des Photoelektrons ein äußeres Elektron auf ein freies niedrigeres Niveau fällt, z.B. ein Elektron aus dem Leitungsband in ein unbesetztes Niveau unterhalb des Fermilevels.

Eine andere Möglichkeit für die Entstehung von Satellitenlinien ist den Shake-Prozessen ähnlich, die Satellitenlinie entsteht auch hier durch ein angeregtes bzw. ionisiertes äußeres Elektron in der Atomhülle während des Fluoreszenzübergangs. Im Unterschied zu den Shake-Prozessen wird das zweite Elektron hier nicht durch die Emission des Photoelektrons angeregt, sondern durch einen der primären Photoionisation nachfolgenden Relaxationsprozess. Ein solcher Relaxationsprozess kann beispielsweise ein Coster-Kronig-Übergang sein. Nach einem solchen Übergang befindet sich die Atomhülle meistens in einem doppelt ionisierten Zustand, da die Energiedifferenz des Übergangs zwischen den inneren Unterschalen auf ein äußeres Elektron übertragen wird. Für den auf den CK-Übergang folgenden Fluoreszenz- oder Auger-Übergang sind die Übergangsenergien gegenüber der Diagrammlinie leicht verschoben.

CK- und Shake-off-Satelliten unterscheiden sich fast ausschließlich in ihrer Entstehung, die Übergangsenergien der Satellitenlinien selbst sind, bei gleichem „Spectator hole“, in beiden Fällen identisch. Ein Beispiel hierfür ist in [36] zu finden, darin werden mittels Elektronenspektroskopie und Synchrotronstrahlung verschiedene Kanäle der Vakanzvervielfachung in Nickel untersucht. Die quantitative Untersuchung der Ni-L Satellitenemission, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde, erlaubt neben einer besseren Identifizierung auch die Bestimmung der Anteile der beteiligten Entstehungsprozesse (siehe Abschnitt 5.7).

Neben den bereits erwähnten Effekten die zur Entstehung von Satellitenlinien mit gegenüber der Diagrammlinie erhöhter Photonenenergie führen, gibt es Effekte die niederenergetische Satellitenlinien erzeugen. Diese Effekte werden vor allem durch den chemischen Bindungszustand des Atoms und die Kristallstruktur des umgebenden Festkörpers verursacht. Besteht eine Molekülbindung zu einem anderen Element, können „cross over“ Übergänge der Elektronen zwischen den unterschiedlichen Atomsorten auftreten. Dieser Effekt wurde am Beispiel der L-Emission von Titanoxiden in diesem Kapitel bereits erwähnt (siehe Abbildung 2.3). Hier entsteht eine in Bezug auf die Diagrammlinie niederenergetischere Satellitenlinie durch den Übergang zwischen der O-2p Schale und dem Ti-2p Lochzustand [58, 59].

3. Kalibrierte Instrumentierung und absolute Messverfahren

In diesem Kapitel wird die bei der PTB zur Verfügung stehende kalibrierte Instrumentierung vorgestellt. Diese Instrumentierung ermöglicht die referenzprobenfreie Röntgenfluoreszenzanalyse und die Bestimmung atomarer Fundamentalparameter mit geringen relativen Unsicherheiten. Am Beispiel der Streuquerschnitte für die resonante Raman-Streuung an Aluminium wird diese Methode für die Bestimmung von atomaren Fundamentalparametern vorgestellt.

3.1. Plangittermonochromator-Strahlrohr für Undulatorstrahlung

Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Experimente wurden am Plangittermonochromator-Strahlrohr (PGM) [18] der PTB am Elektronenspeicherring BESSY II durchgeführt. Das Strahlrohr stellt monochromatisierte Strahlung eines Undulators (U49 mit 84 Perioden von je 49 mm Länge) im Energiebereich von 78 eV bis 1860 eV zur Verfügung und ist auf hohen spektralen Fluss, hohes Auflösungsvermögen und höchste spektrale Reinheit optimiert. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau des PGM-Strahlrohres im PTB-Labor. Ein Refokussierspiegel hinter dem Austrittspalt des Monochromators erzeugt in Abhängigkeit der Spaltgröße ein Strahlprofil von 40 μm bis 500 μm [19] vertikaler Breite am Ort des Fokus. Die horizontale Strahlprofilbreite beträgt 140 μm . Die spektrale Reinheit der Strahlung kann durch zwei Effekte beeinträchtigt werden: diffuse Streuung an allen Optiken des PGM und Reflexion höherer Ordnungen am Plangitter. Die Strahlungsanteile höherer Reflexionsordnungen und diffuser Streuung werden in [19] dargestellt, sie betragen typischerweise weniger als 0.2 %.

Abbildung 3.2 zeigt das berechnete Auflösungsvermögen des PGM-Strahlrohres in Abhängigkeit von der Photonenenergie und des c_{ff} -Parameters ($c_{\text{ff}}^2 \equiv \cos^2\beta / \cos^2\alpha$, mit Einfallswinkel α und Reflexionswinkel β bezüglich der Oberflächennormalen des Gitters). Diese berechneten Werte wurden in ausgewählten Energiebereichen experimentell überprüft [19]. Das bekannte Auflösungsvermögen des Monochromators ist besonders für die Charakterisierung des WDS (siehe Abschnitt 4.5) wichtig.

Der Elektronenspeicherring BESSY II kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Im für den größten Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente verwendeten Normalbetrieb (Hybridmodus) beträgt der elektrische Strom der im Ring gespeicherten Elektronen (Ringstrom) nach der Injektion typischerweise 250 mA bis 300 mA. Im Hybridmodus umlaufen die Elektronen in Form von 320 hintereinander gereihten Paketen (Bunches) den Ring, am Ende dieser Kette befindet sich eine größere Lücke und mittig in dieser befindet sich ein zusätzlicher größerer Elektronenpaket, der so genannte Singlebunch (ca. 5 mA). Der Singlebunch ist besonders für zeitaufgelöste Experimente geeignet. Für mehrere Wochen im Jahr bietet BESSY zwei besondere Betriebsmodi für die Nutzer an, den Singlebunch- und den Low-Alpha-Betrieb. Während des Singlebunch-Betriebs wird nur ein einzelnes Elektronenpaket in den Speicherring geführt, dieses ist relativ groß (20 mA) im Vergleich zu den Paketen (ca. 1 mA) im Normalbetrieb und erzeugt mit einer Frequenz von 1.25 MHz Lichtblitze von ca. 30 ps Dauer. Im Low-Alpha-Betrieb hingegen laufen sehr kurze Elektronenpakete im Speicherring um (ca. 0.1 mA pro Paket). Üblicherweise ist der Speicherring in diesem Betriebsmodus mit einem Ringstrom von ca. 20 mA gefüllt. Die Besonderheit an diesem Betriebsmodus ist eine verkürzte Photonenpulsdauer von 1 bis 2 ps für zeitaufgelöste Experimente und die Möglichkeit, kohärente Synchrotronstrahlung im THz-Bereich zu erzeugen [60]. Ein weiterer besonderer Betriebsmodus des Speicherrings sind die Hauptnutzerschichten der PTB. Hierfür wird der Ringstrom

typischerweise auf einige pA abgesenkt, wobei ein gespeichertes Elektron 0.2 pA Ringstrom entspricht. Diese sehr kleinen Ringströme werden für Detektorkalibrierungen [20, 23, 61] im PTB-Labor benötigt.

Die Charakterisierungsmessungen für das WDS wurden überwiegend im Singlebunch- und Low-Alpha-Betrieb durchgeführt. Anfänglich wurden auch Hauptnutzerschichten der PTB genutzt, wobei der Ringstrom auf ca. 10 mA gesenkt wurde. Dieses Vorgehen ist im verringerten Ringstrom begründet, da im Normalbetrieb der Photonenfluss des PGM-Strahlrohres für das WDS im direkten Strahl deutlich zu hoch ist und dieser nicht durch Blenden und Filter soweit wie nötig reduziert werden kann, ohne die spektrale Verteilung der Strahlung zu verändern.

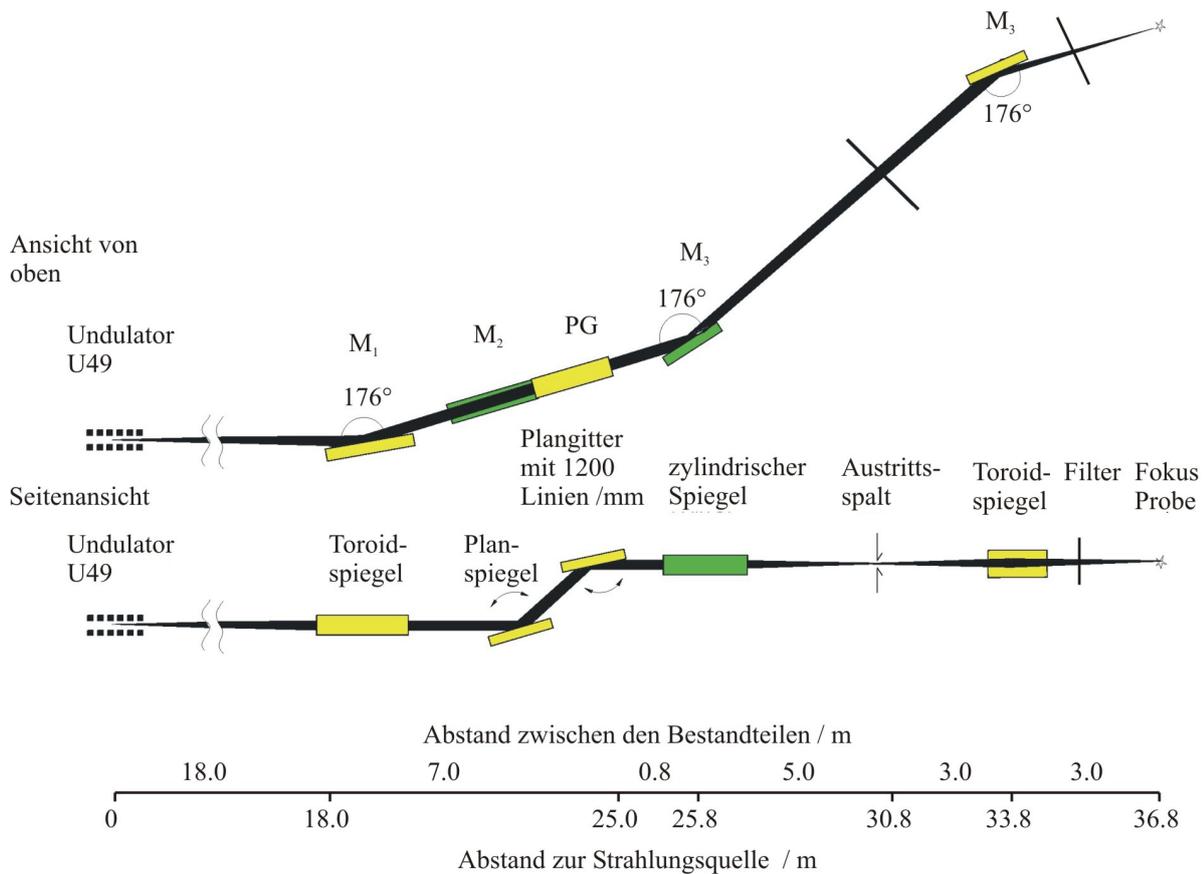


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Plangittermonochromator-Strahlrohres der PTB bei BESSY II [18].

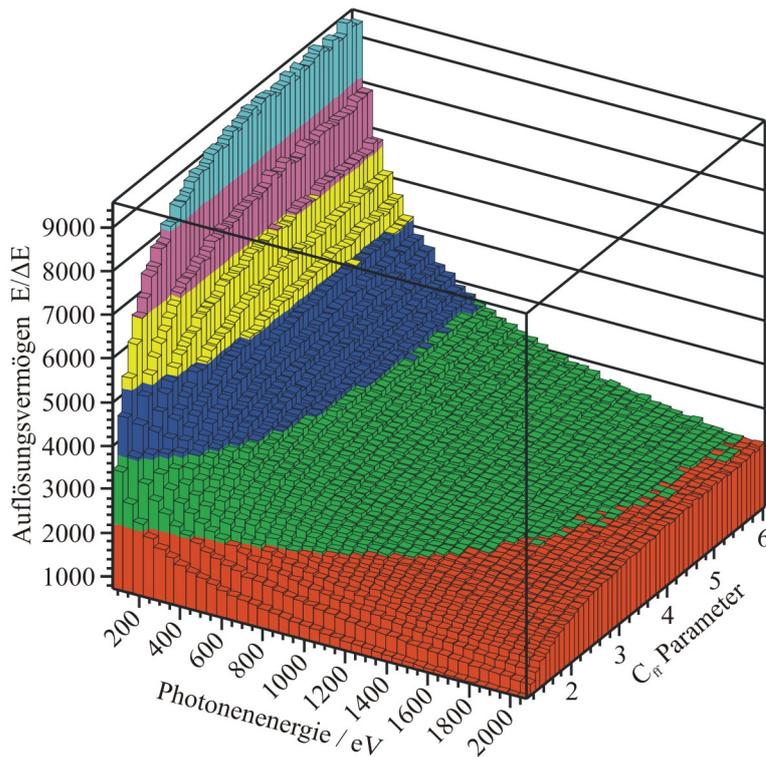


Abbildung 3.2: Auflösungsvermögen des Plangittermonochromators in Abhängigkeit der Photonenergie und des c_{ff} -Parameters (PGM-Austrittsspalt: 40 μm).

3.2. Aufbau für energiedispersive Röntgenspektrometrie

Für die quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) mit polarisierter Synchrotronstrahlung ist die 45°-Geometrie sehr günstig. Die Winkel zwischen einfallendem Strahl bzw. Detektor und Probenoberfläche betragen dabei jeweils 45°. Damit ergibt sich ein Streuwinkel zwischen einfallendem Strahl und Detektor von 90°. Die Compton- und Rayleigh-Streuquerschnitte sind für linear polarisierte Strahlung und diesen Streuwinkel minimal, wodurch der durch Streuung verursachte Untergrund in den detektierten Spektren minimal wird [62]. Der für die Experimente verwendete Aufbau (siehe Abbildung 3.3) wurde für die referenzprobenfreie RFA mit weicher Röntgenstrahlung optimiert. Der gesamte Aufbau befindet sich in einer UHV-Kammer und kann ohne Fenster oder Folien direkt an ein Strahlrohr angeschlossen werden. Der Probenmanipulator kann eine Probenleiter mit bis zu 10 Proben aufnehmen. Die Proben können in vertikaler und horizontaler Richtung in der UHV-Kammer verschoben und damit abwechselnd in den einfallenden Strahl gebracht werden. Handelt es sich bei den Proben um dünne, freitragende Folien mit einer messbaren Transmission des einfallenden Strahls, kann durch vertikale und horizontale Transmissionsscans die Mitte jeder Probe bestimmt und damit reproduzierbar festgelegt werden.

Eine wichtige Besonderheit des Aufbaus ist das Blendensystem, bestehend aus Eintritts- und Austrittsblende für den vom Strahlrohr konditionierten Strahl, sowie einer Blende vor dem energiedispersiven Si(Li)-Detektor. Mit Hilfe einer Photodiode hinter der Austrittsblende kann die UHV-Kammer durch Drehung und Verschiebung derart ausgerichtet werden, dass der einfallende Strahl mittig durch Eintritts- und Austrittsblende verläuft.

Des Weiteren sind alle drei Blenden auf einem Kreis auf der Bodenplatte der UHV-Kammer fixiert. Wodurch sich diese in präzisen Abständen und Winkeln zueinander befinden. Der Probenmanipulator und die Probenleiter sind so konstruiert, dass die Probenoberfläche die Linie zwischen Eintritts- und

Austrittsblende genau in deren Mitte unter einem Winkel von 45° schneidet. Dadurch trifft der einfallende Strahl die Probenoberfläche unter einem Winkel von 45° . Der Durchmesser der Eintrittsblende beträgt 2 mm, der Durchmesser der Austrittsblende 4 mm. Damit stellt das Blenden-system sicher, dass die gesamte Strahlung, welche durch die kleinere Eintrittsblende auf die Probe fällt, bei herausgefahrener Probe auch vollständig durch die größere Austrittsblende auf die kalibrierte Photodiode gelangt. Die dritte Blende, hinter der sich der energiedispersive Detektor befindet, steht senkrecht auf dem Kreis bezüglich der Verbindungslinie zwischen Eintritts- und Austrittsblende, so dass die Sichtlinie des energiedispersiven Detektors durch diese Blende auf die Mitte dieser Verbindungslinie gerichtet ist. Die Probenoberfläche befindet sich im Mittelpunkt aller drei Blenden. Damit blickt der Detektor an der Stelle auf die Probenoberfläche, wo diese von dem durch die Eintrittsblende fallenden Strahl beleuchtet wird und der, für die Raumwinkelbestimmung wichtige, Abstand zwischen Probe und Blende vor dem Detektor ist eindeutig definiert.

Die gesamte Messgeometrie ist somit durch die konstruktive Lage der drei Blenden zueinander und durch die Justage der UHV-Kammer bezüglich des Strahls des Strahlrohres mit Hilfe von Eintritts- und Austrittsblende reproduzierbar festgelegt. Die Öffnung und die Position der Blende vor dem energiedispersiven Detektor legen außerdem dessen erfassbaren Raumwinkel für die Detektion der Fluoreszenzstrahlung fest. Deshalb wurde der Durchmesser dieser Blende kalibriert, er beträgt (1.500 ± 0.005) mm. Der Abstand der Blende zu der auf der Probenoberfläche beleuchteten Stelle beträgt (60.0 ± 0.2) mm.

Eine weitere Besonderheit des Aufbaus ist die Verwendung von absolut kalibrierten Detektoren, sowohl in Anregungs- als auch im Detektionskanal. Die absolute Anzahl der einfallenden Photonen kann durch Verwendung kalibrierter Photodioden [20, 63] mit einer relativen Unsicherheit kleiner als 1.0 % gemessen werden. Die absolute Anzahl der in dem von der kalibrierten Blende festgelegten Raumwinkel emittierten Fluoreszenzphotonen kann mit einem energiedispersiven kalibrierten Si(Li)-Detektor bestimmt werden. Der Detektor wurde in Bezug auf seine Nachweiseffizienz und sein Ansprechverhalten kalibriert [23].

Für die energiedispersive Detektion in der RFA sind Si(Li)-Halbleiterdetektoren sehr gut geeignet und kommen deshalb oft zum Einsatz (siehe [64] und Abschnitt 3.3). Ihre wichtigsten Vorteile sind: Der große Energiebereich für die Detektion von Röntgenstrahlung (0.1 keV bis einige 10 keV), die gute Nachweisempfindlichkeit, der große Raumwinkel und das ausreichende Auflösungsvermögen für die Unterscheidung intensitätsstarker Fluoreszenzlinien der meisten Elemente.

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete kalibrierte Si(Li)-Detektor besitzt ein sehr dünnes Polymerfenster mit Aluminiumstutzgitter, einen Nickelfrontkontakt und hat eine aktive Fläche von 20 mm^2 . Er erreicht eine Energieauflösung von 100 eV für Ni-L α Strahlung (853.5 eV). Üblicherweise besitzen Si(Li)-Detektoren eine gute Langzeitstabilität, allerdings könnte diese in Teilspektralbereichen im Laufe der Zeit gestört werden, zum Beispiel durch Vereisung oder Verschmutzung des Eintrittsfensters, verursacht u.a. durch zu schlechte Vakuumbedingungen. Die Kalibrierung des Detektors wird daher in regelmäßigen Abständen wiederholt und überprüft. Damit wird sichergestellt, dass eventuelle Veränderungen der Nachweiseffizienz oder des Ansprechverhaltens möglichst zeitnah festgestellt und berücksichtigt werden können.

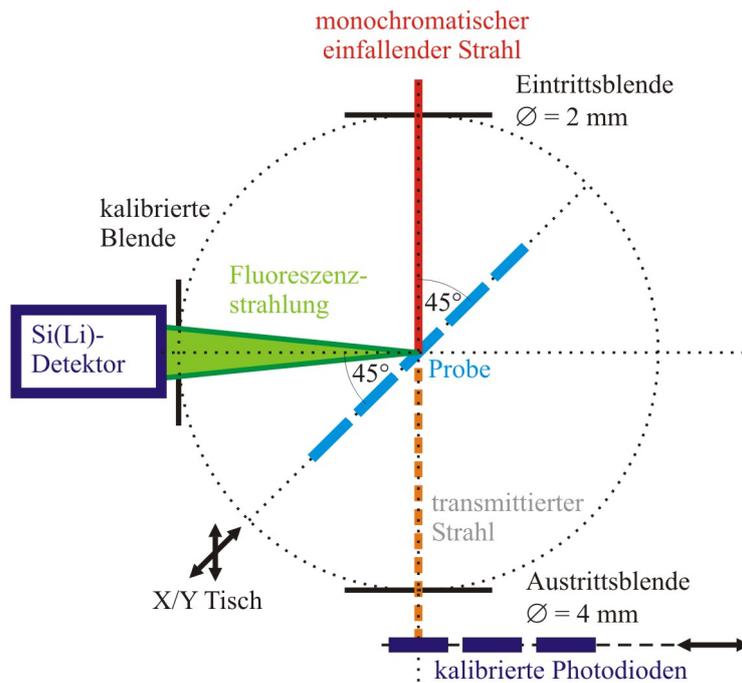


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau für die energiedispersiven RFA-Messungen unter Verwendung kalibrierter Instrumentierung.

3.3. Absolute Messverfahren

Kleine relative Unsicherheiten bei der Bestimmung von atomaren Fundamentalparametern (FP) mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie können durch absolute Messverfahren unter Verwendung kalibrierter Instrumentierung erreicht werden. So konnten mit der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Instrumentierung für die RFA wichtige Fundamentalparameter mit relativen Unsicherheiten von maximal 10 % bestimmt werden [14-16]. Entscheidend hierfür sind die geringen Unsicherheiten der Detektorkalibrierung [20, 61] und die sorgfältige Evaluierung der Spektren unter Nutzung von Ansprechfunktionen des verwendeten Detektors, sowie das gut charakterisierte Strahlrohr [18, 19]. Dies stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber den relativen Unsicherheiten (bis zu 40 % im Bereich weicher Röntgenstrahlung [8, 9]) bisher verfügbarer FP dar.

Durch die Charakterisierung des Strahlrohrs sind die spektrale Reinheit und die energetische Bandbreite der auf die Probe einfallenden Strahlung sehr gut bekannt. Da die Anteile der Streustrahlung und der höheren Beugungsordnung des Monochromators bei guter Optimierung und Wahl der Filter weniger als 0.2 % [19] betragen, kann ihr Einfluss auf die Messungen vernachlässigt werden. Alle für die Bestimmung der gesuchten FP erforderlichen Messgrößen können mit der vorhandenen Instrumentierung absolut und mit bekannter relativer Unsicherheit bestimmt werden. Die einzige Ausnahme hierbei ist die eventuell erforderliche Bestimmung spezifischer Probeneigenschaften wie Dicke, Homogenität und „Pinhole“-Freiheit. Die Probendicke kann mit den vorhandenen Mitteln nicht völlig unabhängig von bereits bekannten Massenschwächungskoeffizienten ermittelt werden [16].

Das verwendete absolute Messverfahren soll im Folgenden am Beispiel der Bestimmung der differentiellen Streuquerschnitte für resonante Raman-Streuung (RRS) [26, 29, 51, 52, 66-68] an Aluminium erläutert werden. Eine ausführlichere Beschreibung am Beispiel der RRS-Streuquerschnitte von Silizium ist in [16] zu finden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten resonant Raman-Streuquerschnitte für polarisierte Strahlung an Aluminium werden in [65] mit Streuquerschnitten für unpolarisierte Strahlung verglichen.

3.3.1 Messgrößen und Parameter für die Bestimmung von resonant Raman-Streuquerschnitten

Nach Gleichung (2.1) in Abschnitt 2.1 müssen die folgenden Größen bestimmt werden, um den doppelt differentiellen Streuquerschnitt $d^2\sigma(E_k, E)/(d\Omega dE)$ zu erhalten:

| | |
|------------------------|--|
| $N(E_k)$ | Auf die Probe einfallender Photonfluss |
| $d\Omega$ | Raumwinkel der Detektion (definiert von Blende vor Si(Li)-Detektor) |
| $dZR_{RRS}(E)/dE$ | vom Si(Li)-Detektor registrierte Zählrate der resonant Raman-gestreuten Photonen, deren Energie im Intervall $[E, E+dE]$ liegt |
| $\varepsilon_{eff}(E)$ | Nachweiseffizienz des Si(Li)-Detektor |
| ρ | Dichte der Al-Probe |
| d | Dicke der Al-Probe |
| $\gamma_{1,2}$ | Geometriefaktor $1/\sin(\Psi_{1,2})$ |
| $\Psi_{1,2}$ | Einfallswinkel/Reflektionswinkel (jeweils $\Psi_{1,2}=45^\circ$) |
| $\mu'(E_k)$ | Schwächungskoeffizient von Al für die einfallenden Strahlung der Energie E_k |
| $\mu'(E)$ | linearer Schwächungskoeffizient von Al für gestreute Strahlung der Energie E |

Der erfassbare Raumwinkel, der Geometriefaktor und die Nachweiseffizienz des Si(Li)-Detektors sind durch den Aufbau und die entsprechenden Kalibrierungen sehr gut bekannt. Die Anzahl der einfallenden Photonen mit der Energie E_k wurde mit Hilfe einer kalibrierten Photodiode hinter der Austrittsblende der Vakuumkammer absolut gemessen. Dazu wurde, ohne Probe im Strahl, das Verhältnis zwischen Photodiodenstrom und Elektronenstrom im Speicherring (Ringstrom) gemessen und mit der bekannten Nachweisempfindlichkeit der Diode für Photonen der Energie E_k in die einfallende Strahlungsleistung bzw. den Photonenfluss umgerechnet. Während der Spektrenaufnahme mit dem Si(Li)-Detektor und der im Strahl befindlichen Probe wurde der Ringstrom ständig aufgezeichnet und am Ende der Messung gemittelt. Multipliziert mit dem vor und nach der Spektrenaufnahme ermitteltem Verhältnis von Photonenfluss zu Ringstrom ergibt sich daraus der mittlere Photonenfluss $N(E_k)$ der während der Messungen mit dem Si(Li)-Detektor auf die Probe getroffen ist.

3.3.2 Probendicke und Absorptionskorrektur

Die Dichte der Proben konnte mit den vorhandenen Mitteln nicht separat bestimmt werden. Die untersuchten Folien sind nominell mindestens 500 nm dick und wurden durch Walzen hergestellt, die Dichte der Folien sollte deshalb gleich der Dichte massiven Aluminiums [69] sein. Die tatsächlichen Dicken der Folien wurden mit Hilfe von Transmissionsmessungen ermittelt. Ein Vorteil dieses Vorgehens ist, dass man die Dicke tatsächlich an der Stelle bestimmt, an der die Probe während aller weiteren Messungen bestrahlt wurde. Nachteilig ist die Abhängigkeit von tabellierten Massenschwächungskoeffizienten, welche besonders im Bereich weicher Röntgenstrahlung nur ungenau bekannt sind. Selbst aktuelle Datenzusammenstellungen [9] basieren überwiegend auf älteren und extrapolierten Daten [70, 71]. Für Photonenenergien unterhalb von 2 keV werden geschätzte relative Unsicherheiten im Bereich von 5 % bis 15 % angegeben [70]. Insbesondere die Energieabhängigkeit der Massenschwächungskoeffizienten in einem weiten Bereich um die

Absorptionskanten wird von den bekannten Daten nur schlecht wiedergegeben, siehe Abbildung 3.4. Die hieraus entstehenden Unsicherheiten konnten durch Transmissionsmessungen über einen großen Energiebereich und durch Mittelung der für jeden Energiepunkt resultierenden Probendicke reduziert werden, wobei der Absorptionskantenbereich nicht berücksichtigt wurde, siehe Abbildung 3.4.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Dickenbestimmung sind zusätzliche Transmissionsmessungen im Photonenenergiebereich oberhalb von 3 keV, da die relativen Unsicherheiten der tabellierten Massenschwächungskoeffizienten hier mit ca. 3 % bis 5 % [8, 70] deutlich kleiner sind. Aus diesen Transmissionsmessungen lässt sich die Dicke einer Probe deutlich zuverlässiger bestimmen. In dem bereits erwähnten Beispiel der Siliziumfolien [16] wurden derartige Transmissionsmessungen unter Verwendung der bereits beschriebenen Vakuumkammer am Vierkristallmonochromator-Strahlrohr (FCM) der PTB [72] durchgeführt und damit die Dicke in der Mitte der Probe bestimmt. Messungen derselben Proben im Energiebereich unterhalb 2 keV am PGM-Strahlrohr bzw. am SX700-Strahlrohr [73] erlaubten eine Korrektur der Massenschwächungskoeffizienten von Silizium im Energiebereich unterhalb 2 keV.

Ein ähnliches Verfahren wurde für die Bestimmung der Massenschwächungskoeffizienten von Aluminium im Bereich weicher Röntgenstrahlung angewendet, dabei wurden zusätzlich noch RFA- und Reflektometriemessungen an dünnen Schichtproben in den Vergleich einbezogen [22]. Diese korrigierten Massenschwächungskoeffizienten wurden in einem Energiebereich oberhalb von 1440 eV ermittelt. Der damit zur Verfügung stehende Energiebereich zwischen 1440 eV und der Aluminium K-Absorptionskante ist zu klein für eine zuverlässige Mittelung der Dicke. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit die tabellierten Massenschwächungskoeffizienten verwendet.

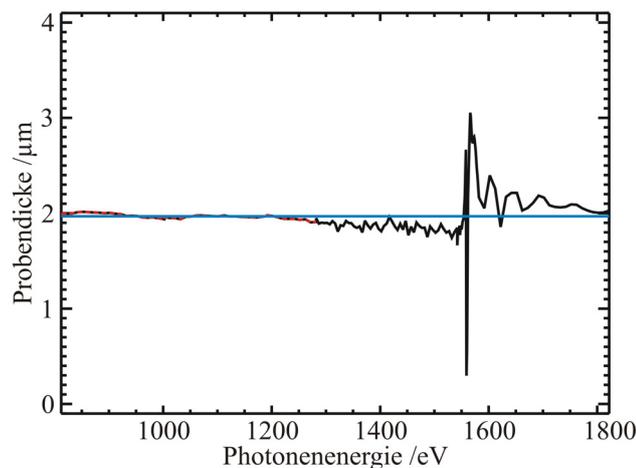


Abbildung 3.4: Aus der Transmissionsmessung ermittelte Dicke der Aluminiumprobe (nominelle Dicke 2 µm) in Abhängigkeit der verwendeten Photonenenergie. Für die Berechnung der Dicke wurden tabellierte Schwächungskoeffizienten [69] benutzt. Die blaue Linie gibt die bestimmte mittlere Dicke der Probe an, dabei wurde nur der rot gestrichelt markierte Bereich, welcher eine näherungsweise konstante Dicke ergibt, verwendet. Für die Absorptionskorrektur wird aber der gesamte Energiebereich unterhalb der K-Absorptionskante verwendet.

Der Mittelwert der in Abbildung 3.4 rot dargestellten Werte für die Dicke der Probe wurde für die in die Quantifizierung eingehende Dicke verwendet. Die relative Unsicherheit der so bestimmten Probendicken beträgt 6 %.

Die Massenschwächungskoeffizienten werden nach Gleichung (2.1) für die Absorptionskorrektur benötigt, durch Transmissionsmessungen für die Photonenenergien der einfallenden und der gestreuten Strahlung kann die Verwendung von tabellierten Massenschwächungskoeffizienten hierfür

vollständig vermieden werden. Da die Streuquerschnitte nicht vom Ort x (Tiefe) in der Probe abhängen, kann Gleichung (2.1) wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{dZR_{RRS}(E)}{dE} = N(E_k) \cdot d\Omega / 4\pi \varepsilon_{eff}(E) \frac{L}{A} \rho \frac{d^2\sigma_{RRS}(E_k, E)}{d\Omega dE} \cdot \int_0^d e^{-\gamma_1 \mu'(E_0) x} e^{-\gamma_2 \mu'(E) x} dx \quad (3.1)$$

mit L/A als Loschmidt Zahl/relative Atommasse in $\text{m}^{-3} \text{u}^{-1}$.

Das Intergral über x , welches die Absorptionskorrektur beschreibt, kann nun gelöst werden und man erhält den Absorptionskorrekturfaktor $M(E_k, E)$ [14]:

$$M(E_k, E) = \int_0^d e^{-\gamma_1 \mu'(E_0) x} e^{-\gamma_2 \mu'(E) x} dx = \frac{d}{\gamma_1 \mu'(E_0) d + \gamma_2 \mu'(E) d} \left(1 - e^{-\gamma_1 \mu'(E_0) d} e^{-\gamma_2 \mu'(E) d} \right) \quad (3.2)$$

Der Absorptionskorrekturfaktor hängt zwar immer noch von der Dicke und den Massenschwächungskoeffizienten ab, aber die Massenschwächungskoeffizienten kommen nur noch im Produkt mit dem Geometriefaktor und der Dicke vor. Diese Produkte lassen sich durch Transmissionsmessungen unabhängig von den tabellierten Massenschwächungskoeffizienten bestimmen:

$$\begin{aligned} \gamma_1 \mu'(E_0) d &= \ln(T(E_0)) \\ \gamma_2 \mu'(E) d &= \ln(T(E)) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Durch die gewählte 45° Geometrie ist $\gamma_1 = \gamma_2$ und aufgrund der einstellbaren einfallenden Photonenenergie konnten beide Produkte (3.3) für alle benötigten Energien auf diese Weise bestimmt werden. Abbildung 3.5a zeigt die am PGM-Strahlrohr gemessene Transmissionskurve einer Al-Folie mit $2 \mu\text{m}$ nomineller Dicke und Abbildung 3.5b zeigt die daraus ermittelten Absorptionskorrekturfaktoren. Aus der gemessenen Transmissionskurve und der ermittelten Probendicke lassen sich nun die Absorptionskorrekturfaktoren $M(E_k, E)$ berechnen. Die relativen Unsicherheiten werden dabei lediglich von der Unsicherheit der ermittelten Probendicke bestimmt, da alle anderen Unsicherheiten deutlich kleiner sind. Die vorgestellte Methodik erlaubt die experimentelle Bestimmung der Energieabhängigkeit der Absorptionskorrektur, sie ist damit unabhängig von tabellierten Massenschwächungskoeffizienten, deren Energieabhängigkeit im Bereich weicher Röntgenstrahlung nicht zuverlässig ist. Insbesondere wenn eine Korrektur der Massenschwächungskoeffizienten mit Hilfe zusätzlicher Transmissionsmessungen im Energiebereich oberhalb von 3 keV nicht durchgeführt werden kann, erlaubt diese Methode eine sehr zuverlässige Absorptionskorrektur [14].

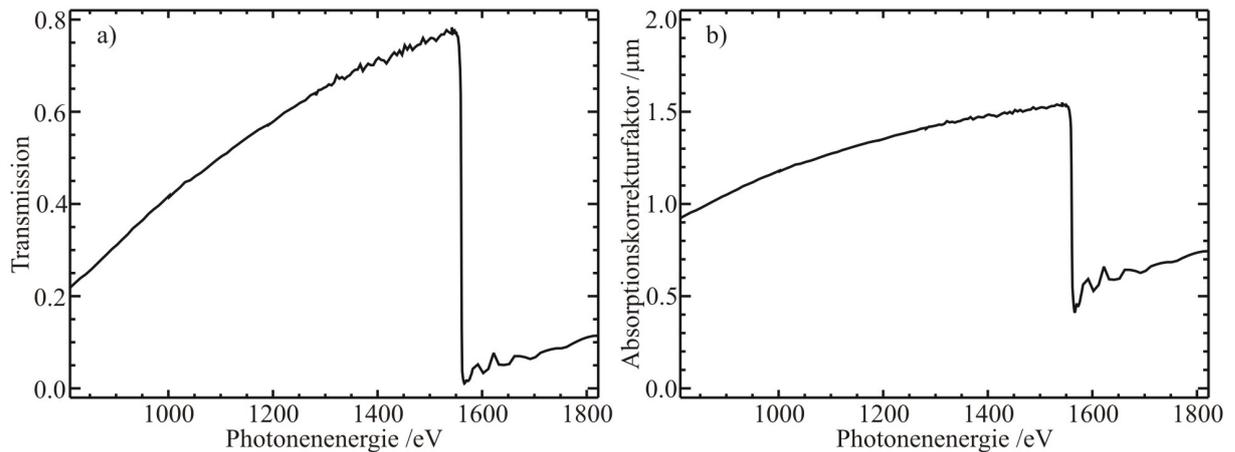


Abbildung 3.5: a) Die gemessene Transmission einer nominell 2 µm dicken Aluminiumfolie und b) Die daraus ermittelten Absorptionskorrekturfaktoren $M(E_k, E)$.

3.3.3 Spektrenentfaltung

Die letzte fehlende Größe für die Bestimmung der Streuquerschnitte ist die vom Si(Li)-Detektor registrierte Zählrate $dZ_{RRS}(E)/dE$ der resonant Raman-gestreuten Photonen, deren Energie im Intervall $[E, E+dE]$ liegt. Dazu muss die Zählrate der RRS Ereignisse in den gemessenen Spektren bestimmt werden, woraus sich dann mittels der bekannten Nachweiseffizienz des Detektors die Anzahl der in den erfassten Raumwinkel gestreuten Photonen bestimmen lässt. Die Zählraten der verschiedenen spektralen Anteile erhält man durch Entfalten der Spektren.

Dafür muss die spektrale Verteilung der von der Probe emittierten Strahlung, modelliert und mit dem Ansprechverhalten⁶ des Detektors gefaltet werden. Im hier vorgestellten Fall besteht die modellierte spektrale Verteilung aus den folgenden Anteilen: Fluoreszenzlinien, Beiträge von Rayleigh-Streuung und resonanter Raman-Streuung sowie Bremsstrahlung durch Photoelektronen. Compton-Streuung muss im Bereich weicher Röntgenstrahlung nicht berücksichtigt werden, da die Streuquerschnitte 2 bis 3 Größenordnungen kleiner sind als die der Rayleigh-Streuung. Wegen der beschränkten Energieauflösung des Si(Li)-Detektors können die Fluoreszenzlinien und die Rayleigh-Streuung als diskrete Linien betrachtet werden, die spektrale Verteilung der RRS und des Bremsstrahlungsuntergrundes müssen dagegen vollständig modelliert werden. Die Faltung der spektralen Verteilung mit den Responsefunktionen des Detektors beschreibt die Veränderung der spektralen Verteilung durch das Ansprechverhaltens des Detektors, so dass das modellierte Spektrum mit dem gemessenen Spektrum vergleichbar ist. Die Zählraten für die verschiedenen spektralen Anteile ergeben sich nun durch die Anpassung der Zählraten im modellierten Spektrum an das gemessene Spektrum mittels Minimierung der Abstandsquadrate (Chi-Quadrat-Test).

Die spektrale Verteilung $N_{RRS}(E)$ der resonant Raman-gestreuten Photonen muss aufgrund des ausgedehnten niederenergetischen Tailings vollständig modelliert werden. Der theoretische spektrale Verlauf der RRS [52, 67] ist bekannt und kann mit der in [16] hergeleiteten Gleichung (3.4) berechnet werden.

⁶ Das Ansprechverhalten wird in Form von Responsefunktionen beschrieben.

$$N_{RRS}(E) = H \frac{E}{E_0} \frac{E_{K\alpha} + E_0 - E}{(E_{K\alpha} - E)^2} \Delta E \quad \text{für } E \leq E_{max} \quad (3.4)$$

Mit Gleichung (3.4) wird die Zählrate der RRS-Ereignisse $N_{RRS}(E)$ in diskreten Schritten, welche jeweils dem Energieintervall $[E, E+\Delta E]$ entsprechen, berechnet. Dies ist sinnvoll, da der Si(Li)-Detektor die Ereignisse auch in diskreten Kanälen zählt, wobei jeder Kanal einem festen Energieintervall entspricht. Ein Kanal des Si(Li)-Vielkanalanalysators hat eine Energiebreite von 10 eV. Damit die Verteilung der Ereignisse in jeweils benachbarte Kanäle mit den Responsefunktionen richtig beschrieben wird, wurde der theoretische Verlauf des Streuspektrums in Intervallen von $\Delta E=1$ eV berechnet. Die von Gleichung (3.4) beschriebene Verteilung wird für Photonenergien E oberhalb einer maximalen Energie E_{max} abgeschnitten $N_{RRS}(E > E_{max})=0$. Diese maximale Energie folgt aus der Energieerhaltung für den RRS-Prozess und entspricht der Differenz der Photonenenergie E_k der einfallenden Strahlung und der Bindungsenergie der Al L-Schale, an welcher der Streuprozess stattfindet. Bei Erhöhung der einfallenden Photonenenergie bis zum Erreichen der Bindungsenergie der Al K-Schale vergrößert sich diese Differenz bzw. die maximale Energie der gestreuten Photonen, bis sie der Photonenenergie $E_{K\alpha}$ der Al $K\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung entspricht. Der Prozess der RRS geht dabei in den Fluoreszenzprozess über. Der Parameter H skaliert die Gesamtzählrate an RRS-Ereignissen und wird von einer Anpassungsroutine (Chi-Quadrat-Test) zusammen mit den Zählraten der einzelnen Fluoreszenzlinien ermittelt.

Abbildung 3.6 zeigt das gemessene und das angepasste Modellspektrum einer nominell 2 μm dicken Al-Folie, an welcher Strahlung von 1542 eV Photonenenergie resonant inelastisch gestreut wurde. Trotz der hohen Reinheit der Folie (99.99 %) sind im Spektrum auch Fluoreszenzlinien anderer Elemente zu sehen. Die meisten dieser Linien werden durch sehr geringe Kontaminationen der Probe verursacht. Die Mengen dieser Kontaminationen liegen typischerweise im Bereich der Nachweisgrenzen für die entsprechenden Elemente mittels RFA. Dadurch können die Mengen dieser Kontaminationen entweder nicht oder nur mit großen Unsicherheiten bestimmt werden.

Eine Ausnahme bildet die Sauerstofflinie im Spektrum, die Intensität dieser Linie liegt deutlich über der Nachweisgrenze und wird damit auch nicht von einer sehr geringen Kontamination der Probe verursacht. Ursache ist vielmehr eine dünne Oxidschicht an der Oberfläche der Folie. Die Quantifizierung der Schichtdicke [74] bzw. Massenbelegung der Sauerstoffatome unter der Annahme, dass sich auf beiden Seiten der Folie eine gleich dicke Oxidschicht gebildet hat, ergibt eine Schichtdicke für Al_2O_3 von (7.0 ± 1.1) nm. Dies bedeutet, dass knapp 0.7 % der 2 μm dicken Al Folie oxidiert sind. Da die Oxidschicht nur einen geringen Einfluss auf die Bestimmung der Dicke der Folie hat und diese bereits durch andere Einflüsse nur mit einer relativen Unsicherheit von 6 % bestimmt werden kann, wird der Einfluss der Oxidschicht vernachlässigt. Die bereits erwähnten Kontaminationen nahe der Nachweisgrenze können für die Zusammensetzung der Probe vernachlässigt werden. So ergibt sich für die Mg-Kontamination (im ungünstigsten Falle einer Oberflächenkontamination nur auf der Rückseite der Folie) eine Schichtdicke von (0.27 ± 0.09) nm. Allerdings ist es für eine zuverlässige Quantifizierung der RRS-Zählrate wichtig, die von der Fluoreszenzstrahlung dieser Kontaminationen verursachten Ereignisse im Spektrum richtig zuzuordnen.

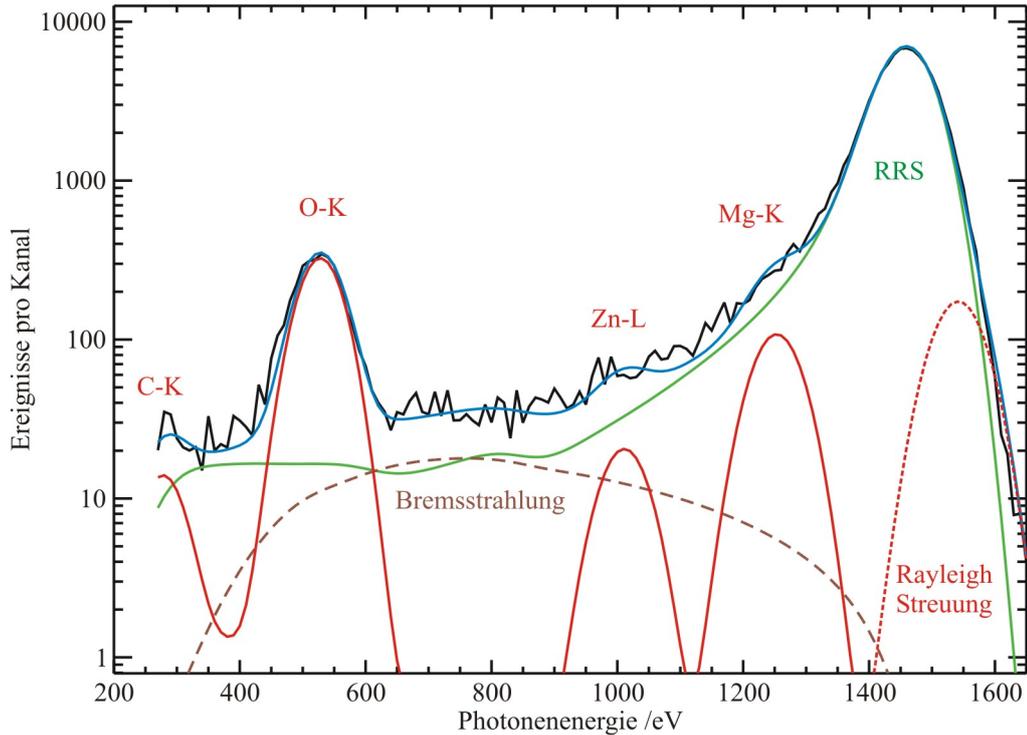


Abbildung 3.6: Das gemessene Streu- und Emissionsspektrum (schwarz) einer nominell 2 µm dicken Al-Folie, bestrahlt mit monochromatischer Undulatorstrahlung mit einer Photonenergie von 1542 eV knapp unterhalb der Al K-Kante. Blau dargestellt ist das mittels Chi-Quadrat-Test angepasste Modellspektrum, welches sich aus folgenden Anteilen zusammensetzt: resonante Raman-Streuung (grün), Fluoreszenzstrahlung (rot), Rayleigh-Streuung (rot gestrichelt) und Bremsstrahlungsuntergrund durch Photoelektronen (braun).

Diese Methode der Spektrenevaluation ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der RRS-Zählrate. Die relativen Unsicherheiten der ermittelten Zählraten betragen maximal 5 %⁷, ausreichend gute Zählstatistik vorausgesetzt. Allerdings lässt sich so nur die RRS-Gesamtzählrate für alle Photonenergien bestimmen, da das Auflösungsvermögen des Si(Li)-Detektors nicht ausreicht, um die theoretische Form der spektralen Verteilung zuverlässig zu überprüfen. Deshalb ist es am sinnvollsten, die einfach differentiellen Streuquerschnitte zu bestimmen. Aus den Gleichungen (3.1) bis (3.4) ergibt sich für die einfach differentiellen Streuquerschnitte Gleichung (3.5). Alle für die Berechnung der Streuquerschnitte benötigten Größen können damit nach dem oben beschriebenen Verfahren ermittelt werden.

$$\left. \frac{d\sigma_{RRS}(E_k)}{d\Omega} \right|_{\Theta=90^\circ, lin. pol.} = C \sum_{E_{min}}^{E_{max}} \left[\frac{1}{\varepsilon_{eff}(E) \cdot M(E_k, E)} \frac{E}{E_k} \frac{E_{K\alpha} + E_k - E}{(E_{K\alpha} - E)^2} \right] \Delta E \quad (3.5)$$

$$\text{mit } C = \frac{4\pi A}{d\Omega L \rho N(E_k)} H$$

⁷ Für die Bestimmung der Zählrate für diskrete Fluoreszenzlinien beträgt die relative Unsicherheit nur 2.5 %, da die spektrale Verteilung hierfür keine Rolle spielt und somit nur die Unsicherheit der Detektorresponsefunktionen relevant ist.

3.3.4 Unsicherheit der ermittelten Streuquerschnitte

Da sich aus der Theorie der RRS eine starke Abhängigkeit der Streuquerschnitte von der Photonenenergie E_k der einfallenden Strahlung in Form von Gleichung (3.6) ergibt, wurden Emissionsspektren der Proben für verschiedene einfallende Photonenenergien gemessen.

$$\frac{d\sigma(E_k)}{d\Omega} \sim (E_B(K) - E_k)^{-1} \quad (3.6)$$

$E_B(K)$ – Bindungsenergie der K-Schale

Die Streuquerschnitte für die resonante Raman-Streuung wurden für insgesamt 8 Photonenenergien E_k bestimmt, diese sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Erweitert man Gleichung (3.6) mit einem Proportionalitätsfaktor und addiert eine Konstante, so kann man diese Kurve unter Verwendung eines Chi-Quadrat-Tests gut an die hier bestimmten Streuquerschnitte anpassen. Die angepasste Kurve ist in Abbildung 3.7 blau dargestellt. Für die Anpassung wurde auch die Bindungsenergie der Aluminium K-Schale $E_B(K)$ variiert. Der ermittelte Wert für $E_B(K)$ für das minimale Chi-Quadrat (χ^2) beträgt (1558.0 ± 1.7) eV und stimmt sehr gut mit der tabellierten Bindungsenergie von 1559.6 eV [75] überein.

Die relative Unsicherheit der ermittelten Streuquerschnitte setzt sich hauptsächlich aus den relativen Unsicherheiten des Faktors H mit 5 %, resultierend aus der Spektrenevaluation, der Probendicke d mit 6 %, der Nachweiseffizienz $\varepsilon_{\text{eff}}(E)$ des Si(Li)-Detektors mit 1.5 % [20], erfassbarer Raumwinkel des Si(Li)-Detektors mit 0.7 %, und des einfallenden Photonenflusses $N(E_k)$ mit 1.5 % [61] zusammen. Es ergibt sich daraus eine relative Unsicherheit der ermittelten Streuquerschnitte $d\sigma(E_k)_{\text{RRS}}/d\Omega$ von 9 %.

Wie bereits erwähnt, ist das Auflösungsvermögen des kalibrierten Si(Li)-Detektors zu gering, um mit der hier vorgestellten Methode alle für die RFA wichtigen FP im weichen Röntgenbereich bestimmen zu können. Dafür wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein wellenlängendispersives Spektrometer mit hohem Auflösungsvermögen entwickelt, welches kompatibel zur hier vorgestellten Instrumentierung ist und dessen Nachweiseffizienz und Ansprechverhalten sich möglichst genau ermitteln lassen. Damit lassen sich hoch auflösende absolute Messungen nach der hier beschriebenen Methode durchführen und relative Unsicherheiten von maximal 10 % für die FP-Bestimmung erreichen.

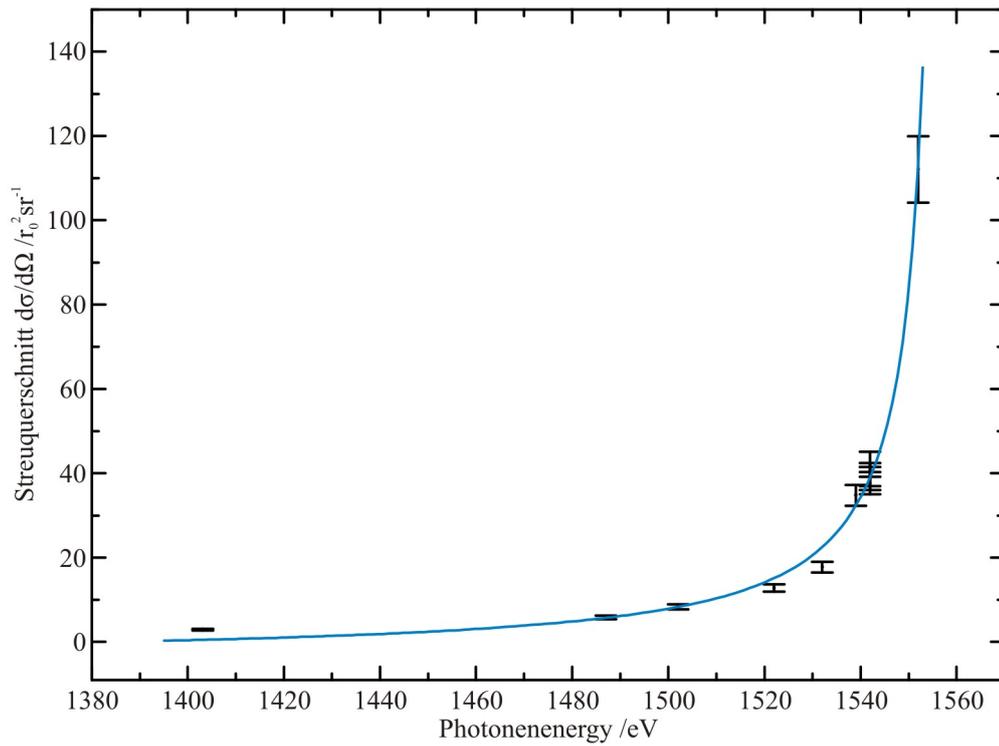


Abbildung 3.7: Streuquerschnitte (schwarz) für resonante Raman-Streuung an Aluminium [65]. Bestimmung mittels referenzproben-freier RFA für verschiedene Photonenenergien und Probendicken (0.5 μm , 2.0 μm und 5.0 μm). Anpassung der Energieabhängigkeit der Querschnitte nach Gleichung (3.6). Mit r_0^2 ist der klassische Elektronenradius bezeichnet.

4. Das wellenlängendispersive Spektrometer (WDS)

4.1. Anforderungen an das Spektrometer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein wellenlängendispersives Spektrometer (WDS) konzipiert, konstruiert, aufgebaut und charakterisiert. Es basiert auf dem Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlung an einem sphärischen Reflexionsgitter. Das Spektrometer soll der Bestimmung von atomaren Fundamentalparametern (FP) für leichte Elemente (N bis Si) und Übergangsmetallen (Ti bis Zn) im Bereich weicher Röntgenstrahlung dienen. Außerdem sollte das Spektrometer möglichst kompakt und kompatibel zu der bereits im PTB-Labor vorhandenen kalibrierten Instrumentierung sein.

Die Anforderungen an das Spektrometer sind:

- Detektion der K-Strahlung der leichten Elemente Stickstoff bis Silizium (390 eV bis 1740 eV)
- Detektion der L-Strahlung der Übergangsmetalle von Titan bis Zink (450 eV bis 1200 eV)
- moderates bis hohes Auflösungsvermögen (≥ 500) bei guter Nachweiseffizienz und möglichst großem Raumwinkel
- Kalibrierbarkeit in Bezug auf Effizienz und Ansprechverhalten
- Mechanische Stabilität => keine Veränderungen der Geometrie
- Langzeitstabilität des Detektors => stabile Nachweiseffizienz
- Kompakte Abmessungen und geringes Gewicht für einen flexiblen Einsatz
- Kompatibilität zu vorhandener UHV-Experimentierkammer und der zugehörigen kalibrierten Instrumentierung

4.2. Konzept und Aufbau des Spektrometers

Das grundlegende geometrische Konzept (Rowlandkreisgeometrie) mit zwei zusätzlichen horizontalen Schnitten zwischen Eintrittspalt und Gitter stammt von J. Nordgren [30]. Die einfallende Strahlung fällt durch einen Eintrittspalt auf das Gitter und wird in Richtung eines ortsauflösenden Detektors gebeugt, siehe Abbildung 4.1. Die Gittergleichung gibt Gl. (4.1) an, wobei durch N die Strichdichte und k die Beugungsordnung gegeben ist:

$$N k \lambda = \sin \alpha + \sin \beta \quad (4.1)$$

Eintrittspalt, Gitter und Detektor sind im WDS auf einem Kreis angeordnet und die Gitteroberfläche liegt tangential am Kreis an (siehe Abbildung 4.1). Der Durchmesser des Kreises ist gleich dem Krümmungsradius des Gitters, dieser Kreis wird als Rowlandkreis bezeichnet. Die Rowlandkreisgeometrie bewirkt, dass der Eintrittspalt unabhängig vom Reflexionswinkel wieder auf einen Ort auf dem Rowlandkreis und damit auf den ortsauflösenden Detektor 1:1 abgebildet bzw. fokussiert wird.

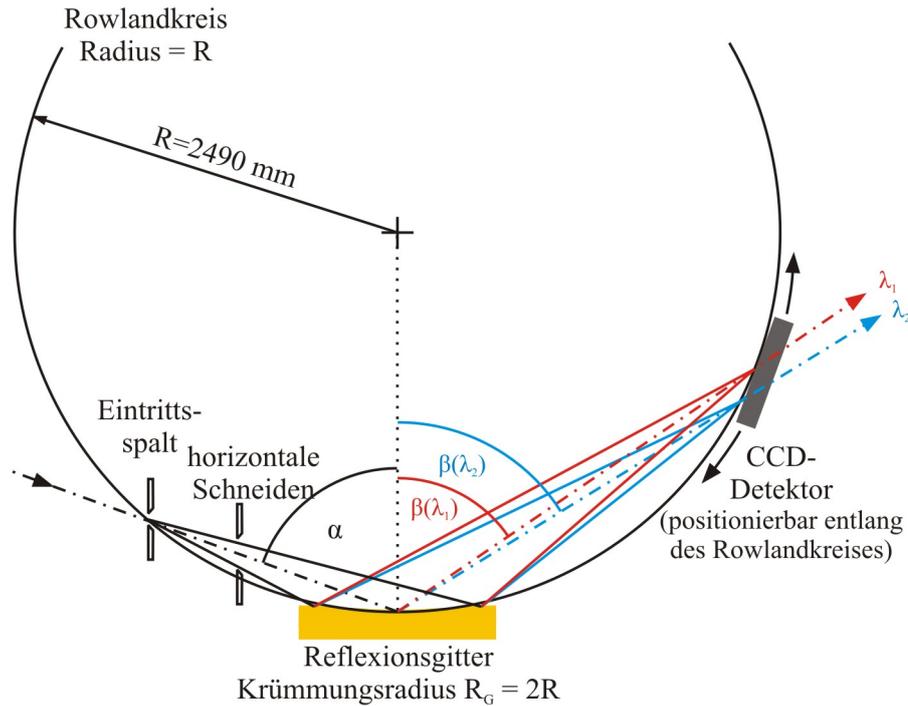


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des WDS. Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge ($\lambda_1 > \lambda_2$) wird am Gitter unter verschiedenen Winkeln β gebeugt. Die Anordnung der optischen Elemente auf dem Rowlandkreis bewirkt, dass die Strahlung einer Wellenlänge in der Dispersionsebene auf den Kreis fokussiert wird. Der ortsauflösende CCD-Detektor kann an der gewünschten Stelle des Kreises positioniert werden.

Geometrie

Das im WDS verwendete Gitter hat einen Krümmungsradius R_G von 4980 mm, eine 25 nm dicke Goldbeschichtung und ein laminares Strichprofil mit einer Strichdichte N von 1200 mm^{-1} . Das Spektrometer ist für einen detektierbaren Photonenenergiebereich von 390 eV (3.18 nm) bis 1760 eV (0.70 nm) konzipiert. Damit man für diese Photonenenergien sowohl ein gutes Reflexionsvermögen als auch ein gutes Auflösungsvermögen erreicht, muss die Strahlung unter streifenden Einfall auf das Gitter treffen. Wegen des durch das vorhandene Gitter vorgegebenen Radius des Rowlandkreises sollte dieser streifende Einfallswinkel möglichst klein sein, damit die Abmessungen des Spektrometers möglichst kompakt gehalten werden können. Es wurde dafür ein Winkel von 2° gewählt, der Einfallswinkel für das WDS wurde damit auf $\alpha = 88.0^\circ$ festgelegt. Dieser für das Reflexionsvermögen optimale Winkel entspricht knapp dem kritischen Winkel von 2.1° für Totalreflexion von Strahlung mit einer Photonenenergie von 1760 eV an der Goldschicht des Gitters. Mit dem Einfallswinkel und der gegebenen Krümmung des Gitters ist auch die Länge r des Eintrittsarms (Abstand zwischen Spalt und Gittermitte) mit $r = 173.8 \text{ mm}$ festgelegt. Dies folgt aus Gleichung (4.2) welche auf der Bedingung basiert, dass sich Eintrittsspalt und Gitter auf dem Rowlandkreis befinden.

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

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

Die Länge r' des Austrittsarms wird durch die Gittergleichung (4.1) und Gleichung (4.3) festgelegt. Gleichung (4.3) folgt wie Gl. (4.2) aus der Rowlandbedingung, wonach sich Gitter und Detektor auf

dem Rowlandkreis befinden. Die Länge des Austrittsarms r' hängt somit von der Wellenlänge der reflektierten Strahlung ab. Den resultierenden Zusammenhang gibt Gleichung (4.4) an:

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

Die Länge r' des Austrittsarms beträgt maximal 550.1 mm für Strahlung mit einer Photonenenergie von 270 eV und minimal 268.5 mm für 1760 eV (1. Beugungsordnung). Der Detektor muss sich folglich innerhalb dieses Abstandsbereichs zum Gitter am Rowlandkreis positionieren lassen, damit jede Energie aus dem oben angegebenen Bereich optimal detektiert werden kann. Optimale Detektion bedeutet hier, dass sich der Fokus der Spaltabbildung für die gewünschte Photonenenergie auf der Detektoroberfläche befindet. Höhere Beugungsordnungen können mit dem Spektrometer nicht effektiv genutzt werden, da das Gitter ein Laminarprofil besitzt und das Reflexionsvermögen für die 2. Ordnungen deshalb ca. eine Größenordnung kleiner ist als in der ersten Ordnung. Für die Justage des WDS ist es günstig, dass der Detektor auch den Ort für die Abbildung der 0. Beugungsordnung erreichen kann. Die Länge des Austrittsarms⁸ für eine scharfe Abbildung des Eintrittspaltes ist dafür wellenlängenunabhängig und ist gleich der Länge des Eintrittsarms von 173.8 mm.

Detektor

Für die orts aufgelöste Detektion der am Gitter reflektierten Strahlung wurde ein CCD-Detektorsystem mit 1024 x 1024 Pixeln und einer Pixelgröße von 13.5 μm x 13.5 μm gewählt. Die orts aufgelöste Detektion ermöglicht den Verzicht auf einen Austrittsspalt, der Detektor deckt dadurch in Dispersionsrichtung einen bestimmten Energiebereich ab. Somit kann man an einer Detektorposition immer einen Teilbereich des Emissionsspektrums messen und die benötigte Messzeit wird dadurch reduziert. Für die meisten der in dieser Arbeit beschriebenen Messungen konnte der gesamte interessierende Bereich des Emissionsspektrums an einer Detektorposition aufgenommen werden. Die Größe des auf einmal detektierbaren Energiebereiches hängt von der Größe der aktiven Detektorfläche und dem Ort des Detektors ab. Befindet sich der Detektor an der Fokusposition für eine niedrige Photonenenergie, ist der erfassbare Energiebereich absolut gesehen kleiner als an der Fokusposition für eine höhere Photonenenergie. Da die Fokusposition von der Wellenlänge der Strahlung abhängt und sich immer auf dem Rowlandkreis befindet, steht der flache CCD-Detektor nur für eine Photonenenergie genau im Fokus. Damit die Detektoroberfläche für jeden Pixel möglichst nahe am Kreis anliegt, wäre ein tangentiales Anlegen der Oberfläche an den Kreis am günstigsten. Dies ist einerseits aus technischen Gründen nicht möglich, da sich auf dem CCD-Baustein ein umrandender Steg von (1.4 ± 0.2) mm Höhe befindet. Andererseits würde der streifende Einfallswinkel der Strahlung auf die CCD dadurch so klein, dass die Nachweisempfindlichkeit des Detektors stark abnimmt. Dies wird zum einen durch das zu kleineren Winkeln ansteigende Reflexionsvermögen der Detektoroberfläche und zum anderen durch die Schicht unvollständiger Ladungssammlung im Detektor verursacht. Der minimale Winkel, in dem die Strahlung auf den CCD-Baustein fallen darf, ohne von dem umrandenden Steg abgeschattet zu werden, beträgt rund 15°. Das Reflexionsvermögen beträgt bei diesem streifenden Einfallswinkel für die niedrigste Photonenenergie deutlich weniger als 1% und beeinflusst die Nachweisempfindlichkeit kaum noch. Gegenüber „Multichannelplates“ (MCP), welche oft als ortsauflösende Detektoren in Spektrometern eingesetzt werden, hat der CCD-Detektor zwar den Nachteil einer geringeren Nachweisempfindlichkeit, dafür ist diese aber über lange Zeiträume deutlich

⁸ Abstand Gittermitte zu Detektor

stabiler wenn eine Vereisung durch regelmäßiges Auftauen vermieden wird. Die Langzeitstabilität ist eine entscheidende Voraussetzung für eine sinnvolle Charakterisierung des WDS.

Blendensystem für die Definition des Raumwinkels und der Gitterausleuchtung

Zusätzlich zu den 3 genannten optischen Elementen Spalt, Gitter und Detektor wurden eine vertikale Spaltblende und zwei bewegliche horizontal angeordnete Schneiden in das WDS integriert. Die vertikale Blende befindet sich 60.0 mm hinter dem Eintrittsspalt und kollimiert die einfallende Strahlung in horizontaler Richtung. Damit wird erreicht, dass die Detektoroberfläche in der Richtung senkrecht zur Dispersionsrichtung auch bei maximalem Abstand des Detektors zum Gitter nicht überstrahlt wird. Die beiden horizontal angeordneten Schneiden befinden sich ca. 10 mm hinter der vertikalen Blende. Die vertikalen Positionen beider Schneiden können über zwei Drehdurchführungen jederzeit variiert werden. Beide Schneiden dienen dazu, die einfallende Strahlung in Dispersionsrichtung vor dem Gitter so einzugrenzen, dass nur ein gewünschter Bereich auf dem Gitter beleuchtet wird. Dies ist insofern wichtig, da die Länge des Gitters in der Ausbreitungsrichtung der Strahlung mit 130 mm deutlich zu lang ist. Die Ausleuchtung des Gitters auf seiner gesamten Länge würde deutliche Abbildungsfehler und damit ein geringeres Auflösungsvermögen verursachen, da die Abbildung der Rowlandkreisgeometrie nur dann gut funktioniert, wenn Gitteroberfläche und Rowlandkreis im Bereich der Ausleuchtung zusammenfallen. Diese Näherung ist aber nur in einem kleinen Bereich gültig. Andererseits bestimmt die Größe des ausgeleuchteten Bereiches direkt den erfassbaren Raumwinkel des Spektrometers und sollte deshalb nicht zu klein gewählt werden. Für die Bestimmung der optimalen Größe dieses Bereiches wurden mit dem Raytracing-Programm „RAY“ [76] Simulationen des Abbildungsverhaltens des Spektrometers durchgeführt. Beispielhaft zeigt Abbildung 4.2 das am Ort des Fokus in der Dispersionsebene berechnete Bild für verschiedene Ausleuchtungen des Gitters. Ab einer Ausleuchtung von über 30 mm werden die Abbildungsfehler deutlich sichtbar und beeinträchtigen das Auflösungsvermögen. Die optimale Größe des ausgeleuchteten Gitterbereiches wurde deshalb mit 30 mm festgelegt und mit den beiden Schneiden während der Justage des WDS eingestellt. Der zweite Vorteil, den beleuchteten Bereich auf dem Gitter mit diesen Schneiden einstellen zu können ist, dass sich damit auch der erfassbare Raumwinkel des WDS festlegen lässt. Dies ist für die Charakterisierung des WDS besonders wichtig, welche in den folgenden Abschnitten 4.4 und 4.5 detailliert beschrieben wird.

Aus Abbildung 4.2 kann man auch die mechanische Wellenlängenvariation ablesen. Eine Verschiebung der Detektorposition von 20 μm entspricht einer Verschiebung der Linienpositionen im Spektrum von etwa 0.003 nm bzw. 1.6 eV. Die mechanische Stabilität muss deshalb im Bereich wenigen Mikrometer gegeben sein, nach Abschluss der Spektrometermontage konnte anhand der Positionencodes des CCD-Detektor gezeigt werden, dass der kritische Abstand zwischen Gitter und Detektor auf 1 μm oder besser stabil ist.

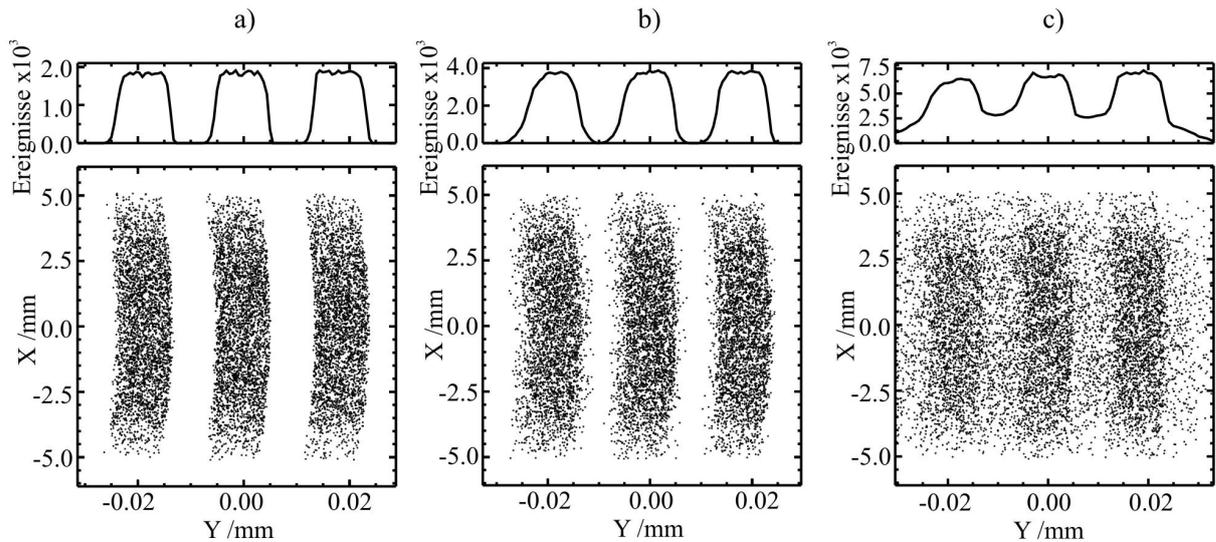


Abbildung 4.2: Raytracing-Simulation des WDS für unterschiedliche Ausleuchtungen des Gitters. Die verwendete spektrale Verteilung besteht aus drei monochromatischen Linien (798.4 eV, 800 eV und 801.6 eV). Die Breite des Eintrittspaltes betrug 10 μm und die Bildebene, welche hier jeweils dargestellt ist, befindet sich an der Fokusposition für die mittlere Photonenergie und steht senkrecht zum mittleren reflektierten Strahl. Die Längen des beleuchteten Streifens auf dem Gitter für die drei simulierten Bilder betrug a) 15 mm b) 30 mm und c) 60 mm.

Auflösungsvermögen und Eintrittspaltbreite

Für die Untersuchung der L-Fluoreszenzstrahlung von Übergangsmetallen müssen die einzelnen Diagrammlinien und möglichst auch die Satellitenlinien im Spektrum gut voneinander getrennt erscheinen. Dafür benötigt man ein Auflösungsvermögen des Spektrometers von mindestens 350, was beispielsweise für Cu-L α Fluoreszenzstrahlung (928 eV) einer Energieauflösung von 2.55 eV entspricht. Für die Untersuchung der K α -Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente wie Mg und Al wird ein Auflösungsvermögen von 250 für Mg-K α Fluoreszenzstrahlung (1253 eV) benötigt. Die für dieses geforderte Auflösungsvermögen benötigte Breite des Eintrittspaltes beträgt ca. 20 μm . Der Eintrittspalt des WDS ist deshalb so konstruiert, dass sich die Spaltbreite über eine Drehdurchführung von 10 μm bis 500 μm variieren lässt. Die Einstellung der Eintrittspaltbreite wurde nach Fertigstellung des WDS unter Verwendung eines HeNe-Lasers durch ein Beugungsexperiment überprüft. Die kleinste, sicher einstellbare Spaltbreite konnte so ermittelt werden und beträgt 7.8 μm . Kleinere Breiten ließen sich nicht einstellen, da sich der Spalt dabei in Teilbereichen bereits vollständig schloss und kein einheitlicher Spalt mehr zu sehen war. Die obere Grenze der Spaltbreite wurde mit 500 μm sehr groß gewählt. Dies soll den Betrieb ohne Eintrittspalt ermöglichen, welcher für die nächste Ausbaustufe des WDS geplant ist.

4.3. Inbetriebnahme und Justage

Den ersten wichtigen Schritt zur Inbetriebnahme stellte die Vorjustage aller optischen Elemente dar. Eine möglichst gute Vorjustage des WDS ist wichtig, da diese später nicht mehr wiederholt werden soll, damit die Abbildungseigenschaften des WDS und damit auch sein Ansprechverhalten nicht verändert werden. Für die im folgenden beschriebene Vorjustage des WDS darf dieses nicht an der

Vakuumkammer angeschlossen sein, da bis auf den Eintrittsspalt und die beiden horizontalen Schneiden keines der optischen Elemente im Vakuum einstellbar ist. Für die Vorjustage wurde das komplett montierte Spektrometer unter einem mobilen Reinraum auf einem stabilen Gerüst aufgestellt (Abbildung 4.3). Ziel der Vorjustage war es, das Gitter in Bezug auf den Eintrittsspalt und die gewünschte Fokusposition des Detektors für die 0. Beugungsordnung auszurichten. Der Halter des Gitters befindet sich dafür auf einem Dreibein bestehend aus drei Schrauben, mit denen alle drei Rotationsfreiheitsgrade und die Höhe der Gitteroberfläche verändert werden können. Zuerst wurde eine grobe geometrische Justage unter Verwendung eines HeNe-Laser durchgeführt, da man dessen Strahlfleck auf der CCD-Oberfläche ohne optische Hilfsmittel sehen kann.

Für die Einstellung des Einfallswinkels von 88.0° wurde ein zusätzliches Bauteil konstruiert und hergestellt (siehe Abbildung 4.4). Es wird vor den Eintrittsspalt des WDS montiert. Die gefräste Nut in diesem Bauteil lässt Licht dann nur unter einem Winkel von 88.0° bezüglich der Ebene, auf welcher der Gitterhalter steht, auf den Eintrittsspalt fallen. Nachdem das Gitter so justiert wurde, dass der reflektierte Laserstrahl den CCD-Detektor an der berechneten Position trifft, wurde der Laser durch eine Leuchtdiode ersetzt. Damit wurde die Intensität der Strahlung soweit reduziert, dass Bilder mit dem CCD-Detektor aufgenommen werden konnten.

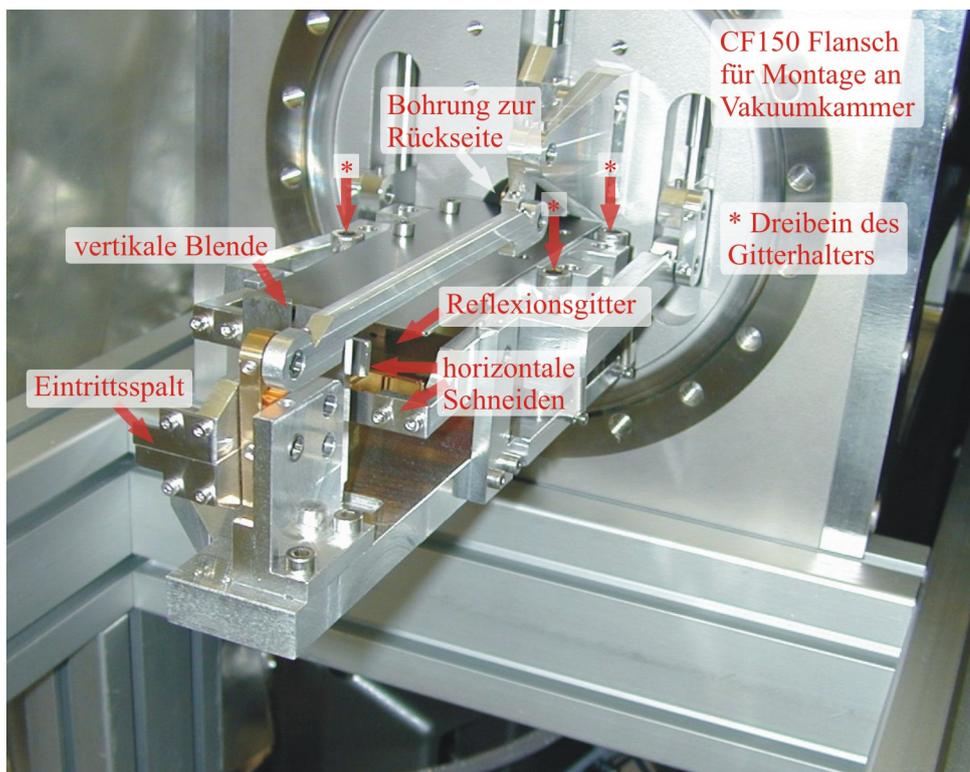


Abbildung 4.3: Das fertig montierte WDS auf dem Gestell für die Vorjustage unter einem mobilen Reinraum. Auf der Rückseite, hinter der markierten Bohrung, befindet sich der X-Y-Tisch mit dem CCD-Detektor in einer kleinen Vakuumkammer, welche über einen Balg mit der Bohrung verbunden ist. Das Dreibein, auf welchem der Halter des Gitters steht, kann nicht im Vakuum justiert werden, da die drei markierten Schrauben dann nicht erreichbar sind.

Ziel des zweiten Justageschritts mit der Leuchtdiode war es, das Gitter so zu justieren, dass auf dem Detektor der Fokus der 0. Beugungsordnung abgebildet wird und dass der Streifen (siehe Abbildung 4.5) auf diesem Bild senkrecht zu den Pixelzeilen des CCD-Detektors verläuft. Die Pixelzeilen (CCD-

Zeilen) verlaufen in der Y-Z-Ebene und die CCD-Spalten parallel zur X-Achse. Durch Rotation des Gitters um die Z-Achse (in Strahlrichtung) kann der auf dem Detektor entstehende Streifen gedreht werden und somit senkrecht zu den CCD-Zeilen gestellt werden. Durch Rotation um die Y-Achse (Oberflächennormale des Gitters) kann der Streifen in die Mitte der CCD-Spalten gebracht werden. Die beiden übrig gebliebenen Freiheitsgrade sind die Höhe (Y-Richtung) des Gitters und die Drehung um die X-Achse. Diese bestimmen den Einfallswinkel bezüglich der Gitternormalen und den beleuchteten Bereich auf dem Gitter. Die Verschiebung bzw. Drehung des Gitters verändert somit die Geometrie für die Abbildung in der Dispersionsebene und damit die Fokusposition. Das Optimierungskriterium für diese beiden Justage-Parameter war deshalb, eine möglichst gut fokussierte Abbildung der 0. Beugungsordnung an der vorgesehenen Detektorposition zu erhalten, d. h. die Breite des Streifens auf dem CCD-Bild sollte möglichst schmal sein. Abbildung 4.6a zeigt ein CCD-Bild nach Abschluss der Vorjustage. Alle vier einzustellenden Positionen bzw. Drehungen wurden in einem iterativen Verfahren variiert und schließlich optimiert. Abbildung 4.6b zeigt eine der ersten Aufnahmen von Fluoreszenzstrahlung nach Abschluss der Justage des WDS.

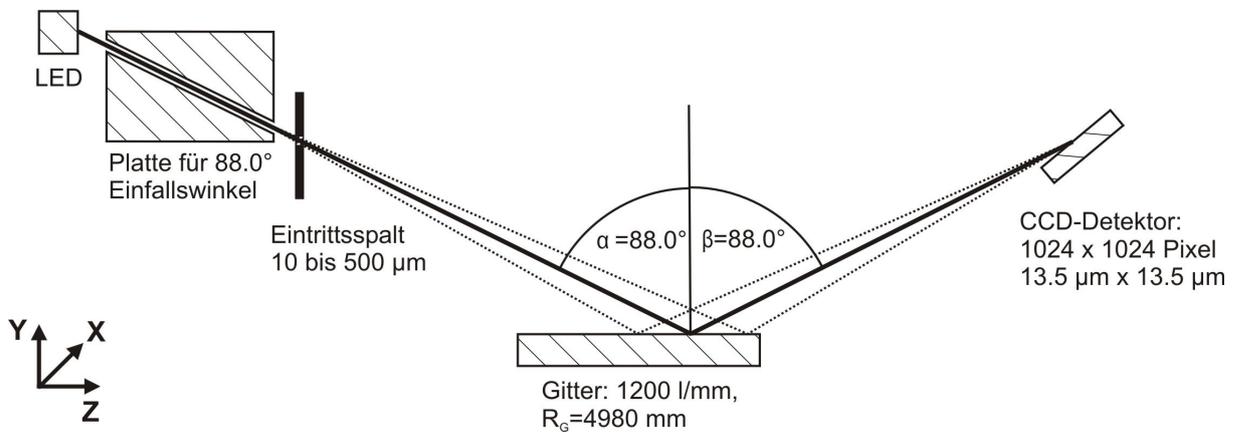


Abbildung 4.4: Seitenansicht der Anordnung für die Vorjustage des WDS-Gitters unter Verwendung sichtbaren Lichts einer Leuchtdiode (LED).

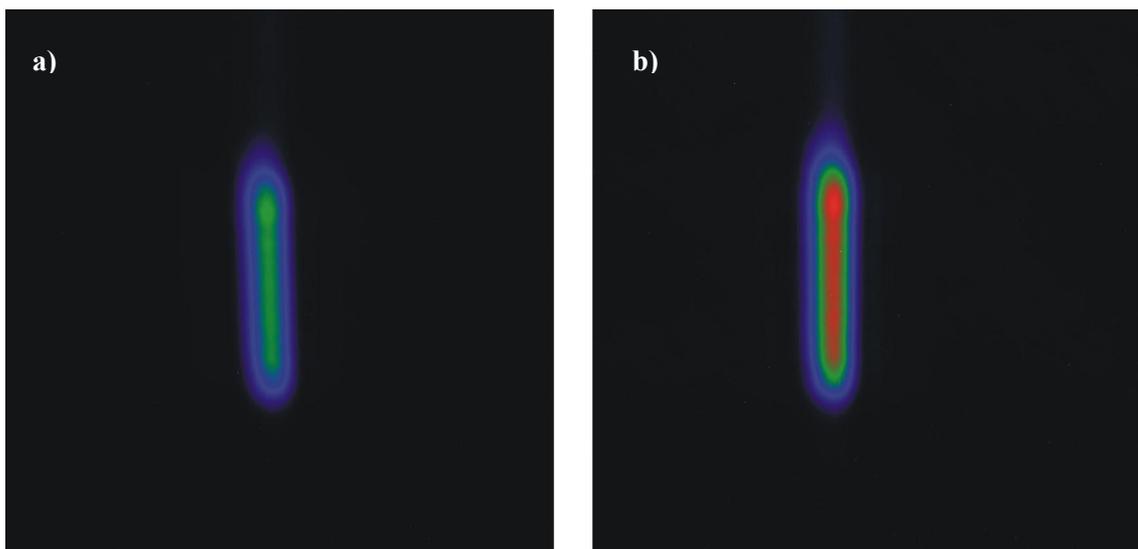


Abbildung 4.5: Abbildung des von der Leuchtdiode beleuchteten Eintrittsspalt auf den CCD-Detektor während der Vorjustage, der Streifen ist hier noch relativ breit, da das Gitter noch nicht abschließend justiert ist. a) Der Streifen steht nicht senkrecht zu den CCD-Zeilen. b) Nach der Drehung des Gitters um seine Oberflächennormale verläuft der Streifen senkrecht zu den CCD-Zeilen.

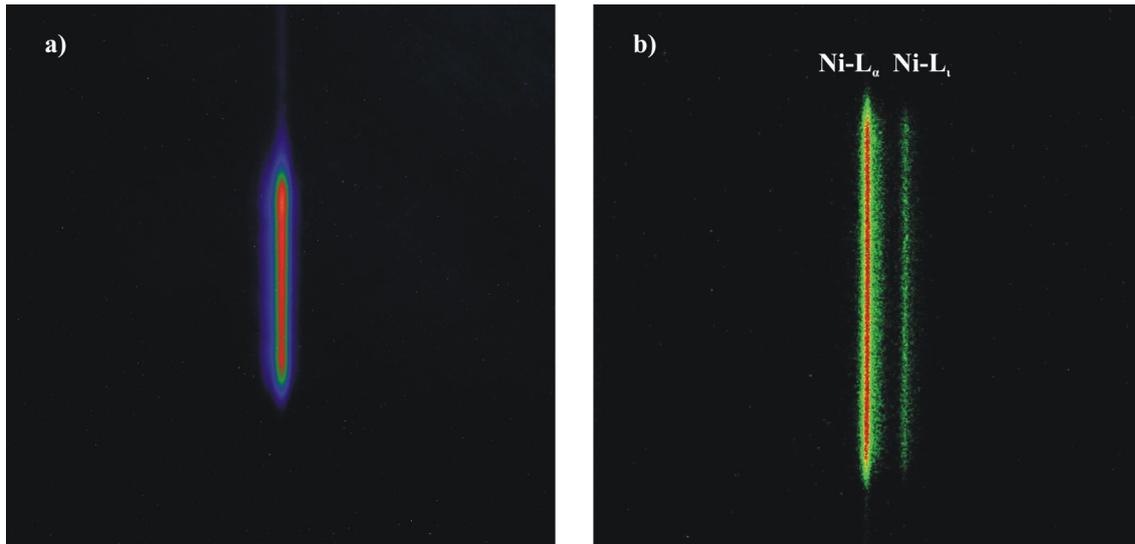


Abbildung 4.6: a) Abbildung des von der Leuchtdiode beleuchteten Eintrittsspalt auf den CCD-Detektor am Ende der Vorjustage. Alle Freiheitsgrade des Gitters sind justiert, so dass sich die Fokusposition der 0. Beugungsordnung am Ort des CCD-Detektors befindet. b) Eine der ersten Aufnahmen von Fluoreszenzstrahlung mit dem WDS. Das CCD-Bild zeigt die von einer Nickelfolie emittierte L-Strahlung bei Anregung knapp oberhalb der Ni-L₃ Absorptionskante.

Die nächsten Justageschritte waren nur unter Verwendung von Röntgenstrahlung möglich und die Messbedingungen (Geometrie, Strahlungsquelle) mussten denen für die späteren Emissionsmessungen an den zu untersuchenden Proben entsprechen. Deshalb wurde das WDS für die folgenden Justageschritte an die Vakuumkammer montiert (siehe Abbildung 4.7). Als Probe für die Erzeugung der für die Justage genutzten Fluoreszenzstrahlung wurde eine dünne Mg-Folie verwendet. Die Folie wurde hierfür mit monochromatischer Undulatorstrahlung (1320 eV) beleuchtet und zur K-Fluoreszenzstrahlung angeregt.

Ziel der im folgendem kurz beschriebenen Justageschritte war das Einstellen des gewünschten Einfallswinkels von 88° und das Einstellen der horizontalen Schneiden. Insbesondere die Justage der beiden Schneiden an dieser Stelle ist sehr wichtig, da diese den vom WDS erfassten Raumwinkel festlegen und deshalb später nicht mehr verändert werden können. Außerdem beeinflussen die beiden Schneiden auch das Abbildungsverhalten des Spektrometers, da sie den beleuchteten Bereich des Gitters bestimmen. Zu Beginn wurden sowohl der Eintrittspalt als auch die horizontalen Schneiden ganz geöffnet und der CCD-Detektor wurde an die Fokusposition der 0. Beugungsordnung gestellt.

Nachdem die Kammer so justiert wurde, dass sich der vom Strahlrohr beleuchtete Fleck auf der Probe (Quellfleck) horizontal und vertikal mittig vor dem Eintrittspalt des WDS befand, wurde der Eintrittspalt auf ca. 50 µm verkleinert. Nun wurde die Höhe des Quellflecks vor dem Eintrittspalt variiert und für jede Position ein Bild mit dem CCD-Detektor aufgenommen. Die vertikale Position des Quellflecks vor dem Eintrittspalt bestimmt den Einfallswinkel auf das Gitter des Spektrometers. Sie lässt sich über die vertikale Position des gesamten Aufbaus (Vakuumkammer und WDS) verändern, da der einfallende Strahl vom Strahlrohr kommend im Raum feststeht. In Abbildung 4.8 ist die Summe aller von dem CCD-Detektor registrierten Ereignisse über der Höhe der UHV-Kammer aufgetragen. Die beiden Flanken der Kurve stellen die Beleuchtung des vorderen bzw. hinteren Endes des Gitters dar. Hier wird die einfallende Strahlung nicht mehr vollständig reflektiert. Im mittleren Bereich der Kurve wird die einfallende Strahlung vollständig reflektiert. Bei guter Vorjustage sollte der gewünschte Einfallswinkel von 88° im letzten Drittel dieses Bereiches liegen.

Nach Einstellung der richtigen vertikalen Position für den Quellfleck, musste der Einfallswinkel auf das Gitter bestimmt werden. Dies ist leider nicht direkt möglich, allerdings lässt sich der Reflexionswinkel der Strahlung am Gitter bezüglich der horizontalen Bewegungsachse des CCD-Detektors ermitteln. Da für die 0. Beugungsordnung Einfallswinkel und Reflexionswinkel gleich sind, ist dies ausreichend. Der Reflexionswinkel wurde ermittelt, indem der CCD-Detektor zuerst horizontal und anschließend vertikal so verschoben wurde, dass der Streifen auf dem CCD-Bild wieder an derselben Position lag. Der Tangens des Winkels zur Horizontalen der am Gitter reflektierten Strahlung bezüglich ergibt sich dann aus dem Verhältnis zwischen vertikaler und horizontaler Verschiebung. Damit der Einfallswinkel der Strahlung auf das Gitter möglichst exakt den gewünschten 88° , entspricht wurde die Höhe der UHV-Kammer um die anfangs gewählte Höhe iterativ variiert und der Reflexionswinkel jeweils bestimmt.

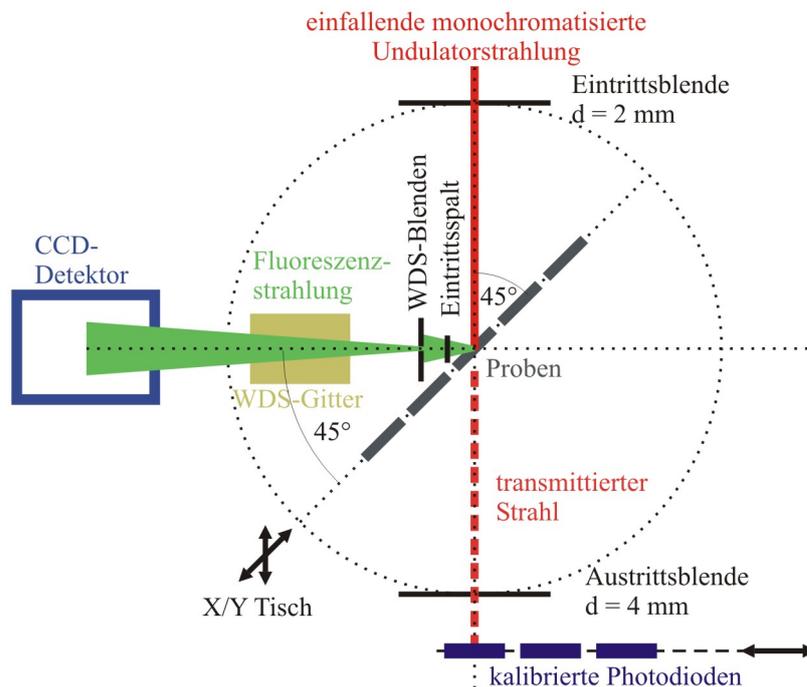


Abbildung 4.7: Experimenteller Aufbau in der Vakuumkammer mit angeschlossenem WDS für die Justagemessungen.

Im nächsten Schritt wurden die beiden horizontalen Schneiden eingestellt. Die Einstellungen für diese sind abhängig von der Öffnung des Eintrittsspalt und müssen deshalb für jede benötigte Spaltgröße bestimmt werden. Dazu wurde die Summe der vom CCD-Detektor registrierten Ereignisse in Abhängigkeit der Schneidenpositionen ermittelt. Beide Blenden wurden so eingestellt, dass die Zahl der Ereignisse um je 5 % reduziert wird. Damit wurde sichergestellt, dass beide Schneiden den erfassbaren Raumwinkel bestimmen. Da die einfallende Strahlung durch diese Einstellung der beiden Schneiden beschränkt wird und dadurch der Mittelpunkt des auf dem Gitter beleuchteten Bereiches verschoben sein kann, wurde im Anschluss der Reflexionswinkel noch einmal überprüft. Alle bis hier durchgeführten Justageschritte der optischen Elemente des WDS mussten nur einmal durchgeführt werden, da die Elemente des WDS so konstruiert sind, dass durch eine Trennung des WDS von der Vakuumkammer und einen späteren Wiederaufbau möglichst keine Veränderungen auftreten.

Für die Vorbereitung der Emissionsmessungen nach dem Anbau des bereits justierten Spektrometers an die Vakuumkammer waren nur noch zwei Justageschritte notwendig. Zuerst musste die Kammerposition so justiert werden, dass der Quellfleck horizontal mittig vor dem Eintrittsspalt liegt. Die Justage der vertikalen Position war nun einfacher, da die beiden horizontalen Schneiden bereits eingestellt waren. Es reichte aus, die vertikale Position der Kammer durchzufahren, die Zählrate auf dem CCD-Detektor aufzuzeichnen und die Schwerpunktsposition zu ermitteln. Abbildung 4.8 zeigt

eine solche Kurve für vollständig geöffnete horizontale Blenden. Für die Überprüfung der Stabilität des WDS wurde im Anschluss an diese Messung immer auch der Reflexionswinkel bestimmt. Der zweite Justageschritt für die Vorbereitung der Emissionsmessungen war die Bestimmung der Fokusposition für die Photonenenergie der zu untersuchenden Fluoreszenzstrahlung.

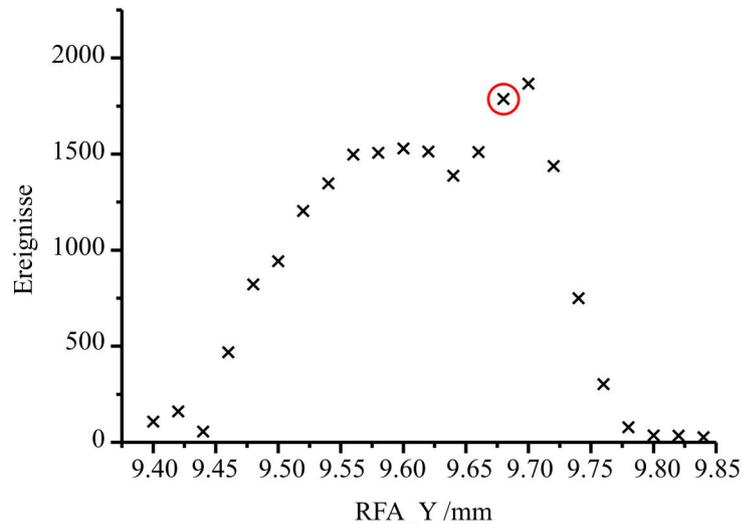


Abbildung 4.8: Gesamtanzahl der vom CCD-Detektor registrierten Ereignisse in Abhängigkeit von der Höhe des WDS (RFA_Y). Die vertikale Position des WDS verändert den Einfallswinkel der Strahlung auf das Gitter. Je höher das WDS steht, umso flacher fällt die Strahlung auf das Gitter. Der rot markierte Punkt entspricht dem gewünschten Einfallswinkel von 88° . Die Höhe des Plateaus in der Mitte der Kurve, - hier fällt die Strahlung vollständig auf das Gitter -, ist nicht über den gesamten Scanbereich konstant, d.h. das Reflexionsvermögen des Gitters ist nicht überall gleich.

4.4. Nachweiseffizienz und Raumwinkel

Die Nachweiseffizienz und der erfasste Raumwinkel des Spektrometers wurden zusammen durch Vergleichsmessungen mit einem kalibrierten Si(Li)-Detektor und einer kalibrierten Blende bestimmt. Dafür wurde die gemessene Zählrate beider Detektoren verglichen, wenn beide die Fluoreszenzstrahlung derselben Probe bei gleichen Anregungsbedingungen nachweisen. Im Folgenden wird diese auf Vergleichsmessungen beruhend Methode beschrieben.

4.4.1 Vergleichsmessungen mit einem kalibrierten Si(Li)-Detektor

Den schematischen Aufbau für diese Messungen zeigt Abbildung 4.9. Der Austausch des WDS gegen einen Si(Li)-Detektor und eine kalibrierte Blende verändert die sonstigen Parameter des Aufbaus nicht, so dass alle experimentellen Parameter für beide Messungen exakt gleich sind, wenn gleichzeitig der einfallende Photonenfluss und die Photonenenergie kontrolliert werden.

Der Si(Li)-Detektor wurde am SX700-Strahlrohr für Dipolstrahlung im PTB-Labor bei BESSY II absolut kalibriert [23]. Seine Nachweiseffizienz ist dadurch mit einer relativen Unsicherheit von 1.5 % im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung bekannt. Der erfasste Raumwinkel wird von der kalibrierten Blende vor dem Detektor festgelegt und beträgt $(5.01 \pm 0.04) \times 10^{-4}$ sr. Die Zahl der detektierten Ereignisse, welche von Photonen einer bestimmten Fluoreszenzlinie erzeugt wurden,

werden dieser Linie durch die Entfaltung des gemessenen Spektrums zugeordnet (siehe Abschnitt 5.2). Der einfallende Photonenfluss während der Spektrenaufnahme kann mittels einer kalibrierten Photodiode mit einer relativen Unsicherheit von 1.0 % [20, 77] ermittelt werden.

Die Zählraten der betrachteten Fluoreszenzlinien wurden aus den Spektren beider Detektionssysteme durch Anpassung eines modellierten Spektrums ermittelt. Dieser Weg ist notwendig, da eine direkte Entfaltung der Spektren mit den Responsefunktionen⁹ mathematisch nicht immer eindeutig ist.

Die Modellierung besteht aus der physikalisch erwarteten spektralen Verteilung der von der Probe emittierten Strahlung und der Faltung dieser Verteilung mit den Responsefunktionen des jeweiligen Detektors. Das Modell der emittierten spektralen Verteilung beinhaltet die Fluoreszenzstrahlung sowie elastisch und inelastisch gestreute Anregungsstrahlung. Zusätzlich werden die resonant Raman-gestreute Strahlung und die in der Probe durch Photoelektronen entstehende Bremsstrahlung für eine physikalische Untergrundmodellierung berücksichtigt. Ein Unterschied zwischen der Modellierung der Spektren für den Si(Li)-Detektor und für das WDS besteht in der spektralen Form der Fluoreszenzlinien. Aufgrund des nur moderaten Auflösungsvermögens des Si(Li)-Detektors ist es hier ausreichend, die Fluoreszenzlinien als monochromatisch zu betrachten (keine natürliche Breite). Für das WDS hingegen müssen die Fluoreszenzlinien in der korrekten Form einer Lorentzverteilung dargestellt werden. Die optimalen Parameter für das Modellspektrum, wie z. B. die Intensitäten der Fluoreszenzlinien, werden dann mittels einer nicht linearen „least-squares“-Anpassung des mit den Responsefunktionen gefalteten Modellspektrums an das gemessene Spektrum ermittelt.

Die Zuordnung der gemessenen Ereignisse in den Spektren des Si(Li)-Detektors mittels der Spektrenentfaltung ist im Rahmen einer relativen Unsicherheit von 2.5 % [14] möglich, wenn keine oder nur geringe Überschneidungen von Peaks verschiedener Fluoreszenzlinien vorhanden sind. Im Falle des WDS ist die relative Unsicherheit dieser Zuordnung von der Qualität der Responsefunktionen abhängig, welche nicht für alle Photonenenergien gleich ist. Die relative Unsicherheit der Entfaltung der WDS Spektren reicht von 2.5 % für Linien nahe der Fokusenergie bis 5.0 % für Linien mit Photonenenergien, die nicht mehr optimal fokussiert werden (siehe Abschnitt 4.5.6 ab Seite 62).

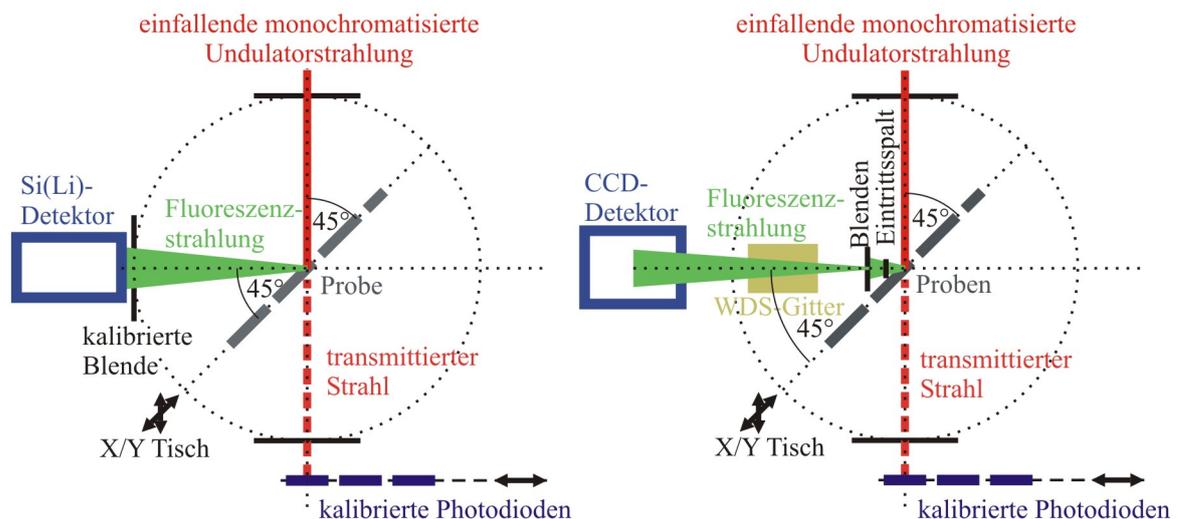


Abbildung 4.9: WDS und Si(Li) können jeweils an die gleiche Vakuumkammer montiert werden. Dadurch bleibt die Messgeometrie gleich wenn ausgewählte Proben einmal mit dem WDS und mit dem Si(Li)-Detektor gemessen werden. Über den gemessenen einfallenden Photonenfluss kann das Verhältnis der jeweiligen Produkte aus Raumwinkel und Nachweiseffizienz zwischen den beiden Detektionssystemen bestimmt werden.

⁹ Die Responsefunktionen beschreiben das Ansprechverhalten des Detektionssystems.

Der erfassbare Raumwinkel kann für das WDS nicht, wie bei den Si(Li)-Messungen, getrennt vom Detektorsystem festgelegt werden, sondern ist immer von den Einstellungen der optischen Elemente (Eintrittsspalt und Blenden) abhängig. Der Raumwinkel ließe sich auch nur mit mäßiger Genauigkeit direkt bestimmen, da er nicht nur von der Breite des Eintrittsspalt, sondern auch vom Abstand zwischen den Schneiden im Blendensystem und dem Quellfleck auf der Probe abhängt. Die exakten Positionen der optischen Elemente, insbesondere ihr Abstand zum Quellfleck auf der Probe können jedoch nur mit moderater Genauigkeit bestimmt werden. Für den Abstand des Eintrittsspalt zur Probenoberfläche wurde beispielsweise ein Wert von (10.0 ± 0.5) mm ermittelt. Dies entspricht einer relativen Unsicherheit von 5 % allein für diese Größe, welche einer relativen Unsicherheit von ca. 7 % für den Raumwinkel entspräche, da dieser quadratisch von diesem Abstand abhängt.

In Anbetracht dieser Schwierigkeiten und der Tatsache, dass für die später notwendige absolute Quantifizierung der emittierten Fluoreszenzphotonen immer das Produkt aus Raumwinkel und Nachweiseffizienz benötigt wird, wurde darauf verzichtet, den Raumwinkel und die Nachweiseffizienz des WDS separat voneinander zu bestimmen. Es wurde stattdessen das Produkt aus Raumwinkel und Nachweiseffizienz für die später verwendeten Eintrittsspaltbreiten ermittelt.

4.4.2 Unterschiede zwischen CCD- und Si(Li)-Detektor

Das Detektionsprinzip des Si(Li)-Detektors und des im WDS verwendeten CCD-Detektors basieren auf der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch Absorption von Photonen in einer Siliziumschicht, welche keine freien Ladungsträger besitzt (Verarmungszone). Beide Detektorsysteme messen die so entstehende Ladung. Dieser Prozess findet im Kristall des Si(Li)-Detektors und in jedem Pixel des CCD-Detektors statt. Im Unterschied zum Si(Li)-Detektor speichert jedes Pixel des CCD-Detektors die erzeugte Ladung, bis der Detektor ausgelesen wird, während der Si(Li)-Detektor jeden erzeugten Ladungspuls einzeln verarbeitet. Dieser Unterschied bewirkt, dass der CCD-Detektor die Zahl der erzeugten Elektronen innerhalb der Belichtungszeit integral misst und die Information über die Höhe der einzelnen dazu beitragenden Ladungspulse verloren geht. Damit geht auch die Information über die Energie des einzelnen absorbierten Photons verloren und man erhält einen Messwert (Zahl der Elektronen) für jedes Pixel, der proportional zur Energie und Anzahl der absorbierten Photonen ist. Der Si(Li)-Detektor ermittelt dagegen für jedes absorbiertes Photon zuerst dessen Energie anhand der Höhe des erzeugten Ladungspulses, welcher durch die zur Photonenenergie proportionalen Anzahl erzeugter Elektronen-Loch-Paare bestimmt ist, und zählt anschließend mithilfe eines Vielkanalanalysators (MCA) die Ereignisse in Abhängigkeit der Energie (MCA-Kanal) des absorbierten Photons. Damit ist die Zahl der Ereignisse in einem Kanal selbst nicht mehr abhängig von der Energie des Photons.

Wenn der einfallende Photonenfluss gering genug ist und die Auslesegeschwindigkeit des CCD-Detektors hoch genug, dann kann dieser auch im so genannten Einzelphotonenmodus betrieben werden. Dabei wird die Belichtungszeit so kurz gewählt, dass jeweils nur maximal ein Photon pro Pixel absorbiert wird. In diesem Modus arbeitet der CCD-Detektor so als wäre jeder Pixel ein einzelner Si(Li)-Detektor und die Zahl der in einem Pixel erzeugten Elektronen ist proportional zur Energie des Photons. Die Energie des absorbierten Photons kann deshalb für jeden Pixel bestimmt werden und dann auf gleiche Weise wie mit einem MCA gezählt werden. Der für das Spektrometer verwendete Detektor erlaubt eine maximale Pixelauslesefrequenz von 1 MHz, d. h. man benötigt ca. eine Sekunde für das Auslesen eines CCD-Bildes (1024 x 1024 Pixeln). Hinzukommt noch, dass die Software des Detektors ca. 30 s für das Speichern eines Bildes benötigt. Dieses ist für eine praktikable

Spektrenaufnahme deutlich zu lang, da ein erheblicher Teil der Messzeit für das vielfache Auslesen des Detektors veranschlagt werden müsste. Vor dem Hintergrund, dass die Information über die Photonenenergie hier überhaupt nicht benötigt wird, da die einfallende Strahlung bereits vom Gitter des Spektrometers spektral zerlegt wird und das energetische Auflösungsvermögen der einzelnen Pixel deutlich geringer ist. Deshalb wurde der CCD-Detektor nicht im Einzelphotonenmodus betrieben und die gemessenen Ereignisse in den WDS-Spektren sind immer proportional zur Anzahl und Energie der absorbierten Photonen.

4.4.3 Spektrale Empfindlichkeit (Nachweiseffizienz)

Die Nachweiseffizienz eines Si(Li)-Detektors wird üblicherweise in Form einer Nachweiswahrscheinlichkeit angegeben. Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit welcher ein auf den Detektor einfallendes Photon in Form eines Ereignisses nachgewiesen wird und setzt sich aus der Eintrittsfenstertransmission sowie verschiedenen Prozesse des Ladungsträgerverlusts im eigentlichen Detektorkristall zusammen. Für Ni-L α Fluoreszenzstrahlung (848.7 eV)¹⁰ beträgt die Nachweiseffizienz des verwendeten Si(Li)-Detektors beispielsweise 0.66 ± 0.01 .

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, sind die Zählraten, welche das WDS liefert, im Gegensatz zum Si(Li)-Detektor, proportional zur Anzahl der einfallenden Photonen und zu deren Photonenenergie. Deshalb ist es für das WDS nicht sinnvoll, eine Nachweiswahrscheinlichkeit als Maß für die Nachweiseffizienz anzugeben, obwohl dies viele Hersteller von CCD-Detektoren in Form der Quanteneffizienz tun. Die Quanteneffizienz, oder auch Quantenausbeute [78] genannt, gibt das Verhältnis detektierter Elektronen zu der Zahl der einfallenden Photonen an und berücksichtigt deshalb die direkte Abhängigkeit von der Photonenenergie nicht. Die geeignetere Größe ist hier die spektrale Empfindlichkeit [78], welche den gemessenen Strom in Abhängigkeit der auf die Detektorfläche einfallenden Strahlungsleistung für eine bestimmte Photonenenergie E angibt. Durch den Bezug auf die einfallende Strahlungsleistung wird die direkte Abhängigkeit der Zahl der erzeugten Elektronen (Elementarladungen e) von der Photonenenergie berücksichtigt. Den Zusammenhang zwischen Quantenausbeute $\eta_e(E)$ und Spektraler Empfindlichkeit $s(E)$ gibt Gleichung (4.5) an.

$$\eta_e(E) = \frac{E}{e} s(E) \quad (4.5)$$

In SI-Einheiten wird die spektrale Empfindlichkeit in Ampere pro Watt angegeben. Durch Umrechnung dieser Einheiten erkennt man den Zusammenhang zum Messprinzip des CCD-Detektors sehr leicht. Der Strom kann in Elektronen pro Sekunde und die Strahlungsleistung in Photonen pro Sekunde mal Photonenenergie angegeben werden. Das ergibt dann eine Angabe für die spektrale Empfindlichkeit in Elektronen pro Elektronenvolt. Es wird also die gemessene Ladung in Abhängigkeit von Anzahl und Energie der einfallenden Photonen angegeben. Die in die Umrechnung von Strom und Strahlungsleistung auf Elektronen pro Elektronenvolt eingehenden Größen heben sich gegenseitig auf, so dass der nominelle Wert der spektralen Empfindlichkeit für die Angabe in AW^{-1} und Elektronen pro Elektronenvolt gleich bleibt. Im Folgenden wird zur Vereinfachung der Begriff der Nachweiseffizienz für das WDS und für den Si(Li)-Detektors verwendet, wobei jeweils die spektrale Empfindlichkeit bzw. die Nachweiswahrscheinlichkeit gemeint ist.

¹⁰ Die Fluoreszenzenergien und die Bindungsenergie der L₃-Schale von Nickel sind der aktuellen Datenbank für Röntgenspektroskopie [69] des „National Institute of Standards and Technology“ entnommen.

4.4.4 Produkt aus spektraler Empfindlichkeit und Raumwinkel des WDS für Nickel $L\alpha_{1,2}$ -Strahlung

Da die spektrale Empfindlichkeit des WDS und die Nachweiseffizienz des Si(Li)-Detektors von der Photonenenergie der zu messenden Strahlung abhängen, wurden die Vergleichsmessungen jeweils für die bei den späteren Emissionsmessungen mit dem WDS relevanten Photonenenergien durchgeführt. Im Folgenden soll die Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit des WDS bezogen auf den Einheitsraumwinkel am Beispiel der Ni-L-Fluoreszenzstrahlung dargestellt werden.

Die Röntgenemission einer nominell 0.5 μm dicken Nickelfolie (Reinheit 99.99 %) wurde zum einen mit dem kalibrierten Si(Li)-Detektor und zum anderen mit dem WDS unter gleichen experimentellen Bedingungen gemessen. Damit beide Messungen miteinander vergleichbar sind, wurde der einfallende Photonenfluss während beider Messungen unter mit einer kalibrierten Diode [20] ermittelt. Außerdem wurden die gleichen Einstellungen für Strahlrohr und Messkammer benutzt. Die Photonenenergie des Monochromators betrug 860.9 eV, so dass nur die L_3 Schale (852.7 eV) ionisiert und damit nur $L\alpha$ (848.7 eV) und $L\beta$ (741.9 eV) Fluoreszenzstrahlung von der Probe emittiert wurde¹⁰. Dies hat den Vorteil, dass das Auflösungsvermögen des Si(Li)-Detektors gerade noch ausreicht, die $L\alpha$ Fluoreszenzlinie unter Verwendung der bekannten Responsefunktionen gut von der $L\beta$ Linie getrennt quantifizieren zu können. Die $L\beta$ Linie lässt sich wegen der Überlappung mit der deutlich intensiveren $L\alpha$ Linie nur mit erhöhter Unsicherheit bestimmen. Die rund zehnfach höhere Zählrate der $L\alpha$ -Linie gegenüber der $L\beta$ -Linie und die zugehörige relative Unsicherheit von 2.5 % kann eine relative Unsicherheit von bis zu 10 % für die Bestimmung $L\beta$ Zählrate verursachen. Die beiden mit dem Si(Li)-Detektor und dem WDS gemessenen Spektren sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Beide sind auf die einfallende Strahlungsleistung normiert und wurden für die Bestimmung der Zählraten mit Hilfe der jeweiligen Responsefunktionen entfaltet. Der erfasste Raumwinkel der Si(Li)-Messung betrug $(5.01 \pm 0.04) \times 10^{-4}$ sr, die Nachweisempfindlichkeit für Ni- $L\alpha$ Photonen beträgt $(65.7 \pm 1.0) \%$.

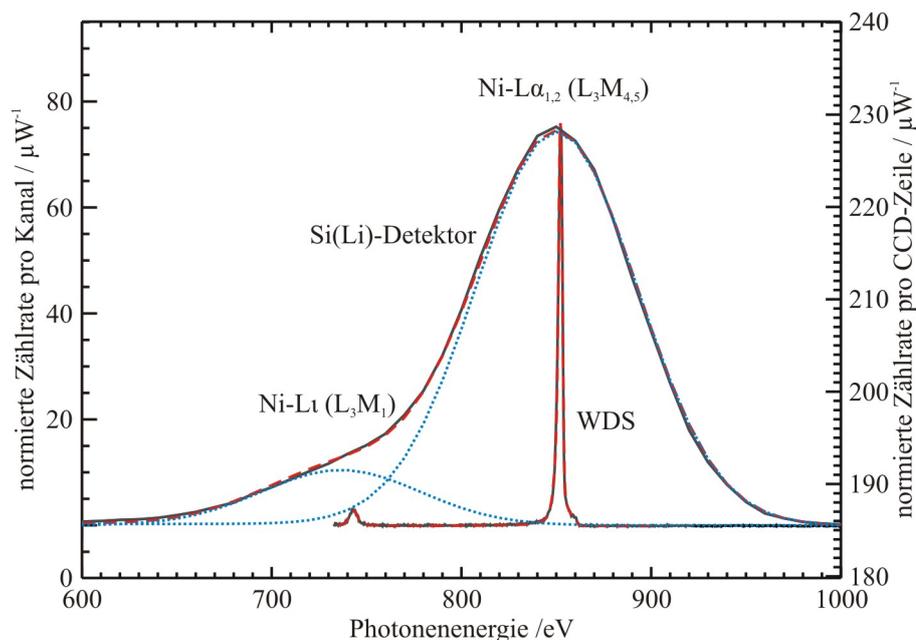


Abbildung 4.10: L_3 -Emissionsspektrum einer dünnen Nickelfolie, aufgenommen mit einem Si(Li)-Detektor und dem WDS. Die angepassten spektralen Verteilungen sind rot gestrichelt gezeichnet. Für das Si(Li)-Spektrum sind die Verteilungen der beiden Fluoreszenzlinien separat dargestellt (blau). Das Verhältnis der Peakflächen für beide Linien wird von den beiden Detektionssystemen unterschiedlich modifiziert, siehe Abschnitt 4.4.3.

Für das gewählte Beispiel ergibt sich aus den in Abbildung 4.10 gezeigten Spektren ein Verhältnis von 0.225 für die mit dem WDS zu den mit dem Si(Li) gemessenen Zählraten der Ni-La Fluoreszenzstrahlung. Dieses Verhältnis wurde mit einer Eintrittsspaltbreite des WDS von 21.3 μm ermittelt. Mit dieser Spaltbreite wurden die Messungen für die experimentelle Bestimmung des WDS-Ansprechverhaltens und die Messungen für die Bestimmung der atomaren Fundamentalparameter für die Ni-L Emission durchgeführt. Das ermittelte Verhältnis zeigt, dass im Durchschnitt für ca. jedes vierte vom Si(Li)-Detektor registrierte Ni-La Photon ein Ereignis vom WDS registriert wird. Dieser Wert ist sehr klein, da pro absorbierten Ni-La Photon in einem Pixel des CCD-Detektors durchschnittlich ca. 230 Elektronen¹¹ erzeugt werden [79]. Bezieht man dieses Verhältnis zwischen WDS und Si(Li) Zählrate auf die Nachweiseffizienz und den Raumwinkel des Si(Li)-Detektors für die Ni-La Photonenenergie erhält man einen Wert von $(9.2 \pm 0.4) \times 10^{-8} \text{ AW}^{-1}\text{sr}$ für die auf den Einheitsraumwinkel bezogene spektrale Empfindlichkeit des WDS bei dieser Photonenenergie. Die relative Unsicherheit von 4.2 % für diesen Wert ergibt sich aus den Unsicherheiten der Zählratenbestimmungen für Si(Li)- und WDS-Spektren, siehe Abschnitt 5.2.3 auf Seite 72.

Da die spektrale Empfindlichkeit des WDS auf die beschriebene Weise nur für die Photonenenergie von Ni-La Strahlung bestimmt werden konnte, wurde der relative Verlauf der spektralen Empfindlichkeit für den gesamten, in den Spektren für diese Detektorposition erfassten Energiebereich berechnet. Der relative Verlauf wurde dann auf den bekannten Absolutwert der Empfindlichkeit für Ni-La (848.7 eV)¹⁰ normiert. Die Energieabhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit wird von der spektralen Empfindlichkeit des CCD-Detektors und der Beugungseffizienz des Gitters bestimmt. Die Beugungseffizienz des Gitters (Abbildung 4.11a) konnte mit einem Reflektometer am Plangittermonochromator-Strahlrohr für Dipolstrahlung der PTB mit kleiner relativer Unsicherheit ($< 1.0 \%$) gemessen werden. Die spektrale Empfindlichkeit des CCD-Detektors konnte bisher noch nicht direkt gemessen werden, ihr relativer Verlauf wurde daher berechnet. Die Berechnung basiert auf der Annahme, dass die Energieabhängigkeit nur durch die Absorption der einfallenden Strahlung von einer Schicht unvollständiger Ladungssammlung an der Oberfläche des Detektors bestimmt wird. Der Bereich der unvollständigen Ladungssammlung wurde für die Berechnung als so genannte Totschicht angenommen in der keine Ladungssammlung stattfindet und die einfallende Strahlung vor Erreichen der darunter liegenden Schicht vollständiger Ladungssammlung geschwächt wird. Die Dicke dieser Totschicht wurde aus dem Kantensprung an der Silizium L-Absorptionskante in der vom Hersteller angegebenen Quanteneffizienz des CCD-Detektors ermittelt. Zusätzlich wurde angenommen, dass die Totschicht aus Silizium mit einer 3 nm SiO₂-Schicht an der Oberfläche besteht. Da keine Angaben zu den Unsicherheiten der Quanteneffizienz vorlagen und der Kantensprung nur grob bestimmt werden konnte, ist die ermittelte Totschichtdicke von 63 nm mit einer angenommenen relativen Unsicherheit von 10 % behaftet. Diese relative Unsicherheit hat allerdings nur einen geringen Einfluss auf den relativen Verlauf der spektralen Empfindlichkeit des CCD-Detektors. So ergibt sich beispielsweise für das später benötigte Verhältnis der spektralen Empfindlichkeit des WDS für die Photonenenergien der Ni-L α und La Strahlung ein Betrag zur relativen Unsicherheit von nur 1.1 %. Die mit der beschriebenen Methode extrapolierte spektrale Empfindlichkeit des WDS ist in Abbildung 4.11b dargestellt.

¹¹ Es wurden pro gezähltem Ereignis 0.7 Elektronen detektiert (Gainfaktor=0.7). Das Verhältnis der detektierten Elektronen bezüglich der in den Raumwinkel des Si(Li)-Detektor emittierten Photonen ergibt sich damit wie folgt: $0.225/0.7 * 0.657 = 0.211$ Zu beachten ist hier das der Raumwinkel der Detektion für die Messungen mit dem Si(Li)-Detektor schätzungsweise 50-mal größer war als mit dem WDS.

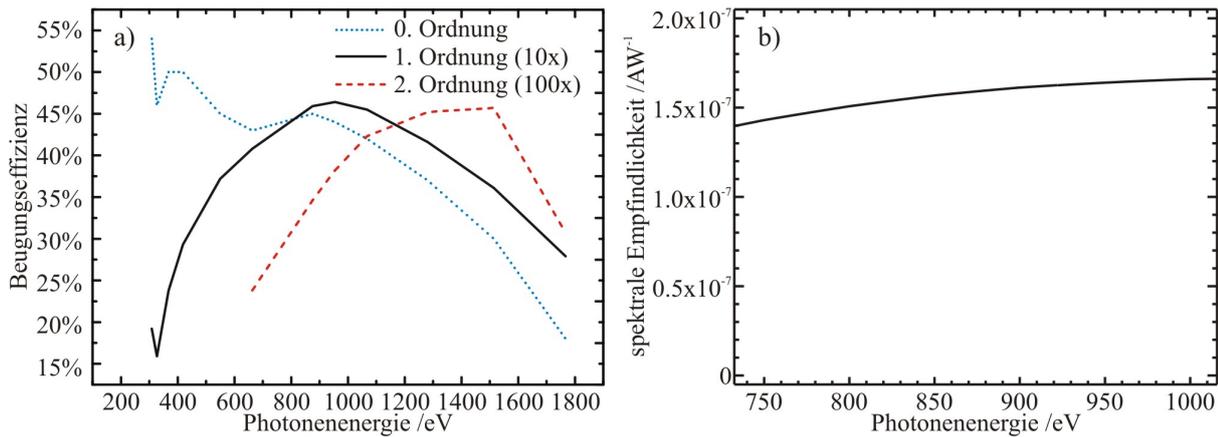


Abbildung 4.11: a) Beugungseffizienz des WDS-Gitters, gemessen mit einem Reflektometer im PTB-Labor. b) Spektrale Empfindlichkeit des WDS über den erfassbaren Energiebereich für eine Position des CCD-Detektors am Rowlandkreis die für die Fokussierung von Ni-La Strahlung optimal ist (Fokusposition).

4.5. Ansprechverhalten und Auflösungsvermögen

4.5.1 Ansprechverhalten

Das Ansprechverhalten eines Spektrometers wird durch die effektive spektrale Gerätefunktion [78] beschrieben, welche häufig auch als Responsefunktion bezeichnet wird. Diese Funktion setzt sich für das WDS aus der spektralen Durchlassfunktion des Spektrometers, bestimmt durch die betreffenden Parameter von Spalt, Blenden und Gitter, sowie der spektralen und räumlichen Empfindlichkeit des CCD-Detektors zusammen. Die spektrale Durchlassfunktion beschreibt die spektralen Eigenschaften eines Spektrometers und entspricht dem Produkt aus dem spektralen Transmissionsgrad und dem Durchlassprofil. Der spektrale Transmissionsgrad gibt die Schwächung der einfallenden Strahlung beim Durchgang durch den Spektralapparat in Abhängigkeit der Wellenlänge der Strahlung und Einstellwellenlänge¹² des Spektrometers an. Das Durchlassprofil, auch Apparatefunktion genannt, gibt im Fall des WDS die räumliche und spektrale Verteilung der durchgelassenen Strahldichte auf den CCD-Detektor an. Die effektive spektrale Gerätefunktion beschreibt, vereinfacht gesagt, wie die einfallende Strahlung einer bestimmten Wellenlänge auf dem CCD-Detektor abgebildet wird und wie dieses Bild vom Detektor registriert wird. Im Fall monochromatischer Strahlung beschreibt diese Funktion also die Form des dazugehörigen Linienprofils im registrierten Spektrum.

4.5.2 Messverfahren

Für ein Gitterspektrometer in Rowlandkreisgeometrie, wie das hier vorliegende WDS, wird üblicherweise angenommen, dass die Responsefunktionen Gaußfunktionen sind, welche nur durch die Breite und die Schwerpunktsposition charakterisiert werden können. Für eine Spektrenentfaltung mit möglichst kleinen relativen Unsicherheiten ist es jedoch erforderlich die Responsefunktionen genauer zu beschreiben. Insbesondere für die Quantifizierung schwacher Satellitenlinien, welche nahe an einer

¹² Die Photonenergie der Strahlung welche an der eingestellten Position des CCD-Detektors am Rowlandkreis fokussiert wird entspricht der Einstellwellenlänge des WDS.

starken Diagrammlinie im Spektrum liegen, ist es wichtig, die Form der Diagrammlinie im Spektrum sehr genau zu beschreiben, da die Ausläufer der Diagrammlinie oft erheblich zum Untergrund der Satellitenlinie beitragen. Deshalb wurden die Responsefunktionen für das WDS mit Hilfe direkter Messung von monochromatisierter Undulatorstrahlung bestimmt (Abbildung 4.12).

Die UHV-Kammer mit dem WDS wurde dazu gegenüber der RFA-Messanordnung um 90° gedreht, so dass das WDS vom direkten Strahl des PGM-Strahlrohres beleuchtet wurde, im Folgendem als 0° -Geometrie bezeichnet. Außerdem wurde die gesamte UHV-Kammer um 1.5° bezüglich der Horizontalen gekippt, um den Einfallswinkel teilweise einzustellen. Zusätzlich wurde 810 mm vor dem Eintrittsspalt des WDS eine Polykapillar-Optik in den Strahl gebracht und so justiert, dass der Strahl um 0.5° nach unten abgelenkt wurde. Der Eintrittsspalt des WDS befand sich bei diesen Messungen 10 mm hinter der Fokusposition des PGM-Strahlrohres. Damit befand sich die Polykapillaroptik 800 mm vor dieser Fokusposition. Insgesamt bewirkten die leicht verkippte Justage und die Position der Polykapillaroptik weit vor dem Strahlrohrfokus, dass der Strahl aufgefächert wurde (Abbildung 4.12).

Der so erzeugte Strahlenfächer trifft auf den Eintrittsspalt des WDS und in Abhängigkeit von der Höhe des WDS tritt ein dünner Strahl unter einem dadurch vorgewählten Winkel durch den Eintrittsspalt. Da die Polykapillaroptik weit vom Spalt entfernt ist, ist dieser dünne einfallende Strahl fast parallel und leuchtet deshalb nicht den gesamten, vom WDS erfassbaren Raumwinkel aus. Der Strahl trifft das Gitter und wird dort reflektiert bzw. gebeugt. Wenn sich der CCD-Detektor in der Nähe der Fokusposition für die am PGM-Strahlrohr eingestellte Photonenenergie befindet, trifft der Strahl auf die CCD-Oberfläche und erzeugt dort ein Bild. Durch Aufnahme dieses Bildes erhält man das Ansprechverhalten des WDS für den dünnen Strahl für einen bestimmten Einfallswinkel und für die eingestellte Photonenenergie.

Durch Änderung der UHV-Kammerhöhe kann man die Höhe des WDS in Bezug auf den Strahlenfächer der Polykapillaroptik und damit den Einfallswinkel ändern. Wiederholt man die oben beschriebene Messung für alle möglichen Einfallswinkel, kann das Ansprechverhalten bei vollständiger Ausleuchtung des erfassbaren Raumwinkels des WDS durch Kombination der einzelnen Spektren ermittelt werden. Damit bei einer solchen Messreihe der Raumwinkel des WDS mit dem Raumwinkel während der RFA-Messungen übereinstimmt, müssen Eintrittsspalt und die beiden horizontalen Schneiden entsprechend gleich eingestellt werden. Die beiden horizontalen Schneiden begrenzen dabei die möglichen Einfallswinkel. Typischerweise betrug der minimal mögliche Einfallswinkel 87.90° und der maximale 88.10° . Die Winkelschrittweite für die Messreihen lag knapp unter 0.01° . Abbildung 4.13a im nächsten Abschnitt zeigt zwei Spektren einer solchen Messreihe. Der CCD-Detektor befand sich dafür in der Nähe der Fokusposition für Ni- $L\alpha$ Strahlung mit einer Photonenenergie von 852.5 eV. Die Spektren ergeben sich durch Summation aller Ereignisse, die sich in einer CCD-Zeile befinden und geben den räumlichen Verlauf der Zählrate in Dispersionsrichtung auf der Detektoroberfläche wieder. Da hier vorerst nur die Form der Spektren von Interesse ist, wurden alle Spektren auf eins normiert. Für eine spätere Normierung auf den durch den Eintrittsspalt und die Blenden gelangten Photonenfluss wurden die Messreihen mit einer Photodiode (WDS-Diode) hinter den beiden horizontalen Schneiden wiederholt und so der einfallende Photonenfluss für jeden Einfallswinkel bestimmt.

Seitenansicht

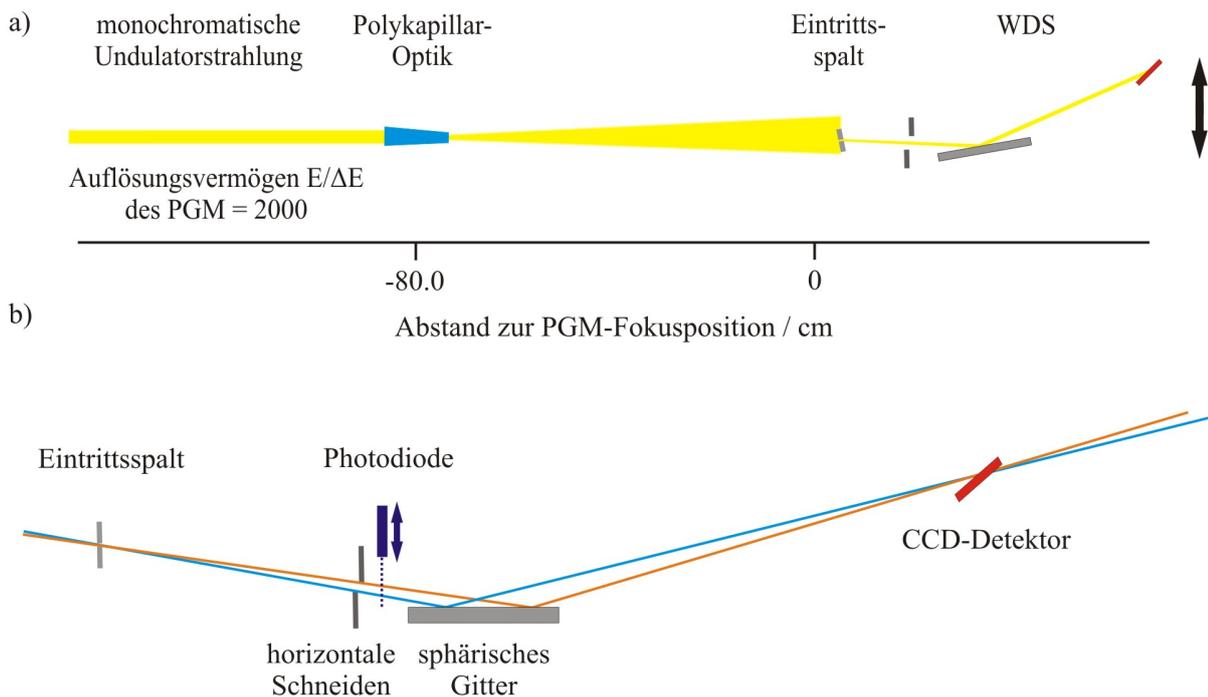


Abbildung 4.12: a) Skizze des Aufbaus für die direkte Beleuchtung des WDS mit monochromatischer Undulatorstrahlung (0° -Geometrie) für die Bestimmung des Ansprechverhaltens. b) Skizze für den Strahlverlauf im WDS für den maximal und minimal möglichen Einfallswinkel.

4.5.3 Modellierung der Responsefunktionen

Der Verlauf der einzelnen Spektren gemessen für verschiedene Einfallswinkel in 0° -Geometrie wurde modelliert und die Parameter für diese Modellspektren wurden durch Anpassung an die gemessenen Spektren bestimmt (globales Chi-Quadrat-Kriterium). Das Modell für den Verlauf der in der 0° -Geometrie gemessenen Spektren besteht aus drei Teilen, welche verschiedene Effekte der Abbildung des Eintrittsspalt auf die Oberfläche des CCD-Detektors, sowie der Detektion der Strahlung durch den CCD-Detektor beschreiben.

Der modellierte Verlauf ist in Abbildung 4.13a und Abbildung 4.13b jeweils gestrichelt eingezeichnet, er beschreibt insbesondere auch die weit reichenden Ausläufer der Linienprofile sehr gut, wobei die Zählrate gegenüber dem Maximum um drei Größenordnungen abfällt. In Abbildung 4.13a ist deutlich zu erkennen, dass die Schwerpunktspositionen der beiden Spektren für unterschiedliche Einfallswinkel zueinander verschoben sind. Der Grund hierfür ist, dass sich der CCD-Detektor für diese Messungen nicht an der Fokusposition für die einfallende Strahlung mit 771.6 eV Photonenenergie befand. In Abbildung 4.13b ist die Verschiebung der Schwerpunktspositionen der beiden Spektren deutlich kleiner, da die Photonenenergie der einfallenden Strahlung mit 867.9 eV fast der Energie entsprach, welche an der eingestellten Detektorposition am Rowlandkreis optimal fokussiert wird.

Der erste Teil des Modells für die Spektren ist ein Kastenprofil. Die Breite dieses Kastenprofils wird von der Breite w des Eintrittsspalt und der eventuellen Abschattung des Strahls durch die horizontalen Blenden bestimmt. Die Höhe des Kastenprofils wurde durch die Normierung der Spektren auf eins gesetzt. Der zweite Teil besteht aus einer Gaußfunktion, mit welcher das Kastenprofil des ersten Teils gefaltet wird. Diese Gaußfunktion beschreibt zwei Effekte, welche hier nicht getrennt bestimmt werden konnten: Erstens die begrenzte Ortsauflösung des CCD-Detektors,

welche größer als ein Pixel sein kann [32] und zweitens das Abbildungsverhalten des Spektrometers für den dünnen einfallenden Strahl. Der dritte Anteil der Modellfunktion beschreibt die räumliche Verteilung der am Eintrittsspalt gebeugten Strahlung. Dieser Teil wird mit Gleichung (4.6) [80] in Abhängigkeit des Winkels φ zwischen direktem und gebeugtem Strahl und der Spaltbreite w berechnet. Multipliziert mit einem Skalierungsfaktor wird Gl. (4.6) zu den zwei bereits erwähnten Teilen der Modellfunktion hinzu addiert. Der Skalierungsfaktor wird mittels der Anpassungsprozedur bestimmt.

$$I(\varphi) = \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda} w \sin \varphi\right)}{\left(\frac{\pi}{\lambda} w \sin \varphi\right)^2} \quad (4.6)$$

Die für jedes Einzelspektrum angepasste Modellfunktion beschreibt auf vereinfachte Weise die Abbildung des dünnen Strahls durch die optischen Elemente des WDS für den jeweiligen Einfallswinkel. Die Anpassung der Modellfunktionen an die Einzelspektren zeigt, dass nur zwei Parameter der Modellfunktion vom Einfallswinkel abhängen, die Breite und die Position des Kastenprofils im Spektrum. Alle anderen Parameter sind innerhalb kleiner Schwankungsbereiche konstant für alle Einfallswinkel. Die Breite des Kastenprofils nimmt mit größer werdendem Einfallswinkel zu. Diese Zunahme wird durch die winkelabhängige Projektion der Strahlbreite, welche in senkrechter Richtung durch den Eintrittsspalt bestimmt wird, auf den 16° zur Horizontalen geneigten CCD-Detektor verursacht. Das Verhalten der Schwerpunktsposition des Kastenprofils in Abhängigkeit vom Einfallswinkel hängt stark davon ab, wo sich der CCD-Detektor bezüglich der Fokusposition für die Photonenenergie der einfallenden Strahlung befindet. Befindet sich der CCD-Detektor an der Fokusposition für die Energie der einfallenden Strahlung, verändert sich die Position des Kastenprofils nur sehr wenig, außerhalb der Fokusposition dagegen deutlich stärker (Abbildung 4.13).

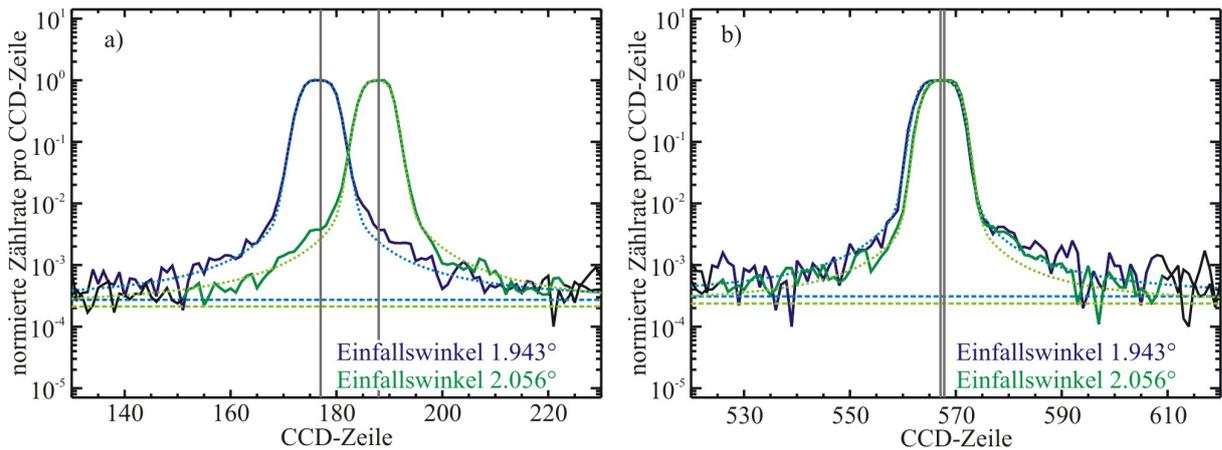


Abbildung 4.13: WDS-Spektren für die Bestimmung der Responsefunktionen aufgenommen in 0° -Geometrie mit je zwei verschiedenen Einfallswinkeln für Photonenenergien von a) 771.6 eV und b) 867.9 eV der einfallenden Undulatorstrahlung. An die Kurven wurde jeweils der Modellverlauf (gestrichelte Linien) mittels eines globalen χ^2 -Kriteriums angepasst. Der CCD-Detektor stand in der Fokusposition für die Ni-La Photonenenergie. Die Verschiebung der Schwerpunktspositionen mit dem Einfallswinkel hängt von der Photonenenergie der einfallenden Strahlung ab, da die Fokussierung nur für eine bestimmte Energie optimal ist.

Diese Modellierung der Einzelspektren aus der 0°-Geometrie erlaubt es nun, die Responsefunktionen für Messungen in RFA-Geometrie zusammzusetzen. Dafür wird aber noch die vom WDS erfasste Winkelverteilung der Strahlungsquelle benötigt. Die Strahlungsquelle der RFA-Messungen wird durch das Intensitätsprofil des Strahlflecks auf der Probe bestimmt. Das Intensitätsprofil des PGM-Strahlrohrs wurde während einer PTB-Hauptnutzerschicht (bei stark reduziertem gespeicherten Ringströmen) mittels eines CCD-Detektors aufgenommen (siehe Abbildung 4.14). Unter der Annahme, dass das vertikale Intensitätsprofil des Strahls einer Gauß-Verteilung entspricht, wurde eine vertikale Halbwertsbreite von 77.2 µm für das Intensitätsprofil bestimmt. Die Standardabweichung σ der Gauß-Verteilung betrat somit 32.9 µm. Der vom Strahlrohr beleuchtete Fleck auf der Probe befindet sich horizontal 10 mm vor dem Eintrittsspalt des WDS und vertikal ca. 0.35 mm oberhalb des Spaltes (Einfallswinkel 88°). Aus diesen geometrischen Angaben, dem gemessenen Intensitätsprofil des Strahlflecks und unter der Annahme, dass Fluoreszenzstrahlung annähernd isotrop in alle Richtungen abgestrahlt wird, kann die Winkelverteilung der Strahlungsquelle berechnet werden. Im Unterschied zu den Messungen in der 0°-Geometrie leuchtet diese Quelle der Strahlung in RFA-Geometrie das WDS vollständig aus.

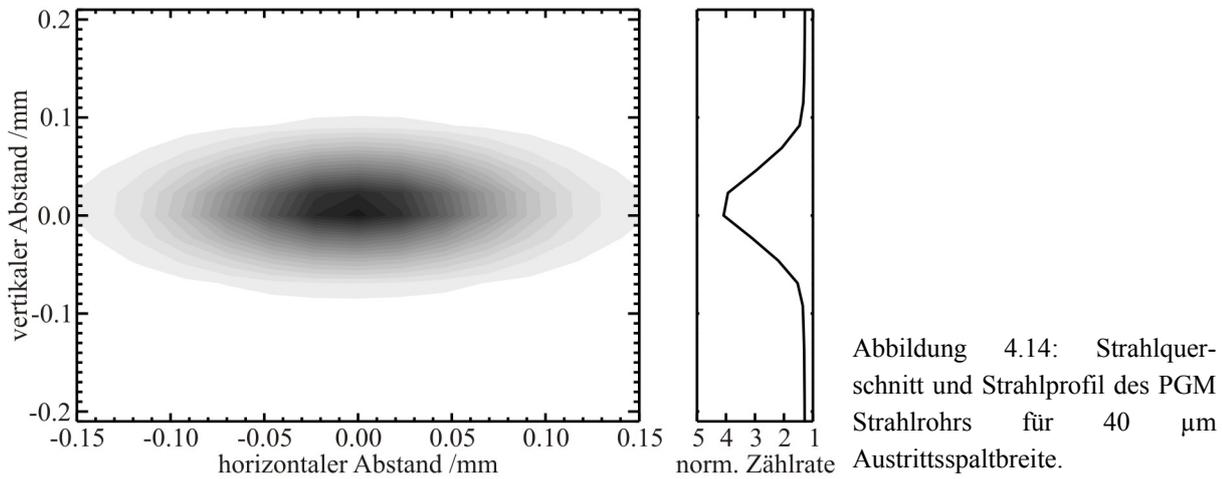


Abbildung 4.14: Strahlquerschnitt und Strahlprofil des PGM Strahlrohrs für 40 µm Austrittsspaltbreite.

Die vom WDS erfasste Winkelverteilung ist gegenüber der Winkelverteilung des Quellflecks auf der Probe durch das Blendensystem eingeschränkt, siehe Abbildung 4.15. Die erfasste Winkelverteilung kann nach Gleichung (4.7) in Form der Intensität $I(\alpha)$ in Abhängigkeit des Einfallswinkels α berechnet werden und ist für die Einstellungen des Blendensystems bei 21.3 µm Eintrittsspaltbreite in Abbildung 4.16a dargestellt.

$$\begin{aligned}
 I(\alpha) = & \int_{\alpha_{\min}^U}^{\alpha_{\max}^U} \int_{-s_1^U - d_1 \tan \alpha}^{-s_2^U - (d_1 + d_2^U) \tan \alpha} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2\sigma^2} x^2} dx d\alpha + \int_{\alpha_{\min}^O}^0 \int_{-s_1^O - d_1 \tan \alpha}^{-s_2^O - (d_1 + d_2^O) \tan \alpha} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2\sigma^2} x^2} dx d\alpha \\
 & + \int_0^{\alpha_{\min}^O} \int_{-s_1^O - d_1 \tan \alpha}^{-s_2^O - (d_1 + d_2^O) \tan \alpha} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2\sigma^2} x^2} dx d\alpha + \int_{\alpha_{\min}^O}^{\alpha_{\max}^O} \int_{-s_1^O - d_1 \tan \alpha}^{-s_2^O - (d_1 + d_2^O) \tan \alpha} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2\sigma^2} x^2} dx d\alpha
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Die gesuchte Responsefunktion ergibt sich, wenn man alle Modellfunktionen für die einzelnen Winkel addiert. Die Modellierung der Responsefunktionen wurde an dieser Stelle etwas vereinfacht, indem der Winkelbereich für die Addition der Modellfunktionen so eingeschränkt wurde, dass keine

Abschattungseffekte durch die beiden horizontalen Schneiden auftreten (siehe Abbildung 4.16b). Dies war nötig, da die Spektren mit teilweiser Abschattung durch starke Beugungseffekte nicht ausreichend gut modelliert werden konnten. Der vernachlässigte Beitrag dieser Spektren zum Abbildungsverhalten des WDS ist gering. Der vernachlässigte Winkelbereich hat jeweils nur eine Breite von ca. 0.015° an beiden Schneiden. Für ein verbessertes Modell der Responsefunktionen sollten auch diese Randbereiche modelliert werden, da ihre Vernachlässigung trotz ihres geringen Einflusses eine der wesentlichen Vereinfachungen des vorgestellten Modells darstellt. Insbesondere werden die Randbereiche der Responsefunktionen, welche für eine zuverlässige Bestimmung von Fluoreszenz- oder Satellitenlinien mit geringer Zählrate neben Diagrammlinien mit hoher Zählrate relevant sind, dadurch eventuell zu sehr vereinfacht.

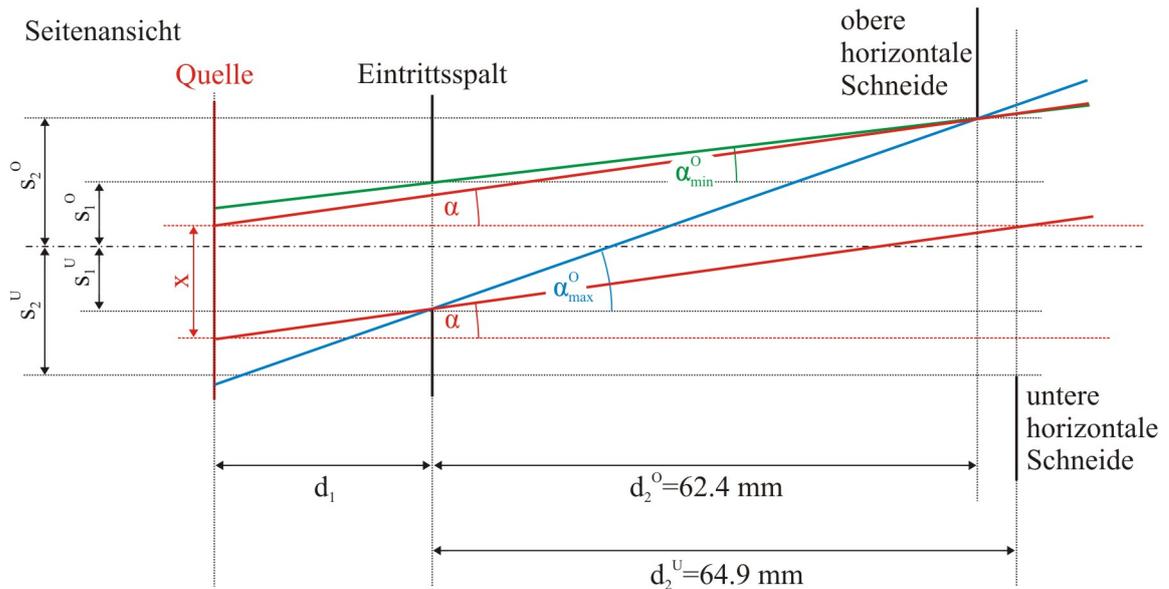


Abbildung 4.15: Skizze der Strahlgeometrie für die Berechnung der vom WDS erfassten Winkelverteilung bei Beleuchtung durch eine Quelle mit isotroper Winkelverteilung. Die Aufteilung des Winkelbereichs in Winkel größer null (O) und kleiner null (U) ist nötig, da die obere und untere horizontale Schneide nicht im gleichen Abstand (d_2^O und d_2^U) zu dem Eintrittsspalt stehen. Für jeden möglichen Einfallswinkel α muss die Intensität der Quelle über den Bereich x integriert werden. Die Strecken s_1^O und s_1^U ergeben in der Summe die Breite des Eintrittsspalt und sind gleich, wenn die Winkelgrenzen α_{min} und α_{max} für die beginnende Abschattung und für die vollständige Abschattung durch die Schneiden richtig ermittelt wurden. Die Strecken s_2^O und s_2^U unterscheiden sich geringfügig und geben die Position der beiden Schneiden an.

Für das Zusammenfügen der Modellfunktionen müssen nun noch die absoluten Funktionswerte der Modellfunktionen bestimmt werden, da diese bisher durch die Normierung auf eins gesetzt wurden, wodurch jede Abhängigkeit vom Einfallswinkel eliminiert wurde. Die absoluten Funktionswerte der Modellfunktionen sind jedoch stark winkelabhängig, da die Beugungseffizienz des Gitters und damit die Transmission des Spektrometers vom Einfallswinkel abhängen. In Abbildung 4.16b sind beispielhaft die Ergebnisse von Winkelscans mit dem WDS für eine Photonenenergie dargestellt. Dafür wurde der Einfallswinkel in Bezug auf die Oberflächennormale des Gitters variiert, indem die Höhe des WDS bezüglich der Polykapillaroptik verändert wurde und damit jeweils ein anderes Strahlenbündel aus dem von der Polykapillaroptik aufgeweiteten Strahl durch den Eintrittsspalt des WDS gelangte. Es wurde jeweils eine Messung mit dem CCD-Detektor (grüne Kurve) und mit der WDS-Diode (blaue Kurve) hinter den horizontalen Schneiden durchgeführt. Das Signal beider Messungen zeigt einen deutlichen Abfall zu kleineren Einfallswinkeln, welcher durch die

winkelabhängige Transmission der Polykapillaroptik und die Änderung der Beugungseffizienz des Gitters verursacht wird. Durch Normierung der vom CCD-Detektor gemessenen Zählrate auf das Diodensignal der Referenzmessung wird der Einfluss der Polykapillaroptik eliminiert und es verbleibt nur ein geringer Abfall des Signals, verursacht durch die winkelabhängige Beugungseffizienz (siehe schwarze Kurve in Abbildung 4.16b. Ein zusätzlicher ortsabhängiger Einfluss auf die Beugungseffizienz des Gitters wird vermutlich durch leichte Kohlenstoffablagerungen, entstanden während der früheren Verwendung des Gitters in einem Messplatz zur Untersuchung von Röntgenstrahlungsquellen, auf dessen Oberfläche verursacht. Da der Strahl in Abhängigkeit des Einfallswinkels auf verschiedene Stellen des Gitters trifft, verursacht diese örtliche Variation der Beugungseffizienz eine ungerichtete Winkelabhängigkeit der Spektrometertransmission.

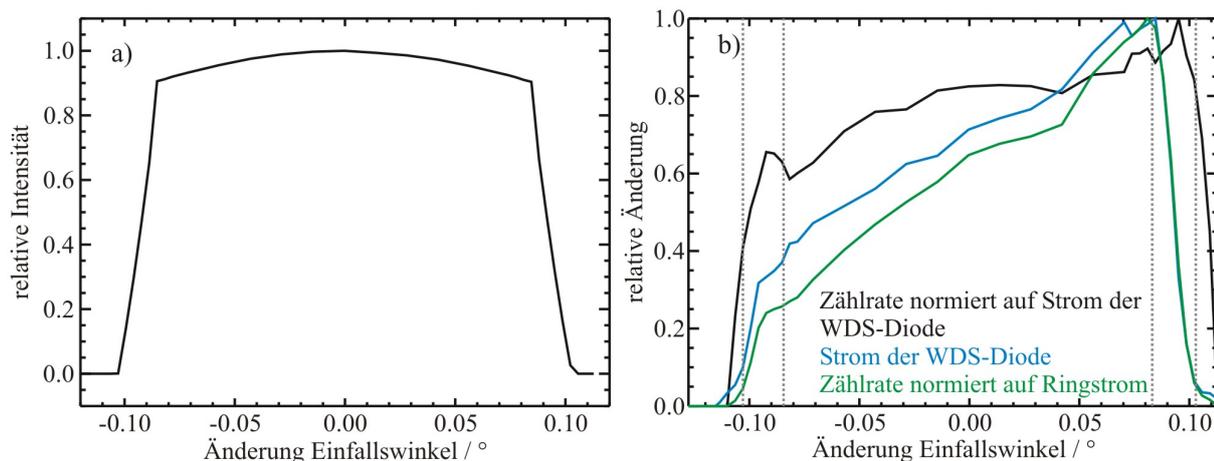


Abbildung 4.16: a) Winkelverteilung der Fluoreszenzstrahlung, welche in der RFA-Geometrie vom WDS erfasst wird. b) Winkelscan mit dem WDS in 0°-Geometrie. Die Kurven zeigen den vom Einfallswinkel abhängigen Verlauf der Transmission der Polykapillaroptik (blau) und des WDS (schwarz). Zusätzlich wurden die Grenzen der vom WDS erfassbaren Winkelverteilung anhand dieser Messung bestimmt (gestrichelte vertikale Linien).

Das normierte Signal des CCD-Detektors gibt somit die relative Änderung der Spektrometertransmission in Abhängigkeit vom Einfallswinkel an. Damit können die absoluten Funktionswerte der einzelnen Modellfunktionen für jeden Einfallswinkel ermittelt werden. Für die Berechnung der Responsefunktionen für WDS-Messungen in RFA-Geometrie können die Modellfunktionen nun addiert werden, wobei jede Modellfunktion entsprechend der vom WDS erfassten Winkelverteilung der Fluoreszenzstrahlung gewichtet wird. Abbildung 4.17a zeigt die Responsefunktion und die dazugehörigen Modellfunktionen für eine Energie des Monochromators von 867.9 eV.

Mit der beschriebenen Methode wurden die Responsefunktionen für verschiedene Photonenergien innerhalb des vom CCD-Detektor erfassten Energiebereichs ermittelt. Der CCD-Detektor wurde nahe der Fokusposition für Ni-La Fluoreszenzstrahlung, welche auch für die Messungen der Nickelprobe in RFA-Geometrie genutzt wurde, positioniert. Die so ermittelten Responsefunktionen sind in Abbildung 4.17b dargestellt.

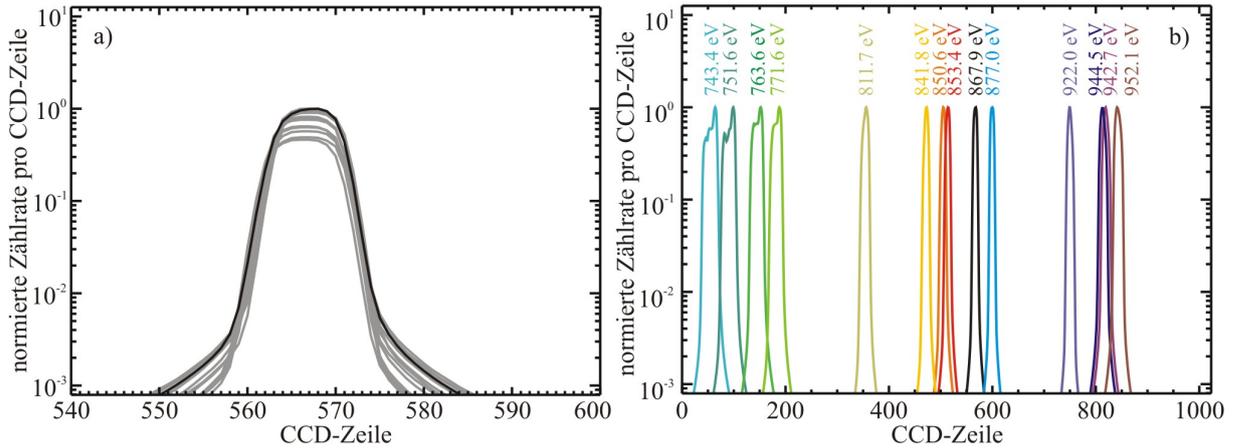


Abbildung 4.17: a) Responsefunktion (schwarz) für 867.9 eV Photonenenergie und die dazugehörigen Modellfunktionen (grau) für alle gemessenen Einfallswinkel von ca. -0.08° bis $+0.08^\circ$. b) gemessene Responsefunktionen für alle 14 eingestellten Energien des Monochromators.

4.5.4 Energieachse der WDS-Spektren

Die absolute Energieachse des WDS ordnet bei gegebenen Einstellparametern jeder CCD-Zeile eine Photonenenergie zu. Sie lässt sich geometrisch mit Hilfe der Gittergleichung (4.1) berechnen. Abbildung 4.18a zeigt eine Skizze des geometrischen Strahlengangs für Strahlung mit zwei unterschiedlichen Photonenenergien E und E' , die angegebenen Beugungswinkel β und β' sind hier im Gegensatz zu Gleichung (4.1) der Einfachheit halber als Winkel zur Oberfläche des Gitters angegeben. Der Winkel γ gibt den Neigungswinkel der CCD-Oberfläche an. Der Abstand Δx der Auftreffpunkte für die beiden Strahlen mit der Energiedifferenz $\Delta E = E - E'$ auf dem Gitter kann mit Gl. (4.8) berechnet werden. Durch Umkehren von Gl. (4.8) und Einsetzen der Gittergleichung der Zusammenhang für die Energiedifferenz in Abhängigkeit des Abstandes auf dem CCD-Detektor. Bezieht man den Abstand auf dem Detektor auf den Auftreffpunkt für Strahlung mit der Photonenenergie E , so erhält man bezüglich dieses Punktes (E , CCD-Zeile(E)) die Energieachse für alle CCD-Zeilen wie in Gleichung (4.9) angegeben.

$$\frac{\Delta x}{\sin \Delta \beta} = \frac{s}{\sin(\gamma - \beta' - \Delta \beta)} \quad (4.8)$$

$$E(\Delta x) = \frac{hc m}{e d} \cdot \frac{1}{\cos \left(\beta + \cot^{-1} \left(\frac{s}{\Delta x \sin(\gamma - \beta)} + \cot(\gamma - \beta) \right) \right) + \cos \alpha} \quad (4.9)$$

Für die Berechnung der gesamten Energieachse des WDS mit dem CCD-Detektor an der Fokusposition für Ni-L α Strahlung mussten die Parameter β , α und γ in Gleichung (4.9) bestimmt werden. Dafür wurden die Schwerpunktspositionen der 14 Responsefunktionen aus dem vorherigen Abschnitt ermittelt. Mit den dazugehörigen eingestellten Energien des Monochromators ergaben sich so 14 Wertepaare von Photonenenergie und CCD-Zeile. Das Wertepaar (853.4 eV, CCD-Zeile 513.6) wurde als Bezugspunkt ($\Delta x = 0$) gewählt und Gleichung (4.9) damit an die restlichen 13 Punkte durch

Variation der Parameter γ und α_0 angepasst (χ^2 -Optimierung). Der Parameter α_0 wurde als Offset des streifenden Einfallswinkels $\alpha=2^\circ$ eingeführt, der Beugungswinkel β wurde auf den für 853.4 eV berechneten Wert festgelegt. Die Anpassung ergibt einen Neigungswinkel des CCD-Detektor von 15.75° in sehr guter Übereinstimmung mit der Spezifikation von $(16.0 \pm 0.5)^\circ$. Für das Offset α_0 ergibt die Anpassung einen Wert von $3.2 \cdot 10^{-4}^\circ$, was auf eine gute Justage des WDS hinweist. Abbildung 4.18b zeigt die 14 Wertepaare der Responsefunktionen, die ermittelte Energieachse des WDS und die dazugehörigen Abweichungen. Die Energieachse des WDS ist damit bis auf kleine Abweichungen von maximal 0.6 eV gleich der Energieachse des PGM, dies liegt im Bereich der Güte für die Kalibrierung der PGM-Energieachse (0.5 eV) [81].

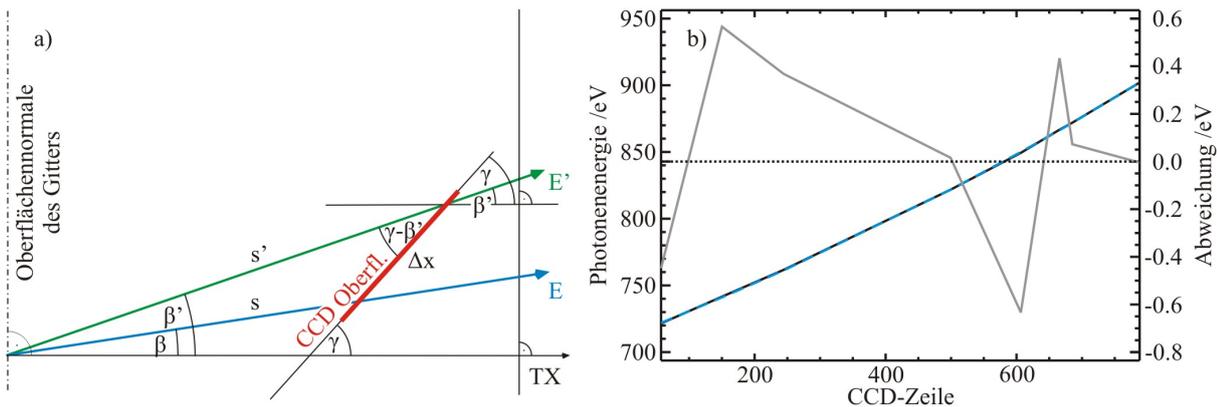


Abbildung 4.18: a) Skizze der Strahlgeometrie für die Berechnung der WDS-Energieachse. b) Vergleich der ermittelten WDS-Energieachse (blau) mit den Messpunkten (schwarz; Schwerpunkte der 14 Responsefunktionen aus dem vorherigen Abschnitt). Die absolute Abweichung (grau) zwischen beiden Kurven ist mit maximal 0.6 eV recht gering.

4.5.5 Parametrisierung der Responsefunktionen

Für jeden Photonenenergiebereich, in welchem die Röntgenemission der zu untersuchenden Proben detektiert werden soll, muss zunächst eine optimale Position des CCD-Detektors bestimmt werden. Üblicherweise wird dafür die Fokusposition für die intensivste Fluoreszenzlinie ($K\alpha$ oder $L\alpha$) ermittelt, da diese in der Regel am besten aufgelöst werden sollen. Eventuell ist es sinnvoll, den Detektor parallel zur Neigung der Detektoroberfläche zu verschieben, so dass der Fokus nicht in der Mitte des CCD-Chips liegt. Damit kann der detektierbare Energiebereich gezielt etwas verschoben werden, um beispielsweise die L_{τ} und L_{η} -Fluoreszenzlinien einer Eisenprobe gleichzeitig mit den $L\alpha$ und L_{β_1} -Linien detektieren zu können. Für die Messungen der Nickelprobe war dies aber nicht nötig, da beide Liniengruppen noch vom CCD-Detektor erfasst werden konnten, wenn die Fokusposition für die $L\alpha$ -Strahlung in der Mitte des Detektors lag.

Die Responsefunktionen müssen prinzipiell für jede CCD-Detektorposition, für die die gemessenen WDS-Spektren quantifiziert werden sollen, bestimmt werden. Außerdem müssen sie auch für jede verwendete Eintrittsspaltbreite und die dazugehörige Stellung der horizontalen Blenden bestimmt werden, da diese Elemente das Abbildungsverhalten beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem WDS gemessene Nickel L-Emissionsspektren quantifiziert. Für die Messungen aller Spektren wurden die gleichen Einstellungen für die Eintrittsspaltbreite ($21.3 \mu\text{m}$) und die horizontalen Blenden verwendet. Deshalb wurden mit diesen Einstellungen die Responsefunktionen für 14 verschiedene

Photonenenergien bestimmt. Diese Energien der einfallenden Strahlung wurden so gewählt, dass der vom CCD-Detektor erfasste Energiebereich (ca. 730 eV bis 950 eV) gut abgedeckt wurde (vgl. Abbildung 4.17b).

Damit die gemessenen Emissionsspektren mittels der Responsefunktionen für die Quantifizierung der zu den verschiedenen Fluoreszenzlinien gehörenden Zählraten entfaltet werden können, werden die Responsefunktionen jedoch für den gesamten detektierten Energiebereich benötigt. Dieser Energiebereich ist entsprechend der CCD-Zeilen unterteilt, da auch die gemessenen Spektren entsprechend unterteilt sind. Jeder der 1024 Zeilen des CCD-Detektors kann eine Photonenergie der vom Gitter gebeugten Strahlung in Abhängigkeit des Beugungswinkels zugeordnet werden (siehe vorheriger Abschnitt 4.5.4). Da für die Entfaltung der Emissionsspektren damit die Responsefunktionen für jede dieser 1024 Energien bekannt sein müssen, ist es sinnvoll, die Responsefunktionen in Abhängigkeit der Photonenergie zu parametrisieren, damit diese für beliebige Energiewerte berechnet werden können.

Vergleicht man die im Abschnitt 4.5.3 durch Anpassung an die Messungen für verschiedene Photonenergien ermittelten Parameter der Modellfunktion, so sind diese bis auf einen Parameter alle innerhalb einer kleinen Schwankungsbreite gleich. Nur der winkelabhängige Verlauf der Schwerpunktspositionen der in der Modellfunktion enthaltenen Kastenfunktion verändert sich mit der Photonenergie. Wie Abbildung 4.19 zeigt, hat der winkelabhängige Verlauf der Schwerpunktspositionen im Bereich ohne Abschattung die Form einer Geraden. Für die Parametrisierung der Responsefunktionen in Abhängigkeit von der Photonenergie wurden deshalb zuerst die Schwerpunktspositionen für jede der 14 verwendeten Energien durch eine Gerade in Abhängigkeit des Einfallswinkels angepasst. Der Anstieg und der Achsenabschnitt wurden anschließend jeweils durch ein Polynom zweiten Grades angepasst. Durch diese Parametrisierung der Schwerpunktspositionen können die Modellfunktionen und damit die Responsefunktionen des WDS für alle Photonenergien im erfassbaren Energiebereich berechnet werden. Berechnet man so die Responsefunktionen für die 14 Photonenergien aus dem Abschnitt 4.5.3, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den im genannten Abschnitt bestimmten Responsefunktionen. Mit der hier ermittelten Parametrisierung ist eine zuverlässige Entfaltung der gemessenen Emissionsspektren möglich, die genaue Vorgehensweise für die Spektrenentfaltung wird in Abschnitt 5.2 im nächsten Kapitel beschrieben.

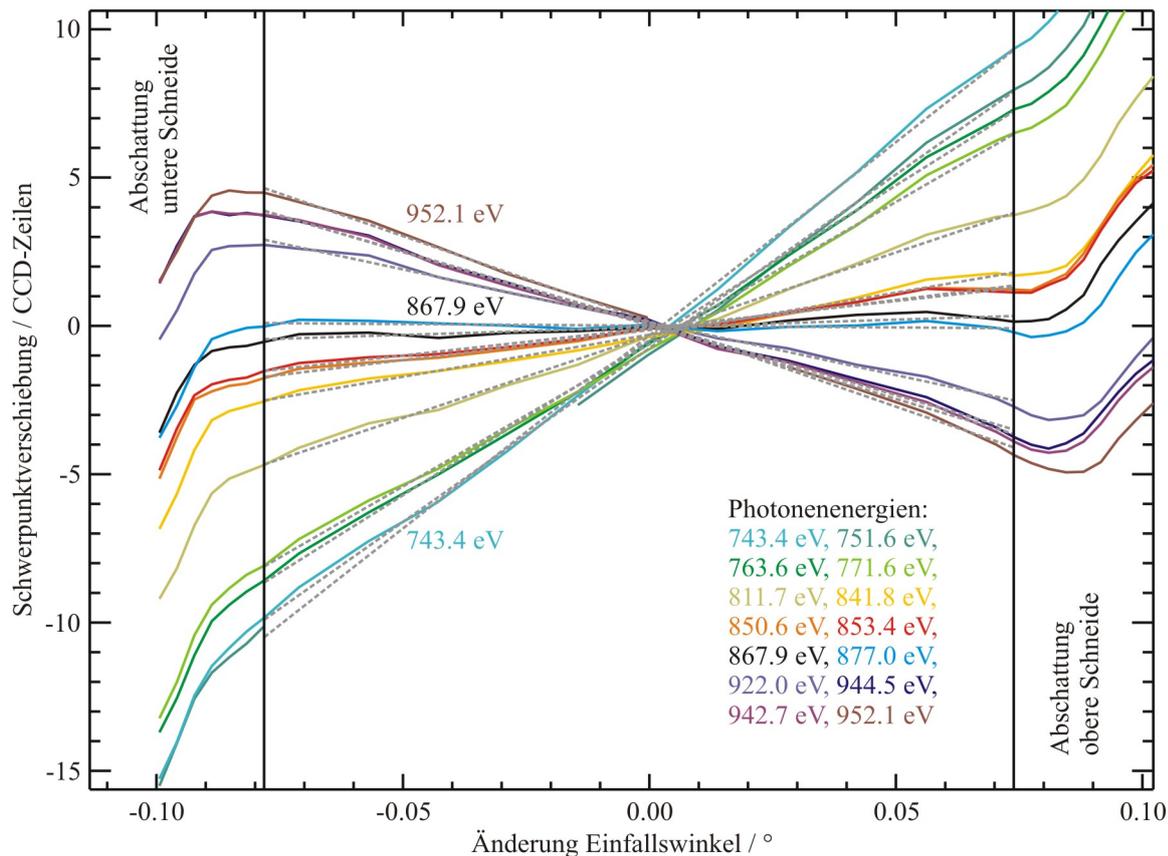


Abbildung 4.19: Verschiebung der Schwerpunktspositionen der Modellfunktionen für die in 0° -Geometrie für jeden Einfallswinkel gemessenen Einzelspektren, aus denen die Responsefunktionen zusammengesetzt werden. Der mittlere Einfallswinkel betrug 88° . Gestrichelt dargestellt sind an die Kurven angepasste Geraden, deren Anstieg und Achsenabschnitt für die Parametrisierung der Responsefunktionen in Abhängigkeit der Photonenergie verwendet wurden. Teilweise sind die Kurven unvollständig aufgrund vereinzelt auftretender technischer Schwierigkeiten beim Speichern der Spektren durch das CCD-Detektionssystem.

4.5.6 Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen des WDS wurde aus den im vorhergehenden Abschnitt parametrisierten Responsefunktionen ermittelt. Das Auflösungsvermögen $R=E/\Delta E$ gibt das Verhältnis von Photonenergie E zu dem kleinsten auflösbaren Energieabstand ΔE an. Eine übliche Forderung für den kleinsten auflösbaren Energieabstand ist durch das erste Rayleigh-Kriterium gegeben. Es besagt, dass der kleinste auflösbare Energieabstand gleich dem Abstand zweier Linien ist, bei dem das Beugungsmaximum der zweiten Linie in das Beugungsminimum der ersten Linie fällt. Für dispersive Spektralapparate mit rechteckiger Spalt wird dieses Kriterium dann erfüllt, wenn bei zwei gleichstarken Linien die Höhe der Einsattelung zwischen beiden Linien im Spektrum $8/\pi^2$ (ca. 81%) beträgt [82].

Der kleinste vom WDS auflösbare Energieabstand wurde ermittelt, indem die Breiten der Responsefunktionen für einen Abfall auf 40.5 % bestimmt wurden. Addiert man zwei Responsefunktionen mit diesem Energieabstand und gleicher Höhe, so ergibt sich, wie gefordert, zwischen beiden eine Einsattelung von 81 %. Das Auflösungsvermögen wurde auf diese Weise, bei den im vorherigen Abschnitt genannten WDS-Parametern, für den gesamten hier detektierbaren Photonenergiebereich bestimmt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.20. Für das maximale Auflösungsvermögen

für diese WDS-Parameter (21.3 μm Eintrittsspaltbreite) erhält man einen Wert von 377 bei einer Photonenergie von 869.0 eV. Das theoretisch erreichbare Auflösungsvermögen für eine Spaltbreite von 21.3 μm beträgt 364 wenn die Fokussierungsbedingung der Rowlandkreisgeometrie erfüllt ist, siehe die aus [83] hergeleitete Gl. (4.10). Das tatsächlich erreichte Auflösungsvermögen des WDS ist demnach geringfügig größer als das theoretisch erreichbare Auflösungsvermögen. Dies bestätigt eine genau durchgeführte Justage der WDS-Komponenten und die Einstellung der Größe des beleuchteten Bereichs auf dem Gitter. Die Maximumposition wird von der Position des CCD-Detektors bestimmt, da diese die Fokussierungsbedingung vorgibt. Die Abweichung von 16.1 eV zwischen der Photonenergie mit dem maximal erreichten Auflösungsvermögen und Ni-L α -Strahlung ist in Anbetracht der geringen Änderung des Auflösungsvermögens in diesen Bereich akzeptabel. Für die Charakterisierung anderer Energiebereiche muss die gesamte hier beschriebene Prozedur an entsprechend anderen CCD-Detektorpositionen wiederholt werden.

$$\Delta E[\text{eV}] = E \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{E^2[\text{eV}]}{12400} \Delta\lambda[\text{\AA}] = \frac{E^2[\text{eV}]}{12400} 11 \frac{w[\mu\text{m}] d[\text{mm}]}{m R_G[\text{m}]} \quad (4.10)$$

Mit $w=21.3 \mu\text{m}$ Spaltbreite; $d=1/1200 \text{ mm}$ Gitterskonstante; $m=1$ Beugungsordnung; $R_G=4980 \text{ mm}$ Krümmungsradius des sphärischen Gitters.

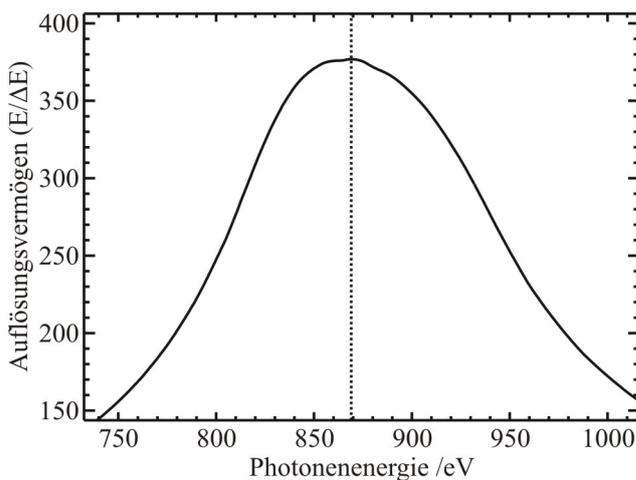


Abbildung 4.20: Auflösungsvermögen des WDS im Energiebereich, welcher an der CCD-Detektorposition (Fokus Ni-L α) erfasst werden kann.

5. Bestimmung der Fundamentalparameter für die quantitative Beschreibung der L-Röntgenemission der Übergangsmetalle am Beispiel von Nickel

In diesem Kapitel wird die Bestimmung verschiedener Fundamentalparameter (FP) für die quantitative Beschreibung der L-Fluoreszenzstrahlung von Übergangsmetallen am Beispiel von Nickel vorgestellt. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit die folgenden FP für die L_3 und L_2 Unterschalen bestimmt: Übergangswahrscheinlichkeiten für die Fluoreszenzlinien der einzelnen Nickel L-Unterschalen, Unterschalenfluoreszenzausbeuten und Coster-Kronig-Übergangswahrscheinlichkeiten.

Die meisten FP konnten im Rahmen kleiner Unsicherheiten bestimmt werden, für die Bestimmung der Unsicherheiten für die verschiedenen FP wurde ein ausführliches Unsicherheitsbudget erstellt. Dadurch konnten zuverlässige Werte für die Unsicherheiten der hier bestimmten FP ermittelt werden.

Die Fluoreszenzausbeute für die Nickel L_1 -Schale konnte wegen der sehr geringen Zählraten der zugehörigen Fluoreszenzlinien ($L\beta_3$ und $L\beta_4$) nur mit erhöhter relativer Unsicherheit ermittelt werden.

5.1. Experimente und Datenevaluation

Die Bestimmung der gesuchten FP für die RFA-Quantifizierung von Ni-L Fluoreszenzstrahlung erforderte vier unterschiedliche Experimente. Für die Ermittlung der Nachweisempfindlichkeit des WDS wurde die Fluoreszenzstrahlung der Ni-Probe mit einem kalibrierten energiedispersiven Si(Li)-Detektor gemessen und absolut quantifiziert (siehe Abschnitt 3.3). Die Antwortfunktionen bzw. Responsefunktionen des WDS für die Ni-L Linien wurden basierend auf direkten Messungen von monochromatischer Undulatorstrahlung mit dem WDS in 0° -Geometrie ermittelt (siehe Abschnitt 4.5). Damit eine von tabellierten Massenschwächungskoeffizienten unabhängige und möglichst präzise Absorptionskorrektur durchgeführt werden konnte, wurde die Transmission der Probe über einen weiten Photonenenergiebereich mit einer Photodiode gemessen. Die Transmissionsdaten wurden außerdem für die Bestimmung der photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte der L-Unterschalen benötigt.

Für die wellenlängendispersive Aufnahme der Spektren mit dem WDS wurde eine mittelgroße Eintrittsspaltbreite von $21.3 \mu\text{m}$ gewählt. Diese stellt einen guten Kompromiss zwischen hohem Auflösungsvermögen und guter Zählrate dar. Trotz dieser relativ großen Spaltbreite war für eine gute Zählstatistik eine Belichtungszeit von mindestens 600 s pro WDS-Spektrum nötig. Es wurden WDS-Spektren für verschiedene Photonenenergien der anregenden Strahlung im Bereich der Ni-L Absorptionskanten aufgenommen. Die Energie der einfallenden Strahlung wurde im Bereich beginnende kurz unterhalb der L_3 -Kante bis über die L_1 -Kante hinaus in kleinen Schritten variiert. Die Schrittweite wurde hierfür in der Nähe der Absorptionskanten möglichst klein gewählt (1 eV) und in den Bereichen zwischen L_2 -Kante und L_1 -Kante und oberhalb der L_1 -Kante auf bis zu 10 eV vergrößert. Dadurch erhält man viele Messpunkte für die jeweils selektive Anregung der L-Unterschalen und kann die relative Unsicherheit der aus diesen Messungen ermittelten FP durch Mittelung reduzieren, soweit es keine energieabhängigen Effekte gibt.

Für die Bestimmung der verschiedenen FP war es erforderlich, aus den genannten Messungen die im Folgenden beschriebenen Werte zu ermitteln. Die wichtigsten aus den Messungen der Ni-Folie zu bestimmenden Werte sind die Zählraten der einzelnen Fluoreszenz- bzw. Satellitenlinien in den

aufgenommenen WDS-Spektren. Die Zählraten erhält man durch Entfaltung der Spektren. Dafür wurde eine Prozedur basierend auf einer Anpassungsroutine (Fit) unter Verwendung eines globalen Chi-Quadrat-Kriteriums entwickelt. Diese Prozedur faltet einen theoretischen spektralen Verlauf der von der Probe ausgesendeten Fluoreszenzstrahlung mit den Responsefunktionen des WDS und passt die Linienintensitäten, Linienbreiten und Linienlagen für eine optimale Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum an. Diese Prozedur ist ähnlich zu der in Abschnitt 3.3 für die Auswertung der Si(Li)-Spektren beschriebenen Prozedur. Die Zusammensetzung des verwendeten spektralen Verlaufs der Ni-L Fluoreszenzstrahlung wird in Abschnitt 5.2.1 beschrieben.

Ein weiterer für die absolute Bestimmung der Fundamentalparameter benötigter Wert ist der während einer WDS-Messung auf die Probe einfallende Photonenfluss, welcher mit einer kalibrierten Photodiode gemessen wurde (siehe Abschnitt 3.3). Für die Bestimmung der einfachsten Fundamentalparameter, den Übergangswahrscheinlichkeiten für die Fluoreszenzlinien der einzelnen Nickel L-Unterschalen, benötigt man an dieser Stelle nur noch die Absorptionskorrektur, welche nach Gleichung (3.2) aus der Transmission bestimmt wurde. Für die Bestimmung der Unterschalenfluoreszenzausbeuten ω_i und der Coster-Kronig-Übergangswahrscheinlichkeiten f_{ij} werden noch die photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte τ_i der Unterschalen i und j benötigt. Aus der Transmission kann nur ein kleiner Bereich für den photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte der L_3 -Schale direkt bestimmt werden, während ab Photonenenergien oberhalb der L_2 -Kante jeweils nur die Summe der einzelnen Wirkungsquerschnitte (L_3 und L_2) direkt bestimmbar ist. Die Bestimmung der photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte der Unterschalen erfordert deshalb einen größeren Aufwand und wird in Abschnitt 5.3 ausführlich beschrieben.

5.2. Spektrenentfaltung

5.2.1 Modellierung der mit dem WDS gemessenen Ni-L Emissionsspektren

Der spektrale Verlauf der L-Fluoreszenzstrahlung von Nickel hängt stark von der Photonenenergie E_k der anregenden Strahlung in Bezug auf die Bindungsenergien E_L der einzelnen L-Unterschalen ab. Abbildung 5.1 zeigt das Termschema für die Übergänge der Diagrammlinien.

$$E_k \leq E_{L3}$$

Nur gestreute Strahlung wird von der Probe abgestrahlt. Liegt die Energie der einfallenden Strahlung dicht unterhalb der Absorptionskante, so spricht man von resonanter inelastischer Streuung von Röntgenstrahlung (RIXS) oder auch resonanter Raman-Streuung (RRS) [47].

$$E_{L3} \leq E_k \leq E_{L2}$$

Es entsteht $L\alpha$ und L_1 -Strahlung; aber auch resonant Raman-gestreute Strahlung mit einer Resonanz an der L_2 -Absorptionskante.

$$E_{L2} \leq E_k \leq E_{L1}$$

Es wird die L_2 -Schale ionisiert. Damit entsteht zusätzlich auch $L\beta_1$ und $L\eta$ Strahlung, sichtbare RRS-Strahlung entsteht kaum.

$$E_{L1} \leq E_k$$

Durch Hinzukommen der $L\beta_{3,4}$ Strahlung wird die vollständige L-Linienserie von Nickel erzeugt.

Die $L\beta_{3,4}$ -Linien haben eine so geringe Intensität, dass das Signal zu Rauschverhältnis des WDS für eine Quantifizierung mit kleinen relativen Unsicherheiten nicht ausreicht. Zusätzlich mussten Parameter wie beispielsweise die Linienpositionen für die Spektrenentfaltung vorgegeben werden. Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 zeigen mit dem WDS gemessene Emissionsspektren der dünnen Nickelfolie; die Photonenenergie der anregenden monochromatischen Undulatorstrahlung betrug 882.1 eV und 1032.4 eV. Zusätzlich zu den Fluoreszenzlinien und der Streustrahlung sind in den Spektren Satellitenlinien an den höherenergetischen Flanken der $L\alpha$, $L\eta$ und $L\beta_1$ Linien [74] zu sehen und müssen deshalb im spektralen Verlauf mit berücksichtigt werden. Auf diese Satellitenlinien wird später noch näher eingegangen (Abschnitte 5.4 und 5.7).

Multipliziert man den spektralen Verlauf mit der spektralen Empfindlichkeit¹³ und faltet ihn anschließend mit den Responsefunktionen des WDS erhält man ein Modellspektrum, welches alle physikalischen Effekte des Detektionsprozesses berücksichtigt. Damit ist es möglich mit dem WDS gemessene Spektren vollständig zu modellieren. Für die Bestimmung der Zählraten der einzelnen Fluoreszenz- und Satellitenlinien wurde das gewählte Modellspektrum an das gemessene Spektrum angepasst, indem die Linienintensitäten, Linienbreiten und Linienlagen im spektralen Verlauf variiert wurden. Für diese Anpassung wurde eine auf der Levenberg-Marquardt-Methode basierende Routine verwendet, welche die genannten freien Parameter des spektralen Verlaufs so anpasst, dass die gewichtete Summe der Fehlerquadrate χ^2 für die Übereinstimmung zwischen gemessenem Spektrum und dem mit den Responsefunktionen gefalteten spektralen Verlauf minimal wird. Für die Faltung des spektralen Verlaufs der emittierten Strahlung mit den Responsefunktionen

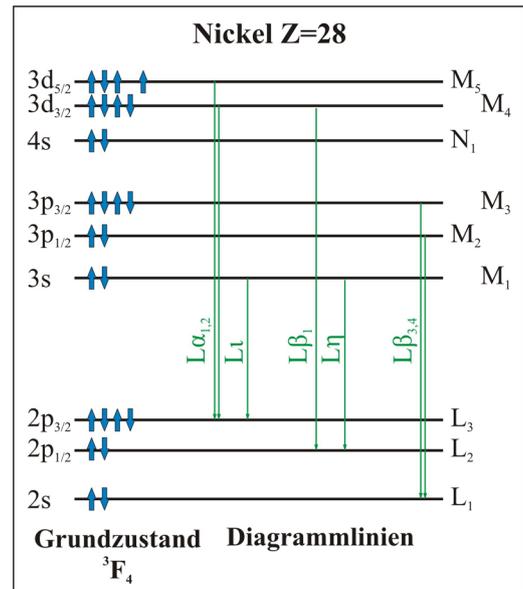


Abbildung 5.1: Elektronenkonfiguration von Nickel im Grundzustand und Termschema der möglichen Fluoreszenzübergänge nach Ionisation einer L-Unterschale.

wurden die in Abschnitt 4.5 beschriebenen, experimentell ermittelten Responsefunktionen des WDS verwendet. Das gemessene Spektrum wird, wegen der vergleichsweise großen Dicke (0.5 μm) der Probe, durch Selbstabsorption innerhalb der Probe beeinflusst. Deshalb berechnet die Anpassungsroutine, unter Verwendung der gemessenen Transmissionsdaten der Ni-Folie, die Selbstabsorptionskorrektur nach Gleichung (3.1) für den spektralen Verlauf und die anregende Strahlung bevor dieser mit den Responsefunktionen gefaltet wird.

Die energetischen Lagen der drei Absorptionskanten wurden ebenfalls aus gemessenen Transmissionsdaten (siehe Abschnitt 5.3) bestimmt. Damit ließ sich der spektrale Verlauf der emittierten Strahlung bis auf die bereits genannten freien Parameter vor Beginn der Anpassung festlegen. Problematisch hierbei sind die Nahbereiche der Kanten, da hier der RRS-Prozess in den Fluoreszenzprozess übergeht und die Satellitenlinien sehr geringe Intensitäten besitzen. Für manche Spektren mussten deshalb gute Startwerte für die freien Parameter des spektralen Verlaufs vorgegeben werden und für einige wenige Spektren ließ sich das Modellspektrum auch mit guten Startwerten nicht zufrieden stellend anpassen. Dies hatte zur Folge, dass für einige Anregungsenergien die ermittelten Zählraten verworfen werden mussten und die entsprechenden Messpunkte keine Berücksichtigung fanden.

¹³ Die Anpassungsroutine verwendet hier die relative spektrale Empfindlichkeit, also nur ihre energieabhängige Änderung der spektralen Empfindlichkeit, da dies für die Modellierung des gemessenen Spektrums ausreicht.

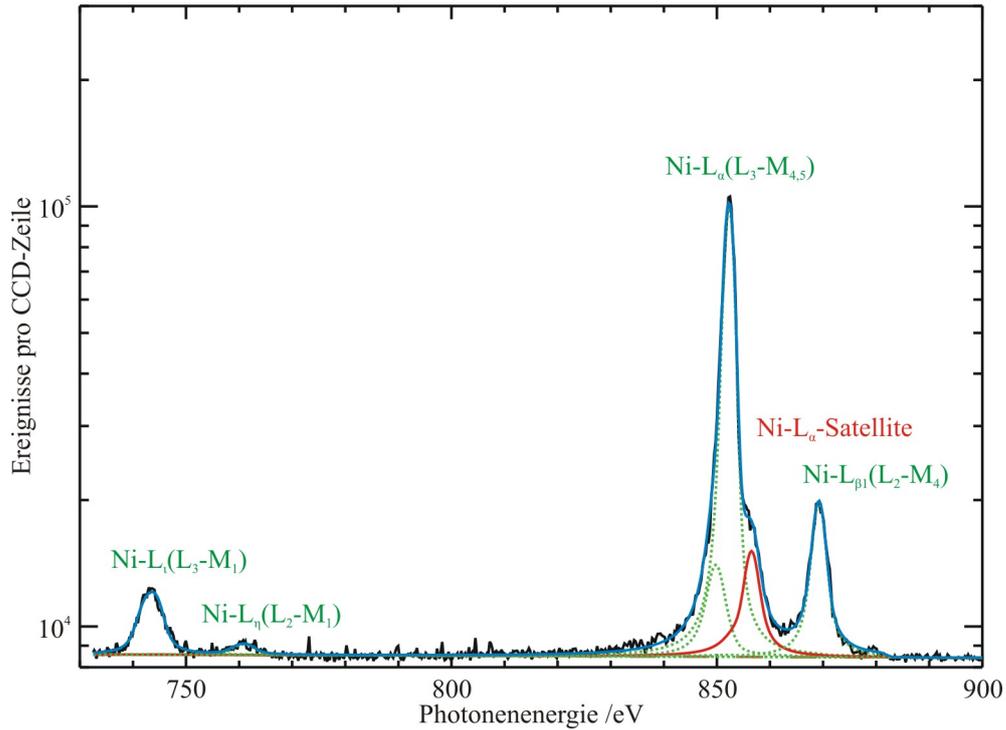


Abbildung 5.2: WDS-Spektrum (schwarz) der 0.5 μm Ni-Folie, Energie der anregenden Strahlung 882 eV, CCD an Ni-L α Fokusposition, Belichtungszeit 600 s und Eintrittsspaltbreite 21.3 μm . Angepasstes Modellspektrum (blau) mit den Einzelkomponenten, (grün) Fluoreszenzlinien, (rot) Satellitenlinien und (rot gestrichelt) Untergrund.

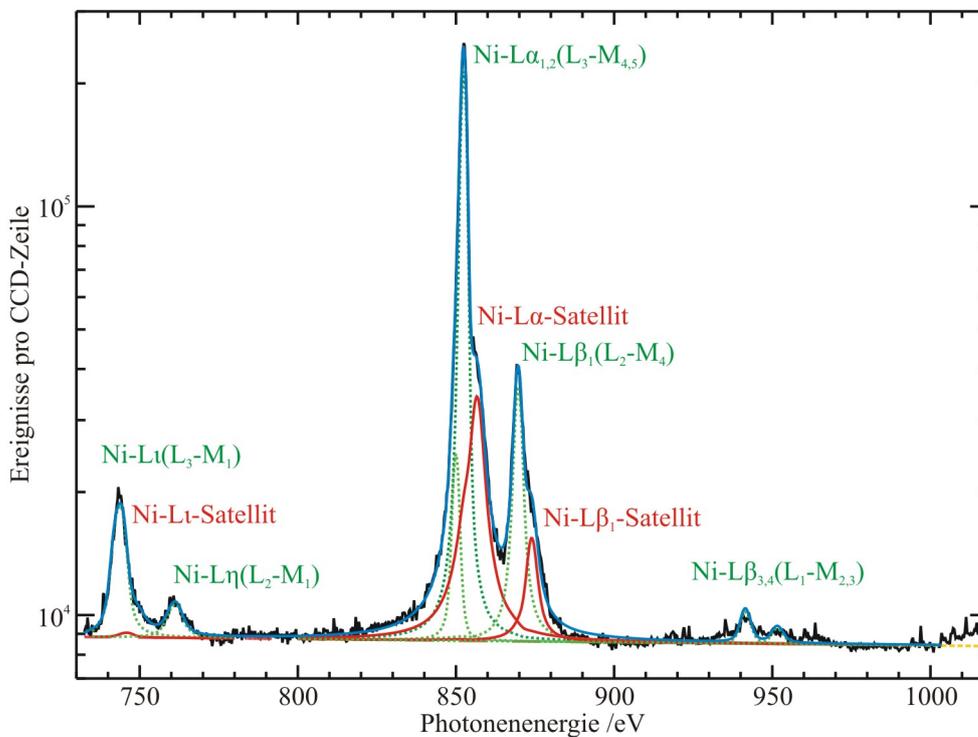


Abbildung 5.3: WDS-Spektrum (schwarz) der 0.5 μm Ni-Folie, Energie der anregenden Strahlung 1032 eV, CCD an Ni-L α Fokusposition, Belichtungszeit 1140 s und Eintrittsspaltbreite 21.3 μm . Angepasstes Modellspektrum (blau) mit den Einzelkomponenten, (grün) Fluoreszenzlinien, (rot) Satellitenlinien und (rot gestrichelt) Untergrund.

Zusätzlich zu dem spektralen Verlauf der von der Probe emittierten Strahlung und den Responsefunktionen wurde ein Modell des Untergrunds benötigt. Als Untergrund werden hier Ereignisse im Spektrum bezeichnet, welche durch das elektronische Ausleserauschen und den Dunkelstrom des CCD-Detektors sowie durch am Gitter diffus gestreute Strahlung verursacht werden. Da das Ausleserauschen und der Dunkelstrom alle CCD-Zeilen nahezu gleich beeinflussen, wurde der hierdurch verursachte Untergrund als konstant angenommen. Die diffus am Gitter gestreute Strahlung wurde durch eine Gerade modelliert, deren Anstieg eine eventuell vorhandene Winkelabhängigkeit der Streuung berücksichtigt.

Neben diesen Untergrundanteilen erzeugt die Elektronik des Detektors eine zusätzliche konstante Anzahl an Ereignissen in jedem Pixel. Dieses „Offset“ basiert nicht auf strahlungsinduzierten Prozessen und wurde deshalb in den Darstellungen der Spektren subtrahiert. Das Modellspektrum berücksichtigt diesen Anteil zusammen mit dem konstanten Untergrundanteil für das Ausleserauschen und den Dunkelstrom. Die beschriebene, detaillierte Unterscheidung dieser Untergrundanteile ist jedoch für die richtige Bestimmung der Zählstatistik in den WDS-Spektren wichtig.

5.2.2 Anpassung der Modellspektren an die gemessenen Spektren

Die Zählraten $ZR_{WDS}(i)$ jedes Kanals (CCD-Zeile) in einem Spektrum ändern sich über einen sehr großen Bereich und mit der Zählrate ändert sich auch die statistische Schwankung $\sigma(i)$. Deshalb ist es vorteilhaft, eine Gewichtung eines jeden Kanals für die Anpassung vorzunehmen. Gleichung (5.1) gibt die Berechnung des gewichteten Chi-Quadrat-Wertes (χ^2) an. Die möglichst genaue Kenntnis der statistischen Schwankung der Zählraten in jedem Kanal des Spektrums ist deshalb für eine gute Anpassung des Modellspektrums wichtig.

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^{1023} \frac{(ZR_{WDS}(i) - ZR_{Modell}(i))^2}{\sigma^2(i)} \quad (5.1)$$

Für Spektren des Si(Li)-Detektors ist die statistische Schwankung der Zählrate in jedem Kanal eine reine Zählstatistik, da der Vielkanalanalysator jeweils ein Ereignis zählt, wenn ein Photon im Detektor registriert wurde. Der CCD-Detektor hingegen liefert eine Zählrate für jeden Pixel das proportional zur Anzahl der absorbierten Photonen und der Energie der absorbierten Photonen ist (siehe Abschnitt 4.4.2). Die Zahl der in einem CCD-Pixel entstehenden Elektronen durch die Absorption eines Photons unterliegt dabei einer eigenen Statistik und ist abhängig von der Energie E des Photons, der mittleren benötigten Energie w_{e^-} für die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares und dem Fanofaktor f . Die Schwankung σ_{e^-} dieser Statistik kann mit Gleichung (5.2) berechnet werden; die Werte für w_{e^-} (3.66 eV) und f (0.15) sind [79] und [84] entnommen.

$$\sigma_{e^-} = \sqrt{f \frac{E}{w_{e^-}}} \quad (5.2)$$

Aus der statistischen Schwankung der pro absorbierten Photon erzeugten Elektronen lässt sich die statistische Schwankung aller in einem Kanal des Spektrums gemessenen Ereignisse abschätzen. Die Zahl der absorbierten Photonen ergibt sich aus dem Verhältnis der gemessenen Gesamtladung und w_{e^-} ,

wobei der gewählte Verstärkungsfaktor¹⁴ des Analogdigitalwandlers des CCD-Detektors ein digitales Ereignis pro 0.7 Elementarladungen im Pixel erzeugt. Die statistische Schwankung σ'_{WDS} der Zählrate ZR_{WDS} im Spektrum (ohne Untergrund) müsste sich nun nach Gleichung (5.3) ergeben, da die pro absorbiertem Photon erzeugte Ladung in jedem Pixel und danach über die Pixel einer Zeile aufsummiert wird.

$$\sigma'_{WDS} = \sqrt{ZR_{WDS}} \cdot \frac{\sigma_{e^-}}{0.7} \quad (5.3)$$

Zusätzlich beinhalten die WDS-Spektren Untergrundereignisse durch Ausleserauschen, Dunkelstrom, elektronisches Offset und diffuse Streuung, welche selbst einer statistischen Schwankung unterliegen. Für die Bestimmung der statistischen Schwankung lassen sich diese Untergrundereignisse, bis auf das elektronische Offset, nicht getrennt voneinander betrachten. Der Anteil des Untergrunds, welcher durch das elektronische Offset verursacht wird, unterliegt keiner statistischen Schwankung. Die statistische Schwankung des Untergrunds in den WDS-Spektren wurde deshalb für die drei anderen Anteile gemeinsam bestimmt. Dazu wurde der Untergrund im Spektrum in einem Bereich (970 eV bis 1000 eV, entspricht 70 CCD-Zeilen) ohne Emissionslinie durch eine Gerade angepasst und die Standardabweichung des Spektrums bezüglich der Gerade in diesem Energiebereich ermittelt. Diese Standardabweichung wurde im Folgenden für die Abschätzung der statistischen Schwankung der Untergrundzählraten im gesamten Spektrum benutzt. Problematisch könnte sich hierbei die Mischung der verschiedenen Schwankungen der Untergrundanteile von diffus gestreuter Strahlung (Streulicht) und elektronischem Rauschen auswirken. Diese Abschätzung für die Schwankung σ_U des Untergrunds ist bis auf Schwierigkeiten im Bereich der Fluoreszenzlinien der Spektren recht gut. Diese Schwierigkeiten im Bereich der Fluoreszenzlinien sollen im Folgenden diskutiert werden.

Die Summe aus der Schwankung σ_U des Untergrunds und der nach Gl. (5.3) berechneten Schwankung der Fluoreszenzereignisse erscheinen im Bereich der Fluoreszenzlinien deutlich zu klein. Ein möglicher Grund hierfür könnte die Summation der Pixelinhalte in jeder Zeile sein. Möglicherweise spielt hier die Mischung verschiedener Statistiken von Untergrund und Fluoreszenzereignissen eine Rolle. Die genaue Berechnung der sich bei der Summation ergebenden Schwankungen konnte bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden. Es konnte aber eine gute Abschätzung gefunden werden, welche sich ergibt, wenn man in Gl. (5.3) mit der Wurzel der Anzahl ($A_{Sp}=650$) der tatsächlich beleuchteten Spalten des CCD-Detektors multipliziert. Gl. (5.4) gibt die auf dieser Abschätzung beruhende Gesamtschwankung σ_{WDS} für jede CCD-Zeile i an, E_i ist die jeweilige Photonenenergie, die jeder Zeile zugeordnet wurde.

$$\sigma_{WDS}(i) = \sqrt{A_{Sp}} \sqrt{ZR_{WDS}(i)} \cdot \frac{\sigma_{e^-}(E_i)}{0.7} + \sigma_U \quad (5.4)$$

Abbildung 5.4 zeigt die Varianz σ_{WDS}^2 (rot) zu dem in Abbildung 5.3 gezeigten Emissionsspektrum, berechnet nach Gleichung (5.4), sowie die quadratischen Abweichungen zwischen Modellspektrum und Messung (blau). Die Varianz des Untergrunds ist als gestrichelte rote Linie dargestellt.

¹⁴ wird üblicherweise mit „Gain“ bezeichnet

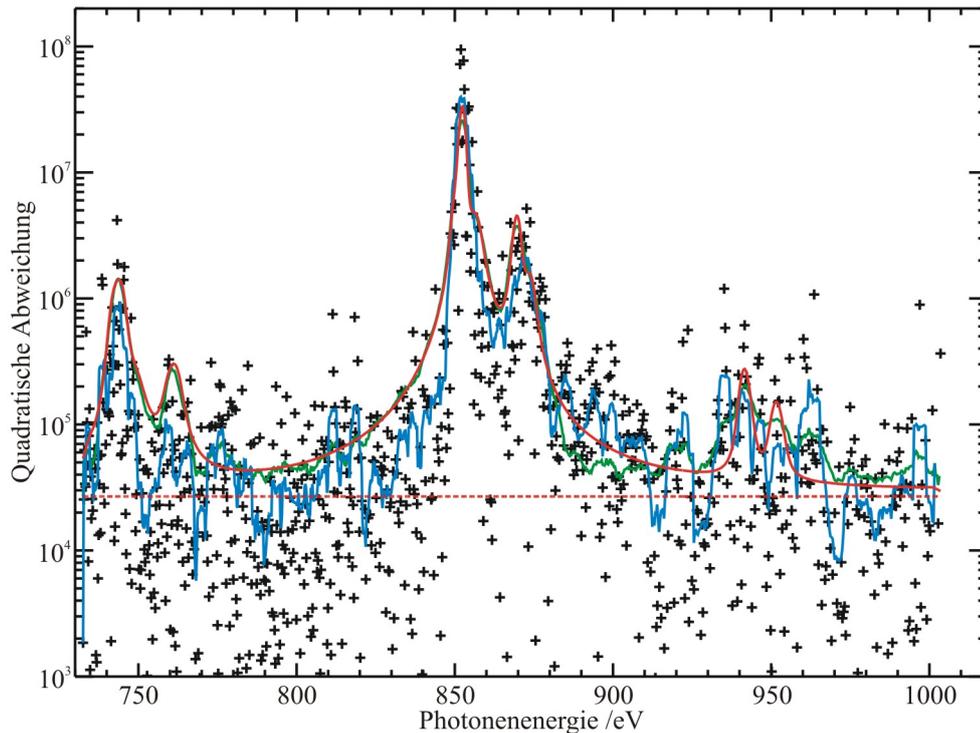


Abbildung 5.4: (schwarz) quadratische Abweichungen $(ZR_{WDS} - ZR_{Modell})^2$ zwischen Modellspektrum und gemessenem Spektrum aus Abbildung 5.3, (blau) geglättete Abweichungen (Mittelung über 10 Punkte). Der χ^2 -Wert wurde für die Anpassung des Modellspektrums mit der statistischen Schwankung σ^2 für jede Zeile gewichtet. Erste Schätzung der statistischen Schwankung (grün) nach Gl. (5.4) aus Zählraten des gemessenen Spektrums für die erste Anpassung. Berechnete statistische Schwankung (rot) des Spektrums aus Zählraten des angepassten Modellspektrums für die zweite Anpassung, welche für die gewichtete χ^2 -Berechnung bei der zweiten Anpassung des Modellspektrums verwendet wurde.

Für die Gewichtung des Spektrums für die Anpassung benötigt man eigentlich die „wahre“ Varianz jedes Kanals [85]. Diese ist nicht bekannt und man kann hier nur mit einer Näherung oder Schätzung arbeiten. Die übliche Vorgehensweise ist, die „wahre“ Varianz jedes Kanals durch die Varianz der gemessenen Zählrate des Kanals zu ersetzen. Dies funktioniert gut, wenn die Zählraten nicht zu kleine Werte annehmen oder stark schwanken. Dieses Vorgehen wurde für eine erste Anpassung der Spektren verwendet, die Varianz wurde hierfür aus den gemessenen Spektren nach Gleichung (5.4) berechnet, wobei für die Bestimmung der Zählraten ZR_{WDS} die Untergrundzählraten von den gemessenen abgezogen werden. In Bereichen des Spektrums zwischen den Fluoreszenzlinien schwanken die Werte für ZR_{WDS} teilweise stark, vor allem, wenn der Untergrund etwas zu hoch abgeschätzt wird. Eine Abschätzung des Untergrunds wurde in einem ersten Schritt durch Anpassung einer Geraden in den Bereichen ohne Linien (780 eV bis 800 eV und 970 eV bis 1000 eV) ermittelt. Um diese Probleme zu umgehen, wurden alle Spektren ein zweites Mal angepasst, wobei für die zweite Anpassung die Varianz mittels des im ersten Durchlauf angepassten Modellspektrums berechnet wurde. Dadurch schwankt die Varianz nicht mehr in den linienfreien Bereichen und der Untergrund wird durch die Anpassung des gesamten Modellspektrums üblicherweise auch zuverlässiger bestimmt.

Die auf diese Weise angepassten Modellspektren stimmen mit den gemessenen Spektren sehr gut überein. Die Ergebnisse der Anpassung aller aufgenommenen Spektren der dünnen Nickelfolie zeigt Abbildung 5.5 in Form der Zählraten ausgewählter Fluoreszenz- und Satellitenlinien in Abhängigkeit der Photonenenergie der anregenden Strahlung. Da die spektrale Verteilung der RRS an der L_3 - bzw.

stabile Anpassung schwierig war. Die bestimmten Zählraten weisen deshalb für die verschiedenen Energien der Anregungsstrahlung eine starke Schwankung auf. Die Zählrate dieser Linie wird nur für die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten der Fluoreszenzlinien der L₂-Unterschale benötigt und auch nur für einzelne Energien der Anregungsstrahlung. Deshalb wurde die Zählrate der L₁-Linie nur in einem eingeschränkten Energiebereich oberhalb der L₂-Kante ermittelt, da hier die Intensitäten am höchsten waren und der Fit damit am zuverlässigsten. Die genaue Vorgehensweise wird in Abschnitt 5.4 erläutert.

5.3. Photoelektrische Wechselwirkungsquerschnitte der L-Unterschalen

Der gesamte (oder auch totale) photoelektrische Wechselwirkungsquerschnitt (WW) für Nickel setzt sich im Photonenenergiebereich der L-Schalen aus bis zu vier Anteilen zusammen. Unterhalb der L₃-Absorptionskante ist der gesamte Photoelektrische WW gleich dem für die Ni-M Schalen. Zwischen L₃- und L₂-Kante ergibt sich der gesamte Photoelektrische WW aus der Summe des photoelektrischen WWs der M-Schale und der L₃-Unterschale. Oberhalb der L₂-Kante kommt der WW der L₂-Unterschale hinzu und ab Photonenenergien oberhalb der L₁-Kante der WW der L₁-Unterschale.

5.3.1 Bestimmung des totalen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitts aus der gemessenen Transmission

Die gemessene Transmission $T(E_k)$ der Ni-Folie ist in Abbildung 5.6a in Abhängigkeit der Photonenenergie E_k dargestellt. Abbildung 5.6b zeigt den negativen Logarithmus der Transmission. Der negative Logarithmus der Transmission entspricht nach Gleichung (5.5) dem Produkt aus Geometriefaktor γ , Dichte ρ , Probendicke d und Massenschwächungskoeffizient μ .

$$-\ln T(E_k) = \gamma \mu(E_k) \rho d \quad (5.5)$$

Da bis auf den Massenschwächungskoeffizienten alle Faktoren von der Photonenenergie unabhängig sind, zeigt die Kurve in Abbildung 5.6b den relativen Verlauf des Massenschwächungskoeffizienten in Abhängigkeit der Photonenenergie.

Der Massenschwächungskoeffizient ist der Wechselwirkungsquerschnitt für die gesamte Schwächung der Strahlung in Materie und setzt sich deshalb aus dem totalen photoelektrischen WW τ_{tot} und den totalen Streuquerschnitten für Rayleigh- $\sigma_{Rayleigh}$ und Comptonstreuung $\sigma_{Compton}$ zusammen.

$$\mu(E_k) = \tau_{tot}(E_k) + \sigma_{Rayleigh}(E_k) + \sigma_{Compton}(E_k) \quad (5.6)$$

Da die Streuquerschnitte für die hier betrachteten Photonenenergien im Bereich weicher Röntgenstrahlung ca. drei Größenordnungen kleiner sind, als die WW des photoelektrischen Effekts [69], kann der Einfluss der Streuung auf die Massenschwächungskoeffizienten vernachlässigt werden. Deshalb können im Bereich weicher Röntgenstrahlung die totalen photoelektrischen WW den Massenschwächungskoeffizienten gleichgesetzt werden, vorausgesetzt, dass die spektrale Reinheit des Strahlrohrs wie im Falle des PTB-PGM ausreichend gut ist.

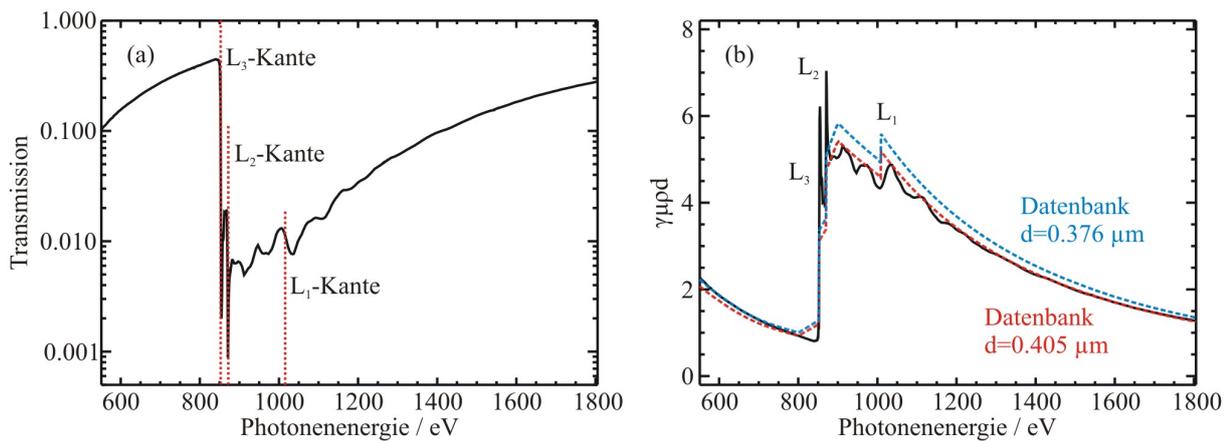


Abbildung 5.6: (a) gemessene Transmission der Nickelfolie über einen weiten Energiebereich, (b) Produkt aus Geometriefaktor γ , Dichte ρ , Probendicke t und Massenschwächungskoeffizient μ . Die L₃- und L₂-Absorptionskanten weisen sehr starke und schmale Resonanzen auf. Die tabellierten Massenschwächungskoeffizienten von Elam et al. [69] (rot und blau) geben die Energieabhängigkeit der gemessenen Kurve außerhalb des Kantenbereichs gut wieder. Die absoluten Werte ergeben jedoch vor (blau) und hinter (rot) den Kanten unterschiedliche, durch Anpassung bestimmte, Dicken der Probe.

Für die Quantifizierung einer dünnen Einelementprobe (siehe Gl. (3.1)) wird, mit einer Ausnahme, nur das oben bereits genannte Produkt aus Geometriefaktor γ , Dichte ρ , Probendicke t und Massenschwächungskoeffizient μ benötigt. Die Ausnahme bildet das Produkt mit dem photoelektrischen WW anstatt des Massenschwächungskoeffizienten. Der totale photoelektrische WW und der Massenschwächungskoeffizient können, wie bereits erläutert, gleichgesetzt werden, so dass für die Quantifizierung und damit auch für die Bestimmung der Fundamentalparameter die Kenntnis des genannten Produkts ausreicht und die Kenntnis der absoluten Massenschwächungskoeffizienten nicht notwendig ist. Dies ist sehr von Vorteil, da eine genaue absolute Bestimmung der Massenschwächungskoeffizienten sehr schwierig ist. Diese wäre nur mit einer Probenpräparation möglich, die eine genaue Bestimmung der Massenbelegung der freitragenden Folie zulässt. Auf Grund des dafür notwendigen Aufwands konnte eine solche Bestimmung der Massenbelegung der Nickelprobe im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Eine Alternative ist die Bestimmung der Dicke der Probe aus Transmissionsdaten für Photonenenergien im Bereich von 3 keV bis 10 keV und der Nutzung tabellierter Massenschwächungskoeffizienten (siehe [16]), welche in diesem Energiebereich eine relative Unsicherheit von ca. 3 % besitzen [8]. Eine weitere Alternative ist die Skalierung zwischen gravimetrisch bestimmten dicken Proben und mit Reflektometrie bestimmten dünnen Schichtproben durch Vergleich mittels RFA-Messungen beider Probensysteme [22]. Da die Kenntnis der absoluten Massenschwächungskoeffizienten, wie bereits erläutert, für die Bestimmung der Fundamentalparameter nicht notwendig ist, wurde nur das Produkt des photoelektrischen WW mit dem Geometriefaktor, der Dichte und der Dicke der Probe für die einzelnen Unterschalen ermittelt. Dieses Produkt wird im Folgenden als relativer photoelektrischer WW bezeichnet. Dadurch entfällt die zusätzliche Unsicherheit einer absoluten Bestimmung.

5.3.2 Bestimmung der partiellen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte

In doppelt logarithmischer Darstellung können die photoelektrischen WW außerhalb der Absorptionskantenbereiche näherungsweise durch eine Gerade beschrieben werden. An die relativen photoelektrischen WW der M-Schale wurde in doppelt logarithmischer Darstellung im Energiebereich vor der L_3 -Absorptionskante eine Gerade angepasst. So konnten diese über die L_3 -Kante hinaus extrapoliert werden (gelbe Kurve in Abbildung 5.7). Für die Interpolation des L_3 -Anteils am WW funktioniert diese Methode nicht zufriedenstellend, da im Energiebereich knapp oberhalb der L_3 -Kante der photoelektrische WW von im Festkörper gebundenen Atomen eine typische Nahkanten-Feinstruktur aufweist.

Die für die Trennung der L_3 - und L_2 -Anteile am WW in diesem Bereich verwendete Methode basiert auf der Annahme, dass die Feinstruktur der L_3 - und L_2 -Unterschale den gleichen energetischen Verlauf haben, welcher nur um den Unterschied der Kantenpositionen zueinander verschoben ist. Diese Annahme basiert auf der Ähnlichkeit der $2p_{3/2}$ (L_3) und $2p_{1/2}$ (L_2) Elektronenzustände, wobei das Verhältnis der photoelektrischen WW hauptsächlich durch die Besetzung dieser beiden Zustände bestimmt wird. Im Fall von Nickel sind beide Zustände voll besetzt und es ergibt sich deshalb ein Verhältnis $V_{L_3L_2}$ von 4:2 für den L_3 - zu dem L_2 -Anteil, vier Elektronen im $2p_{3/2}$ Zustand und zwei im $2p_{1/2}$ Zustand. Der L_3 -Anteil des WW vor der L_2 -Kante kann nach Abzug des M-Schalenanteils direkt ermittelt werden. Daraus kann unter der Annahme der Gleichartigkeit der L_3 - und L_2 -Feinstruktur der Anteil der L_2 -Unterschale am photoelektrischen WW oberhalb der L_2 -Kante bestimmt werden, siehe Gleichung (5.7). Durch Subtraktion dieses L_2 -Anteils (5.8) von den gesamten relativen photoelektrischen WW erhält man den Anteil der L_3 -Unterschale von der L_2 -Kante bis zu der Energie L_2 -Kante plus Energiedifferenz zwischen L_2 - und L_3 -Kante (871 eV und 854.1 eV). Dieser Vorgang kann nun bis zum Erreichen der L_1 -Kante wiederholt werden.

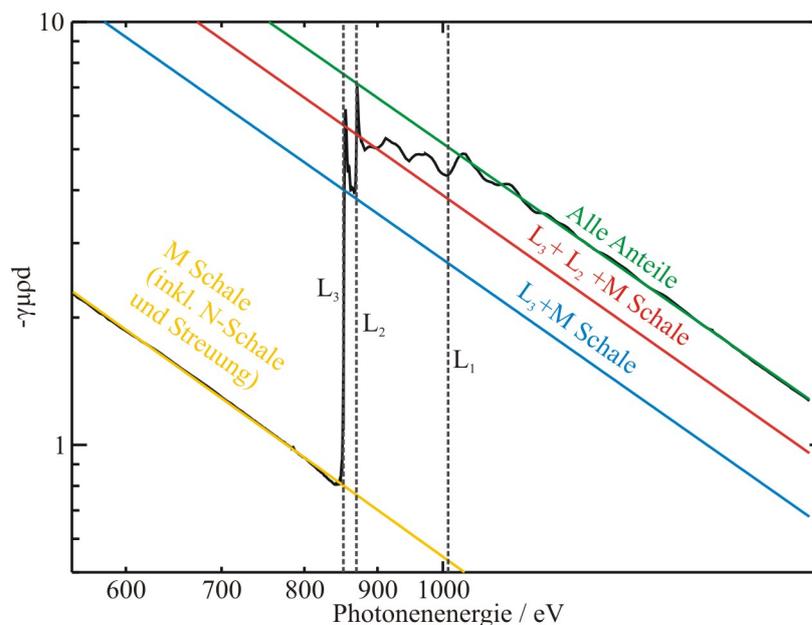


Abbildung 5.7: „Relativer“ photoelektrischer Wechselwirkungsquerschnitt ermittelt aus den Transmissionmessungen an der nominell 0.5 μm dicken Ni-Folie in doppelt logarithmischer Darstellung und Extrapolation der einzelnen Anteile durch Ausgleichsgeraden. Anpassung der Anteile von M- und N-Schale sowie Streuung ($<0.3\%$) im Bereich (550 eV bis 800 eV) vor der L_3 -Absorptionskante. Anpassung für den totalen WW im Bereich 1300 eV bis 1850 eV. Anteile für L_3 und L_3+L_2 sind abgeschätzt.

$$\gamma\rho d\mu_{L_2}(E_{L_2} + \Delta E) = \frac{1}{V_{L_3L_2}}\gamma\rho d\mu_{L_3}(E_{L_3} + \Delta E) \quad (5.7)$$

$$\gamma\rho d\mu_{L_3}(E_{L_2} + \Delta E) = \gamma\rho d\mu_{L_3+L_2}(E_{L_2} + \Delta E) - \gamma\rho d\mu_{L_2}(E_{L_2} + \Delta E) \quad (5.8)$$

Bei der Durchführung dieser Methode zeigte sich, dass die Annahme 4:2 für das Verhältnis $V_{L_3L_2}$ ein sichtbar nicht optimales Ergebnis liefert (Artefakte an der L_2 -Kante). Zusätzlich sind die ermittelten Energien E_{L_3} und E_{L_2} der beiden Absorptionskanten durch die Schrittweite (1 eV) der Transmissionsmessung zu ungenau für eine ausreichend präzise Bestimmung der Energiedifferenz zwischen beiden Kanten. Deshalb wurden das Verhältnis $V_{L_3L_2}$ und die Energiedifferenz für ein optimales Ergebnis durch Variation angepasst, für die Anpassung der Energiedifferenz wurde hierfür ein zusätzlicher „Offset“ ΔE_{off} eingeführt. Kriterium für eine erste Anpassung war eine möglichst gute Übereinstimmung (globales Chi-Quadrat-Kriterium) der ermittelten photoelektrischen WW der L_2 -Unterschale mit denen der L_3 Unterschale bei Multiplikation mit $V_{L_3L_2}$ und Verschiebung um die Energiedifferenz. Eine zweite Anpassung wird in Abschnitt 5.5 erläutert. Diese basiert auf einem anderen Kriterium, welches aus der Bestimmung der Coster-Kronig-Faktoren abgeleitet wurde und mit dem eine verbesserte Stabilität der Anpassung erreicht werden konnte. Mit Hilfe dieses zweiten Kriteriums wurden die relativen photoelektrischen WW der L_3 - und L_2 -Unterschalen für die untersuchte Ni-Probe iterativ ermittelt. Die ermittelten Anteile der L-Unterschalen am relativen photoelektrischen WW sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

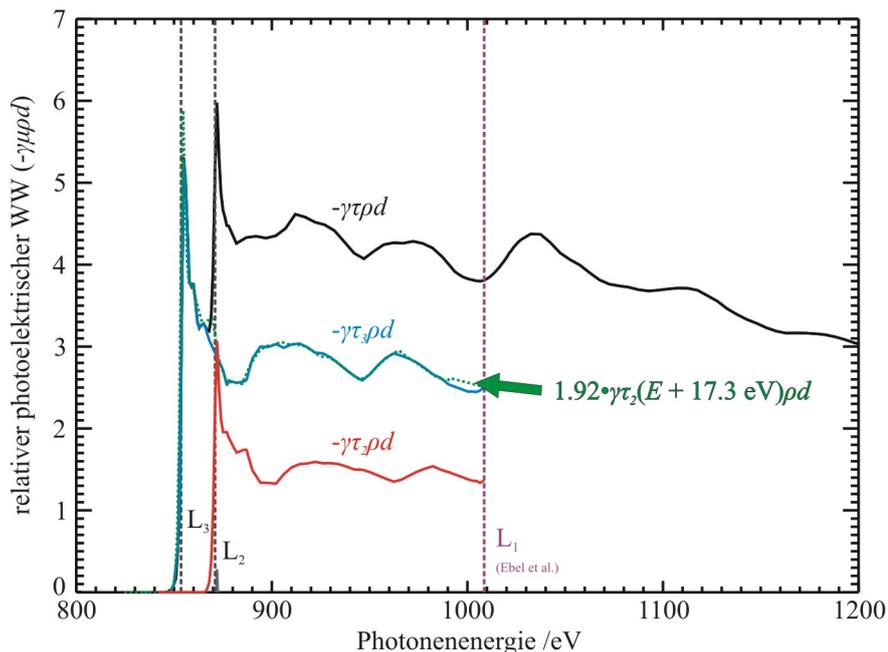


Abbildung 5.8: Die ermittelten „relativen“ photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte (WW) der 0.5 µm dicken Ni-Folie in linearer Darstellung (schwarz). Die extrapolierten „relativen“ photoelektrischen WW der L_3 -Unterschale (blau) und die extrapolierten „relativen“ WW der L_2 -Unterschale (rot). Die L_3 -WW (grün) berechnet aus L_2 -WW mithilfe der von der Anpassung gelieferten Parameter. Die Übereinstimmung zwischen den vor der L_2 -Kante direkt ermittelten L_3 -WW mit den berechneten ist bis auf die Höhe der schmalen Resonanz sehr gut.

Die Anpassung ergab ein optimales Verhältnis $V_{L_3L_2}$ von L_3 - zu L_2 -Anteil von 1.92 und eine Energiedifferenz zwischen beiden Unterschalen von 17.3 eV. Die partiellen WW der L_3 - und L_2 -

Unterschale oberhalb der L_1 -Absorptionskante konnten nicht auf die oben beschriebene Weise bestimmt werden, da mit dem WW der L_1 -Unterschale ein zweiter unbekannter Anteil zum totalen photoelektrischen WW hinzukommt, von dem lediglich angenommen werden kann, dass er einen relativen kleinen Beitrag, jedoch mit anderer Energieabhängigkeit liefern dürfte.

Vergleicht man die bis hier erhaltenen partiellen „relativen“ WW $\gamma\tau_i\rho d$ mit Daten von Ebel et al. [86] ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung im Bereich unterhalb der L_1 -Absorptionskante, siehe Abbildung 5.9. Für diesen Vergleich wurden wie in Abbildung 5.8 die extrapolierten Anteile der M- und N-Schalen (gelbe Gerade in Abbildung 5.7) am photoelektrischen WW abgezogen. Die tabellierten, partiellen photoelektrischen WW von Ebel et al. wurden in „relative“ WW umgerechnet, indem im Energiebereich oberhalb von 1300 eV der Faktor $\gamma\rho d^{15}$ durch Anpassung ermittelt wurde. Die Daten von Ebel et al. für den WW der L_2 -Schale stimmen direkt unterhalb der L_1 -Kante besser als 1 % mit dem iterativ ermittelten WW der L_2 -Schale überein. Die relative Abweichung zwischen den iterativ bestimmten WW für die L_3 -Schale und den Werten von Ebel ist mit 4.5 % etwas größer.

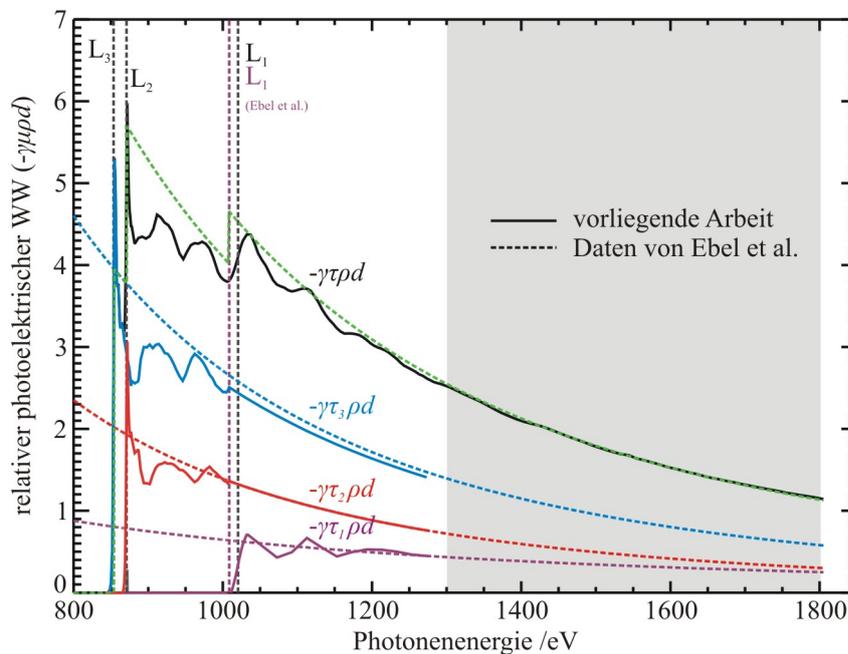


Abbildung 5.9: Der ermittelte „relative“ photoelektrische Wechselwirkungsquerschnitt (WW) der 0.5 μm dicken Ni-Folie in linearer Darstellung (schwarz). Die über die L_1 -Absorptionskanten hinaus extrapolierten „relativen“ partiellen WW der L_3 - (blau) und der L_2 -Unterschale (rot). Unterhalb der L_1 -Kante wurden die partiellen WW durch das iterative Differenzverfahren bestimmt, oberhalb wurde die partiellen WW durch leicht angepasste Werte von Ebel et al. [86] bis 1270 eV erweitert. Die tabellierten Daten von Ebel et al. sind gestrichelt dargestellt. Der durch Anpassung im grau hinterlegten Bereich ermittelte totale „relative“ WW von Ebel et al. ist (grün) dargestellt.

Dank dieser guten Übereinstimmung konnten die partiellen WW der L_3 - und L_2 -Unterschalen nun oberhalb der L_1 -Absorptionkante mit Hilfe der Ebel-Daten extrapoliert werden. Vorausgesetzt wurde hierfür, dass die partiellen WW in diesem Bereich nur noch eine vernachlässigbare Absorptionsfeinstruktur aufweisen. Für die Extrapolation wurden die Werte von Ebel für die partiellen WW der L_3 -Unterschale um 4.5 % verringert, siehe Unterschied in Abbildung 5.9 zwischen der blauen Kurve (extrapoliert) und der gestrichelten blauen Kurve (Ebel). Mit den so extrapolierten Werten für die partiellen WW der L_3 - und L_2 -Unterschalen konnten durch das oben beschriebene iterative

¹⁵ Es ergibt sich ein Wert für $\gamma\rho d$ von 0.000479 cm^{-1} , dies entspricht einer Dicke der Nickelfolie von 380 nm.

Verfahren die partiellen WW der L_1 -Unterschale bestimmt werden, da nur noch ein Anteil am totalen WW unbekannt ist, siehe die violette Kurve in Abbildung 5.9. Der Vergleich der Werte von Ebel et al. und den iterativ bestimmten Werten für die partiellen WW der L_1 -Unterschale zeigt, bis auf die in den Ebel-Daten nicht berücksichtigte Absorptionsfeinstruktur, eine sehr gute Übereinstimmung.

Eine alternative Methode für die Bestimmung der partiellen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte wäre die simultane Betrachtung der Proben Transmission und der Intensitäten der einzelnen Fluoreszenzlinien aller Unterschalen. Mit einer solchen Methode könnte beispielsweise die relative Änderung der partiellen WW mit der Photonenergie über die Änderung der Linienintensitäten und die absoluten Werte aus der Transmission ermittelt werden. Wichtig hierfür ist eine richtige Zuordnung der Fluoreszenzlinien. Insbesondere die korrekte Zuordnung der Satellitenlinien ist im Falle der Nickel L-Absorptionskanten schwierig und behindert insbesondere die Bestimmung des relativen Verlaufs der partiellen WW der L_3 -Schale über die L_2 -Schale hinaus, da hier die bereits erwähnte $L\alpha$ -Satellitenlinie auftritt und deren Entstehung durch verschiedene Effekte entstehen kann (siehe Abschnitt 5.7). Eine mögliche Lösung dieser Problematik besteht in der Betrachtung der Gesamtintensität einer Fluoreszenzlinie und der zugehörigen Satellitenlinie.

Deshalb wurden die partiellen photoelektrischen WW im Rahmen dieser Arbeit mit der zuvor beschriebenen iterativen Rekonstruktion bestimmt. Die gemessenen Intensitäten der Fluoreszenzlinien wurden aber für die Anpassungsroutine der Rekonstruktionsparameter in Form des in Abschnitt 5.5 erläuterten Gütekriterium genutzt, welches einen möglichst konsistenten Übergang der photoelektrischen WW der L_3 -Unterschale über die L_2 -Absorptionskante gewährleistet.

5.3.3 Unsicherheiten der ermittelten photoelektrischen Unterschalenwechselwirkungsquerschnitte

Die relativen Unsicherheiten der photoelektrischen Wirkungsquerschnitte der L_3 -Unterschale betragen im Energiebereich unterhalb der L_2 -Absorptionskante maximal 1.5 %, da ihre Bestimmung nur durch die Unsicherheiten der Transmissionsmessung [20] beeinflusst wird. Oberhalb der L_2 -Kante kommen die Unsicherheiten aus dem Trennungsverfahren für L_3 - und L_2 -Anteil hinzu.

Die relativen Unsicherheiten nach den einzelnen Iterationsschritten können durch Fehlerfortpflanzung bestimmt werden. In die Berechnung des L_3 Wechselwirkungsquerschnitts in Iterationsschritt i gehen neben der Unsicherheit des L_3 Wechselwirkungsquerschnitts des vorherigen Iterationsschrittes $i-1$ auch die Unsicherheiten der zwei Anpassungsparameter ein. Diese beiden Parameter sind das Verhältnis $V_{L_3L_2}$ und der energetische Abstand $dE_{L_3L_2}$ der L_3 - und L_2 -Unterschale, da diese wie in Abschnitt 5.3 beschrieben leicht variiert werden müssen.

Der energetische Abstand $dE_{L_3L_2}$ variiert nur wenig und hat einen geringen Einfluss auf die resultierenden Wechselwirkungsquerschnitte, deshalb wird der Beitrag zu den relativen Unsicherheiten mit maximal 3% abgeschätzt (siehe 5.3). Der Einfluss des Verhältnisses $V_{L_3L_2}$ auf die resultierenden Wechselwirkungsquerschnitte ist dagegen sehr groß, es bestimmt maßgeblich die Unsicherheiten. Die Unsicherheit des Verhältnisses $V_{L_3L_2}$ kann nur abgeschätzt werden. Für eine möglichst objektive Abschätzung wurden Grenzen für das Verhältnis bestimmt, bei welchen die in Abschnitt 5.3 beschriebenen Kriterien für eine gute Bestimmung der Wechselwirkungsquerschnitte eindeutig nicht mehr gut erfüllt sind. Der so bestimmte Bereich in dem das wahre Verhältnis liegen sollte reicht von 1.87 bis 1.97. Daraus resultiert eine maximale relative Unsicherheit von 4.2 % für den in 5.3.2 bestimmten Wert von 1.92 für $V_{L_3L_2}$.

Die Berechnung der relativen Unsicherheiten für die ermittelten relativen photoelektrischen Wirkungsquerschnitte der L₃-Unterschale nach Gleichung (5.11) erfolgt iterativ, so wie die Berechnung der Wirkungsquerschnitte. Gleichung (5.11) wird am Ende dieses Abschnitts näher erläutert. Die relative Unsicherheit des Gesamtquerschnitts $(\gamma\mu_{L_3+L_2}\rho d)_i$ beträgt unabhängig vom Iterationsschritt 1.5 %. Die relative Unsicherheit des L₃ Wechselwirkungsquerschnitts für den ersten Iterationsschritt $(\gamma\mu_{L_3}\rho d)_0$ beträgt ebenfalls 1.5 %.

Daraus ergibt sich nach Gleichung (5.11) eine relative Unsicherheit von maximal 3.7 % bzw. 5.6 % für die ermittelten photoelektrischen Wirkungsquerschnitte der L₃- und L₂-Unterschalen (siehe Abbildung 5.10). Gleichung (5.11) lässt sich durch zwei Näherungen aus Gleichung (5.10) ableiten. Zum einen gilt vor der L₁-Kante näherungsweise, dass für $i > 0$ der totale photoelektrische WW dem Produkt aus $(1+1/V_{L_3L_2})$ und dem WW der L₃-Schale entspricht, da die Energiedifferenz zwischen L₃ und L₂ gering ist. Zum anderen ändert sich der WW für L₃ nur langsam mit der Photonenenergie, so dass ungefähr gilt $(\gamma\mu_{L_3+L_2}\rho d)_i \approx (\gamma\mu_{L_3+L_2}\rho d)_{(i-1)}$.

$$(\gamma\mu_{L_3}\rho d)_i = (\gamma\mu_{L_3+L_2}\rho d)_i - \frac{1}{V_{L_3L_2}}(\gamma\mu_{L_3}\rho d)_{(i-1)} \quad (5.9)$$

$$\frac{\Delta(\gamma\mu_{L_3}\rho d)_i}{(\gamma\mu_{L_3}\rho d)_i} = \frac{\sqrt{\Delta(\gamma\mu_{L_3+L_2}\rho d)_i^2 + \left((\gamma\mu_{L_3}\rho d)_{(i-1)} \frac{\Delta V_{L_3L_2}}{V_{L_3L_2}^2} \right)^2 + \left(-\frac{1}{V_{L_3L_2}} \Delta(\gamma\mu_{L_3}\rho d)_{(i-1)} \right)^2}}{\gamma\mu_{L_3}\rho d_i} \quad (5.10)$$

$$\frac{\Delta(\gamma\mu_{L_3}\rho d)_i}{(\gamma\mu_{L_3}\rho d)_i} \approx \sqrt{\left(\left(\frac{\Delta(\gamma\mu_{L_3+L_2}\rho d)}{\gamma\mu_{L_3+L_2}\rho d} \right) \cdot \left(1 + \frac{1}{V_{L_3L_2}} \right) \right)^2 + \left(\frac{1}{V_{L_3L_2}} \frac{\Delta V_{L_3L_2}}{V_{L_3L_2}} \right)^2 + \left(\frac{1}{V_{L_3L_2}} \frac{\Delta(\gamma\mu_{L_3}\rho d)_{(i-1)}}{(\gamma\mu_{L_3}\rho d)_{(i-1)}} \right)^2} \quad (5.11)$$

Gleichung (5.10) ergibt sich aus Gleichung (5.9) durch Anwendung des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes. Gleichung (5.9) ergibt sich durch einsetzen von (5.7) in (5.8), dabei wurde die Schreibweise vereinfacht, indem ein Index i für den Iterationsschritt eingeführt wurde, die Photonenenergie wurde dafür weggelassen.

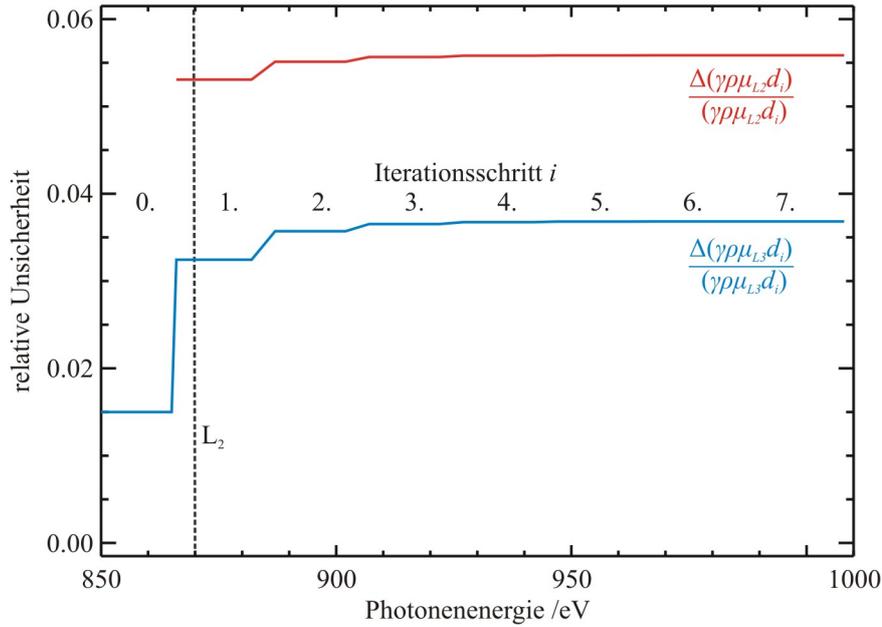


Abbildung 5.10: Relative Unsicherheiten der photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte der L₃- und L₂-Unterschale. Die Wechselwirkungsquerschnitte wurden mittels einer iterativen Methode bestimmt, wobei Schritt 0 den Energiebereich zwischen L₃- und L₂-Absorptionskante direkt aus der gemessenen Transmission bestimmt und deshalb eine sehr geringe relative Unsicherheit besitzt. Man sieht, dass die relative Unsicherheit bereits nach 3 Iterationsschritten ein Maximum erreicht und nicht weiter zunimmt.

5.4. Übergangswahrscheinlichkeiten

In diesem Abschnitt wird die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten für die Nickel L-Fluoreszenzlinien präsentiert, die Ergebnisse für die zur L₃- und L₂-Unterschale gehörenden Fluoreszenzlinien wurden in [87] und [88] veröffentlicht. Die Übergangswahrscheinlichkeiten T der Ni-L Fluoreszenzlinien j lassen sich nach Gl. (5.12) aus den in Abschnitt 5.2.1 bestimmten Zählraten bestimmen. Die Bestimmung der Zählraten ZR (siehe Abschnitt 5.2.1) berücksichtigt bereits die relative Änderung der spektralen Empfindlichkeit des Spektrometers für die unterschiedlichen Photonenenergien der Fluoreszenzlinien. Dazu werden die Daten aus Abschnitt 4.4.4 verwendet. Die aus jedem aufgenommenen WDS-Spektrum bestimmte Übergangswahrscheinlichkeit der L₃-Fluoreszenzübergänge ist in Abbildung 5.11 in Abhängigkeit der Energie der Anregungsstrahlung aufgetragen.

$$T_j = \frac{ZR_j}{ZR_j + ZR_i}, \quad (j = L\alpha, i = L\iota, \text{ bzw. } j = L\iota, i = L\alpha) \quad (5.12)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit der L₁-Linie zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Energie E der anregenden Strahlung. Die Übergangswahrscheinlichkeit der L α -Linie hingegen weist einen Sprung nach unten an der L₂-Absorptionskante auf und wird mit zunehmender Energie der anregenden Strahlung immer kleiner. Die Übergangswahrscheinlichkeit der L α -Satellitenlinie hingegen steigt an der L₂-Kante sprunghaft an und nimmt dann mit steigender Energie weiter zu. Addiert man beide Übergangswahrscheinlichkeiten und betrachtet die Linien somit als eine Linie, zeigt sich, dass die

Übergangswahrscheinlichkeit der Gesamlinie $L\alpha$ nicht mehr von der Energie der anregenden Strahlung abhängt.

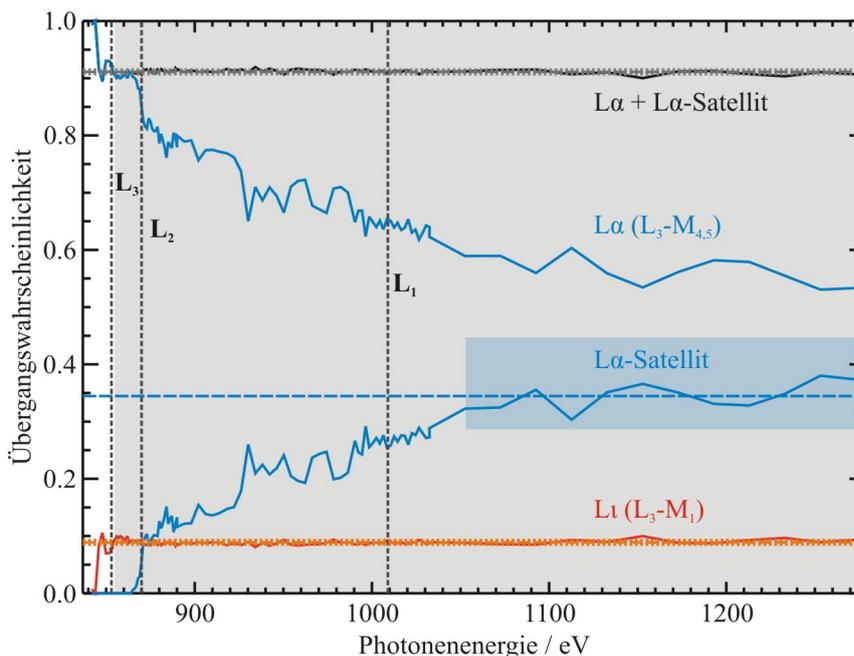


Abbildung 5.11: Übergangswahrscheinlichkeiten der L_3 -Fluoreszenzlinien. Die horizontalen Geraden zeigen jeweils den Mittelwert der Übergangswahrscheinlichkeit der $L\alpha$ -Gesamlinie und der L_1 -Linie (Mittelung im grau hinterlegten Bereich) sowie der $L\alpha$ -Satellitenlinie (Mittelung im blau hinterlegten Bereich). Deutlich zu erkennen ist der Sprung in den Kurven für die $L\alpha$ -Diagrammlinie und die $L\alpha$ -Satellitenlinie an der L_2 -Absorptionskante. Dies lässt vermuten, dass die Satellitenlinie durch die an dieser Stelle einsetzenden Coster-Kronig-Übergänge ($L_2-L_3M_{4,5}$ und $L_2-L_3N_1$) verursacht wird.

Dieses Verhalten der Satellitenübergangswahrscheinlichkeit stützt die These, dass die Satellitenlinie durch zwei verschiedene physikalische Prozesse verursacht wird, welche einen gegenüber dem Anfangszustand des Diagrammlinienübergangs energetisch verschobenen Zustand erzeugen. Am wahrscheinlichsten erscheint hier ein doppelt ionisierter Zustand, welcher durch einen vorangegangenen Coster-Kronig-Übergang [89-91] oder einen „shake“-Prozess erzeugt werden kann, siehe Abschnitt 2.4 auf Seite 21. Im ersten Falle gibt es während des Fluoreszenzübergangs ein zusätzliches Loch in der M-Schale („spectator hole“), wodurch die Bindungsenergien von Anfangs- und Endzustand gegenüber dem einfach ionisierten L_3 -Lochzustand verschoben sind. Damit ändert sich auch die Energiedifferenz des Fluoreszenzübergangs und damit die Photonenenergie der emittierten Strahlung. Die zweite Möglichkeit für die Erzeugung eines doppelt ionisierten Zustandes stellen „shake-up“ und „shake-off“ Prozesse dar, siehe Abschnitt 2.4. Auch hier wird vor dem Fluoreszenzübergang ein Loch in der M-Schale erzeugt.

Für die Erzeugung eines „spectator hole“ durch Coster-Kronig-Übergänge spricht der sprunghafte Anstieg der Intensität der Satellitenlinie mit dem Einsetzen der Coster-Kronig-Übergänge an der L_2 -Kante. Für das Auftreten von „shake“-Prozessen spricht der kontinuierliche Anstieg der Intensität oberhalb der L_2 -Kante, da die Coster-Kronig-Übergangswahrscheinlichkeiten nicht von Energie der anregenden Strahlung abhängen sollten. In beiden Fällen wird offensichtlich der gleiche doppelt ionisierte Zustand erzeugt, da die gemessene Energieverschiebung der Satellitenlinie in Bezug auf die Diagrammlinie unabhängig von der Energie der anregenden Strahlung ist.

$$E_{L\alpha\text{-Satellitenlinie}} = (856.5 \pm 0.1) \text{ eV}$$

$$E_{L\alpha} = (852.5 \pm 0.1) \text{ eV}$$

Die Photonenenergie (Schwerpunkt) der Ni-L α -Satellitenlinie $E_{L\alpha\text{-Satellitenlinie}}$ ist um 4.0 eV gegenüber der L α -Diagrammlinie verschoben. Der gleiche Effekt sollte auch für den L α -Fluoreszenzübergang stattfinden, jedoch reicht das Auflösungsvermögen des WDS bei der gewählten Detektorposition und Eintrittsspaltbreite nicht aus, um die L α -Satellitenlinie zuverlässig aufzulösen.

Für eine möglichst genaue Angabe der Übergangswahrscheinlichkeiten der L α -Gesamtlinie und der L α -Linie wurden die einzelnen Zählratenverhältnisse der beiden Linien über einen großen Energiebereich (855 eV bis 1273 eV) gemittelt. Daraus ergeben sich folgende Übergangswahrscheinlichkeiten T und die dazugehörigen Standardabweichungen ΔT .

$$T_{L\alpha+\text{Satellit}} = 0.911 \pm 0.004$$

$$T_{L\alpha} = 0.089 \pm 0.004$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit der L α -Satellitenlinie steigt, wie in Abbildung 5.11 zusehen, oberhalb der L α -Absorptionskante stetig an. Oberhalb einer Energie der anregenden Strahlung von ca. 1050 eV scheint die Übergangswahrscheinlichkeit in die Sättigung überzugehen, sie steigt hier kaum weiter an. Für eine eindeutige Bestätigung dieses Verhaltens wären aber noch mehr Messpunkte bei noch höheren Anregungsenergien nötig. Die Übergangswahrscheinlichkeit $T_{L\alpha\text{ Satellit}}$ der Satellitenlinie wurde in dem Energiebereich oberhalb von 1050 eV gemittelt, es ergibt sich der folgende Mittelwert und die dazugehörige Standardabweichung. Die gegenüber den Werten der Gesamtlinie erhöhte Standardabweichung für die Werte der Satellitenlinie wird von dem starken Überlapp der L α -Diagrammlinie und der L α -Satellitenlinie und der dadurch erschwerten Diskriminierung zwischen beiden Linien verursacht. Durch Vergleich der Übergangswahrscheinlichkeiten der Satellitenlinie für Anregungsenergien oberhalb von 1050 eV und Anregungsenergien direkt oberhalb der L α -Kante kann man den Anteil der „shake“-Prozesse an der Satellitenemission abschätzen. Oberhalb von 1050 eV werden in etwa doppelt so viele Satellitenemissionen durch „shake“-Prozesse erzeugt wie durch CK-Übergänge.

$$T_{L\alpha\text{ Satellit}} = 0.345 \pm 0.023; \text{ für } E > 1050 \text{ eV}$$

$$T_{L\alpha\text{ Satellit}} = 0.115 \pm 0.017; \text{ für } 898 \text{ eV} \geq E \geq 872 \text{ eV}$$

Betrachtet man die Übergangswahrscheinlichkeit der L α -Linien im Nahkantenbereich der L α -Absorptionskante genauer (Abbildung 5.12), erkennt man eine kleine Abnahme von $T_{L\alpha}$ an der L α -Kante. Umgekehrt erhöht sich $T_{L\alpha+\text{Satellit}}$ entsprechend. Der Grund hierfür könnte in einer veränderten Übergangswahrscheinlichkeit für die Satellitenlinie gegenüber der L α -Diagrammlinie liegen. Die Frage nach der Signifikanz der beobachteten sprunghaften Veränderung der Übergangswahrscheinlichkeiten an der L α -Kante lässt sich nicht eindeutig beantworten, da beide Mittelwerte innerhalb ihrer Unsicherheiten übereinstimmen (siehe Tabelle 5.1). Die Bestimmung der Unsicherheiten ist im Anhang I zu finden.

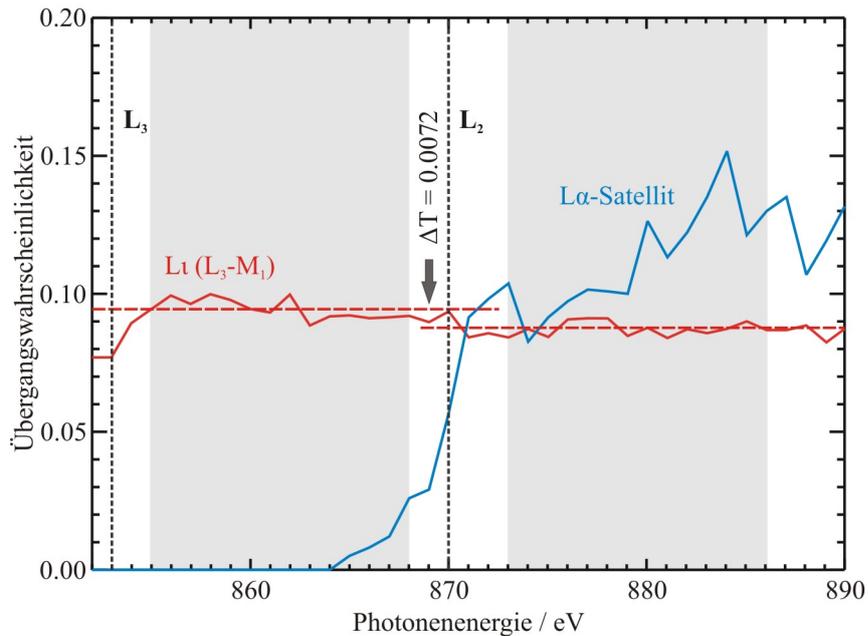


Abbildung 5.12: L_1 Übergangswahrscheinlichkeit T im Nahkantenbereich der L_2 -Kante. Die Mittelung wurde im jeweils grau hinterlegten Bereich vor und hinter der L_2 -Kante vorgenommen. Der sichtbare Sprung von 0.7 % liegt nur knapp über dem Unsicherheitsbereich der T -Bestimmung von 0.5 %.

In Tabelle 5.1 sind zum Vergleich zusätzlich zu den hier ermittelten Werten für die Übergangswahrscheinlichkeiten der Nickel L_3 -Fluoreszenzlinien die Werte aus der aktuellen Literatur angegeben. Es gibt zwei unabhängige Wertepaare, wobei die ursprünglich von Scofield [92] stammenden Werte auf theoretischen Berechnungen basieren und die Werte von Salem et al. [93] experimentell bestimmt wurden. Beide Werte für die L_1 -Übergangswahrscheinlichkeit sind signifikant kleiner als der in dieser Arbeit ermittelte Wert. Die Abweichung beträgt -21% bzw. -14% zu dem auf Seite 82 angegebenen Wert (Mittelung über den gesamten untersuchten Energiebereich), bei einer relativen Unsicherheit dieses Wertes von 5.7 %.

| Referenz | Übergangswahrscheinlichkeit | |
|---|-----------------------------|-------------------|
| | $L\alpha + \text{Satellit}$ | L_1 |
| vorliegende Arbeit (Mittelung im Bereich von 855 eV bis 868 eV unterhalb der L_2 -Kante) | 0.907 ± 0.005 | 0.093 ± 0.005 |
| vorliegende Arbeit (Mittelung im Bereich von 873 eV bis 1005 eV oberhalb der L_2 -Kante) | 0.913 ± 0.006 | 0.087 ± 0.005 |
| Zschornack 2007 [9] / Scofield 1974 [92] | 0.931 | 0.069 |
| Elam et al. 2002 [69] / Salem et al. 1974 [93] | 0.925 | 0.075 |

Tabelle 5.1: Ermittelte Übergangswahrscheinlichkeit der L_3 -Fluoreszenzlinien für Photonenergien der einfallenden Strahlung kleiner und größer der Energie der L_2 -Kante. Zum Vergleich wurden aktuelle und ältere Literaturwerte angegeben.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten der L_2 -Fluoreszenzübergänge ließen sich nicht über den gesamten Energiebereich mit guter Genauigkeit bestimmen. Aufgrund der geringen Intensität der $L\eta$ -Fluoreszenzlinie konnte deren Zählrate nicht für alle Energien der Anregungsstrahlung zuverlässig bestimmt werden. Die Mittelung der Übergangswahrscheinlichkeit wurde deshalb auf den Bereich zwischen 875 eV und 1035 eV beschränkt (siehe Abbildung 5.13). Die Zählrate der $L\beta_1$ -Satellitenlinie wurde, wie im Falle der L_3 -Linien, direkt der Zählrate der $L\beta_1$ -Diagrammlinie zugeschlagen. Die Übergangswahrscheinlichkeit von $L\beta_1$ -Diagrammlinie und Satellitenlinie wurde mit $T_{L\beta_1+Satellit}$ bezeichnet. Es ergeben sich die folgenden Mittelwerte mit den dazugehörigen Standardabweichungen für die Übergangswahrscheinlichkeiten der $L\eta$ - und $L\beta_1$ -Linien:

$$T_{L\beta_1+Satellit} = 0.930 \pm 0.008$$

$$T_{L\eta} = 0.070 \pm 0.008$$

Ein Vergleich mit bekannten Werten aus der Literatur findet sich in Tabelle 5.2.

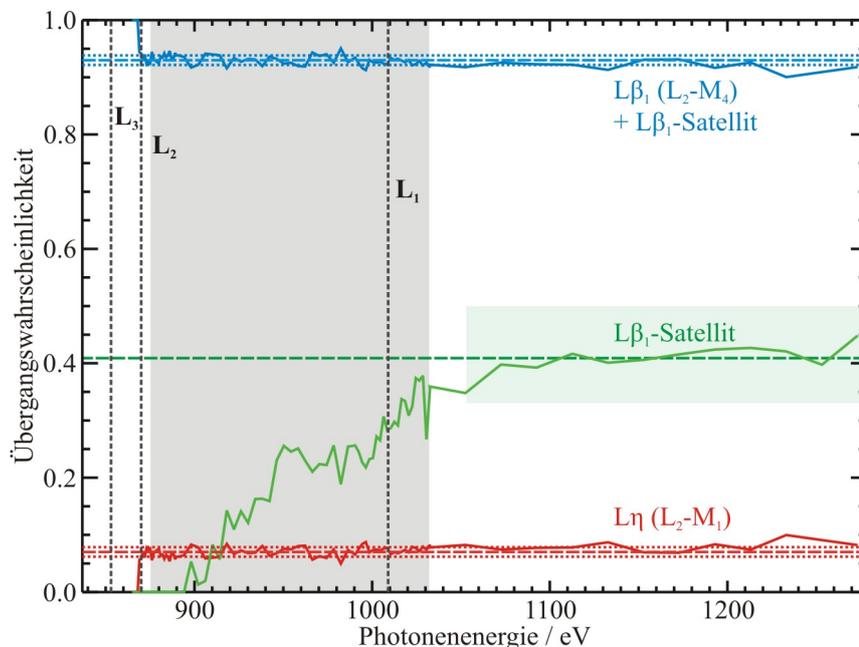


Abbildung 5.13: Übergangswahrscheinlichkeiten der L_2 -Fluoreszenzlinien. Die gestrichelten und gepunkteten Geraden zeigen den Mittelwert und die dazugehörige Standardabweichung für die Übergangswahrscheinlichkeiten der $L\beta_1$ - und $L\eta$ -Linie sowie der $L\beta_1$ -Satellitenlinie (Mittelung im grau bzw. grün hinterlegten Bereich). Aufgrund der geringen Statistik der $L\eta$ -Linie in den Spektren für Anregung mit Photonenenergien oberhalb von 1000 eV wurden nur Punkte bis 980 eV für die Mittelung verwendet.

Die Standardabweichungen für diese Mittelwerte sind doppelt so groß wie im Falle der Bestimmung der L_3 -Übergangswahrscheinlichkeiten. Dies wird hauptsächlich von der um einen Faktor 5 geringeren Zählrate der L_2 -Linien gegenüber den L_3 -Linien verursacht. Die ermittelte Übergangswahrscheinlichkeit der separat betrachteten $L\beta_1$ -Satellitenlinie schwankt deutlich stärker als die Werte für die $L\beta_1$ -Gesamtlinie. Die Ursache hierfür ist die starke Überlappung der Satellitenlinie mit der $L\beta_1$ -Diagrammlinie und die daraus resultierende gestiegene Unsicherheit der Spektrenentfaltung. Im Energiebereich der anregenden Strahlung zwischen ca. 900 eV bis 1050 eV steigt die Übergangswahrscheinlichkeit der Satellitenlinie stetig an und bleibt oberhalb von 1050 eV bei einem Wert von rund 41 % konstant. Dieses Verhalten ist dem der $L\alpha$ -Satellitenlinie sehr ähnlich, so dass der Anstieg der Übergangs-

wahrscheinlichkeit wahrscheinlich auch hier auf „shake“-Prozesse zurückzuführen ist. Auch steigt die Übergangswahrscheinlichkeit der $L\beta_1$ -Satellitenlinie wie bei der $L\alpha$ -Satellitenlinie nicht sprunghaft oberhalb der L_1 -Absorptionskante an. Die Ursache ist der geringe photoelektrische WW der L_1 -Unterschale und der daraus resultierenden geringen Rate an Coster-Kronig-Übergängen (L_1 - L_2), welche deshalb nur wenige zusätzliche Satellitenübergänge verursachen.

$$T_{L\beta_1 \text{ Satellit}} = 0.408 \pm 0.025 \quad ; \text{ für } E > 1050 \text{ eV}$$

Die Unsicherheiten der ermittelten Übergangswahrscheinlichkeiten sind in Tabelle 5.2 angegeben, die Bestimmung dieser Unsicherheiten ist im Anhang I zu finden.

| Referenz | Übergangswahrscheinlichkeit | |
|---|-----------------------------|-------------------|
| | $L\beta + \text{Satellit}$ | $L\eta$ |
| vorliegende Arbeit (Mittelung im Bereich von 875 eV bis 1035 eV) | 0.930 ± 0.008 | 0.070 ± 0.008 |
| Zschornack 2007 [9] / Scofield 1974 [92] | 0.936 | 0.064 |
| Elam et al. 2002 [69] | 0.931^{16} | 0.069^{16} |
| Salem et al. 1974 [93] | 0.929 | 0.071 |

Tabelle 5.2: Ermittelte Übergangswahrscheinlichkeit der L_2 -Fluoreszenzlinien für Photonenenergien der einfallenden Strahlung kleiner und größer der Energie der L_1 -Kante. Zum Vergleich wurden aktuelle und ältere Literaturwerte angegeben. Die gute Übereinstimmung der tabellierten Werte und der in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten erscheint zufällig, da in beiden Fällen die relativen Unsicherheiten gegenüber den nicht so gut übereinstimmenden L_3 -Werten in Tabelle 5.1 größer sind.

5.5. Coster-Kronig-Übergangswahrscheinlichkeiten

Für die Bestimmung der Coster-Kronig-Übergangswahrscheinlichkeiten (CK-Faktoren) werden die ermittelten Zählraten ZR der $L\alpha$ -, $L\alpha_{\text{Satellit}}$ - und $L\beta_1$ -Fluoreszenzlinien sowie die partiellen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte der drei L -Unterschalen benötigt. Die Fluoreszenzzählraten müssen hier nicht absolut bestimmt werden, da nur die Änderungen der Zählraten der einzelnen Linien in die Berechnung eingehen. Für die Nickel- L -Schale wurden drei CK-Faktoren bestimmt: für den (L_2 - L_3) CK-Übergang f_{23} , für den (L_1 - L_2) CK-Übergang f_{12} , und für den (L_1 - L_3) CK-Übergang f_{13} . Gleichung (5.13) entspricht Gleichung (5.23) aus dem vorhergehenden Abschnitt für den Fall der $L\alpha$ -Fluoreszenzstrahlung. Die beiden folgenden Gleichungen (5.14) und (5.15) geben die Fluoreszenzproduktionsquerschnitte $\sigma_{L_3, L\alpha}(E_1)$ und $\sigma_{L_3, L\alpha}(E_2)$ für die Anregung der Nickelprobe unterhalb der L_2 -Absorptionskante und für die Anregung oberhalb der L_2 - und unterhalb der L_1 -Kante an. Die

¹⁶ Die Werte von Elam et al. weichen leicht von den Werten von Salem et al. ab. Elam et al. haben zwar die Daten von Salem et al. genutzt, haben diese aber durch Funktionen in Abhängigkeit der Ladungszahl Z angepasst. Durch diesen Fit sind vermutlich geringe Abweichungen zu den Originaldaten entstanden.

Photonenenergien der anregenden Strahlung unterhalb und oberhalb der L_2 -Absorptionskante sind mit E_1 und E_2 bezeichnet.

$$ZR_{L_3,L\alpha} = N(E_k) \varepsilon_{\text{eff}}(E_{L\alpha}) \frac{\Omega}{4\pi} M'(E_k, E_{L\alpha}) \sigma_{L_3,L\alpha}(E_k) \quad (5.13)$$

$$\sigma_{L_3,L\alpha}(E_1 < E_{L_2}) = \gamma_1 \rho \tau_{L_3}(E_1) d \omega_{L_3} T_{L_3,L\alpha} \quad (5.14)$$

$$\sigma_{L_3,L\alpha}(E_2 > E_{L_2}) = \gamma_1 \rho \tau_{L_3}(E_2) d \omega_{L_3} T_{L_3,L\alpha} \left[1 + \frac{\tau_{L_2}(E_2)}{\tau_{L_3}(E_2)} f_{23} \right] \quad (5.15)$$

Wird die gemessene Zählrate $ZR_{L_3,L\alpha}(E_k)$ auf den einfallenden Photonfluss $N(E_k)$ normiert und durch den Absorptionskorrekturfaktor¹⁷ $M'(E_k, E_{L\alpha})$ geteilt, dann ist die normierte Zählrate ZR' nur noch vom Fluoreszenzproduktionsquerschnitt für die Energie E_k der anregenden Strahlung abhängig. Da die Fluoreszenzausbeute ω_3 , die Übergangswahrscheinlichkeit¹⁸ $T_{L\alpha}$ und der Coster-Kronig-Faktor f_{23} konstant sind, hängt der Fluoreszenzproduktionsquerschnitt nur über die photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte der L_3 - und L_2 -Unterschalen von der Energie der anregenden Strahlung ab.

Setzt man die auf diese Weise normierte $L\alpha$ -Zählrate $ZR'_{L\alpha}$ vor der L_2 -Kante ins Verhältnis zu der Zählrate hinter der L_2 -Kante, erhält man den Faktor $\tau'_{L_3}(E_1) / (\tau'_{L_3}(E_2) + f_{23} \tau'_{L_2}(E_2))$, siehe Gl. (5.17) und Gl. (5.18). Daraus ergibt sich Gl. (5.19). Mithilfe der in Abschnitt 5.3 für jede Photonenergie ermittelten relativen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte τ'_i für beide Unterschalen kann damit der Coster-Kronig-Faktor f_{23} bestimmt werden.

$$\tau'_{L_3}(E_k) = \gamma \rho \tau_{L_3}(E_k) d \quad (5.16)$$

$$ZR'_{L\alpha}(E_1 < E_{L_2}) = C \cdot \tau'_{L_3}(E_1) \quad (5.17)$$

$$ZR'_{L\alpha}(E_2 > E_{L_2}) = C \cdot [\tau'_{L_3}(E_2) + \tau'_{L_2}(E_2) f_{23}] \quad (5.18)$$

$$f_{23} = \frac{\tau'_{L_3}(E_2)}{\tau'_{L_2}(E_2)} \left[\frac{\tau'_{L_3}(E_1)}{ZR'_{L\alpha}(E_1)} \frac{ZR'_{L\alpha}(E_2)}{\tau'_{L_3}(E_2)} - 1 \right] \quad (5.19)$$

mit $E_1 < E_{L_2}$ und $E_2 > E_{L_2}$

Für die Bestimmung des CK-Faktors f_{23} wurden 9 Messpunkte (860 eV bis 868 eV) unterhalb der L_2 -Absorptionskante und 17 Messpunkte (906 eV bis 978 eV) darüber ausgewählt. Diese Auswahl wurde getroffen, um mögliche Probleme in den Nahbereichen der beiden Resonanzen an der L_2 - und L_3 -Absorptionskante zu vermeiden. Aus den genannten Messpunkten können 171 Paare für die Berechnung von f_{23} gebildet werden, siehe Abbildung 5.14. Diese Form der Mittelung über alle

¹⁷ Den Absorptionskorrekturfaktor gibt Gl. (2.15) in Abschnitt 2.3 an.

¹⁸ An dieser Stelle ist die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit für die $L\alpha$ - und die Satellitenlinie gemeint.

Wertepaare wurde an dieser Stelle gewählt, da sich daraus ein Gütemaß für die Bestimmung der partiellen photoelektrischen WW (siehe Abschnitt 5.3.2) ableiten lässt, wie im Folgenden gezeigt wird. In Abschnitt 5.7 wird eine weitere Möglichkeit die CK-Faktoren zu bestimmen vorgestellt, wobei vor der Differenzbildung in Gl. (5.19) die normierten Zählraten gemittelt werden. Aus den einzelnen CK-Werten ergibt sich folgender Mittelwert mit Standardabweichung:

Mittelwert: $f_{23} = 0.657$, Standardabweichung: 0.045

Wie man in Abbildung 5.14 sieht, schwanken die ermittelten f_{23} Werte deutlich (Standardabweichung ca. 6.9 % relativ). Dies wird durch die Differenzbildung in Gl. (5.19) verursacht. Neben den Schwankungen der zuvor bestimmten Fluoreszenzzählraten ist diese Differenz besonders sensitiv auf die ermittelten partiellen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte. Verändert man die beiden während der Bestimmung der photoelektrischen WW angepassten Parameter (V_{L3L2} und ΔE_{off} siehe Abschnitt 5.3.2) hat dies einen deutlichen Einfluss auf die ermittelten f_{23} -Werte sowie auf die Standardabweichung des Mittelwertes. Die Fluoreszenzintensität normiert auf den photoelektrischen WW der beteiligten Unterschale (inklusive CK-Faktoren) sollte bei korrekter Normierung konstant sein, da die Fluoreszenzausbeute der Unterschale unabhängig von der Photonenenergie der anregenden Strahlung ist. Die Standardabweichung des Mittelwertes des CK-Faktors f_{23} wird umso kleiner je besser die Normierung auf die photoelektrischen WW diese Bedingung erfüllt. Deshalb kann diese Standardabweichung als zusätzliches Gütemaß für die Bestimmung der photoelektrischen WW genutzt werden. Abbildung 5.15 zeigt die Variation des Verhältnisses V_{L3L2} und des „Offsets“ ΔE_{off} für die Energiedifferenz zwischen L_3 - und L_2 -Absortionskante

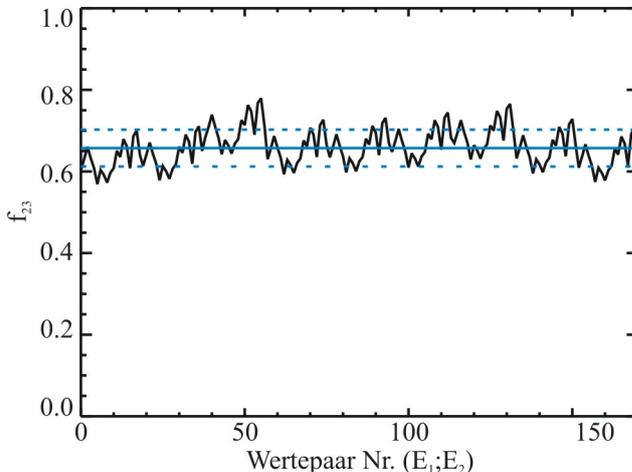


Abbildung 5.14: Ermittelte CK-Faktoren f_{23} für Nickel. Der Mittelwert ist blau dargestellt und gestrichelt ist zusätzlich der Mittelwert plus bzw. minus die Standardabweichung eingezeichnet. Eine möglichst geringe Standardabweichung kann als Gütekriterium für die Bestimmung der partiellen photoelektrischen WW in Abschnitt 5.3.2 gelten.

Die relativen Unsicherheiten wurden für diese Methode der CK-Faktor Bestimmung nicht ermittelt, da in Abschnitt 5.7 eine alternative Variante der Bestimmung der CK-Faktoren vorgestellt wird. Mit dieser alternativen Bestimmungsmethode lassen sich die mit den Unsicherheiten der ermittelten CK-Faktoren einfacher ableiten, siehe Anhang II auf Seite 106. Die Mittelung erfolgt bei dieser alternativen Methode nicht über künstlich viele Wertepaare wie an dieser Stelle.

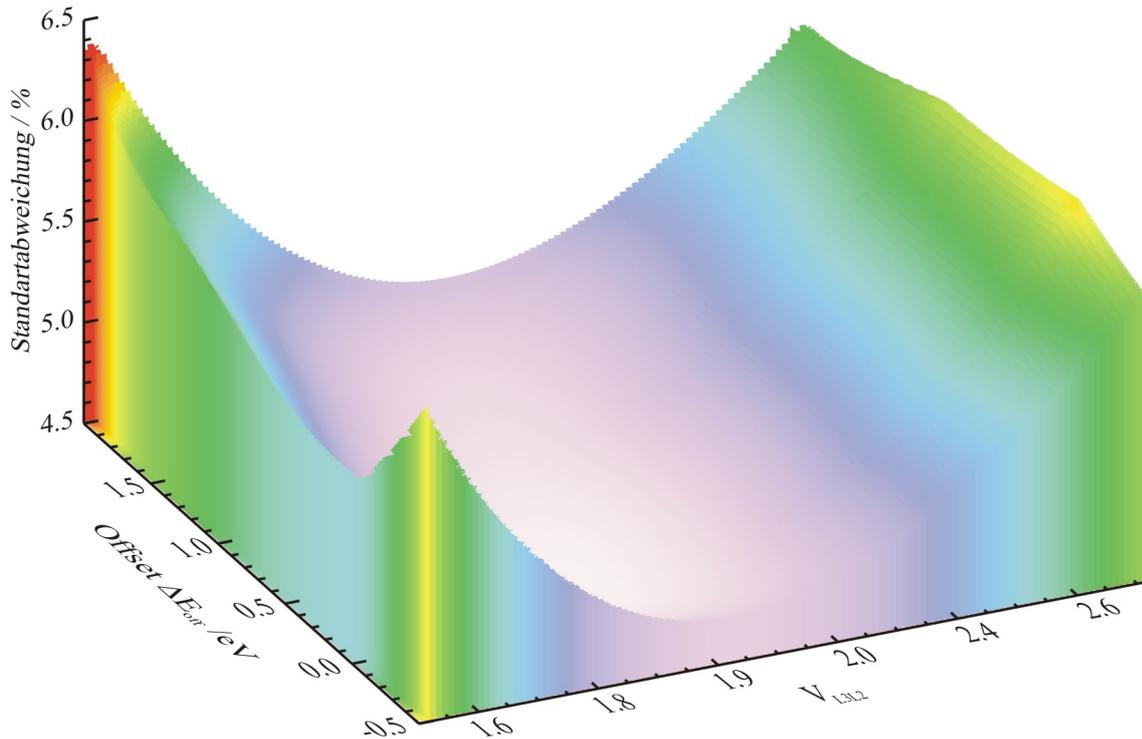


Abbildung 5.15: Standardabweichung des Mittelwertes für den CK-Faktor f_{23} ermittelt für die Anpassung des Verhältnisses V_{L3L2} der partiellen photoelektrischen WW und eines „Offsets“ ΔE_{off} für die Energiedifferenz zwischen L_3 - und L_2 -Absorptionskante. Das Kriterium für die Anpassung dieser Parameter ist eine möglichst geringe Schwankung (weiß) da diese in einer möglichst konstanten ermittelten Fluoreszenzausbeute resultiert. Die Standardabweichung ist mit 4.5 % minimal für $V_{L3L2} = 1.92$ und $\Delta E_{off} = 0.30$ eV.

Die Übergangswahrscheinlichkeit f_{12} für den CK-Übergang (L_1 - L_2) wurde auf die gleiche Weise bestimmt wie der CK-Faktor f_{23} . Man betrachtet hier aber im Gegensatz zu vorher die Zählrate der $L\beta_1$ -Fluoreszenzlinie und der dazugehörigen Satellitenlinie. Es ergibt sich Gl. (5.20) für die Berechnung von f_{12} analog zu Gl.(5.19) für f_{23} .

$$f_{12} = \frac{\tau'_{L2}(E_3)}{\tau'_{L1}(E_3)} \left[\frac{\tau'_{L2}(E_2)}{ZR'_{L\beta1}(E_2)} \frac{ZR'_{L\beta1}(E_3)}{\tau'_{L2}(E_3)} - 1 \right] \quad (5.20)$$

mit $E_2 < E_{L1}$ und $E_3 > E_{L1}$

Der ermittelte Wert für den CK-Faktor f_{12} weist gegenüber f_{23} eine deutlich höhere Standardabweichung auf:

Mittelwert: $f_{12} = 0.82$, Standardabweichung: 0.16

Diese erhöhte Schwankung der einzelnen CK-Faktoren wird maßgeblich von der Nahkantenfeinstruktur der ermittelten partiellen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte für die L_1 -Unterschale verursacht. Die WW der L_1 -Unterschale wurden hier unter der Annahme ermittelt, dass die Feinstruktur der L_3 - und L_2 -Unterschalen im Energiebereich oberhalb der L_1 -Absorptionskante vernachlässigbar gering ist. Die von den L_1 -Unterschalen-WW verursachte erhöhte Schwankung der

f_{12} -Werte deutet daraufhin, dass diese Annahme nicht gut erfüllt ist. Deshalb ist die in Abbildung 5.9 (Abschnitt 5.3.2, Seite 77) zu sehende Feinstruktur der totalen photoelektrischen WW oberhalb der L_1 -Unterschale vermutlich nicht allein den L_1 -WW zuzuordnen. Eine Verbesserung für die Bestimmung der Energieabhängigkeit der partiellen L_1 -WW könnte durch Betrachtung der Zählraten der $L\beta_{3,4}$ -Fluoreszenzlinien erreicht werden. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Zählraten für die $L\beta_{3,4}$ -Linie sind dafür aufgrund der geringen Zählstatistik nicht geeignet. Hierfür ist eine deutliche Effizienzsteigerung des Spektrometers erforderlich, was durch einen eintrittsspaltlosen Betrieb des WDS unter Nutzung einer zusätzlichen vertikalen Strahlfokussierung am PGM-Strahlrohr angestrebt werden soll.

Die Übergangswahrscheinlichkeit f_{13} für den CK-Übergang (L_1-L_3) wurde auf ähnliche Weise wie die beiden zuvor bestimmten CK-Faktoren ermittelt. Hierfür benötigt man jedoch diese zuvor ermittelten CK-Faktoren. Es entstehen zusätzliche L_3 -Löcher durch den CK-Übergang (L_2-L_3) nach direkter Ionisation der L_2 -Unterschale und zusätzlich entstehen weitere L_3 -Löcher durch die Kombination der CK-Übergänge (L_1-L_2) und (L_2-L_3) nach direkter Ionisation der L_1 -Unterschale. Damit ergeben sich zwei zusätzliche Differenzbildungen für die Berechnung von f_{13} , siehe Gl. (5.21).

$$f_{13} = \frac{\tau'_{L3}(E_3)}{\tau'_{L1}(E_3)} \left[\frac{\tau'_{L3}(E_1)}{ZR'_{L\alpha}(E_1)} \frac{ZR'_{L\alpha}(E_3)}{\tau'_{L3}(E_3)} - \left(1 + f_{23} \frac{\tau'_{L2}(E_3)}{\tau'_{L3}(E_3)} \right) \right] - f_{12}f_{23} \quad (5.21)$$

mit $E_1 < E_{L2}$ und $E_3 > E_{L1}$

Mittelwert: $f_{13} = 0.058$, Standardabweichung: 0.057

Die Standardabweichung für den Mittelwert aller f_{13} -Werte ist relativ betrachtet deutlich größer als im Falle der Bestimmung von f_{12} . Dies wird von der mehrfachen Differenzbildung bei der Berechnung von f_{13} verursacht, siehe Abbildung 5.16.

Die hier ermittelten CK-Faktoren und bereits veröffentlichte Werte aus bekannten Datenkompilationen sind in Tabelle 5.3 zum Vergleich angegeben. Die ermittelten Werte für f_{23} stimmen sehr gut mit den tabellierten Werten überein. Der oft aus den Daten von Krause et al. [8] zitierte Wert von 0.028 bezieht sich auf freie Atome, für Atome im Festkörperzustand gibt Krause in Tabelle 16 dagegen einen Wert von 0.62 an, der sehr gut mit anderen Quellen übereinstimmt. Der große Unterschied zwischen freiem Atom und im Festkörper gebundenen Atom wird durch die Verschiebung der Bindungsenergie der 3d-Schale hervorgerufen. Ob die im Nickelatom freiwerdende Übergangsenergie zwischen L_2 - und L_3 -Lochzustand ausreicht, ein 3d-Elektron aus der $M_{4,5}$ Schale zu ionisieren, hängt sehr stark von den Bindungsenergien der beteiligten Zustände und der Kontinuumsenergie ab. Die Kontinuumsenergie ist wiederum stark von der lokalen Umgebung der Atome abhängig. Im Elementbereich um $Z=30$ befindet sich die Grenze, bei der der CK-Übergang ($L_2-L_3M_{4,5}$) energetisch erlaubt oder verboten ist [57]. Betrachtet man anstelle von Atomen im Metallgitter freie Atome, so sind diese CK-Übergänge für die meisten Übergangsmetalle energetisch verboten [56]. Der ermittelte Wert von 0.657 für f_{23} zeigt nochmals deutlich, dass die Übergänge ($L_2-L_3M_{4,5}$) in metallischen Nickel erlaubt sind.

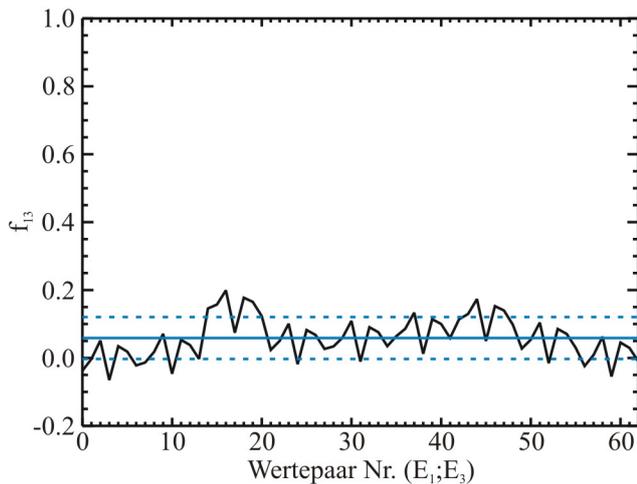


Abbildung 5.16: Ermittelte CK-Faktoren f_{13} für Nickel. Der Mittelwert ist blau dargestellt und gestrichelt ist zusätzlich die dazugehörige Standardabweichung eingezeichnet. Die hohe Standardabweichung wird von der mehrfachen Differenzbildung bei der Berechnung verursacht, siehe Gl. (5.21).

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte für f_{12} und f_{13} weichen, anders als die Werte für f_{23} , deutlich von den tabellierten Werten ab. Nur die Summen der CK-Faktoren beider Übergänge stimmen gut überein. Beide Übergänge füllen das L_1 -Loch und die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten hängen stark voneinander ab, wie Gl. (5.21) zeigt, es gilt:

$$f_{13} + f_{12} + \omega_1 + a_1 = 1 \quad (5.22)$$

Die Summe der beiden CK-Faktoren und der Fluoreszenzausbeute ω_1 sowie der Augerausbeute a_1 der L_1 -Unterschale ergeben eins. Eine mögliche Ursache für die starke Abweichung der hier ermittelten Einzelwerte im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten von Soerensen et al. [37] könnten die jeweils verwendeten partiellen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte von Ebel et al. [86] bzw. Scofield [92] sein. Die Daten von Scofield beginnen ab 1 keV Photonenenergie und sind vermutlich in den niederenergetischen Bereich extrapoliert worden, hierzu gibt es jedoch keine näheren Angaben¹⁹. Des Weiteren haben Soerensen et al. für anregende Strahlung nur jeweils eine Photonenenergie oberhalb der drei Absorptionskanten verwendet, so dass die Bestimmung der CK-Faktoren nur punktuell erfolgt ist. Dadurch können die ermittelten CK-Faktoren stark von der Nahkantenfeinstruktur der partiellen WW beeinflusst sein. Insbesondere der Energiewert unterhalb der L_2 -Absorptionkante liegt in einem Bereich mit sehr ausgeprägter Absorptionsfeinstruktur. Eine weitere mögliche Ursache für die abweichenden CK-Übergangswahrscheinlichkeiten könnten die unterschiedlichen Arten der untersuchten Nickelproben sein, 2-3 nm epitaxial gewachsener Film bei Soerensen et al. und 500 nm gewalzte Folie in der vorliegenden Arbeit.

Andererseits stimmen die von Soerensen et al. ermittelten Werte deutlich besser mit theoretischen [95, 96] und semiempirischen [97] Werten überein. Die theoretischen Werte wurden jedoch für freie Atome berechnet, die Abhängigkeiten von den aufgrund der Festkörperbindungen verschobenen Bindungsenergien der $M_{4,5}$ -Schalen wurden hier nicht berücksichtigt.

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten CK-Faktoren ergeben bei der im folgenden Abschnitt gezeigten Bestimmung der Fluoreszenzausbeuten über die Absorptionskanten hinweg ein konsistentes Bild, so dass sie in jedem Falle als Fundamentalparameter für eine zuverlässige Quantifizierung nutzbar sind.

¹⁹ Eine Extrapolation der partiellen WW bis 500 eV wäre beispielsweise mit den Daten von Verner et al. [94] möglich.

| Referenz | Coster-Kronig-Übergangswahrscheinlichkeiten | | |
|---|---|-------------------------------|-------------------------------|
| | f_{23} | f_{12} | $f_{13} + f_{13}'$ |
| vorliegende Arbeit | 0.66 ± 0.10 | 0.82 ± 0.23 | 0.06 ± 0.30 |
| Soerensen et al. 1991 [37] | 0.6 ± 0.2 | 0.35 ± 0.2 | 0.5 ± 0.2 |
| Elam et al. 2002 [69] / Krause 1979 [97] | 0.028 ± 0.011 ^{a)} 0.45 ± 0.18 ^{b)} 0.62 ± 0.25 ^{b)} | 0.30 ± 0.05 ^{a)} | 0.55 ± 0.06 ^{a)} |
| Bambynek et al. 1972 [95] | 0.100 ^{c)} | 0.325 ^{d)} | 0.622 ^{d)} |
| Cullen et al. [96] | 0.014 | 0.239 | 0.577 |

Tabelle 5.3: Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten CK-Faktoren mit Unsicherheiten (siehe Anhang II) und bekannte Werte aus verschiedenen der Literaturquellen. Soweit bekannt sind die jeweiligen Unsicherheiten angegeben.

^{a)} Werte für freie Atome, Übergang (L_2 - $L_3M_{4,5}$) energetisch nicht möglich [56]

^{b)} Werte für Atome im Festkörper (siehe Tabelle 1 in Krause et al. [97] bzw. Tabelle 16 in Krause et al. [8])

^{c)} theoretisch ermittelter Wert von Chen et al. [98]

^{d)} theoretisch ermittelte Werte von McGuire et al. [99]

5.6. Unterschalenfluoreszenzausbeuten

Die Kenntnis der absoluten spektralen Nachweisempfindlichkeit des WDS erlaubt eine präzise Bestimmung der Unterschalenfluoreszenzausbeuten von Nickel für die L_3 und L_2 Schale. Es wurden die Fluoreszenzausbeuten für die L_3 und L_2 Schale ermittelt, für die L_1 Schale konnte die Fluoreszenzausbeute wegen der geringen Zählstatistik nur mit verminderter Genauigkeit ermittelt werden.

Die gemessenen Zählraten ZR_{ij} der Fluoreszenzlinien lassen sich mit Gleichung (5.23) in Abhängigkeit des auf die Probe treffenden Photonenflusses $N(E_k)$ berechnen. Diese Gleichung entspricht Gl. (2.14) aus Kapitel 2.3, wobei der Absorptionskorrekturfaktor M dergestalt verändert wurde, dass die Probendicke d aus Gl. (2.15) nicht mehr zu dem Absorptionskorrekturfaktor M' gezählt wird, sondern zusammen mit dem Geometriefaktor γ_1 zu den Fluoreszenzproduktionsquerschnitten σ_{ij}' , siehe Gl. (5.24) und (5.25). Damit erreicht man, dass die Probendicke nicht direkt bestimmt werden muss, da jeweils nur der Faktor $\gamma_1 \rho \tau_i(E_k) d$ benötigt wird. Diese Faktoren wurden in Abschnitt 5.3.2 für die Unterschalen L_3 und L_2 direkt aus der gemessenen Transmission der Probe bestimmt.

$$ZR_{ij} = N(E_k) \varepsilon_{eff}(E_{ij}) \frac{\Omega}{4\pi} M'(E_k, E_{ij}) \sigma_{ij}(E_k) \quad (5.23)$$

$$\sigma_{ij}'(E_k) = \gamma_1 \rho \tau_i(E_k) d \omega_i T_{ij} F_{iK} \quad (5.24)$$

$$M'(E_k, E_{ij}) = \frac{1}{\gamma_1 \mu(E_k) d + \gamma_2 \mu(E_{ij}) d} \left(1 - e^{-\gamma_1 \mu(E_k) d} \cdot e^{-\gamma_2 \mu(E_{ij}) d} \right) \quad (5.25)$$

Abbildung 5.17a zeigt den mit dem CCD-Detektor gemessenen Strom²⁰ I'_{ij} in Abhängigkeit der Photonenenergie E_k der anregenden Strahlung, der durch die Photonen der $L\alpha$ -Fluoreszenzlinie induziert wurde, normiert auf die einfallende Strahlungsleistung²¹ $P(E_k)$ und den Absorptionskorrekturfaktor $M'(E_k, E_{L3,j})$, siehe Gl. (5.26). Die aus den WDS-Spektren ermittelten Zählraten ZR_{ij} wurden mittels des verwendeten Verstärkungsfaktors²² g des CCD-Detektors in Ströme I_{ij} umgerechnet. In Gl. (5.27) sind für ein besseres Verständnis der in Abbildung 5.17a dargestellten Werte die Einheiten der in die Umrechnung eingehenden Größen angegeben. Die Nickelprobe wurde für die Bestimmung der hier dargestellten „ $L\alpha$ -Ströme“ unterhalb der L_1 -Absorptionskante angeregt, damit keine CK-Übergänge aus der L_1 -Schale erfolgen konnten. Der Lochtransferfaktor F_{ik} in Gl. (5.24) hängt somit nur von f_{23} ab. Dieser CK-Faktor ist aus dem vorhergehenden Abschnitt 5.5 bekannt.

$$I'_{ij} = \frac{1}{M'(E_k, E_{ij})} \frac{I_{ij}}{P(E_k)} \quad (5.26)$$

$$I_{ij} [A] = \frac{ZR_{ij} [s^{-1}]}{g [e^-]} 1.6022 \times 10^{-19} [C] \quad (5.27)$$

Für die Bestimmung der L_3 -Unterschalenfluoreszenzausbeute ω_3 wurde zusätzlich die Abhängigkeit des $L\alpha$ -Stroms von der Photonenenergie der anregenden Strahlung aus Gl. (5.14) und (5.15) entfernt. Dazu wird der Strom durch die in Abschnitt 5.3.2 ermittelten Faktoren $(\gamma_1 \rho \tau_3(E_k) d + f_{23} \gamma_1 \rho \tau_2(E_k) d)$ geteilt. Unter Berücksichtigung der bereits durchgeführten Absorptionskorrektur geben diese Faktoren die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass ein einfallendes Photon eine Vakanz in der L_3 -Unterschale durch direkte Ionisation oder durch eine Ionisation der L_2 -Unterschale mit anschließendem Coster-Kronig-Übergang erzeugt²³. Die Produktionsrate der L_3 -Vakanzen ist damit proportional zu dem auf die Probe einfallenden Photonenfluss $N(E_k)$ und nicht zur Strahlungsleistung $P(E_k)$, wie bisher. Da der Fluss der emittierten Photonen proportional zur Produktionsrate der L_3 -Vakanzen ist, ist auch der im Detektor gemessene Strom proportional zum einfallenden Photonenfluss. Deshalb wurde der gemessene Strom auf den die Probe treffenden Photonenfluss $N(E_k)$ und nicht wie zuvor auf die Strahlungsleistung normiert, siehe Gl. (5.28). Dadurch erhält man anstatt des Stroms in Ampere pro Watt die erzeugte Ladung Q'_{ij} pro auf die Probe einfallendes Photon. Diese Ladung geteilt durch die Ionisationswahrscheinlichkeiten, siehe Gl. (5.29), ergibt die Ladung $Q''_{L\alpha}$ in Elektronen (e^-), die pro L_3 -Vakanz im CCD-Detektor detektiert wurde und im Zuge der Spektrenentfaltung der $L\alpha$ -Strahlung zugeordnet wurde. Abbildung 5.17b zeigt diese Ladung für alle genutzten Photonenenergien der anregenden Strahlung.

²⁰ Die Zahl der Ereignisse in den CCD-Bildern des WDS wurde hier für die Berechnung der Fluoreszenzausbeute nicht in eine Zählrate sondern in elektrischen Strom (Ladungssammlung in den Pixeln pro Zeit) umgerechnet. Der Strom ist proportional zur $L\alpha$ -Zählrate (konstante Photonenenergie).

²¹ auf die Probe einfallende Strahlungsleistung

²² Der Verstärkungsfaktor (Gain) des AD-Wandlers betrug immer 0.7, d.h. es wurde pro 0.7 Elektronen Ladung ein Ereignis registriert.

²³ Für die Bestimmung der L_3 Fluoreszenzausbeute konnten dank der vorangehenden Bestimmung der CK-Faktor auch die Messpunkte oberhalb der L_2 -Absorptionkante genutzt werden.

$$Q'_{ij} = \frac{1}{M'(E_k, E_{ij})} \frac{I_{ij}}{N(E_k)} \quad (5.28)$$

$$Q''_{L\alpha} = \frac{Q'_{L\alpha}}{\gamma_1 \rho \tau_3(E_k) d + f_{23} \gamma_1 \rho \tau_2(E_k) d} \quad ; \text{für } E_k < E_{L1} \quad (5.29)$$

$$Q''_{L\alpha} = \frac{Q'_{L\alpha}}{\gamma_1 \rho \tau_3(E_k) d + f_{23} \gamma_1 \rho \tau_2(E_k) d + (f_{12} f_{23} + f_{13}) \gamma_1 \rho \tau_1(E_k) d} \quad ; \text{für } E_k > E_{L1} \quad (5.30)$$

$$Q''_{L\beta1} = \frac{Q'_{L\beta1}}{\gamma_1 \rho \tau_2(E_k) d} \quad ; \text{für } E_k < E_{L1} \quad (5.31)$$

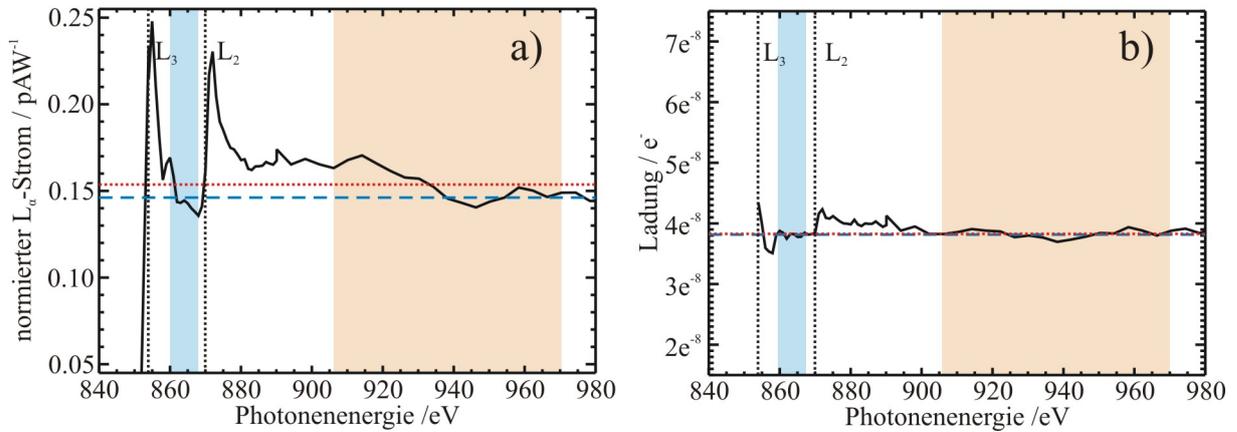


Abbildung 5.17: a) Der ermittelte „L α -Strom“ (CCD-Detektor) in Abhängigkeit der Photonenenergie der anregenden Strahlung, normiert auf die einfallende Strahlungsleistung. b) „L α -Ladung“ normiert auf den einfallenden Photonenfluss und die Photoionisationswahrscheinlichkeit, inklusive der CK-Übergänge. Die Normierung und Umrechnung entfernt die Abhängigkeit von der einfallenden Photonenenergie bis auf den Nahbereich der L $_2$ -Kante fast vollständig. Die konstanten Energiebereiche (farblich markiert) wurden für die Mittelwertbildung für ω_3 Bestimmung verwendet. Die im CCD-Detektor durch L α -Fluoreszenzstrahlung (inkl. Satellit) erzeugte Ladung bzw. der Strom wurde mittels Spektrenentfaltung bestimmt.

Für die Berechnung der L $_3$ -Fluoreszenzausbeute ω_3 werden noch die spektrale Empfindlichkeit und der erfasste Raumwinkel des Spektrometers (siehe Abschnitt 4.4 auf Seite 46), sowie die L α -Übergangswahrscheinlichkeit $T_{L\alpha}$ aus Abschnitt 5.4 benötigt, siehe Gl. (5.32). Da die in Abbildung 5.17b aufgetragene, auf den einfallenden Photonenfluss normierte Ladung nicht mehr von der anregenden Photonenenergie abhängt, kann man ω_3 durch eine Mittelwertbildung bestimmen. In den Nahbereichen hinter der L $_3$ - und L $_2$ -Absorptionskante konnte der Einfluss der Nahkantenfeinstruktur der Absorptionsquerschnitte auf den L α -Strom nicht vollständig korrigiert werden. Deshalb wurde die Mittelung nur in den blau bzw. rötlich hinterlegten Energiebereichen durchgeführt. Zusätzlich wurde im Bereich von 1150 eV bis 1270 eV oberhalb der L $_1$ -Kante ein Mittelwert nach Gl. (5.30) bestimmt.

$$\omega_i = Q''_{ij} \frac{4\pi}{\varepsilon_{eff}(E_{ij})} \frac{1}{\Omega T_{ij}} \quad (5.32)$$

Die Mittelwertbildung im Bereich zwischen L_3 - und L_2 -Absorptionskante ergibt einen Wert von $(3.82 \pm 0.04) \times 10^{-8}$ Elektronen pro von der einfallenden Strahlung erzeugtem L_3 -Loch. Die Mittelung oberhalb der L_2 -Kante ergibt einen Wert von $(3.83 \pm 0.06) \times 10^{-8}$ Elektronen pro L_3 -Loch. In Abschnitt 4.4 wurde für die effektive spektrale Empfindlichkeit des WDS ein Wert von $(9.2 \pm 0.4) \times 10^{-8} \text{ AW}^{-1}\text{sr}$ bzw. $(9.2 \pm 0.4) \times 10^{-8} \text{ e}^- \text{eV}^{-1}\text{sr}$ ermittelt. Die mittlere gemessene Ladung $Q''_{L\alpha}$ geteilt durch die effektive spektrale Empfindlichkeit $\varepsilon_{\text{eff}}(E_{L\alpha})$, ergibt die von der Probe emittierte Energie in Elektronenvolt ($L\alpha$ -Strahlung) pro erzeugter L_3 -Vakanz, bezogen auf einen Raumwinkel von 1 sr. Die Zahl der emittierten $L\alpha$ -Photonen ergibt sich hieraus durch Teilen durch die mittlere Photonenenergie der $L\alpha$ -Photonen. Für die Validierung der Korrektur des Sprungs der Zählrate an der L_2 -Kante durch Coster-Kronig-Übergänge wurde die L_3 -Fluoreszenzausbeute ω_3 einmal durch Mittelwertbildung vor der L_2 -Kante und einmal hinter der L_2 -Kante berechnet. Die angegebene Unsicherheit ist die Standardabweichung der Mittelwertbildung.

$$\begin{aligned} \omega_3 &= (0.6656 \pm 0.0094) \times 10^{-2} && ; \text{ für } E_k < E_{L2} \\ \omega_3 &= (0.6657 \pm 0.0101) \times 10^{-2} && ; \text{ für } E_{L2} < E_k < E_{L1} \\ \omega_3 &= (0.6653 \pm 0.0006) \times 10^{-2} && ; \text{ für } E_k > E_{L1} \end{aligned}$$

Diese drei zwischen den L-Kanten ermittelten Werte für ω_3 stimmen sehr gut miteinander überein und die statistische Schwankung der Werte ist gering. Die Unsicherheiten der ermittelten Fluoreszenzausbeuten werden deshalb nur von den Unsicherheiten der eingehenden Werte maßgeblich bestimmt, siehe Anhang III. Die größten Anteile des Unsicherheitsbudgets sind die Unsicherheiten der partiellen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte und der effektiven spektralen Empfindlichkeit.

Ein Gesamtmittelwert für ω_3 wurde durch Mittelung aller Einzelwerte in den drei zuvor genutzten Energiebereichen ermittelt. Es ergibt sich folgender Wert mit Unsicherheit (siehe Anhang III) für die Fluoreszenzausbeute der Nickel L_3 -Unterschale:

$$\omega_3 = (0.67 \pm 0.01) \times 10^{-2}$$

Die Fluoreszenzausbeuten der L_2 - und L_1 -Unterschale wurden auf die gleiche Weise im Energiebereich oberhalb der L_2 -Kante bestimmt. Es ergeben sich folgende Mittelwerte mit Standardabweichung.

$$\begin{aligned} \omega_2 &= (0.33 \pm 0.018) \times 10^{-2} \\ \omega_1 &= (0.028 \pm 0.009) \times 10^{-2} \end{aligned}$$

Die Mittelwertbildung für ω_1 wurde in dem in Abbildung 5.18 farbig markierten Energiebereich oberhalb der L_1 -Kante durchgeführt. Der Mittelwert für ω_2 wurde in den zwei markierten Energiebereichen zwischen der L_2 - und L_1 -Kante sowie oberhalb der L_1 -Kante bestimmt. In Tabelle 5.4 sind die hier bestimmten Werte mit den Unsicherheiten (siehe Anhang III) sowie Werte aus den bekannten Datenbanken für die Fluoreszenzausbeuten für einen Vergleich aufgeführt.

| Referenz | Unterschalenfluoreszenzausbeute | | |
|-------------------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------|
| | $\omega_3 / 10^{-2}$ | $\omega_2 / 10^{-2}$ | $\omega_1 / 10^{-2}$ |
| vorliegende Arbeit | 0.67 ± 0.04 | 0.33 ± 0.03 | 0.028 ± 0.009 |
| Krause et al. [97] | 0.93 ± 0.23 | 0.86 ± 0.22 $0.51^a)$ | 0.14 ± 0.04 |
| Elam et al. [69] | $0.93^b)$ | $0.51^b)$ | $0.14^b)$ |
| Bambynek et al. [95] | $0.80^d)$ | $0.269^c)$ | $0.046^d)$ |
| Perkins et al. [100] | 0.75 | 0.78 | 0.17 |
| Puri et al. [101] | $0.88^e)$ | $0.79^e)$ | $0.049^e)$ |
| Auerhammer et al. [102] | 0.55 ± 0.10 | 0.75 ± 0.14 | 0.16 ± 0.03 |

Tabelle 5.4: Unterschalenfluoreszenzausbeuten der L-Schale von Nickel. Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werte mit tabellierten Werten aus bekannten Datenkompilationen.

^{a)}Wert für Festkörper, sonst Werte für freie Atome

^{b)}Werte von Krause et al. [97]

^{c)}theoretisch ermittelter Wert von Chen et al. [98]

^{d)}theoretische Werte aus McGuire et al. [99]

^{e)}Interpolation der Daten von Chen et al. [98]

Für die Fluoreszenz der L₃-Unterschale betragen die Abweichungen des hier ermittelten Wertes zu den tabellierten Werten bis zu 50 %, dies ist in der großen Streuung der tabellierten Werte untereinander begründet. Für die L₂-Unterschale sieht die Situation ähnlich aus, die Schwankungen sind hier mit bis zu 70 % noch größer. Der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Wert für die L₁-Unterschale beträgt nur 20 % des Wertes von Krause et al. bzw. 60 % des kleinsten tabellierten Wertes von Bambynek et al. Bis auf den Wert von Bambynek et al. stimmen die tabellierten Werte für L₁ gut überein.

Eine abschließende Beurteilung der tabellierten Werte fällt schwer, da die Schwankungen keine Systematik zeigen. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Fluoreszenzausbeuten scheinen tendenziell geringer zu sein als die tabellierten Werte. Die beiden von Krause et al. angegebenen Werte für ω_2 weisen darauf hin, dass die Fluoreszenzausbeuten für Atome im Festkörperverbund geringer sind als für freie Atome. Die hier an einer Metallfolie ermittelten Fluoreszenzausbeuten weisen ebenfalls auf einen solchen Trend hin, da die meisten tabellierten Werte für freie Atome ermittelt wurden. Eine Ursache hierfür kann eine Veränderung der Besetzung der 3d-Schale sein, da im Festkörper Elektronen Valenzzustände besetzen können. Eine Veränderung der Besetzung der 3d-Schale könnte gleichzeitig die Ursache für die gegenüber den theoretischen Werten von Scofield [92] erhöhten Übergangswahrscheinlichkeiten für L₁ und L₁ sein die in Abschnitt 5.4 ermittelt wurden (siehe Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2 auf Seite 83 und 85). Die theoretischen Berechnungen von Scofield beziehen sich soweit erkennbar nur auf freie Atome und berücksichtigen keine Effekte des Festkörpers. Eine weitere mögliche Ursache für die Veränderung der Fluoreszenzausbeuten im Festkörper ist die Verschiebung der Bindungsenergien der M-Unterschalen durch das vom Festkörper erzeugte elektromagnetische Feld, siehe beispielsweise „Crystal Field“-Effekt in [103, 104]. Diese energetischen Verschiebungen können die Übergangsraten der beteiligten Auger- und Fluoreszenzprozesse beeinflussen, insbesondere die CK-Übergangswahrscheinlichkeiten hängen im Bereich der schweren Übergangsmetalle stark von den Bindungsenergien der äußeren Elektronen ab, wie bereits in Abschnitt 5.5 erläutert wurde.

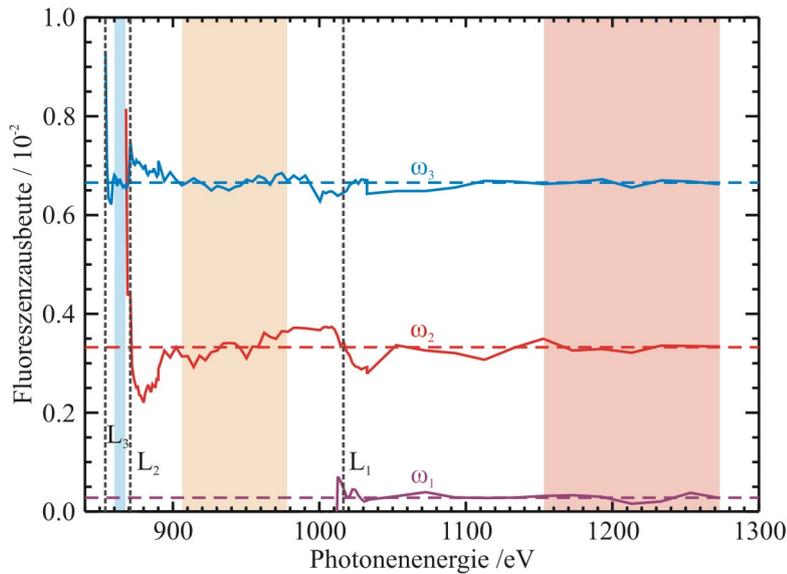


Abbildung 5.18: Die ermittelten L-Unterschalenfluoreszenzausbeuten für Nickel in Abhängigkeit der Energie der anregenden Strahlung. Die Mittelwerte wurden in den farblich markierten Bereichen gebildet und sind gestrichelt eingezeichnet.

Die in Abbildung 5.18 dargestellten Einzelwerte der Unterschalenfluoreszenzausbeuten in Abhängigkeit der Energie der anregenden Strahlung zeigen eine gute Konstanz bzw. Unabhängigkeit von der Energie. In dem Bereich nahe oberhalb der L_2 -Kante sowie im Bereich der L_1 -Kante zeigen sich Abweichungen von bis zu 10 %. Im Bereich nahe der L_1 -Kante, werden diese Schwankungen vermutlich durch Abweichungen zwischen der realen und der ermittelten Struktur²⁴ der partiellen photoelektrischen L_3 - und L_2 -Wechselwirkungsquerschnitte sowie der Absorptionsnahkantenstruktur der L_1 Schale verursacht. Die ansonsten sehr gute Unabhängigkeit der Fluoreszenzausbeuten von der Energie der anregenden Strahlung kann als Hinweis auf eine korrekte Bestimmung der CK-Faktoren in Bezug auf die verwendeten partiellen photoelektrischen WW gewertet werden, da anderenfalls deutliche Sprünge an den Absorptionskanten entstehen würden.

5.7. $L\alpha$ -Satellitenübergang

Im folgenden Abschnitt soll die $L\alpha$ -Satellitenlinie näher untersucht werden. Dazu wird zunächst eine zweite Möglichkeit der Bestimmung der CK-Faktors f_{23} aus den vorhandenen Daten vorgestellt. Teilt man die normierte Zählrate²⁵ $ZR'_{L\alpha}$ der $L\alpha$ -Linie durch die photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte (WW) der L_3 -Unterschale, sollte sich im Bereich vor der L_2 -Kante ein von der Photonenenergie E unabhängiger Wert ergeben. Im Bereich oberhalb der L_2 -Kante hängt der Verlauf der $L\alpha$ -Zählrate von $\tau'_{L_3}(E_2) + f_{23}\tau'_{L_2}(E_2)$ ab und die normierte Zählrate wird proportional zu $1 + f_{23}\tau'_{L_2}(E_2)/\tau'_{L_3}(E_2)$. Das Verhältnis von $\tau'_{L_3}(E_2)$ zu $\tau'_{L_2}(E_2)$ wurde während der Rekonstruktion in Abschnitt 5.3.2 ermittelt. Da die Energiedifferenz zwischen der L_3 - und L_2 -Absorptionskante und damit der Versatz des energetischen Verlaufs der partiellen WW der beiden Unterschalen gering ist, ist das Verhältnis der beiden WW nahezu konstant. Die normierte $L\alpha$ -Zählrate sollte deshalb auch oberhalb der L_2 -Kante von der Energie nahezu unabhängig sein. Betrachtet man die normierte Zählrate

²⁴ EXAFS-Struktur durch mehrfach Streuung der emittierten Photoelektronen an den Nachbaratomen.

²⁵ Normiert auf den auf die Probe einfallenden Photonenfluss sowie absorptionskorrigiert (siehe Abschnitt 5.5).

der Diagrammlinie ohne die Satellitenlinie kann sich ein leichter Abfall der Zählrate durch die mit der Photonenenergie steigende Wahrscheinlichkeit der „shake“-Prozesse ergeben. Die aus den gemessenen Emissionsspektren der dünnen Nickelfolie bestimmte und wie beschrieben normierte $L\alpha$ -Zählrate ist in Abbildung 5.19 aufgetragen.

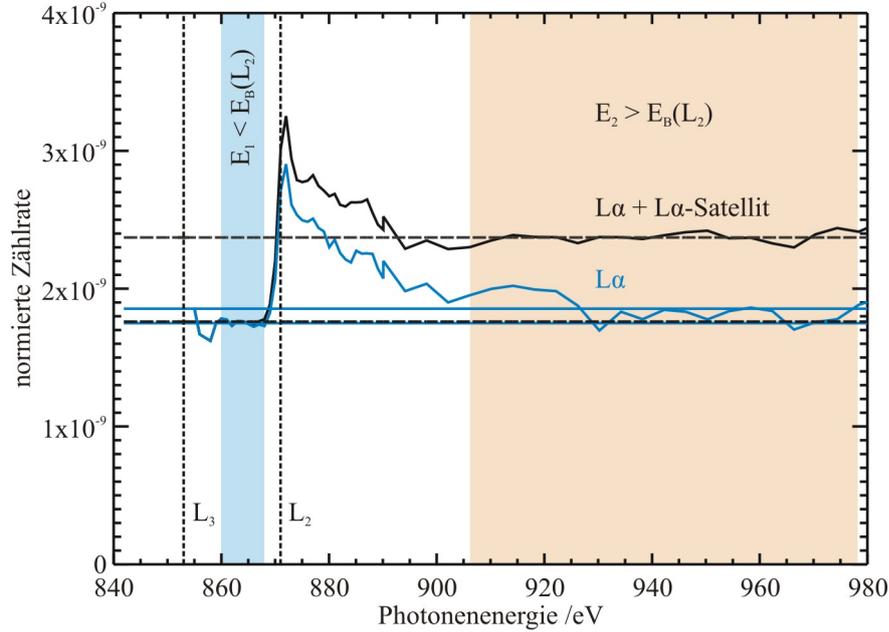


Abbildung 5.19: Selbstabsorptionskorrigierte Zählrate der $L\alpha$ -Diagrammlinie (blau) und der $L\alpha$ -Diagrammlinie inklusive Satellitenlinie (schwarz) normiert auf die Zahl der primär erzeugten L_3 -Vakanzen. Aus der Differenz zwischen den Mittelwerten (gestrichelt) der zwei farbig hinterlegten Bereiche kann der CK-Faktor f_{23} ermittelt werden. In diesen Bereichen sind die normierten Zählraten in guter Näherung konstant. In dem Bereich dazwischen konnte der Einfluss der ausgeprägten NEXAFS-Struktur nicht vollständig korrigiert werden.

Für die Bestimmung des CK-Faktors f_{23} wurde nun die normierte Zählrate in ausgewählten Energiebereichen (siehe Abbildung 5.19) oberhalb und unterhalb der L_2 -Absorptionskante gemittelt. Dadurch wird die in Abschnitt 5.5 durchgeführte Mittelung vieler Einzelwerte für den CK-Faktor überflüssig. Es werden stattdessen alle eingehenden Größen direkt gemittelt. Dies ist näherungsweise zulässig, da die in Gl. (5.33) gemittelten Größen in Gl. (5.19) nahezu unabhängig von der Energie der anregenden Strahlung sind. Der Vorteil dieser Methode ist die einfache Veranschaulichung der Coster-Kronig-Übergänge anhand des Sprungs der $L\alpha$ -Zählrate an der L_2 -Absorptionskante. Insbesondere die Bedeutung der $L\alpha$ -Satellitenlinie lässt sich hierbei gut erkennen.

$$\overline{f_{23}} \approx \left(\frac{\overline{\tau'_{L_3}(E_2)}}{\overline{\tau'_{L_2}(E_2)}} \right) \left[\left(\frac{\overline{\tau'_{L_3}(E_1)}}{\overline{ZR'(E_1)}} \right) \left(\frac{\overline{ZR'(E_2)}}{\overline{\tau'_{L_3}(E_2)}} \right) - 1 \right] \quad (5.33)$$

mit $E_1 < E_{L_2}$ und $E_2 > E_{L_2}$

Mithilfe von Gl. (5.33) wurde der CK-Faktor f_{23} einmal mit der Gesamtzählrate von $L\alpha$ -Diagramm- und Satellitenlinie ermittelt und ein weiteres Mal nur mit der Zählrate der $L\alpha$ -Diagrammlinie. In Abbildung 5.19 sind die jeweiligen Mittelwerte der normierten $L\alpha$ -Zählraten. Man erkennt auf den

ersten Blick, dass der Sprung der $L\alpha$ -Zählrate an der L_2 -Absorptionskante ohne die Satellitenlinie deutlich geringer ausfällt, nur im Nahbereich der Resonanz steigt die $L\alpha$ -Zählrate stark an und fällt danach schnell wieder ab. Die mit und ohne Berücksichtigung der $L\alpha$ -Satellitenlinie ermittelten CK-Faktoren unterscheiden sich dementsprechend stark:

$$f_{23} = 0.12 \pm 0.10; \text{ ohne Zählrate der } L\alpha\text{- Satellitenlinie}$$

$$f_{23} = 0.66 \pm 0.10; \text{ Gesamtzählrate von } L\alpha\text{-Linie und Satellitenlinie}$$

Die Bestimmung der Unsicherheiten für die ermittelte CK-Übergangswahrscheinlichkeit wird im Anhang II beschrieben.

Die Mittelwerte der normierten Zählraten für die $L\alpha$ -Linie ohne und mit Satellitenlinie zeigen auch, dass die Zählrate der Satellitenlinie unterhalb der L_2 -Absorptionskante maximal 1 % der $L\alpha$ -Zählrate beträgt. Dies bedeutet, dass vor der L_2 -Kante kaum doppelt ionisierte angeregte Atomzustände durch „shake-off“- oder „shake-up“-Prozesse entstehen, die Wahrscheinlichkeit für diese Prozesse ist in diesem Energiebereich also sehr gering.

Der Sprung der $L\alpha$ -Gesamtzählrate²⁶ an der L_2 -Absorptionskante wird durch die CK-Übergänge (L_2 - $L_3M_{4,5}$ und L_2 - L_3N_1) nach einer Primärionisation der L_2 -Schale erzeugt. Dabei entstehen ebenfalls doppelt ionisierte Atomzustände, die bei einem Fluoreszenzzerfall ein Photon der Satellitenlinie emittieren. Demnach dürfte die Intensität der Diagrammlinie an der Absorptionskante nicht ansteigen, da alle zusätzlichen L_3 -Löcher nur zusammen mit einem „spectator hole“ erzeugt werden und somit zur Emission der Satellitenlinie führen sollten. Dass die Intensität der Diagrammlinie trotzdem sprunghaft ansteigt wird wahrscheinlich durch einen Prozess verursacht der das „spectator hole“ in der äußeren Schale wieder auffüllt bevor das innere L_3 -Loch durch einen Fluoreszenzübergang zerfällt. Möglich erscheinen hierfür „Charge-Transfer“-Übergänge ähnlich wie sie beispielsweise Kawai et al. in [105] für Kupferverbindungen beschreiben. Bei diesen Übergängen wird das Loch in der äußeren Schale des Atoms durch ein Elektron aus einem Nachbaratom im Metallgitter aufgefüllt. Ob es sich bei den Prozessen, welche die Löcher in den äußeren Schalen füllen ausschließlich um „Charge-Transfer“-Übergänge handelt, lässt sich mithilfe der hier gemessenen L-Emissionspektren nicht ermitteln.

Aus den ermittelten Coster-Kronig-Übergangswahrscheinlichkeiten mit und ohne Berücksichtigung der Satellitenlinie, lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten T_{CT} der „Charge-Transfer“-Übergänge (CT-Übergänge) bestimmen, siehe Gl. (5.34).

$$T_{CT} = \frac{f_{23}(L\alpha)}{f_{23}(L\alpha + L\alpha_{\text{Satellit}})} \quad (5.34)$$

$$T_{CT} = 0.175 \pm 0.017 ; \text{ ohne Beachtung der „shake“-Prozesse}$$

Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit auf diese Weise vernachlässigt jedoch die „shake-off“-Prozesse, welche oberhalb der L_2 -Absorptionskante mit zunehmender Photonenenergie immer wahrscheinlicher werden, siehe Abbildung 5.11 auf Seite 81. Dieser Prozess erzeugt eine zusätzliche Emission der Satellitenlinie, ohne dass die Gesamtintensität von Diagramm- und Satellitenlinie erhöht

²⁶ Zählrate für $L\alpha + L\alpha$ -Satellit

wird, da sich hier im Gegensatz zum CK-Übergang die Anzahl der L-Unterschalen-Vakanzen nicht verändert. Oberhalb von 1050 eV werden etwa doppelt so viele Satellitenemissionen durch „shake“-Prozesse wie durch CK-Übergänge verursacht (Abschnitt 5.4). Deshalb ist es besser die „Charge-Transfer“-Übergangswahrscheinlichkeit in einem kleinen Energiebereich direkt oberhalb der L_2 -Kante zu bestimmen. Der Einfluss der Nahkantenabsorptionsfeinstruktur in diesem Bereich ist gering, da die partiellen photoelektrischen WW der L_2 -Unterschale durch die Verhältnisbildung nicht in die Bestimmung der CT-Übergangswahrscheinlichkeit eingehen, siehe Gl. (5.35).

$$T_{CT} = \frac{\left[\frac{\tau_{L3}(E_1)}{ZR'_{L\alpha}(E_1)} \frac{ZR'_{L\alpha}(E_2)}{\tau_{L3}(E_2)} - 1 \right]_{\text{ohne Satellit}}}{\left[\frac{\tau_{L3}(E_1)}{ZR'_{L\alpha}(E_1)} \frac{ZR'_{L\alpha}(E_2)}{\tau_{L3}(E_2)} - 1 \right]_{\text{inkl. Satellit}}} \quad (5.35)$$

mit $E_1 < E_{L2}$ und $E_2 > E_{L2}$

Für die Bestimmung wurde über den Energiebereich von 872 eV bis 898 eV gemittelt, da die Übergangswahrscheinlichkeit der $L\alpha$ -Satellitenlinie hier nur wenig ansteigt und damit der Einfluss der „shake“-Prozesse gering²⁷ ist. Es ergibt sich ein deutlich höherer Wert für die CT-Übergangswahrscheinlichkeit als zuvor:

$T_{CT} = 0.65 \pm 0.15$; bei geringem Einfluss der „shake“-Prozesse

Die doppelt ionisierten Zustände zerfallen also überwiegend durch „Charge-Transfer“-Übergänge anstatt durch den Satellitenübergang. Dieses Ergebnis zeigt das Potenzial der hochauflösenden Röntgenspektrometrie atomare Wechselwirkungsprozesse zu untersuchen, die nur schwer direkt zu beobachten sind.

²⁷ Eine Abschätzung ergibt in diesem Energiebereich eine „shake“-Wahrscheinlichkeit von maximal 6.5 % (siehe Abbildung 5.11 auf Seite 29).

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mittels hochauflösender Röntgenspektrometrie atomare Fundamentalparameter für die quantitative Beschreibung von Röntgenemission im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung mit kleinen Unsicherheiten absolut zu bestimmen und die beteiligten physikalischen Prozesse zu untersuchen.

Dafür wurde ein in Bezug auf die spektrale Empfindlichkeit und das Ansprechverhalten charakterisierbares WDS erfolgreich konzipiert und aufgebaut. Das WDS basiert auf dem Design von Nordgren et al. [30] und ermöglicht die spektrometrische Untersuchung der K-Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente (N bis Si) sowie der L-Fluoreszenzstrahlung von Übergangsmetallen (Ti bis Zn). Mittels hochauflösender Röntgenspektrometrie, wie sie das WDS zur Verfügung stellt, konnten die L-Emissionsspektren von Nickel detailliert und mit absolutem Maßstab untersucht werden. Die Kompatibilität des WDS zu der vorhandenen kalibrierten Instrumentierung der PTB bei BESSY II ermöglichte die Durchführung der Experimente in einer für die referenzprobenfreie RFA optimierten UHV-Messkammer sowie zusätzlich den direkten Vergleich mit energiedispersiven Detektoren mit moderatem Auflösungsvermögen. Durch diesen Vergleich konnte die spektrale Empfindlichkeit des WDS auf die Nachweiseffizienz eines kalibrierten Si(Li)-Detektors bezogen werden.

Das Ansprechverhalten des WDS wurde für ausgewählte Photonenenergien mittels direkter Detektion monochromatischer Undulatorstrahlung bestimmt. Zur Beschreibung des Ansprechverhaltens für den gesamten detektierbaren Photonenenergiebereich wurden die Responsefunktionen modelliert und basierend auf direkten Messungen parametrisiert. Die Nutzung dieser experimentell bestimmten Responsefunktionen ermöglichte eine sichere Trennung instrumenteller Artefakte und spektraler Bestandteile. Damit konnte die Zuverlässigkeit der Spektrenentfaltung deutlich verbessert werden. Die gemessenen Spektren konnten durch Faltung der Responsefunktionen mit modellierten Emissionsspektren mit sehr guter Übereinstimmung reproduziert werden.

Die auf den Responsefunktionen und der spektralen Empfindlichkeit des WDS basierende Spektrenentfaltung erlaubte die präzise Bestimmung der absoluten Intensitäten der von der Probe emittierten Fluoreszenzstrahlung. Die absolute Intensitätsbestimmung der emittierten Diagramm- und Satellitenlinien ermöglichte es, die Übergangswahrscheinlichkeiten der Fluoreszenzübergänge für jede Unterschale mit geringen und rückführbaren Unsicherheiten [87, 106] zu ermitteln.

Die Bestimmung der übrigen atomaren FP für die quantitative Beschreibung der Nickel L-Fluoreszenzemission benötigt die partiellen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte der drei L-Unterschalen. Diese wurden für die L_3 - und L_2 -Unterschale aus der gemessenen Transmission der mit dem WDS untersuchten Proben durch ein Rekursionsverfahren bestimmt. Die ermittelten Wirkungsquerschnitte für die L_2 - und L_3 -Unterschalen stimmen gut mit den von Ebel et al. [86] angegebenen Daten überein. Durch eine geringe Anpassung konnten die Daten von Ebel et al. für die Bestimmung der L_1 -Unterschalen-Wechselwirkungsquerschnitte genutzt werden. Gleichzeitig konnte hierdurch ein konsistenter Übergang zu einer bekannten und als zuverlässig erwiesenen Datenbank mit photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitten hergestellt werden. Die relativen Abweichungen zwischen den Daten von Ebel et al. und den aus der Transmission ermittelten Werten betragen maximal 4.5 %. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werte stimmen damit innerhalb ihrer relativen Unsicherheiten von 3.7 % bis 5.6 % gut mit den Daten von Ebel et al. überein.

Aus den partiellen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitten und den absoluten Intensitäten der bei selektiver Anregung zwischen den L-Absorptionskanten emittierten Fluoreszenzstrahlung konnten die Fluoreszenzausbeuten und die CK-Übergangswahrscheinlichkeiten für die Nickel L-

Emission bestimmt werden. Die erreichten relativen Unsicherheiten betragen in der Regel weniger als 10 %. Damit konnte gezeigt werden, dass durch Nutzung kalibrierter Instrumentierung für die FP-Bestimmung die Zuverlässigkeit der FP-Datenbanken für weiche Röntgenstrahlung deutlich verbessert werden kann. Mit Hilfe des WDS können nun beispielsweise auch die FP der anderen Übergangsmetalle überprüft und gegebenenfalls korrigiert werden.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode der FP-Bestimmung ist gegenüber bisherigen Methoden insofern neuartig, als dass sie auf direkten Messungen der emittierten Strahlung basiert, wohingegen zuvor vor allem Elektronenspektroskopie eingesetzt wurde bzw. nur rein theoretische Ansätze genutzt wurden. Insbesondere im Bereich weicher Röntgenstrahlung konnte mit dieser auf Röntgenspektrometrie basierenden Methode eine deutliche Verringerung der relativen Unsicherheiten erreicht werden, da die Elektronenspektroskopie in diesem Energiebereich Nachteile in Bezug auf absolute Messungen hat. Insbesondere stehen keine Elektronenspektrometer mit bekannter absoluter Transmission zur Verfügung, oft wird hier eine berechnete Transmission verwendet. Zusätzlich wird die quantitative Detektion der emittierten Elektronen durch ihre relevanten Wechselwirkungen innerhalb der Probe erschwert. So sind die Werte für die „stopping power“ von Elektronen mit geringer kinetischer Energie (≤ 1 keV), die für eine Korrekturrechnung benötigt werden, oft mit hohen Unsicherheiten behaftet [107-109]. Die Proben müssen für solche Untersuchungen sehr dünn sein (1 nm bis 5 nm). Wegen des zusätzlich benötigten Substrates können daran keine Transmissionsmessungen durchgeführt werden und es müssen deshalb tabellierte photoelektrische Wechselwirkungsquerschnitte verwendet werden. All diese Faktoren erhöhen die Unsicherheiten der elektronenspektroskopischen Messungen im Bereich weicher Röntgenstrahlung deutlich, wie die Arbeiten von Sorensen et al. [37] zeigen. Die von Sorensen et al. angegebenen Werte für die CK-Faktoren stimmen mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten nur teilweise gut überein und sind bis auf f_{13} mit deutlich größeren relativen Unsicherheiten behaftet. So geben Sorensen et al. eine relative Unsicherheit für f_{23} (L_2 - $L_3M_{4,5}$ und L_2 - L_3N_1) von 33 % an. Der mittels hochauflösender quantitativer Röntgenspektrometrie ermittelte Wert ist dagegen nur mit einer relativen Unsicherheit von 6.5 % behaftet. Vorteile der Elektronenspektroskopie gegenüber der Röntgenspektrometrie sind vor allem das hohe Auflösungsvermögen und das Potential zur FP-Entkopplung, wie beispielsweise die Bestimmung der photoelektrischen Unterschalen-Wechselwirkungsquerschnitte von Ebel et al. [86] zeigt.

Es konnten im Rahmen dieser Arbeit alle für eine vollständige Beschreibung der Nickel L-Fluoreszenzemission benötigten FP bestimmt werden. Die ermittelten Werte weichen teils deutlich von etablierten FP-Daten-Kompilationen [9, 69, 92, 95] ab und belegen damit, dass im Bereich weicher Röntgenstrahlung ein deutlicher Bedarf an zuverlässigeren Daten mit verringerten Unsicherheiten besteht. Die vergleichsweise geringen und vor allem rückverfolgbaren relativen Unsicherheiten der hier ermittelten Werte zeigen, dass eine solche Verbesserung der Datenbanken möglich ist. Eine erste Anwendung für die hier ermittelten FP wird die referenzprobenfreie Quantifizierung [110] von Referenzproben für die Oberflächenkontaminationsanalyse von Siliziumwafern mittels TRFA [111] sein.

Für die Bestimmung der CK-Faktoren wurden im Rahmen dieser Arbeit die Intensitäten der Satellitenlinien den entsprechenden Diagrammlinien zugeordnet. Durch die separate Betrachtung der $L\alpha$ -Satellitenintensität in Abhängigkeit von der Photonenenergie der anregenden Strahlung konnte gezeigt werden, dass im Nahbereich der L_2 -Absorptionskante fast nur die CK-Übergänge das zusätzliche äußere Loch (spectator hole) und damit den $L\alpha$ -Satellitenübergang erzeugen, wohingegen die Wahrscheinlichkeit für den „shake“-Prozess erst mit steigender Photonenenergie deutlich zunimmt (zunehmende Satellitenintensität). Die Abhängigkeit des $L\alpha$ -Satellitenübergangs von einem vorangehenden CK-Übergang wurde bereits von Wassdahl et al. [90] gezeigt. Durch die Erweiterung

des untersuchten Energiebereiches konnte hier gezeigt werden, dass die Übergangswahrscheinlichkeit des $L\alpha$ -Satellitenübergangs durch die „shake“-Prozesse von unter 1 % im Bereich der L_2 -Absorptionskante auf bis zu 25 % oberhalb der L_1 -Absorptionskante ansteigt. Das bedeutet, dass oberhalb der L_1 -Kante mehr als doppelt so viele Satellitenübergänge aufgrund der „shake“-Prozesse stattfinden als aufgrund der CK-Übergänge.

Zusätzlich konnte durch den quantitativen Vergleich der CK-Übergangswahrscheinlichkeit und der Intensität der $L\alpha$ -Satellitenlinie die Ausbeute des Satellitenübergangs im Vergleich zu anderen Prozessen wie beispielsweise „charge-transfer“-Übergängen [103], die zum Zerfall des Ausgangszustands mit „spectator hole“ führen, bestimmt werden. Diese Konkurrenzprozesse spielen eine wichtige Rolle für die Übergangsmetalle und ihre Verbindungen. So haben Kawai et al. [105] am Beispiel von verschiedenen Kupferverbindungen gezeigt, dass die Intensität der $L\alpha$ -Satellitenlinie sich drastisch mit dem chemischen Bindungszustand verändert.

Der Einfluss der chemischen Bindung auf das L-Emissionsspektrum der Übergangsmetalle kann für die chemische Speziation genutzt werden, wie in [45] am Beispiel von Titanverbindungen unter Nutzung des WDS der vorliegenden Arbeit gezeigt wird. Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der referenzprobenfreien RFA unter streifendem Einfall der anregenden Strahlung auf die Probe, wie beispielsweise die Speziation von vergrabenen Nanoschichten [112] oder die Analyse von Elementtiefenprofilen [113, 114], zeigen das Potenzial der Röntgenspektrometrie als gut anpassbares Werkzeug zur zerstörungsfreien Kontrolle von wissenschaftlichen Probensystemen und industriellen Produkten wie nanostrukturierten Halbleitern oder Dünnschichtsolarzellen. Im Rahmen von Forschung und teilweise auch in der Prozesskontrolle können so relevante Information über die elementspezifische Zusammensetzung und die betreffenden chemischen Bindungszustände ermittelt werden. Die hochauflösende Röntgenemissionsspektrometrie kann hier unmittelbar durch die Verbesserung der für die Analyse benötigten FP beitragen. Des Weiteren könnte die Emissionsspektroskopie die quantitative chemische Speziation durch Analyse der absoluten Intensitäten von Satellitenlinien verbessern. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, aus der Kombination von hochauflösender Emissionsspektrometrie mit RIXS oder hochauflösender Absorptionsspektroskopie (NEXAFS) elementspezifische Informationen über die elektronische Struktur der Probe zu erhalten [105, 115-117]. Für solche Analysen sind charakterisierbare Spektrometer mit besonders hoher Effizienz notwendig. Das vorgestellte Spektrometer wurde hierfür bereits um eine Refokussieroptik erweitert und das vorhandene große Gitter durch zwei kleinere Gitter mit 300 l/mm und 1200 l/mm ersetzt. Der stark gekrümmte Refokussierspiegel erzeugt ein kleines Strahlprofil der anregenden Strahlung von 10 μm vertikaler Höhe, wodurch der Eintrittsspalt überflüssig wird und die Intensitätsverringering durch diesen entfällt. Die neuen Gitter erweitern den detektierbaren Photonenenergiebereich hin zu niedrigeren Energien und erhöhen die Effizienz. Dabei decken sie weiterhin den vollen für sphärische Gitter nutzbaren Ausleuchtungsbereich ab. Die für das WDS entwickelten Charakterisierungsstrategien lassen sich direkt auf die neuen Gitter anwenden. Für den Einfluss des Refokussierspiegels müssen erweiterte Strategien entwickelt werden.

Die Evaluation des Potenzials der Photon-In-Photon-Out-Analysemethoden für die zerstörungsfreie Charakterisierung von mikro- und nano-strukturierter Materialsysteme ist wegen deren stetig wachsender Anwendung und Komplexität wichtig. Insbesondere der aktuell in Wissenschaft und Technik stattfindende Übergang von Materialien, deren Eigenschaften von Oberflächen bestimmt werden, hin zu funktionalen Materialsystemen, die durch vergrabene Grenzflächen bzw. Grenzschichten zwischen zwei oder mehreren Festkörpern mit unterschiedlicher Elementzusammensetzung, kristalliner Struktur und chemischer Bindung charakterisiert sind, wird zu einer Vervielfachung an zu untersuchenden Probensystemen führen [118]. Bereits jetzt steigen deshalb die

Anforderungen an geeignete und zuverlässige Mess- und Analysemethoden für solche Probensysteme. Die Röntgenspektrometrie kann durch Weiterentwicklung und Erforschung der beteiligten physikalischen Prozesse viele Informationen für die Charakterisierung derartiger Probensysteme zerstörungsfrei zugänglich machen.

Anhang

I Unsicherheiten der Übergangswahrscheinlichkeiten

Die ermittelten Werte für die Übergangswahrscheinlichkeiten der Nickel-Fluoreszenzlinien sind mit Unsicherheiten behaftet, welche aus der Zählratenbestimmung sowie der genutzten Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers resultieren. Die Unsicherheiten der ermittelten Übergangswahrscheinlichkeiten ergeben sich mittels Fehlerfortpflanzung aus Gl. (5.12) auf Seite 80 in Abschnitt 5.4. Die Bestimmung der Unsicherheiten kann durch die in Gl. (I.1) angegebene Näherung vereinfacht werden. Dafür wurden die Fluoreszenzlinien in der Unsicherheitsbestimmung als monochromatische Linien mit entsprechenden Schwerpunktsenergien E_i bzw. E_j betrachtet. Damit konnte das Verhältnis ε' der spektralen Empfindlichkeit für die Ni-L α und Ni-L ι bzw. Ni-L β_1 und Ni-L η Photonenschwerpunktsenergien bestimmt werden, siehe Gl. (I.2). Diese Vereinfachung ist nützlich, da nur das Verhältnis ε' der spektralen Empfindlichkeit des WDS für die beiden betrachteten Übergangsenergien E_i und E_j einen direkten Einfluss hat, obwohl die absoluten Werte $\varepsilon(E)$ der spektralen Empfindlichkeit direkt in die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten eingehen. Die Unsicherheiten der ermittelten Zählraten ZR' werden durch die Spektrenentfaltung verursacht, welche wiederum von der Genauigkeit der angewendeten Responsefunktion und der Absorptionskorrekturfaktoren beeinflusst wird. Die relativen Unsicherheiten der durch Entfaltung ermittelten Zählraten der L α - bzw. L β_1 -Linie und der L ι - bzw. L η -Linie, wurden mit maximal 2.5 % und 5.0 % abgeschätzt. Die Differenz wurde durch die Responsefunktionen verursacht, welche, wie bereits in Abschnitt 5.2.3 erwähnt, für den Energiebereich der L ι und L η Linien weniger präzise sind als für den Bereich der L α und L β_1 Linien. Die Abschätzung der Unsicherheiten basiert auf einem Vergleich der Ergebnisse der Spektrenentfaltung für viele verschiedene Spektren sowie einem Vergleich mit den Ergebnissen der direkten Auswertung²⁸ von den Spektren ohne einen signifikanten Überlapp verschiedener spektraler Bestandteile.

$$T_{L3,j} \approx \frac{ZR_j''}{ZR_j'' + \varepsilon'_{ji} ZR_i''}, \quad ZR_j'' = \varepsilon(E_j) ZR'_j, \quad j = L\alpha, i = L\iota \text{ or } j = L\iota, i = L\alpha \quad (\text{I.1})$$

$$\varepsilon'_{ji} = \frac{\varepsilon(E_j)}{\varepsilon(E_i)} \quad (\text{I.2})$$

Die relative Unsicherheit der Selbstabsorptionskorrektur wird hauptsächlich durch eine leichte Abweichung der Energieskalen des WDS und des für die Messung der Transmission der Probe genutzten PGM verursacht. Der Einfluss dieser Abweichung ist für die L α -Zählrate am deutlichsten, aufgrund der benachbarten L $_3$ -Absorptionskante. Die Übereinstimmung der beiden Energieskalen ist besser als 0.1 eV. Diese leichte Abweichung beeinflusst die Genauigkeit der Selbstabsorptionskorrektur. Daraus resultiert ein Beitrag von ca. 0.7 % bzw. 0.11 % zur relativen Unsicherheit der ermittelten Zählrate ZR'' der L α - bzw. L ι -Linie.

²⁸ Hierfür wurden die detektierten Ereignisse in den CCD-Zeilen, welche einer Fluoreszenzlinie zugeordnet werden, direkt aufsummiert.

Die relative Unsicherheit des Verhältnisses ε' der Nachweisempfindlichkeit des WDS bei der Schwerpunktsphotonenenergie von Ni-L α und Ni-L $_1$ wird abgeleitet aus der relativen Unsicherheit der ermittelten Dicke der Schicht unvollständiger Ladungssammlung an der Oberfläche des CCD-Detektors sowie der relativen Unsicherheit der gemessenen Beugungseffizienz des Gitters, die kleiner 1 % ist. Sie ist im Vergleich zur relativen Unsicherheit der Schichtdicke, welche mit 10 % angenommen wird, zu vernachlässigen. Der Einfluss dieser Unsicherheit der Schichtdicke auf ε' ist gering, wie durch Variierung dieser in die Berechnung der relativen Nachweisempfindlichkeit eingehenden Dicke festgestellt wurde. Die relative Unsicherheit der Schichtdicke verursacht eine relative Änderung des Verhältnisses ε' von 1.1 %.

Gleichung (I.3) wurde mittels Fehlerfortpflanzung aus Gleichung (I.1) abgeleitet. Damit ergibt sich ein Wert von 0.5 % für Standardabweichung ΔT_j für die ermittelten Übergangswahrscheinlichkeiten.

$$\frac{\Delta T_j}{T_j} \approx T_i \sqrt{\left(\frac{\Delta ZR_j''}{ZR_j''}\right)^2 + \left(\frac{\Delta ZR_i''}{ZR_i''}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \varepsilon_i}{\varepsilon_i}\right)^2} \quad (\text{I.3})$$

II Unsicherheiten der Coster-Kronig-Faktoren

Ausgehend von der Mittelung der normierten Zählraten und der Verhältnisse der relativen partiellen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte die in Abschnitt 5.7 genutzt wurde können die Unsicherheiten der ermittelten CK-Faktoren abgeleitet werden. Dieses Vorgehen stellt gegenüber der Methode aus Abschnitt 5.5 eine Vereinfachung dar. Aufgrund der guten Übereinstimmung der mit beiden Methoden ermittelten CK-Faktoren sollte diese Vereinfachung auch für die Bestimmung der Unsicherheiten zulässig sein. Die folgenden Gleichungen (II.2) und (II.3) zeigen die in die Bestimmung von f_{23} bzw. f_{12} und f_{13} eingehenden Größen. Der Faktor f_{12} ergibt sich aus Gleichung wenn man L $_3$ durch L $_2$ und L $_2$ durch L $_1$ ersetzt.

$$\tau'_i(E_k) = \gamma_1 \rho \tau_i(E_k) d \quad (\text{II.1})$$

$$\overline{f_{23}} \approx \left(\frac{\overline{\tau'_3(E_2)}}{\overline{\tau'_2(E_2)}}\right) \left[\left(\frac{\overline{\tau'_3(E_1)}}{\overline{ZR'(E_1)}}\right) \left(\frac{\overline{ZR'(E_2)}}{\overline{\tau'_3(E_2)}}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.2})$$

mit $E_1 < E_{L2}$ und $E_2 > E_{L2}$

$$\overline{f_{13}} \approx \left(\frac{\overline{\tau'_3(E_3)}}{\overline{\tau'_1(E_3)}}\right) \left[\left(\frac{\overline{\tau'_3(E_1)}}{\overline{ZR'_{L\alpha}(E_1)}}\right) \left(\frac{\overline{ZR'_{L\alpha}(E_3)}}{\overline{\tau'_3(E_3)}}\right) - \left(1 + f_{23} \left(\frac{\overline{\tau'_2(E_3)}}{\overline{\tau'_3(E_3)}}\right)\right) \right] - f_{12} f_{23} \quad (\text{II.3})$$

mit $E_1 < E_{L2}$ und $E_3 > E_{L1}$

Für die Bestimmung der Unsicherheiten benötigt man die Unsicherheiten der eingehenden Mittelwerte und der zuvor bestimmten CK-Faktoren. Die Mittelung reduziert nur Unsicherheiten der Messgrößen

die bei jeder Messung für die verschiedenen Energien der Anregungsstrahlung unabhängig voneinander ermittelt wurden. Dies trifft vor allem auf die ermittelten Zählraten ZR' zu, wobei sich die Unsicherheit um den Faktor $\sqrt{N_i}$ verringert, mit N_i als Anzahl der Messungen. Die Unsicherheit der relativen partiellen photoelektrischen WW wird dagegen kaum verringert, da diese hauptsächlich durch die Dekonstruktion der Transmissionsmessungen (siehe Abschnitt 5.3) verursacht werden.

Die Gleichungen (II.4) bis (II.12) geben die Berechnung der Unsicherheiten für alle ermittelten CK-Faktoren an. Der ermittelte Wert des CK-Faktors f_{23} ist demnach mit einer Unsicherheit von 0.10 behaftet, das entspricht einer relativen Unsicherheit von 15 %. Die absoluten Werte der Unsicherheiten für die Werte von f_{12} und f_{13} betragen 0.23 bzw. 0.30 und sind in etwa gleich groß, da beide Werte direkt voneinander abhängen, siehe Gl. (5.21) in Abschnitt 5.5 Seite 85. Die Unsicherheiten für f_{12} und f_{13} sind aufgrund der Unsicherheiten der partiellen photoelektrischen WW für L_2 und L_1 -Schale im Vergleich mit f_{23} signifikant höher.

$$\overline{\Delta f_{23}} \approx 0.10$$

$$\overline{\Delta f_{12}} \approx 0.23$$

$$\overline{\Delta f_{13}} \approx 0.30$$

$$\overline{\Delta f_{23}} \approx \sqrt{((AB-1)\Delta C)^2 + (AC\Delta B)^2 + (AB\Delta C)^2} \quad (\text{II.4})$$

$$\text{mit } A = \left(\frac{\tau'_3(E_2)}{\tau'_2(E_2)} \right), B = \left(\frac{\tau'_3(E_1)}{ZR'(E_1)} \right) \text{ und } C = \left(\frac{ZR'(E_2)}{\tau'_3(E_2)} \right)$$

$$\Delta A \approx \sqrt{\left(\frac{\Delta \tau'_3(E_2)}{\tau'_2(E_2)} \right)^2 + \left(\frac{\tau'_3(E_2) \Delta \tau'_2(E_2)}{\tau'_2(E_2) \tau'_2(E_2)} \right)^2} \quad (\text{II.5})$$

$$\Delta B \approx \sqrt{\left(\frac{\tau'_3(E_1) \Delta \tau'_3(E_1)}{ZR'(E_1) \tau'_3(E_1)} \right)^2 + \left(\frac{\tau'_3(E_1) 1/\sqrt{N_1} \Delta ZR'(E_1)}{ZR'(E_1) ZR'(E_1)} \right)^2} \quad (\text{II.6})$$

$$\Delta C \approx \sqrt{\left(\frac{ZR'(E_2) 1/\sqrt{N_2} \Delta ZR'(E_2)}{\tau'_3(E_2) ZR'(E_2)} \right)^2 + \left(\frac{ZR'(E_2) \Delta \tau'_3(E_2)}{\tau'_3(E_2) \tau'_3(E_2)} \right)^2} \quad (\text{II.7})$$

$$\Delta \overline{f_{13}} \approx \sqrt{\frac{((B'C' - 1 - f_{23}D')\Delta A')^2}{+(A'C'\Delta B')^2 + (A'B'\Delta C')^2 + (f_{23}A'\Delta D')^2} + \frac{(A'D' - f_{12}\Delta f_{23})^2}{+(f_{23}\Delta f_{12})^2}} \quad (\text{II.8})$$

$$\text{mit } A' = \overline{\left(\frac{\tau'_3(E_3)}{\tau'_1(E_3)}\right)}, B' = \overline{\left(\frac{\tau'_3(E_1)}{ZR'_{L\alpha}(E_1)}\right)}, C' = \overline{\left(\frac{ZR'_{L\alpha}(E_3)}{\tau'_3(E_3)}\right)} \text{ und } D' = \overline{\left(\frac{\tau'_{L2}(E_3)}{\tau'_{L3}(E_3)}\right)}$$

$$\Delta A' \approx \sqrt{\left(\frac{\Delta \tau'_3(E_3)}{\tau'_2(E_3)}\right)^2 + \left(\frac{\tau'_3(E_3) \Delta \tau'_2(E_3)}{\tau'_2(E_3) \tau'_2(E_3)}\right)^2} \quad (\text{II.9})$$

$$\Delta B' \approx \sqrt{\left(\frac{\tau'_3(E_1) \Delta \tau'_3(E_1)}{ZR'_{L\alpha}(E_1) \tau'_3(E_1)}\right)^2 + \left(\frac{\tau'_3(E_1) 1/\sqrt{N_1} \Delta ZR'_{L\alpha}(E_1)}{ZR'_{L\alpha}(E_1) ZR'_{L\alpha}(E_1)}\right)^2} \quad (\text{II.10})$$

$$\Delta C' \approx \sqrt{\left(\frac{ZR'_{L\alpha}(E_3) 1/\sqrt{N_3} \Delta ZR'_{L\alpha}(E_3)}{\tau'_3(E_3) ZR'_{L\alpha}(E_3)}\right)^2 + \left(\frac{ZR'_{L\alpha}(E_3) \Delta \tau'_3(E_3)}{\tau'_3(E_3) \tau'_3(E_3)}\right)^2} \quad (\text{II.11})$$

$$\Delta D' \approx \sqrt{\left(\frac{\tau'_2(E_3) \Delta \tau'_2(E_3)}{\tau'_3(E_3) \tau'_2(E_3)}\right)^2 + \left(\frac{\tau'_2(E_3) \Delta \tau'_3(E_3)}{\tau'_3(E_3) \tau'_3(E_3)}\right)^2} \quad (\text{II.12})$$

III Unsicherheiten der Fluoreszenzausbeuten

Die ermittelten Unterschalenfluoreszenzausbeuten hängen von mehreren Messgrößen und instrumentellen Parametern ab, siehe Tabelle 6.1 Für die Verdeutlichung der Abhängigkeiten, fassen Gleichungen (III.2) und (III.3) die Gleichungen für die Bestimmung der L₃-Unterschalenfluoreszenzausbeute ω_3 aus Kapitel noch einmal zusammen.

$$\tau'_3(E_k) = \gamma_1 \rho \tau_3(E_k) d \quad (\text{III.1})$$

$$\omega_3 = \frac{ZR_{L\alpha}}{N(E_k)} \frac{4\pi e}{g \varepsilon_{\text{eff}}(E_{L\alpha}) \Omega} \frac{1}{T_{L\alpha}} \frac{1}{M'(E_k, E_{L\alpha})} \frac{1}{\tau'_3(E_k)} \quad \text{für } E_k < E_{L2} \quad (\text{III.2})$$

$$\omega_3 = \frac{ZR_{L\alpha}}{N(E_k)} \frac{4\pi e}{g \varepsilon_{\text{eff}}(E_{L\alpha}) \Omega} \frac{1}{T_{L\alpha}} \frac{1}{M'(E_k, E_{L\alpha})} \quad \text{für } E_{L3} < E_k < E_{L2} \quad (\text{III.3})$$

$$\times \frac{1}{\tau'_3(E_k) + f_{23} \tau'_2(E_k)}$$

Tabelle 6.1: Relative Unsicherheiten der in die Bestimmung der Unterschalenfluoreszenzausbeuten eingehenden Größen.

| Größen und Parameter | relative Unsicherheit |
|--|-----------------------|
| $ZR_{L\alpha}$ | 2.5 % |
| $ZR_{L\beta 1}$ | 2.5 % |
| $ZR_{L\beta 3,4}$ | 25 % |
| N | 1.5 % |
| $g \varepsilon_{\text{eff}}(E_{L\alpha}) \Omega$ | 4.5 % |
| $T_{L\alpha}$ | 0.5 % |
| $M'(E_k, E_{L\alpha})$ | 1.5 % |
| $\tau'_3(E_k); E_k < E_{L2}$ | 1.5 % |
| $\tau'_3(E_k); E_k > E_{L2}$ | 3.7 % |
| $\tau'_2(E_k)$ | 5.6 % |
| $\tau'_1(E_k)$ | 15 % |
| f_{23} | 6.0 % |
| f_{12} | 24 % |

Die L₃-Fluoreszenzausbeute wurde in zwei Photonenenergiebereichen oberhalb und unterhalb der L₂-Absorptionskante bestimmt und dann gemittelt. Im Bereich oberhalb der L₂-Absorptionskante gehen zusätzlich die relativen photoelektrischen Wechselwirkungsquerschnitte der L₂-Unterschale τ'_2 und der Coster-Kronig-Faktor f_{23} in das Unsicherheitsbudget für ω_3 ein, siehe Gleichung (III.4). Für diesen Faktor ergibt sich eine maximal eine relative Unsicherheit von 3.5 %.

$$\Delta(\tau'_3(E_k) + f_{23}\tau'_2(E_k)) = \sqrt{\Delta\tau'_3(E_k)^2 + f_{23}^2\Delta\tau'_2(E_k)^2 + \tau'_2(E_k)^2\Delta f_{23}^2} \quad (\text{III.4})$$

$$\text{mit } \tau'_3(E_k) = \gamma_1 \rho \tau_3(E_k) d$$

Die Mittelung über die einzelnen Messungen bei verschiedenen Photonenenergien der einfallenden Strahlung reduziert den Einfluss der aus diesen Messungen bestimmten Größen wie Zählrate ZR und einfallender Photonenfluss N auf die Unsicherheit der Fluoreszenzausbeute. Die Unsicherheiten der relativen partiellen photoelektrischen WW werden hauptsächlich durch die Bestimmung der Dekonstruktion der Transmissionsmessungen (siehe Abschnitt 5.3) verursacht und die Unsicherheiten der instrumentellen Parameter durch die Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit des WDS (Abschnitt 4.4). Dadurch werden die Anteile der instrumentellen Parameter und der relativen partiellen photoelektrischen WW am Unsicherheitsbudget der Fluoreszenzausbeuten nicht durch die Mittelung reduziert.

Die Unsicherheiten für die Fluoreszenzausbeuten der L_2 - und L_1 -Unterschalen ergeben sich auf die gleiche Weise wie für die L_3 -Schale. Für die partiellen Fluoreszenzausbeuten der L_3 - und L_2 -Unterschalen ergeben sich relativen Unsicherheiten von deutlich unter 10 %.

$$\frac{\Delta\omega_{L3}}{\omega_{L3}} = 6.0\%$$

$$\frac{\Delta\omega_{L2}}{\omega_{L2}} = 8.0\%$$

Die relative Unsicherheit der $L\beta_{3,4}$ -Zählrate beträgt wegen der sehr geringen Intensität der Fluoreszenzlinien ca. 25 %. Zusätzlich sind die relativen Unsicherheiten der photoelektrischen WW der L_1 -Schale mit in etwa 15 % deutlich größer als für die beiden anderen Unterschalen. Dadurch ergibt sich eine entsprechend hohe relative Unsicherheit für die L_1 -Fluoreszenzausbeute.

$$\frac{\Delta\omega_{L1}}{\omega_{L1}} = 30.0\%$$

IV Verwendete Abkürzungen und Formelzeichen

| | | |
|--------------------------|---|--|
| CK | - | Coster-Kronig |
| FP | - | Fundamentalparameter |
| NEXAFS | - | Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy |
| PGM | - | Plangittermonochromator |
| RFA | - | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| RIXS | - | Resonante Inelastischen Röntgenstreuung |
| RRS | - | Resonante Raman-Streuung |
| TRFA | - | Totalreflexion Röntgenfluoreszenzanalyse |
| WDS | - | Wellenlängendispersives Spektrometer |
| WW | - | Wechselwirkungsquerschnitte |
| c | - | Index für die chemischen Elemente, wird später weggelassen wenn nur ein Element betrachtet wird |
| i | - | Index für die Unterschalen |
| j | - | Index für die Fluoreszenzlinien |
| E_{cij} | - | Photonenenergie der von der Probe emittierten Fluoreszenzlinie j in eV |
| E_B | - | Bindungsenergie in eV |
| E_{L3}, E_{L2}, E_{L1} | - | Lage der Absorptionskante der L-Unterschalen in eV |
| E_k | - | Photonenenergie der auf die Probe einfallenden Strahlung in eV |
| $P(E_k)$ | - | auf Probe einfallende Strahlungsleistung in W |
| $N(E_k)$ | - | auf Probe einfallender Photonenfluss in s^{-1} |
| $dZR_{RRS}(E)/dE$ | - | vom Si(Li)-Detektor registrierte Zählrate der resonant Raman gestreuten Photonen, deren Energie im Intervall $[E, E+dE]$ liegt |
| ZR_{cij} | - | registrierte Zählrate (CCD) der Fluoreszenzlinie j in s^{-1} |
| ZR'_{cij} | - | absorptionskorrigierte Zählrate (CCD) der Fluoreszenzlinie j in s^{-1} |
| N_{cij} | - | Photonenfluss der von der Probe emittierten Strahlung (Probe) in s^{-1} |
| g | - | Verstärkungsfaktor (Gain), detektierte Ladung pro registriertem Ereignis in e^- |
| I_{ij} | - | detektierte Strom (CCD) normiert auf die einfallende Strahlungsleistung (Probe) und absorptionskorrigiert in e^-W^{-1} |
| I'_{ij} | - | I_{ij} in AW^{-1} |
| Q'_{ij} | - | detektierte Ladung (CCD) pro auf Probe einfallendes Photon in C |
| Q''_{ij} | - | detektierte Ladung (CCD) pro erzeugte L_i -Vakanz in C |
| d | - | Probendicke in cm |
| $M(E_k, E_{cij})$ | - | Absorptionskorrekturfaktor in cm |
| ρ | - | Dichte der Probe in $g\ cm^{-3}$ |
| W_c | - | Gewichtsanteil des Elementes i |
| γ | - | Geometriefaktor |
| $d\Omega/4\pi$ | - | Anteil des Raumwinkels der Detektion am vollen Raumwinkel |
| ϵ_{eff} | - | Effizienz oder spektrale Empfindlichkeit des Detektionssystems dimensionslos bzw. in AW^{-1} |

| | | |
|----------------------------------|---|--|
| σ_{cij} | - | Fluoreszenzproduktionsquerschnitt |
| T_{cij} | - | Übergangswahrscheinlichkeit |
| τ_{ci} | - | Photoelektrischer Unterschalenwechselwirkungsquerschnitt in cm^2g^{-1} |
| τ'_{ci} | - | $(\gamma_1\tau_{ci}\rho d)$ relativer photoelektrischer Unterschalenwechselwirkungsquerschnitt |
| r_{ci} | - | Sprungverhältnis an der Absorptionskante für die Schale s mit der Vakanz für die Fluoreszenzlinie j |
| ω_{ci} | - | Unterschalen-Fluoreszenzausbeute |
| F_{ciK} | - | Lochtransferfaktor für CK-Übergänge zwischen den Unterschalen K und i |
| f_{ab} | - | CK-Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Unterschalen K und i , auch als CK-Faktoren bezeichnet |
| μ | - | Massenschwächungskoeffizient in cm^2g^{-1} |
| μ' | - | Schwächungskoeffizient in cm^{-1} |
| $N_{RRS}(E)$ | - | spektrale Verteilung der resonant Raman gestreuten Strahlung |
| r_0 | - | klassischer Elektronenradius |
| a, b | - | Anfangs- und Endzustand für das ungestörte Atom (kein Strahlungsfeld) |
| A, B | - | Anfangs- und Endzustand für das Atom und das Strahlungsfeld |
| $1,2$ | - | Index für einfallendes bzw. gestreutes Photon |
| $\boldsymbol{\varepsilon}_{1,2}$ | - | Polarisierungsvektoren |
| $\mathbf{k}_{1,2}$ | - | Wellenvektor |
| $\hbar\omega_{1,2}$ | - | Photonenenergie der auf die Probe einfallenden bzw. von der Probe emittierten Strahlung |
| E_a, E_i und E_b | - | Energien des Anfangs-, Zwischen- und Endzustandes des betrachteten Atoms |
| Γ_i | - | energetische Breite der Zwischenzustände |
| Γ_{1s} | - | energetische Breite des 1s-Lochzustandes |
| E_{kin} | - | kinetische Energie |
| λ | - | Wellenlänge |
| α, β | - | Einfalls- und Beugungswinkel der Strahlung bezüglich des Gitters im WDS |
| k | - | Beugungsordnung |

Danksagung

Teile dieser Arbeit wurden im Rahmen des ProFiT Projektes “Quantitation in x-ray fluorescence analysis” gefördert durch die Investitionsbank Berlin durchgeführt. Für diese Förderung bedanke ich mich vielmals.

Ich danke Prof. Dr. Birgit Kanngießer und Prof. h.c. Dr. Wolfgang Eberhardt für die gute Beratung während der Arbeiten für meine Dissertation und für Unterstützung meines Promotionsvorhabens. Meinen Fachbereichsleitern bei der PTB, Dr. Gerhard Ulm und Dr. Mathias Richter möchte ich für die Bereitstellung aller Notwendigkeiten für die Durchführung der Arbeiten sowie für die nützlichen Anregungen beim Verfassen meiner Dissertationsschrift danken. Besonders herzlich bedanke ich mich bei Dr. Burkhard Beckhoff für die interessante Themenstellung, die engagierte Betreuung, sowie die sehr gute Förderung meiner Fähigkeiten und Kontakte zur wissenschaftlichen Gemeinschaft.

Bei der Arbeitsgruppe Röntgenspektrometrie der PTB möchte ich vielmals für die starke Unterstützung bedanken. Bei Jan Weser, Philipp Hönicke, Beatrix Pollakowski und Falk Reinhardt bedanke ich mich für die große Hilfe bei der Durchführung der unzähligen Messungen am PGM-Strahlrohr. Philipp Hönicke, Jan Weser sowie Bernd Taut, Karl-Heinz Eitner und Roland Goernemann möchte ich danken, dass sie die vielen Umbauten der Experimente am PGM-Strahlrohr jederzeit und immer mit großen Engagement durchgeführt haben. Mein Dank gilt auch dem SX-700-Team, das mir durch die bereitwillige Hilfe bei den Messungen so manche zusätzliche Spätschicht erspart hat.

Sehr herzlich bedanke ich mich bei Rolf Fliegau für die Konstruktion und technische Entwicklung des WDS sowie für die Hilfe bei der Montage. Dank Rolfs Erfahrung und seinen zahlreichen Ideen für die Umsetzung des Spektrometerkonzeptes in ein funktionierendes Instrument konnten viele Probleme von vornherein vermieden werden und ich konnte mich dadurch mehr auf die wissenschaftlichen Herausforderungen konzentrieren.

Allen Kollegen der PTB bei BESSY II in Adlershof danke ich für die große Hilfsbereitschaft, die Bereitstellungen einer hervorragenden technischen Infrastruktur und die kollegiale Atmosphäre im gesamten Fachbereich.

Vielen Dank an Michael Kolbe, Burkhard Beckhoff und Birgit Kanngießer für die vielen fruchtbaren Diskussionen über die Themen meiner Arbeit. Besonders dankbar bin ich Michael und Burkhard dafür, dass sie mir oft den Rücken freigehalten haben indem sie mir andere Aufgaben abnahmen. Birgit und Burkhard möchte ich an dieser Stelle nochmals dafür danken dass sie mein Interesse an der Röntgenspektroskopie geweckt zu haben. Eure ansteckend wirkende Begeisterung für dieses Forschungsgebiet ist für mich immer eine Quelle der Inspiration und Motivation gewesen.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für ihre Unterstützung, Bestätigung und Geduld auf meinem bisherigen Weg. Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei Kerstin bedanken. Obwohl ich zeitweise mehr Zeit mit BESSY und ANNA verbracht habe als mit dir, hast du mich immer bei meiner Arbeit unterstützt und mich fortwährend motiviert. Danke!

Literaturverzeichnis

- [1] M. West, A. T. Ellis, P. Kregsamer, P. J. Potts, C. Strelt, C. Vanhoff, and P. Wobrauschek, *J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 1409 (2008)
- [2] K. Tsuji, K. Nakano, H. Hayashi, K. Hayashi, and C.-U. Ro, *Anal. Chem.* **80**, 4421 (2008)
- [3] R. M. Rousseau, *X-Ray Spectrom.* **13**, 115 (1984)
- [4] R. M. Rousseau, *X-Ray Spectrom.* **13**, 121 (1984)
- [5] M. Mantler, *Adv. X-Ray Anal.* **36**, 27 (1992)
- [6] M. Kaufmann, M. Mantler, and F. Weber, *Adv. X-Ray Anal.* **39**, 701 (1997)
- [7] M. Mantler, „Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis“, B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, and H. Wolf (Eds.), Springer, Berlin, 1. Edition, Kap. 5.2 (2006)
- [8] M. O. Krause, C. W. Nestor, C. J. Sparks, and E. Ricci, “X-ray fluorescence cross sections for K and L X-Rays of the elements”, Oak Ridge National Laboratory, Report No.: ORNL-5399 (1978)
- [9] G. Zschornack, “Handbook of X-Ray Data”, Springer, Berlin (2007)
- [10] J. L. Campbell, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **85**, 291 (2003)
- [11] J. L. Campbell, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **95**, 115 (2009)
- [12] J. Szlachetko, J.-Cl. Dousse, J. Hozzowska, M. Pajek, R. Barrett, M. Berset, K. Fennane, A. Kubala-Kukus, and M. Szlachetko, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 073001 (2006)
- [13] A. G. Karydas and T. Paradellis, *J. Phys. B* **30**, 1893 (1997)
- [14] B. Beckhoff and G. Ulm, *Adv. X-Ray Anal.* **44**, 349 (2001)
- [15] Ch. Zarkadas, A. G. Karydas, M. Müller, and B. Beckhoff, *Spectrochim. Acta B* **61**, 189 (2006)
- [16] M. Müller, B. Kanngießer, B. Beckhoff, and G. Ulm, *Phys. Rev. A* **74**, 012702 (2006)
- [17] B. Beckhoff, A. Gottwald, R. Klein, M. Krumrey, R. Müller, M. Richter, F. Scholze, R. Thornagel, and G. Ulm, *Phys. Status Solidi B* **246**, 1415 (2009)
- [18] F. Senf, U. Flechsig, F. Eggenstein, W. Gudat, R. Klein, H. Rabus, and G. Ulm, *J. Synchrotron Rad.* **5**, 780-782 (1997)
- [19] F. Scholze, B. Beckhoff, G. Brandt, R. Fliegau, A. Gottwald, R. Klein, B. Meyer, R. Thornagel, J. Tümmeler, K. Vogel, J. Weser, and G. Ulm, *SPIE* **4344**, 402 (2001)
- [20] A. Gottwald, U. Kroth, M. Krumrey, M. Richter, F. Scholze, and G. Ulm, *Metrologia* **43**, 125 (2006)
- [21] F. Scholze, B. Beckhoff, M. Kolbe, M. Krumrey, M. Müller, and G. Ulm, *Microchim. Acta* **115**, 275 (2006)
- [22] B. Beckhoff, *J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 845 (2008)
- [23] F. Scholze and M. Procop, *X-Ray Spectrom.* **30**, 69 (2001)
- [24] T. Jach, J. N. Ullom, and W. T. Elam, *Eur. Phys. J.* **169**, 237 (2009)
- [25] S. Bechstein, B. Beckhoff, R. Fliegau, J. Weser and G. Ulm, *Spectrochim. Acta B* **59**, 215 (2004)
- [26] C. J. Sparks, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 262 (1974)
- [27] J.-E. Rubensson, *J. El. Spec. Rel. Phenom.* **110-111**, 135 (2000)
- [28] Abstract collection of the International Workshop on Resonant Inelastic Soft X-Ray Scattering, Uppsala 2008, <http://usxs.fysik.uu.se/~RIXS08>
- [29] Y. B. Bennett and I. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 372 (1975)

-
- [30] J. Nordgren, G. Bray, S. Cramm, and R. Nyholm, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1690 (1989)
- [31] M. Agåker, C.-J. Englund, A. Olsson, and J. Nordgren, Posterbeitrag „The Plane Grating Spectrometer“, RIXS Workshop 2008 (unpublished)
Internetseiten der „Division for Soft X-Ray Physics, Department of Physics and Materials Science, Uppsala University“, <http://usxs.fysik.uu.se>
- [32] G. Ghiringhelli, A. Piazzalunga, C. Dallera, G. Trezzi, L. Braicovich, T. Schmitt, V. N. Strocov, R. Betemps, L. Patthey, X. Wang and M. Grioni, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 113108 (2006)
- [33] C. F. Hague, J. H. Underwood, A. Avila, R. Delaunay, H. Ringuenet, M. Marsi, and M. Sacchi, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 023110 (2005)
- [34] T. Tokushima, Y. Harada, H. Ohashi, Y. Senba, and S. Shin, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 063107 (2006)
- [35] M. Magnuson, N. Wassdahl, and J. Nordgren, *Phys. Rev. B* **56**, 12238 (1997)
- [36] S. B. Whitefield, G. B. Armen, R. Carr, J. C. Levin, and B. Crasemann, *Phys. Rev. A* **37**, 419 (1988)
- [37] S. L. Sorensen, S. J. Schaphorst, S. B. Whitefield, B. Crasemann, and R. Carr, *Phys. Rev. A* **44**, 350 (1991)
- [38] J. Nordgren, P. Glans, and N. Wassdahl, *Physica Scripta* **T34**, 100 (1991)
- [39] J. Sherman, *ASTM Spec. Tech. Publ.* **I57**, 27 (1954)
- [40] J. Sherman, *Spectrochim. Acta* **7**, 283 (1955)
- [41] J. L. de Vries and B. A. Vrebos, „Handbook of X-Ray Spectrometry“, R. E. Van Grieken and A. A. Markowicz (Eds), Marcel Dekker, New York, 2. Aufl., Kap. 5 (2002)
- [42] K. Sakurai, H. Eba, K. Inoue and, N. Yagi, *Nucl. Instrum. Methods* **A467-468**, 1549 (2001)
- [43] K. Sakurai, T. Mizusawa, H. Eba, B. Beckhoff, M. Müller, K. Inoue, and N. Yagi, Experiment Report Spring-8 2006A1021 (2006)
- [44] D. W. Fischer and W. L. Baun, *J. Appl. Phys.* **39**, 4757 (1968)
- [45] F. Reinhardt, B. Beckhoff, H. Eba, B. Kanngießner, M. Kolbe, M. Mizusawa, M. Müller, B. Pollakowski, K. Sakurai, and G. Ulm, *Anal. Chem.* **81**, 1770 (2009)
- [46] A. S. Lindsey and P. J. Wagstaffe, *Anal. Chem.* **55**, 516 (1983)
- [47] J.-E. Rubensson, J. Lüning, S. Eisebitt, and W. Eberhardt, *Appl. Phys. A* **65**, 91 (1997)
- [48] J. J. Sakurai, „Advanced Quantum Mechanics“, Addison Wesley, Kap. 2 (1967)
- [49] F. Scheck, „Theoretische Physik 4. Quantisierte Felder. Von den Symmetrien zur Quantenelektrodynamik“, Springer, Berlin, 1. Aufl., Kap. 2.4 (2007).
- [50] H. A. Kramers and W. Heisenberg, *Z. Phys.* **31**, 681 (1925)
- [51] T. Åberg, and J. Tulkki, „Atomic Inner-Shell Physics“, B. Crasemann (Ed.), Plenum Press, New York and London, Kap. 10 (1985)
- [52] S. Manninen, *Radiat. Phys. Chem.* **50**, 77 (1997)
- [53] P. Eisenberger, P. M. Platzman, and H. Winick, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 623 (1976)
- [54] D. Coster and R. de L. Kronig, *Physica* **2**, 13 (1935)
- [55] M. F. Chung and L. H. Jenkins, *Surf. Sci.* **22**, 479 (1970)
- [56] M. H. Chen, B. Crasemann, and K.-N. Huang, *At. Data Nucl. Data Tables* **19**, 97 (1977)
- [57] L. Yin, I. Adler, M. Chen, and B. Crasemann, *Phys. Rev. A* **7**, 897 (1973)
- [58] B. Stoyanov, F. Langenhorst, and G. Steinle-Neumann, *Am. Mineral.* **92**, 577 (2007)
- [59] D. W. Fischer, *J. Appl. Phys.* **41**, 3561 (1970)

-
- [60] Internetseiten des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie, Speicherringbetrieb, www.helmholtz-berlin.de
- [61] F. Scholze, G. Brandt, P. Müller, B. Meyer, F. Scholz, J. Tümmeler, K. Vogel, and G. Ulm, *SPIE* **4688**, 680 (2002)
- [62] R. W. Ryon and J. D. Zahrt, *Handbook of X-Ray Spectrometry*, R. Van Grieken and A. Markowicz (Eds), Marcel Dekker Inc., New York, Kap. 10 (1993)
- [63] M. Krumrey, M. Gerlach, F. Scholze, and G. Ulm, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **568**, 364 (2006)
- [64] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, and H. Wolff, „*Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*“, Springer, Berlin, 1. Edition, Kap. 7 (2006)
- [65] D. Sokaras, M. Müller, M. Kolbe, B. Beckhoff, C. Zarkadas, A. G. Karydas, *Phys. Rev. A* **81**, 012703 (2010)
- [66] P. Eisenberger, P. M. Platzman, and H. Winick, *Phys. Rev. B* **13**, 2377 (1976)
- [67] P. Suortti, *Phys. Stat. Sol. (b)* **91**, 657 (1979)
- [68] S. Manninen, P. Suortti, M. Cooper, J. Chomilier, and G. Loupiau, *Phys. Rev. B* **34**, 8351 (1986)
- [69] W. T. Elam, B. D. Ravel, and J. R. Sieber, *Radiat. Phys. Chem.* **63**, 121 (2002)
- [70] Wm. J. Veigele, *Atomic Data* **5**, 51 (1973)
- [71] B. L. Henke, P. Lee, T. J. Tanaka, R. L. Shimabukuro, and B. K. Fujikawa, *At. Data Nucl. Data Tables* **27**, 1 (1982)
- [72] M. Krumrey and G. Ulm, *Nucl. Instrum. Methods A* **467–468**, 1175 (2001)
- [73] F. Scholze, B. Beckhoff, G. Brandt, R. Fliegau, R. Klein, B. Meyer, D. Rost, D. Schmitz, M. Veldkamp, J. Weser, and G. Ulm, E. Louis, A. E. Yakshin, S. Oestreich, and F. Bijkerk, *SPIE* **4146**, 72 (2000)
- [74] M. Kolbe, B. Beckhoff, M. Krumrey, and G. Ulm, *Spectrochim. Acta B* **60** No.4, 505 (2005)
- [75] J. A. Bearden, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 78 (1967)
- [76] F. Schäfers and J. Feldhaus, Autoren des Raytracing-Programms “RAY“. Informationen bei F. Schäfers, BESSY, Albert-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin, Deutschland
- [77] M. Krumrey, F. Scholze, and G. Ulm, *Proc. SPIE* **5501**, 277 (2004)
- [78] L. Endres, W. Erb, H. Fietz, D. Gundlach, M. Krystek, K. Möstl, and A. Reule, “*Leitfaden der Spektroradiometrie*“, W. Erb (Ed.), Springer, Berlin, Kap. 5.5 (1989)
- [79] F. Scholze, H. Rabus, and G. Ulm, *J. Appl. Phys.* **84**, 2926 (1998)
- [80] M. Born and E. Wolf, “*Principles of Optics*“, Pergamon Press, Oxford, 6. Aufl., Kap. 8.3 (1980)
- [81] F. Reinhardt, “*Hochaufgelöste Röntgenabsorptions- und Emissionsspektroskopie an Titanverbindungen*“, Diplomarbeit, Kapitel 3.6, TU-Berlin (2008)
- [82] L. Endres, W. Erb, H. Fietz, D. Gundlach, M. Krystek, K. Möstl, and A. Reule, “*Leitfaden der Spektroradiometrie*“, W. Erb (Ed.), Springer, Berlin, Kap. 5.6 (1989)
- [83] W. B. Peatman, “*Gratings, mirrors and slits: beamline design for soft X-ray synchrotron radiation sources*“, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, Kap. 4.6.1 (1997)
- [84] G. W. Fraser, A. F. Abbey, A. Holland, K. McCarthy, A. Owens, and A. Wells, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **350**, 368 (1994)
- [85] J. Mandel, *The Statistical Analysis of Experimental Data*, Dover Publications Inc., New York, Kap. 7 (1984)

-
- [86] H. Ebel, R. Svagera, M. F. Ebel, A. Shaltout, and J. H. Hubbell, *X-Ray Spectrom.* **32**, 442 (2003)
- [87] M. Müller, B. Beckhoff, R. Fliegau, and B. Kanngießer, *Phys. Rev. A* **79**, 032503 (2009)
- [88] B. Beckhoff, R. Fliegau, P. Hönicke, M. Kolbe, M. Müller, B. Pollakowski, F. Reinhardt, J. Weser, and G. Ulm, *AIP Conf. Proc.* **1173**, 198 (2009)
- [89] N. Mårtensson and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **28**, 3733 (1983)
- [90] N. Wassdahl, J.-E. Rubensson, G. Bray, P. Glans, P. Bleckert, R. Nyholm, S. Cramm, N. Mårtensson, and J. Nordgren, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2807 (1990)
- [91] S. L. Sorensen, S. J. Schaphorst, S. B. Whitefield, B. Crasemann, and R. Carr, *Phys. Rev. A* **44**, 350 (1991)
- [92] J. H. Scofield, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 121 (1974)
- [93] S. I. Salem, S. L. Panossian, and R. A. Krause, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 91 (1974)
- [94] D. A. Verner, G. J. Ferland, K. T. Korista, and D. G. Yakovlev, *Astrophys. J.* **465**, 487 (1996)
- [95] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H.-U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price, and P. Venugopala Rao, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 716 (1972)
- [96] D. E. Cullen, J. H. Hubbell, and L. Kissel, “EPDL97”, UCRL-50400, Vol. **6**, Rev. 5, verfügbar unter <http://www-nds.iaea.org/epdl97>, Implementation “X-RayCell” by M. Mantler, Institut für Festkörperphysik, TU Wien (2007)
- [97] M. O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 307 (1979)
- [98] M. H. Chen, B. Crasemann, and V. O. Kostroun, *Phys. Rev. A* **4**, 1 (1971)
- [99] E. J. McGuire, *Phys. Rev. A* **3**, 587 (1971)
- [100] S. T. Perkins, D. E. Cullen, M. H. Chen, J. H. Hubbell, J. Rathkopf, and J. H. Scofield: *Tables and Graphs of Atomic Subshell Relaxation Data Derived from LLNL Evaluated Atomic Data Library Z=1-100*, Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL 50400 Vol. 30, Livermore (1991)
- [101] S. Puri, D. Mehta, B. Chand, N. Singh, and P. N. Trehan, *X-Ray Spectrom.* **22**, 358 (1993)
- [102] J. Auerhammer, H. Genz, and A. Richter, *Z. Phys. D* **7**, 301 (1988)
- [103] F. M. F. de Groot and A. Kotani, „Core Level Spectroscopy of Solids“, CRC Press Boca Raton FL, (2008)
- [104] G. Ghiringhelli, M. Matsubara, C. Dallera, F. Fracassi, R. Gusmeroli, A. Piazzalunga, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, A. Kotani, and L. Braicovich, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 5397 (2005)
- [105] J. Kawai, K. Maeda, K. Nakajima, and Y. Goshi, *Phys. Rev. B* **48**, 8560 (1993)
- [106] B. Beckhoff, R. Fliegau, P. Hönicke, M. Kolbe, M. Müller, B. Pollakowski, F. Reinhardt, J. Weser, and G. Ulm, *International Conference on Frontiers of Characterization and Metrology*, AIP Proc. **1173**, 198 (2009)
- [107] F. Salvat and J. M. Fernandez-Varea, *Metrologia* **46**, Kap. 4.2, 112 (2009)
- [108] M. J. Berger, J. S. Coursey, M. A. Zucker, and J. Chang, “ESTAR: Computer Program for Calculating Stopping-Power and Range Tables for Electrons (version 1.2.3)”, verfügbar unter <http://physics.nist.gov/Star>, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2005)
- [109] A. P. Sorini, J. J. Kas, J. J. Rehr, M. P. Prange, and Z. H. Levine, *Phys. Rev. B* **74**, 165111 (2006)
- [110] B. Beckhoff, R. Fliegau, M. Kolbe, M. Müller, J. Weser, and G. Ulm, *Anal. Chem.* **79**, 7873 (2007)

-
- [111] A. Nutsch, B. Beckhoff, R. Altmann, M. Polignano, E. Cazzini, D. Codegoni, G. Borionetti, M. Kolbe, M. Müller, C. Mantler, and C. Strelt, ECS Transactions **25**, 325 (2009)
- [112] B. Pollakowski, B. Beckhoff, F. Reinhardt, S. Braun, and P. Gawlitza, Phys. Rev. B **77**, 235408-1 (2008)
- [113] C. Streeck, C.A. Kaufmann, B. Beckhoff, F. Reinhardt, M. Kolbe, B. Kanngießer, and H. W. Schock, European Materials Research Society Conference, Strasbourg, Juni 2009, Symp. Proc., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. E-MRS **268**, 277 (2010)
- [114] P. Hönicke, B. Beckhoff, M. Kolbe, S. List, T. Conard, and H. Struyff, Spectrochim. Acta B **63**, 1359 (2008)
- [115] J. Nordgren, Physica Scripta **T61**, 32 (1996)
- [116] S. Eisebitt and W. Eberhardt, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **110–111**, 335 (2000)
- [117] T. Käämbre, J. Schiessling, L. Kjeldgaard, L. Qian, I. Marenne, J. N. O'Shea, J. Schnadt, D. Nordlund, C. J. Glover, J.-E. Rubensson, P. Rudolf, N. Mårtensson, J. Nordgren, and P. A. Brühwiler, Phys. Rev. B **75**, 195432 (2007)
- [118] P. R. Watson, M. A. Van Hove and K. Hermann, NIST Surface Structure Database - Ver. 5.0, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2001)