Röntgenfluoreszenzanalyse bei Totalreflexion der anregenden Synchrotronstrahlung an ELSA

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Hohen Mathem.-Naturw. Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu
Bonn

vorgelegt von

Anno Hein
aus
Kevelaer

Bonn 1996

Angefertigt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Bonn

Referent: Prof. Dr. H. Mommsen
Korreferent: Prof. Dr. P. David

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Archäometriearbeitsgruppe am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn. Dort werden mit Hilfe verschiedener Multielementanalysemethoden archäologische und kunsthistorische Objekte untersucht, um so mehr über deren Herkunft oder Entstehungsgeschichte zu erfahren. Ziel dieser Arbeit war es, den bestehenden Synchrotronstrahlungsplatz für Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) am Bonner Elektronenspeicherring ELSA dahingehend zu erweitern, daß dort Messungen im Bereich der Röntgentotalreflexion stattfinden konnten.
Bei der Totalreflexionröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) erfolgt die Fluoreszenzanregung mit einem kollimierten Strahl, der in einem sehr flachen Winkel streifend auf die Probenoberfläche einfällt. Bei Einfallswinkeln unterhalb eines material- und energiebedingten Grenzwinkels im Bereich einiger $mrad$ (etwa $0.1 - 0.5°$)wird der Strahl fast vollkommen an der Probenoberfläche reflektiert. Die Anregung findet somit nur unmittelbar an bzw. über der reflektierenden Oberfläche statt. Da der Strahl hierbei kaum in die Probe eindringt, wird ein großer Teil der Untergrundstrahlung unterdrückt.
Die reflektierende Oberfläche muß dazu hinreichend glatt sein, was bei den Proben, die üblicherweise an diesem Strahlplatz untersucht werden, im allgemeinen nicht gegeben ist. Bei der klassischen TXRF wird allerdings eine Probe auf einen Objektträger aufgebracht, an dessen Oberfläche die Totalreflexion stattfindet. Eine Probennahme widerspricht zwar dem Grundsatz der Zerstörungsfreiheit bei archäometrischen Materialanalysen, ist aber aufgrund der hohen Sensitivität der Methode zu vertreten. Dadurch ist nur eine äußerst geringe Probenmenge erforderlich. Dies bietet sich vor allem bei Objekten an, bei denen ein Transport in das Labor nicht möglich ist. Vor Ort können Proben im Bereich einiger μg entnommen und später im Labor untersucht werden.
In dieser Arbeit wird zunächst die Methode der Röntgenfluoreszenz mit Synchrotronstrahlung (SYXRF) in der Weise beschrieben, wie sie in Bonn angewendet wird. Die Anregung erfolgt hierbei mit dem weißen Spektrum der Synchrotronstrahlung, wodurch möglichst viele Elemente gleichzeitig angeregt werden. Da das anregende

Spektrum berechnet werden kann, ist es möglich, die Messungen über die Fundamentalparametermethode auszuwerten. Dabei entfällt die Verwendung von Standardproben.
Im zweiten Teil der Arbeit werden die theoretischen Grundlagen der Röntgentotalreflexion erläutert. Anhand von Modellrechnungen wird die Material- und Energieabhängigkeit der Reflektivität abgeschätzt. Zudem werden verschiedene Anwendungsmöglichkeiten bei Röntgenfluoreszenzexperimenten vorgestellt.
Die Experimente und Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, werden im dritten Teil beschrieben. Unter anderem wurden die Reflexionseigenschaften von beschichteten und unbeschichteten Siliziumwafern untersucht. Mit Röntgenfluoreszenz bei streifendem Einfall unter verschiedenen Winkeln wurden bei einem dreischichtigen Wafer die Schichtdicken bestimmt. Schließlich werden die Meßergebnisse der eigentlichen TXRF Messungen vorgestellt. Dabei wurden zum einen Spurenelemente in organischem Material untersucht und zum anderen im Hinblick auf eine spätere archäometrische Anwendung Mikroproben von Ölfarben.
Zum Abschluß wird das Programmpaket TXCALC beschrieben. Es wurde erstellt, um die theoretischen Berechnungen zu dieser Arbeit durchzuführen.
Es werden zwei spezielle XRF Methoden beschrieben, die beide für sich bereits die Sensitivität gegenüber der konventionellen XRF erhöhen. Die Zusammenfügung der SYXRF und der TXRF verspricht eine weitere Steigerung der Sensitivität.

Kapitel 2

SYXRF

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) handelt es sich um eine klassische Methode zur zerstörungsfreien Multielementanalyse [Jen81]. Die XRF angeregt durch Synchrotronstrahlung (SYXRF) [Jon89] bietet gegenüber der üblichen Anregung mit Hilfe von Röntgenröhren einige Vorteile [Knö90]. Zunächst einmal läßt sich das anregende polychromatische und kontinuierliche Spektrum anhand der Maschinenparameter theoretisch berechnen. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, die Röntgenfluoreszenz einer Probe auch bei polychromatischer Anregung über Fundamentalparameter auszuwerten. Die Strahlung ist zudem in der Ringebene polarisiert, wodurch die Streustrahlung in dieser Ebene unterdrückt wird. Schließlich ist Synchrotronstrahlung im allgemeinen intensiver als röhreninduzierte Röntgenstrahlung und hat zudem eine geringe Divergenz. Somit können sehr kleine Strahlquerschnitte verwendet werden. Im folgenden soll zunächst der SYXRF Meßplatz vorgestellt werden, an dem die Experimente für die vorliegende Arbeit durchgeführt wurden. Danach werden die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung beschrieben, insbesondere deren Divergenz, da diese im Hinblick auf die Reflexion der Strahlung von Interesse sein wird. Schließlich erfolgt eine kurze Beschreibung der Hauptwechselwirkungen von Röntgenstrahlung mit Materie, nämlich die eigentliche Röntgenfluoreszenz und die Streuung der Röntgenstrahlung.

2.1 Der SYXRF-Meßplatz an BN1

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden in dem Synchrotronstrahlungslabor am Bonner Elektronenspeicherring ELSA durchgeführt. Seit 1989 wird dort die Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung untersucht [Pan92]. Der derzeitige Meßplatz am Strahlrohr BN1 existiert seit 1992 [Hei95][Mom96b]. Dort können mittlerweile routinemäßig SYXRF Messungen durchgeführt werden.
Der Speicherring ELSA wurde für eine maximale Elektronenenergie von $3.5\,GeV$ geplant, wobei das Hauptaugenmerk auf der Erzeugung eines Elektronenstrahls für Mittelenergieexperimente liegt. Im Synchrotronstrahlungsbetrieb sind bisher Energien bis $3.0\,GeV$ erreicht worden. Standardmäßig wird der Speicherring zur Zeit

allerdings bei $2.3\,GeV$ bzw. $2.7\,GeV$ betrieben. Die Elektronenströme liegen hierbei in einem Bereich von 15 bis $75\,mA$.
Synchrotronstrahlung entsteht überall dort, wo der Elektronenstrahl abgelenkt wird. Das Strahlrohr BN1 führt tangential zur Elektronenbahn von einem Strahlführungsmagneten aus zum SYXRF Meßplatz. Das Dipolfeld des Magneten entspricht einem Bahnradius von $10.88\,m$. In $12\,m$ Abstand vom Quellpunkt liegt eine Eintrittsblende von $1\,mm$ Breite und $10\,mm$ Höhe. Der Meßaufbau beginnt $4.3\,m$ hinter dieser Blende. Dort kann der Synchrotronstrahl mit Hilfe eines Blendensystem auf eine frei wählbare Breite und Höhe eingestellt werden [Dit93]. Außerdem besteht die Möglichkeit mit unterschiedlich dicken Aluminiumabsorbern den niederenergetischen Anteil der Synchrotronstrahlung abzuschwächen und somit das anregende Spektrum aufzuhärten. Der Abstand vom Blendensystem zur Targetposition beträgt $1.6m$ (*target*: engl. für anzuregende Probe).
Gleichzeitig mit der Fluoreszenzmessung wird eine Streumessung an einem dünnen

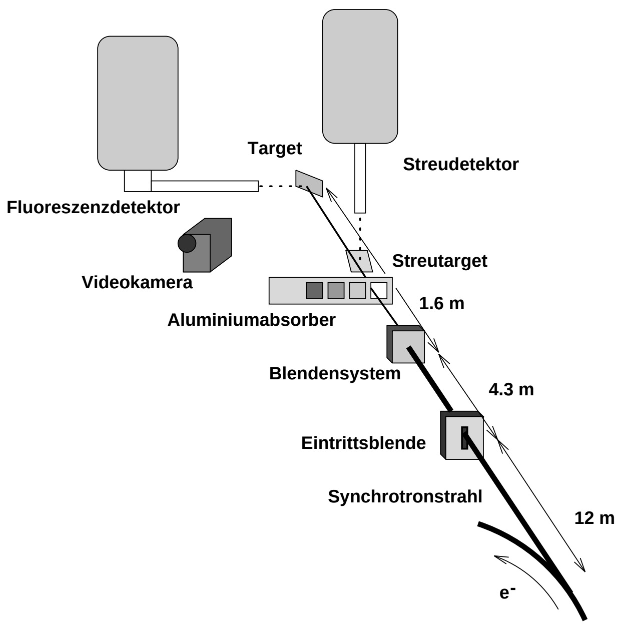

Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des SYXRF Experiments

Streutarget durchgeführt, das sich zwischen Blendensystem und Probe befindet. Hierdurch kann die spektrale Verteilung und Intensität der anregenden Strahlung während der Messung überwacht werden.
Der Fluoreszenzdetektor steht in der Beschleunigerebene und senkrecht zum Strahl, da dort die Streustrahlung minimal ist. Die Fluoreszenzmessungen erfolgen im Regelfall an Luft. Dies hat zum einen den Vorteil, daß es bei der Größe des zu untersuchenden Objekts keine Beschränkung gibt. Zum anderen könnten empfindliche Proben im Vakuum beschädigt werden. Die Nachteile sind unter anderem die Streuung der anregenden Strahlung an der Luft und die Absorption niederenergetischer

Fluoreszenzstrahlung auf der Strecke von der Probe zum Detektor. Dies hat zur Folge, daß nur Elemente ab der Ordnungszahl 14 untersucht werden können.
Der eigentliche Meßplatz befindet sich aufgrund des Strahlenschutzes in einer Kammer, die während der Bestrahlung nicht betreten werden kann. Der Probentisch kann aber mit von außen ansteuerbaren Schrittmotoren auch bei offenem Strahl justiert werden. Die Justage kann über eine Videokamera überwacht werden. Zur Durchführung der Experimente mit Totalreflexion wurden einige Modifikationen am Meßaufbau vorgenommen, die im Kapitel 4 näher vorgestellt werden.

2.2 Spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung

Ein Vorteil der Synchrotronstrahlung gegenüber der Strahlung einer Röntgenröhre ist die analytische Berechenbarkeit des Spektrums bei Kenntnis der Maschinenparameter. Das abgestrahlte elektromagnetische Spektrum eines radial beschleunigten relativistischen Elektrons kann rein klassisch betrachtet werden. Die Formeln zur Berechnung wurden unabhängig voneinander von Schwinger bzw. von Ivanenko und Sokolov hergeleitet [Wes83] [Kun78]. Für die abgestrahlte Intensität eines radial beschleunigten Elektronenstrahls in das Raumwinkelelement $d\Omega$ gilt:

$$\frac{dI_{SR}(E,\Psi,R,E_e)}{d\Omega dE} = F\cdot\gamma^2\left(\frac{E}{E_c}\right)^2(1+X^2)^2\left(K^2_{2/3}(\xi)+\frac{X^2}{1+X^2}K^2_{1/3}(\xi)\right) \quad (2.1)$$

mit:

$$X = \gamma\Psi \qquad \gamma = \frac{E_e}{m_e c^2}\text{ , Lorentzfaktor}$$

$$\xi = \frac{E}{2E_c}(1+X^2)^{3/2} \qquad E_c = \frac{3hc\gamma^3}{4\pi R}\text{ , kritische Energie}$$

$$F = \frac{3\alpha}{4\pi^2}\frac{I_{el}}{e}$$

E	Energie der Synchrotronstrahlung
E_e	Elektronenenergie
$R = E_e/(ecB)$	Krümmungsradius des Elektronenstrahls
Ω	betrachteter Raumwinkel mit
Ψ, Θ	vertikaler bzw. horizontaler Emissionswinkel
$K_{1/3}, K_{2/3}$	modifizierte Besselfunktionen
$\alpha = \frac{\mu_0 ce^2}{2h}$	Feinstrukturkonstante
I_{el}	Elektronenstrom

Die kritische oder auch charakteristische Energie E_c entspricht einer Schwelle im Synchrotronspektrum, an der unterhalb und oberhalb jeweils die gleiche Leistung abgestrahlt wird. Sie liegt bei den vorgegebenen Parametern an ELSA im 2.3 GeV

Betrieb bei $2.48\,keV$.
Ein wesentliches Merkmal von Synchrotronstrahlung ist der hohe Polarisationsgrad für parallel zur Beschleunigerebene polarisierte Strahlung. In der letzten Klammer der Schwingergleichung 2.1 entspricht $K_{2/3}^2(\xi)$ dem parallel polarisierten und $X^2/(1+X^2)K_{1/3}^2(\xi)$ dem senkrecht polarisierten Anteil bezüglich der Ebene, in der die Elektronen beschleunigt werden. Der Hauptteil der Strahlung ist in der Beschleunigerebene polarisiert. Für den vertikalen Emissionswinkel $\Psi = 0$ verschwindet der senkrecht polarisierte Anteil. Bei einem endlichen vertikalen Öffnungswinkel ist der Polarisationsgrad energieabhängig. Zudem ist der Polarisationsgrad abhängig von der Verteilung der Elektronen in einem endlich breiten Strahl [Pan91].

2.3 Natürliche Divergenz der Synchrotronstrahlung

An einem Speicherring kann bei der Synchrotronstrahlung grundsätzlich zwischen der parallel und der senkrecht zur Ringebene liegenden Winkelverteilung unterschieden werden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von horizontaler und vertikaler Verteilung.
Der maximale Emissionswinkel θ_{max}, der von einem relativistischen Elektron abgestrahlten Synchrotronstrahlung kann mit Hilfe einer Lorentztransformation des Abstrahlfeldes eines Hertzschen Dipols abgeschätzt werden [Wil92]:

$$\frac{\theta_{max}}{2} \simeq \frac{1}{\gamma} \tag{2.2}$$

Dies entspricht bei einer Energie von $2.3\,GeV$ einem halben Öffnungswinkel von $0.22\,mrad$.
Die Elektronen bewegen sich horizontal, zumindest im betrachteten Abstrahlbereich, auf einer Kreisbahn. Geht man von einem idealen Elektronenstrahl aus, ohne räumliche Ausdehnung und Abweichungen von der Idealbahn, so wird die Ringebene gleichmäßig ausgeleuchtet. Der horizontale Öffnungswinkel $d\Theta$ wird im wesentlichen durch die horizontale Blende bestimmt, mit der ein Kreissegment ausgewählt wird. Hinter der Blende müßte eine Rechteckverteilung festzustellen sein.
Für die vertikale Richtung ergibt sich hingegen ein Abstrahlungsprofil, das sich mit der Schwingergleichung 2.1 berechnen läßt. Zu beachten ist hierbei, daß die Winkelverteilung energieabhängig ist. Höherenergetische Strahlung ist stärker gebündelt. Durch eine vertikale Blende werden die Ausläufer der Winkelverteilung abgeschnitten. Im Gegensatz zu einer horizontalen Blende kann somit nicht nur die Intensität sondern auch die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung beeinflußt werden.

2.3.1 Vertikale Divergenz

Nach der Schwingergleichung 2.1 ergibt sich eine energieabhängige vertikale Winkelverteilung der Synchrotronstrahlung. Die Winkelverteilung wird durch die Besselfunktionen $K_{1/3}(\xi)$ und $K_{2/3}(\xi)$ bestimmt. Für die senkrechte Polarisationrichtung

geht die Intensität bei $\Psi = 0$ auf Null zurück.
Bei der Betrachtung der Gesamtintensität kommt man für Energiewerte oberhalb des Bereichs um die kritische Energie zu folgender Näherungsformel [Kun78][Jac75]:

$$\Delta\Psi \simeq \frac{2}{\gamma}\left(\frac{E_c}{3E}\right)^{1/2} \quad \text{für} \quad E \gg E_c \tag{2.3}$$

Für sehr kleine Energien ergibt sich dagegen:

$$\Delta\Psi \simeq \frac{2}{\gamma}\left(\frac{E_c}{E}\right)^{1/3} \quad \text{für} \quad E \ll E_c \tag{2.4}$$

$\frac{\Delta\Psi}{2}$ ist hierbei jeweils der vertikale Emissionswinkel, bei dem die Intensität auf $1/e$ abgefallen ist. Der Öffnungswinkel für den Fall $E \ll E_c$ ist größer als der mit Gleichung 2.2 abgeschätzte Winkel. Bei den kleinsten verwendeten Energien im Bereich knapp unterhalb der kritischen Energie liegt der vertikale Emissionswinkel mit $1/\gamma$ jedoch im Rahmen dieser Abschätzung [Jac75].
Je höher die Energie der Strahlung ist, desto kleiner ist der Öffnungswinkel. Somit kann durch eine vertikale Blende die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung beeinflußt werden. Wählt man eine kleine Blende, wird der niederenergetische Teil des Spektrums stärker ausgeblendet. Hat die Blende aber zum Beispiel einen vertikalen Versatz, wird dies in erster Linie den höherenergetischen Anteil des Spektrums abschwächen.

2.3.2 Horizontale Divergenz

Die horizontale Winkelverteilung der betrachteten Synchrotronstrahlung entspricht dem Anteil an der Gesamtstrahlung, der die horizontale Eintrittsblende passiert. Geht man von einer Kreisbahn aus, so ist der Anteil $\frac{d\Theta}{2\pi}$ durch den Öffnungswinkel der Blende gegeben, der durch die Blendenbreite und den Abstand von der Kreisbahn bestimmt wird. So wird durch die horizontale Eintrittsblende am SYXRF-Strahlplatz in Bonn ($1\,mm$ im Abstand von $12\,m$ vom Quellpunkt) ein horizontaler Öffnungswinkel von $d\Theta = 0.08mrad$ vorgegeben. Das entpricht einem Abschnitt von $5.7mm$ auf der Elektronenbahn. Mit Hilfe des Blendensystems vor dem Meßaufbau können beliebig kleinere Öffnungswinkel gewählt werden. Eine Blende von $100\,\mu m$ in einer Entfernung von $16.3\,m$ vom Quellpunkt des Orbits, entspräche zum Beispiel einen Öffnungswinkel von $6.1\,\mu rad$.
Der abgeschätzte Öffnungswinkel des Strahlungsfeldes aus Gleichung 2.2 kann vernachlässigt werden. Dieser ist zwar für einen einzelnen Punkt auf der Kreisbahn größer, betrachtet man jedoch einen Kreisabschnitt, so strahlt das Elektron mit der gesamten Winkelverteilung jeweils einmal in die durch die Blende vorgegebene Richtung ab [Wil92]. Allerdings ergibt sich durch die unterschiedlichen Positionen auf der Kreisbahn eine endliche Breite des Strahls für jede Richtung:

$$d_h = \frac{R}{2\gamma^2} \tag{2.5}$$

Diese maximale Breite eines parallelen Strahls beträgt bei den gegebenen Parametern $0.54\,\mu m$ und liegt somit weit unterhalb der verwendeten horizontalen Blendenbreiten bzw. untersuchten Probengrößen. Somit kann man bei einer idealen Elektronenbahn in guter Näherung von einer Rechteckverteilung ausgehen. Zudem ist die spektrale Verteilung über die gesamte Blendenbreite gleich.

2.4 Divergenz bei endlicher Elektronenstrahlbreite

Die bisherigen Betrachtungen gingen von einer idealen Elektronenbahn im Beschleuniger, dem sogenannten Orbit, aus. Tatsächlich weichen die einzelnen Elektronenbahnen jedoch aufgrund der Betatronschwingungen vom Orbit ab. Die Amplituden der Betatronschwingungen $\beta_x(s)$ und $\beta_y(s)$ nehmen für jeden Punkt s der Elektronenbahn andere Werte an. In guter Näherung kann von einer Gaußschen Normalverteilung der einzelnen Bahnen um den Orbit herum ausgegangen werden [Wil92]. Sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung ergibt sich somit eine endliche Elektronenstrahlbreite:

$$\rho(x,y,s) = \frac{1}{2\pi\sigma_x(s)\sigma_y(s)} e^{-\left(\frac{x^2}{2\sigma_x^2(s)} + \frac{y^2}{2\sigma_y^2(s)}\right)} \tag{2.6}$$

Hierbei ist $\rho(x,y,s)$ die transversale Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons. Mit dem Faktor $N \cdot e$ multipliziert (N - Anzahl der Elektronen, e - Elektronenladung) ergibt sich hieraus die transversale Ladungsdichte. Bei σ_x und σ_y handelt es sich um die horizontalen und vertikalen Elektronenstrahlbreiten, d.h. die Abstände von der Strahlachse, bei denen die Elektronendichte auf $1/e$ abgefallen ist.
Zur Elektronenstrahlbreite kommt die Strahldivergenz hinzu, die ebenfalls als normalverteilt angenommen werden kann. Die Elektronenverteilung und die Strahldivergenz bilden mit ihren Standardabweichungen für die horizontale und vertikale Richtung jeweils Phasenellipsen, die die Teilchenbewegung beschreiben. Die Flächen dieser Phasenellipsen werden üblicherweise mit $\pi\epsilon_x$ und $\pi\epsilon_y$ angegeben, wobei ϵ_x und ϵ_y als Emittanz des Gesamtstrahls bezeichnet werden. Diese Emittanzen sind konstant über die gesamte Elektronenbahn. Mit der Amplitude der Betatronschwingung $\beta_x(s)$ ergibt sich für die horizontale Strahlbreite

$$\sigma_x(s) = \sqrt{\epsilon_x \cdot \beta_x(s)} \tag{2.7}$$

und für die Standardabweichung der Strahldivergenz bei $x = 0$:

$$\sigma'_x(s) = \sqrt{\frac{\epsilon_x}{\beta_x(s)}} \tag{2.8}$$

Um das tatsächliche Spektrum der Synchrotronstrahlung zu berechnen, müßte daher die Schwingergleichung 2.1 mit der vertikalen Strahlbreite und Divergenz gefaltet werden . Für die horizontale Richtung ergeben sich zudem Abweichungen von der erwarteten Rechteckverteilung und Abschattungseffekte.

Betrachtet man Breite und Divergenz des Strahls im Phasenraum, so können die beiden Größen jeweils zu einer horizontalen bzw. vertikalen effektiven Elektronendichte $\rho_{x,eff}$ bzw. $\rho_{y,eff}$ zusammenfaßt werden [Wil92]. Die tatsächliche Divergenz der Synchrotronstrahlung ergibt sich somit aus der Faltung der effektiven Elektronenverteilungen mit den jeweiligen natürlichen Divergenzen.

2.4.1 Reale vertikale Divergenz

Setzt man eine vertikale Blende der Breite b_v im Abstand D vom Quellpunkt in den Strahl, so läßt sich die Intensität der Strahlung, die mit einem Winkel Ψ zur Ebene abgestrahlt wird, wie folgt berechnen:

$$I_{Ph}(E,\Psi) = \int_{D\tan\Psi - b_v/2 + y_{off}}^{D\tan\Psi + b_v/2 + y_{off}} \rho_{y,eff}(\tau_y) I_{SR}(E,\Psi,R,E_e)\frac{\Theta}{2\pi}\,d\tau_y \tag{2.9}$$

Hierbei entspricht I_{SR} der aus der Schwingergleichung 2.1 berechneten Synchrotronstrahlungsintensität für die Energie E. Mit y_{off} läßt sich ein Versatz der Blende gegenüber der Beschleunigerebene berücksichtigen. Unberücksichtigt bleibt hierbei zunächst die horizontale Winkelverteilung. In der Annahme einer großen horizontalen Blende geht lediglich der horizontale Öffnungswinkel Θ ein.

In Abbildung 2.2 ist für verschiedene Elektronenstrahlbreiten die vertikale Divergenz der Synchrotronstrahlung hinter einer Blende von 300 μm aufgetragen. Dabei wurden drei unterschiedliche Energien betrachtet. Die Divergenz ist umso größer, je kleiner die Energie der Strahlung ist.

Betrachtet man statt des Winkels Ψ die vertikale Position an einem Bezugspunkt im Strahlrohr, so läßt sich für diesen Bezugspunkt ein Strahlprofil berechnen. Vor jeder Meßreihe werden an der Targetposition vertikale Strahlprofile aufgenommen, indem eine horizontal offene Blende durch den Strahl gefahren wird und dabei die K_α Fluoreszenzstrahlung eines Silbertargets beobachtet wird. Bei bekannter natürlicher Divergenz für die Energie der Ag K_α Linie kann so die effektive vertikale Elektronenstrahlbreite abgeschätzt werden [Hei95]. Zusätzlich werden während den Messungen ständig über ein Diodenarray vertikale Strahlprofile aufgenommen. Die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung, die durch die vertikale Blende gelangt, hängt wesentlich von der vertikalen effektiven Elektronenstrahlbreite ab. Diese kann sich aber durchaus während eines Speicherzyklus ändern [Hei94].

2.4.2 Reale horizontale Divergenz

Die horizontale Winkelverteilung sollte im Gegensatz zur vertikalen nicht energieabhängig sein. Dies wurde durch Messungen am SYXRF Meßplatz auch verifiziert [Hei95]. Zu einer Abschätzung der Abhängigkeit der horizontalen Divergenz von der Elektronenverteilung wurde eine Verlagerung der idealen Kreisbahn betrachtet. Dabei wurde eine Änderung des Radius in der Beschleunigerebene vernachlässigt. Dies ist berechtigt, wenn ein konstantes Dipolfeld im Ablenkmagneten und eine gleichbleibende Elektronenenergie vorausgesetzt wird. Abbildung 2.3 zeigt die Auswirkungen

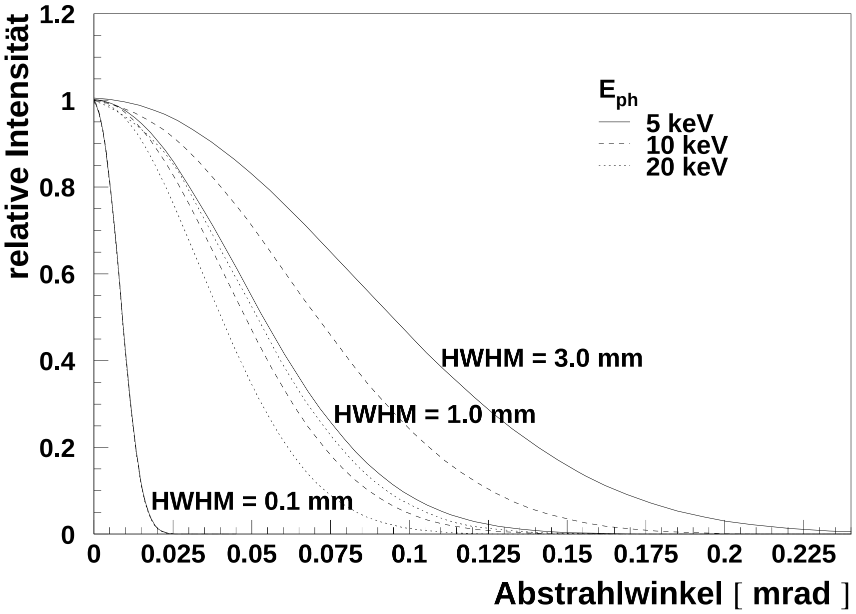

Abbildung 2.2: Vertikale Divergenz bei endlicher Elektronenstrahlbreite - Aufgetragen ist hier für drei verschiedene Energien der Synchrotronstrahlung deren Divergenz hinter einer eingestellten Blende von $300\,\mu m$. Hierbei wurden verschiedene effektive vertikale Elektronenstrahlbreiten betrachtet. Die jeweilige HWHM des Elektronenstrahls steht an der Divergenzkurve für $5\,keV$, da sich hier die Auswirkungen am ehesten bemerkbar machen.

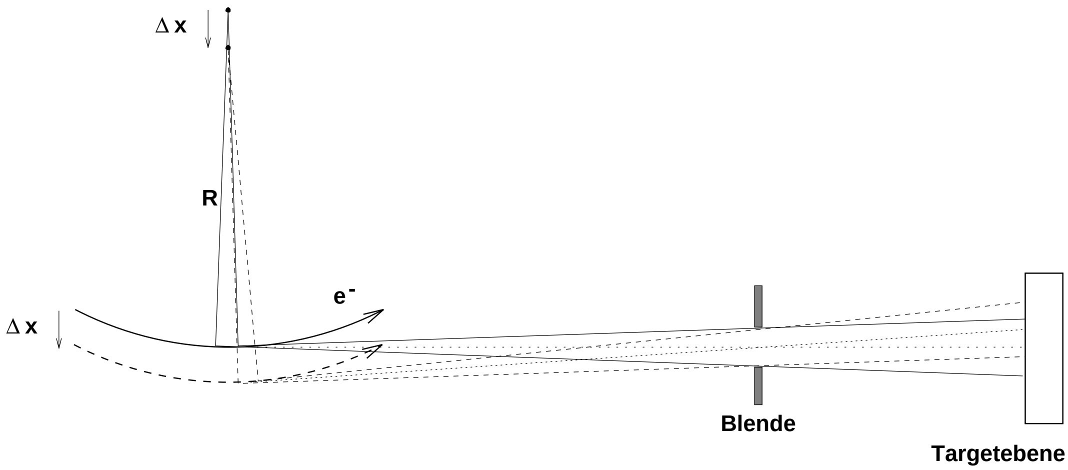

Abbildung 2.3: Auswirkung einer horizontalen Verschiebung der Elektronenkreisbahn

einer Verschiebung der Kreisbahn senkrecht zum Mittelpunktstrahl des idealen Orbits. Die Tangenten der verlagerten Kreisbahn gehen jeweils in einem anderen Winkel durch die Blende und die Auftreffpunkte auf die Targetebene verschieben sich. Eine Verteilung solcher Kreisbahnen um die Idealbahn führt zu einer Verschmierung der horizontalen Verteilung in der Targetebene. Jede Elektronenbahn für sich ergibt eine Rechteckverteilung der Synchrotronstrahlung hinter der Blende. Diese Rechteckverteilungen strahlen allerdings unter verschiedenen Winkeln durch die Blende und überlagern sich in der Targetebene.
In einem einfachen Modell kann die horizontale Verschiebung des Quellpunkts senkrecht zum Mittelpunktstrahl des Orbits betrachtet werden. Hierbei werden unterschiedliche Öffnungswinkel, bedingt durch eine Verlagerung des Quellpunkts bezüglich der Eintrittsblende, vernachlässigt. Für eine Elektronendichte $\rho_x(x)$ ergibt sich damit folgende Winkelverteilung hinter einer Blende der Breite b_h:

$$I_{Ph}(\theta) = I_{SR}(E, \Psi, R, E_e) \int_{D \tan\theta - b_h/2}^{D \tan\theta + b_h/2} \rho_x(x)\, dx \qquad (2.10)$$

Zu beachten ist hierbei, daß $I_{SR}(E, \Psi, R, E_e)$ nicht von θ abhängt. Desweiteren ist bei einem Einblendensystem auch kein Versatz zu berücksichtigen, wie bei der vertikalen Divergenz.
In Abbildung 2.4 sind nach Gleichung 2.10 analog zu Abbildung 2.2 horizontale Divergenzen für verschiedene Elektronenstrahlbreiten aufgetragen. Die Divergenz ist in diesem Fall nicht energieabhängig. Zudem ist bei großen Elektronenstrahlbreiten der Einfluß der horizontalen Eintrittsblende zu erkennen.
Analog zu den Messungen des vertikalen Strahlprofils werden vor jeder Meßreihe horizontale Strahlprofile aufgenommen. Auf eine Überwachung während der Messungen kann jedoch verzichtet werden, da die horizontale Winkelverteilung keinen Einfluß auf das anregende Spektrum hat. In Abbildung 2.5 ist ein Vergleich eines

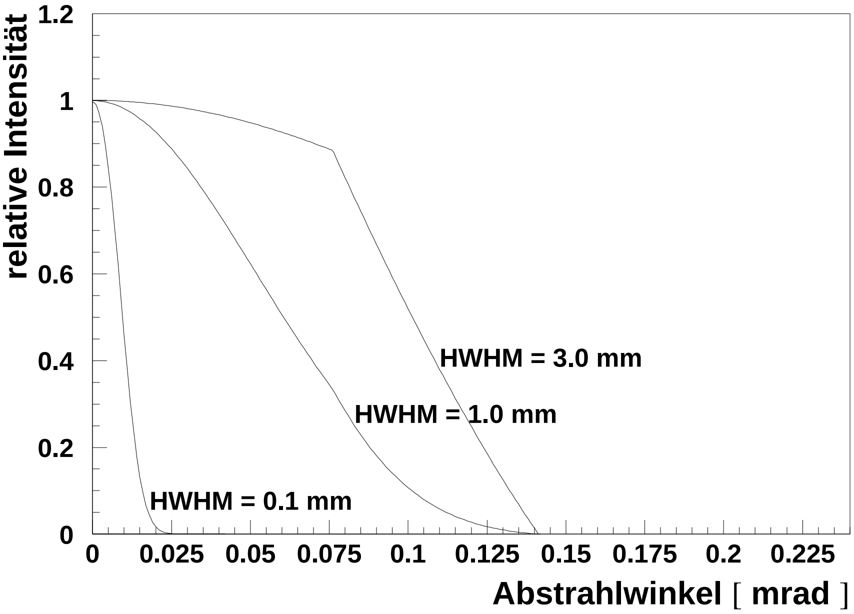

Abbildung 2.4: Horizontale Divergenz bei endlicher Elektronenstrahlbreite - Analog zu Abbildung 2.2 ist hier die berechnete horizontale Divergenz hinter einer Blende von 300 μm aufgetragen. Die Elektronenstrahlbreite wurde hierbei nach Gleichung 2.10 betrachtet. Im Gegensatz zur vertikalen Divergenz ist die horizontale nicht energieabhängig. Bei großen Elektronenstrahlbreiten sieht man den Einfluß der horizontalen 1 mm Eintrittsblende.

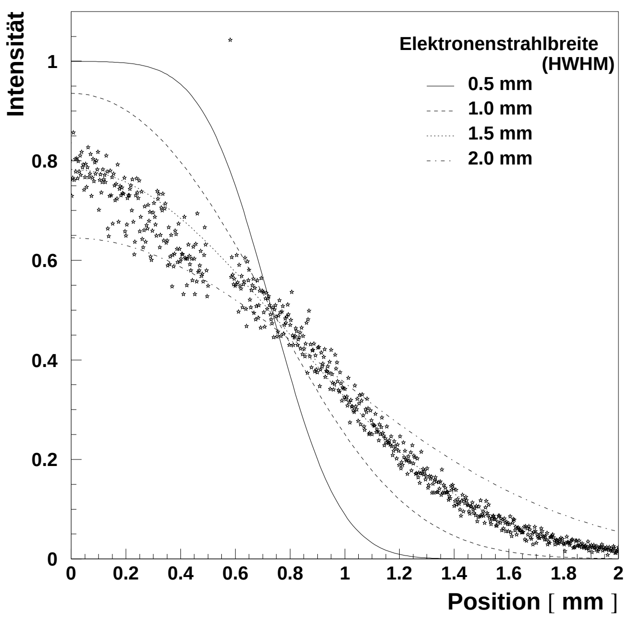

Abbildung 2.5: Horizontales Strahlprofil - Mit einem Kupferdraht, der bei offener horizontaler Blende durch den Strahl gefahren wurde, ist ein horizontales Strahlprofil aufgenommen worden. Nach Gleichung 2.10 wurden für verschiedene Elektronenstrahlbreiten horizontale Strahlprofile berechnet. Das aufgenommene Strahlprofil entspricht einer HWHM von etwa 1.5 mm.

aufgenommenen Strahlprofils mit nach 2.10 berechneten Strahlprofilen zu sehen. Das experimentelle Strahlprofil wurde mit einem Draht aufgenommen, der bei offener horizontaler Blende duch den Strahl gefahren wurde. Hierbei wurden unterschiedliche Elektronenstrahlbreiten angenommen. Das Plateau in der Mitte wird bei größeren Elektronenstrahlbreiten schmaler und das Strahlprofil wird insgesamt breiter. Dies führt zu einem Intensitätsverlust an der Nullposition. Setzt man eine zweite kleinere Blende hinter die Eintrittsblende, ist die Intensität der Strahlung, die durch diese Blende kommt, kleiner als bei einer idealen Rechteckverteilung zu erwarten wäre. In der Tat wird bei den üblichen SYXRF Messungen ein Intensitätsverlust beobachtet, der anscheinend von den Maschineneinstellungen des Beschleunigers abhängt [Hei95].

Die maximale horizontale Divergenz des Strahls läßt sich anhand der beiden Blenden einfach abschätzen. Ein Zweiblendensystem aus der Eintrittsblende von 1 mm und einer eingestellten Blende von 300 μm in 4.3 m Entfernung würde einen größtmöglichen Öffnungswinkel von 150 μrad zulassen (vgl. Abbildung 2.4).

Das Strahlrohr ist allerdings ein komplizierteres Blendensystem. So ist der Strahl schon durch die Vakuumrohre an sich (NW-40: 40 mm Durchmesser) und durch Vakuumfenster zwischen den einzelnen Meßaufbauten in seiner Ausdehnung eingeschränkt. So kann es zu Abschattungseffekten kommen oder im Extremfall, wie es

bei einer Dejustage des Elektronenstrahlrohrs im Ablenkmagneten der Fall war, zu einer totalen Ausblendung.
Die Betrachtung der horizontalen Verschiebung des Quellpunkts in der Ebene senkrecht zur Abstrahlrichtung ist lediglich eine Modellrechnung, die dazu dient, den Einfluß der horizontalen Elektronenverteilung auf die Strahldivergenz abzuschätzen. Tatsächlich wird sich jedoch der Abstand des Quellpunkts von der Eingangsblende bei einer Verlagerung der Elektronenbahn verändern. Da der Radius der Kreisbahn in etwa dem Abstand zur Eingangsblende entspricht, liegt die Verlageung des Quellpunkts bezüglich der Blende in der gleichen Größenordung, wie die Verlagerung der Elektronenbahn und kann somit vernachlässigt werden. Die Divergenz des Elektronenstrahls kann ebenfalls als Verlagerung der Kreisbahn betrachtet werden unter der Voraussetzung, daß der Radius, der durch das Dipolfeld und die Energie der Elektronen gegeben ist, für alle Elektronenbahnen gleich ist.

2.5 Röntgenfluoreszenzanalyse

Trifft Röntgenstrahlung auf Materie, so ist die Photoabsorption eine der wahrscheinlichsten Wechselwirkungen. Hierbei werden Elektronen aus den inneren Atomschalen herausgelöst, und diese mit Elektronen aus höheren Niveaus neu besetzt. Die freiwerdende Energie wird mit einiger Wahrscheinlichkeit über Fluoreszenzstrahlung abgegeben. Die Energien der Fluoreszenzlinien im Spektrum entsprechen den Energiedifferenzen der Elektronenniveaus, die am Übergang beteiligt sind. Es ist somit möglich ein Element über seine Röntgenfluoreszenzstrahlung zu identifizieren. Anhand der Intensität der jeweiligen Fluoreszenzstrahlung lassen sich Aussagen über den Massenanteil des Elements in der Probe machen.
Die Auswertung der Röntgenfluoreszenzmessungen erfolgt in Bonn über die sogenannte Fundamentalparametermethode. Über die Linienintensitäten im aufgenommen Fluoreszenzspektrum wird dabei auf die Konzentrationen der einzelnen Elemente in der untersuchten Probe zurückgerechnet. Bei der Abschätzung des Röntgenproduktionsquerschnitts $\sigma_{pro,ij}$ einer bestimmten Röntgenlinie ij des Elements j ist der Ionisationsquerschnitt des Elektronenniveaus für die anregende Energie, die Fluoreszenzwahrscheinlichkeit und das Verzweigungsverhältnis auf die unterschiedlichen Fluoreszenzlinien zu berücksichtigen [Sco73][Kra78]. Nicht zu vernachlässigen sind die Matrixeffekte in der Probe. Sowohl die einfallende Strahlung auf ihrem Weg zur Anregung, als auch die dort entstandene Fluoreszenzstrahlung wird durch Absorption innerhalb der Probe abgeschwächt. Insgesamt ergibt sich für die Intensität der primären Fluoreszenzstrahlung $I(E_{ij})$ des Elements j bei einer monochromatischen Anregung mit der Energie E folgende Abschätzung [Spa76]:

$$I_{ij}(E_{ij}) = I_0(E) \cdot c_j \cdot \epsilon(E_{ij}) \cdot \sigma_{pro,ij} \cdot \frac{1 - e^{-(\mu_t(E)/\sin\psi + \mu_t(E_{ij})/\sin\phi)\rho\tau}}{\sin\psi(\mu_t(E)/\sin\psi + \mu_t(E_{ij})/\sin\phi)} \qquad (2.11)$$

Hierbei ist c_j die Konzentration des Elements j in der Probe, $\epsilon(E_{ij})$ die Detektornachweiswahrscheinlichkeit für Strahlung der Energie E_{ij} und μ_t der totale Absorptionquerschnitt der Probenmatrix für die jeweilige Energie. Die Winkel ψ und ϕ beschreiben die Stellung der Targetoberfläche bezüglich des einfallenden Strahls bzw. der Austrittsrichtung zum Detektor. Bei ρ und τ handelt es sich schließlich um die Dichte der Probe und um deren Dicke. Im Fall von entsprechend dicken Targets muß die Probendicke durch die Eindringtiefe der einfallenden Strahlung in die Probenmatrix ersetzt werden [Mom96b]. Die Abschätzung geht von einer homogenen Elementverteilung in der Probe aus und von einer glatten Oberfläche.
Neben der Absorption kommt es zu Sekundäranregungen oder zu Anregungen höherer Ordnung in der Probenmatrix. Hierdurch verschieben sich die Intensitäten gegenüber der primären Fluoreszenzstrahlung. Um die Röntgenfluoreszenz bei polychromatischer Anregung zu bestimmen, muß die Gleichung 2.11 darüberhinaus über E integriert werden. Entscheidend ist dabei die genaue Kenntnis des anregenden Spektrums, was bei Synchrotronstrahlung im allgemeinen bereits durch die Maschinenparameter gegeben ist. Bei der Synchrotronstrahlung an ELSA im besonderen ist ein zusätzlicher Strahlmonitor notwendig [Hei94], um eventuelle Abweichungen vom theoretisch berechneten Spektrum feststellen zu können.
Unter Berücksichtigung der Matrixeffekte wurde in Bonn das Programm SXNAX entwickelt [Pan92][SXN]. Mit diesem kann bei einem gegebenen Röntgenfluoreszenzspektrum die Probenzusammensetzung berechnet werden. Hierbei wird eine zunächst angenommene Elementzusammensetzung über Iteration an die tatsächlich aufgenommenen Röntgenfluoreszenzintensitäten angepaßt. Zusätzlich zur ursprünglichen Sparksformel 2.11 werden Effekte höherer Ordnung berücksichtigt. Zudem kann durch Integration über die anregende Energie polychromatische Anregung berechnet werden.

2.6 Streuung von Röntgenstrahlung

Ein großer Teil des Untergrundes in Röntgenfluoreszensspektren beruht auf der Streuung der Röntgenstrahlung an den Atomen in der Probe und im Probenhalter. Wird auf eine Messung im Vakuum verzichtet, kommt dazu noch die Streuung an den Atomen in der Luft. Im Energiebereich der Synchrotronstrahlung dominiert die kohärente und inkohärente Streuung an den in den Atomen gebundenen Elektronen. Bei kohärenter Streuung ändert sich weder die Energie noch die Phase des gestreuten Photons. Bei der inkohärenten Streuung ändert sich dagegen die Phase und üblicherweise auch die Energie.
Betrachtet man zunächst ein freies Elektron, so wird die kohärente Streuung durch den Thomson Streuquerschnitt beschrieben [Han86]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Tho} = r_0^2 \cos^2 \alpha \tag{2.12}$$

Dabei ist r_0 der klassische Elektronenradius und α der Winkel zwischen den Polarisationsrichtungen der einfallenden und der gestreuten Strahlung. Die Comptonstreuung, die inkohärente Streuung an freien Elektronen, wird durch die Klein-Nishina Formel beschrieben:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{KN} = \frac{r_0^2}{4}\left(\frac{E_{inc}}{E_0}\right)^2\left(\frac{E_0}{E_{inc}} + \frac{E_{inc}}{E_0} + 4\cos^2\alpha - 2\right) \tag{2.13}$$

Die Energie der inkohärent gestreuten Photonen E_{inc} hängt vom Streuwinkel θ ab, welcher die Richtungsänderung der Strahlung beschreibt.

$$\frac{E_{inc}}{E_0} = \frac{1}{1 + \frac{E_0}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)} \tag{2.14}$$

Die kohärente Streuung ergibt sich als Grenzfall der inkohärenten Streuung ohne Energieverlust, d.h. für $E_{inc}/E_0 \simeq 1$.
Bei Streuung an gebundenen Elektronen kommt es zusätzlich zu Wechselwirkungen mit deren Bindungszuständen. Um dies zu berücksichtigen, kann ein Formfaktor $f(q, Z)$ für die kohärente Streuung, bzw. ein Streufaktor $S(q, Z)$ für die inkohärente eingeführt werden [Hub75] [Hub79]. Hierbei beschreibt Z die Ordnungszahl des streuenden Atoms und $q = \sin(\theta/2)/\lambda$ den Impulsübertrag eines Photons mit der Wellenlänge λ auf das streuende Elektron.
Im Falle polarisierter einfallender Strahlung kann der Winkel α durch den Streuwinkel θ und den Winkel ϕ, der die Streurichtung bezüglich der Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung beschreibt, ausgedrückt werden. Die Polarisationsrichtung der gestreuten Strahlung kann im folgenden außer Acht gelassen werden. Bei der Messung von Fluoreszenzstrahlung ist deren Polarisation im Normalfall nicht von Belang.
Man erhält schließlich für die kohärente und inkohärente Streuung die folgenden Wirkungsquerschnitte [Han86]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} = r_0^2 f^2(q, Z)(1 - \sin^2\theta\cos^2\phi) \tag{2.15}$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{inc} = \frac{r_0^2}{2}S(q, Z)\left(\frac{E_{inc}}{E_0}\right)^2\left(\frac{E_0}{E_{inc}} + \frac{E_{inc}}{E_0} - 2\sin^2\theta\cos^2\phi\right) \tag{2.16}$$

In beiden Fällen ist die Streuung für den Winkel $\phi = 0$ minimal. Die Streuung in der Polarisationsebene der einfallenden Strahlung ist folglich unterdrückt. Daher ist bei Fluoreszenzmessungen in der Ebene des Synchrotrons nur mit geringem Streuuntergrund zu rechnen.
Senkrecht zur Ringebene ist die Streuung dagegen maximal. Im SYXRF Meßaufbau befindet sich daher neben dem eigentlichen Fluoreszenzdetektor ein zweiter Siliziumdetektor, der von oben auf ein Streutarget herabschaut. Im allgemeinen wird als Streutarget eine dünne Kaptonfolie verwendet (Dicke: $0.019\,g/cm^2$), die in 45° zur Strahlrichtung montiert ist. Die Absorption in der Kaptonfolie ist nur gering,

aber anhand des Streuspektrums lassen sich Aussagen über das anregende Spektrum machen. Die Streumessung dient zum einen dazu, die Intensität der anregenden Strahlung zu bestimmen, zum anderen bietet sich die Möglichkeit, die berechnete spektrale Verteilung zu überprüfen [Hei95]. Analog zur Röntgenfluoreszenz, wie in Gleichung 2.11 beschrieben, läßt sich auch die Streuung an einem Target, das unter dem Winkel ψ im Strahl steht, berechnen. So ergibt sich für die kohärente Streung am Element j:

$$I_{coh}(E,\theta,\phi) = I_0(E)\cdot c_j \cdot \epsilon(E)\cdot \sigma_{coh,j}(\theta,\phi)\cdot \frac{1-e^{-(\mu_t(E)/\sin\psi+\mu_t(E)/\sin(\theta-\psi))\rho\tau}}{\sin\psi(\mu_t(E)/\sin\psi+\mu_t(E)/\sin(\theta-\psi))} \tag{2.17}$$

Bei der inkohärenten Streuung muß noch die Energieänderung berücksichtigt werden.

2.7 Aufweitung des Strahls durch Streuung

Im Hinblick auf eine möglichst punktgenaue Anregung des Targets ist es interessant, wie groß die Intensität der Strahlung ist, die in den unmittelbaren Nachbarbereich des Strahls gestreut wird. Zum einen gibt es dort Vorwärtsstreuung durch die Vakuumfenster, den Aluminiumabsorber und die Kaptonstreufolie. Zum anderen wird die Synchrotronstrahlung auf der gesamten Luftstrecke gestreut.

Bei der Vorwärtsstreuung ist nahezu ausschließlich kohärente Streustrahlung zu erwarten, da der Streufaktor $S(q,Z)$ für kleine Streuwinkel und somit kleine Impulsüberträge gegen Null geht. Der kohärente Formfaktor $f(q,Z)$ dagegen geht für kleine q gegen Z. Weiterhin ist zu beachten, daß bei kleinen Streuwinkeln die Polarisation der Strahlung nahezu keine Rolle mehr spielt.

Die Streuung an den Luftmolekülen ist aufgrund der geringeren Dichte des Streumediums nicht so intensiv. Da sie aber zum Teil in unmittelbarer Nähe des Targets geschieht, trägt sie wesentlich zur Aufweitung des Strahls bei. Zudem wird die Synchrotronstrahlung auf der gesamten Luftstrecke unter unterschiedlichen Winkeln gestreut, so daß für diesen Fall auch die inkohärente Streuung wieder betrachtet werden muß.

Führt man ein Koordinatensystem ein, bei dem z die Strahlrichtung ist und x und y die horizontale bzw. vertikale Richtung, so läßt sich für eine Position z_0 entlang des Strahls die Streuung in verschiedene Koordinatenpunkte auf der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung berechnen:

$$I_{str}(x_1,y_1) = \int_{z_1}^{z_2} I_{str}(\theta(x_1,y_1,z),\phi(x_1,y_1))dz \tag{2.18}$$

wobei die Winkel θ und ϕ gegeben sind durch:

$$\tan\theta(x_1,y_1,z) = \frac{\sqrt{x_1^2+y_1^2}}{z-z_0} \quad \text{und} \quad \tan\phi(x_1,y_1) = \frac{y_1}{x_1} \tag{2.19}$$

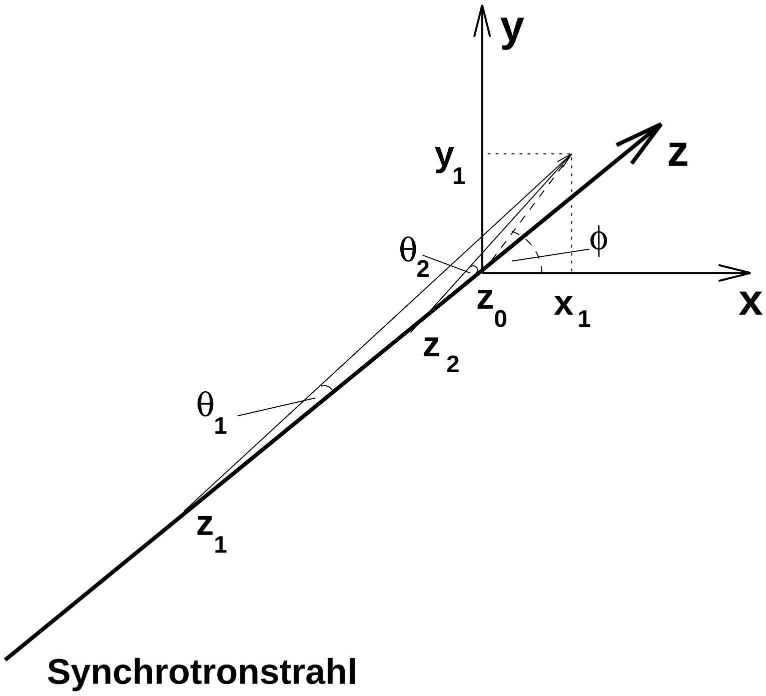

Abbildung 2.6: Berechnung der Röntgenstreuung in der Targetebene - Die Streuung entlang einer Strecke von z_1 bis z_2 in einen Punkt (x_1, y_1) in der Targetebene kann nach Gleichung 2.18 berechnet werden

Hierbei sind z_1 und z_2 die Begrenzungen des streuenden Mediums. In Abbildung 2.7 ist das Ergebnis einer Berechnung der Untergrundstrahlung aufgrund der Streuung an einer Luftstrecke von 400 mm vor dem Target zu sehen. Hierbei wurde ein $10 \times 10\, mm^2$ Quadrant in der Targetebene betrachtet. Die Gesamtintensität der Streustrahlung ist auf eine Fläche von jeweils $500 \times 500\, \mu m^2$ und die Gesamtintensität der primären Synchrotronstrahlung I_{SR} normiert. Auf einer Fläche von $20 \times 20\, mm^2$, in deren Mitte sich der Anregungspunkt befindet, ergibt sich für die kohärente Streuung eine Gesamtintensität des Streuuntergrunds von $4 \cdot 10^{-4} \cdot I_{SR}$ und für die inkohärente Streuung $0.6 \cdot 10^{-4} \cdot I_{SR}$. Während die inkohärente Streuung bevorzugt senkrecht zur Polarisationsrichtung gestreut wird, geht die Polarisation in die kohärente Streuung kaum noch ein, wenn die gesamte Luftstrecke betrachtet wird. Die Streuung an einem Aluminiumabsorber im Abstand von 600 mm auf die betrachtete Fläche liegt in ihrer Gesamtintensität etwa um einen Faktor 2 niedriger. Sie ist aber im Gegensatz zur Luftstreuung eher gleichmäßig über die Targetebene verteilt.

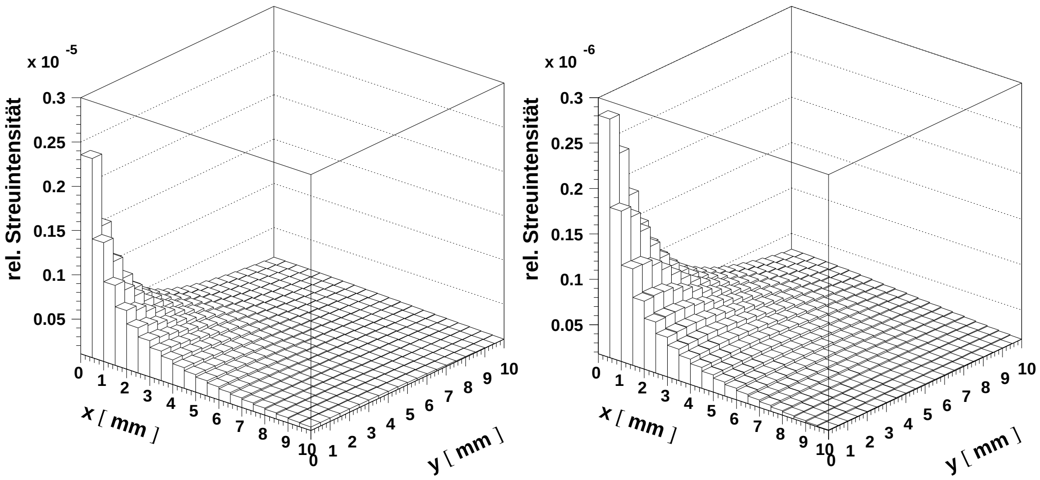

Abbildung 2.7: Streustrahlung an einer Luftstrecke von 400 mm - Zu sehen ist links die Gesamtintensität der kohärenten Streuung und rechts die Gesamtintensität der inkohärenten Streuung. Die Bezugsebene ist die Targetebene in einem Quadranten von $10 \times 10\, mm^2$. Die Intensitäten sind auf Flächen von jeweils $500 \times 500\, \mu m^2$ und die Gesamtintensität der primären Strahlung normiert. Man beachte, daß die Intensitätsskala rechts um einen Faktor 10 gestreckt ist. Die inkohärente Streuung ist etwa um einen Faktor 10 kleiner als die kohärente und hängt von der Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung ab.

Kapitel 3

Röntgentotalreflexion

Obwohl die Röntgentotalreflexion relativ früh phänomenologisch nachgewiesen wurde [Com22], kam sie erstmals zu Beginn der 70er Jahre bei Röntgenfluoreszenzexperimenten zum Einsatz [Yon71]. Bei einer Reflexion an einer glatten Oberfläche wurde eine aufliegende dünne Probe angeregt. Die Untergrundstrahlung aus dem Reflektor, die im Fluoreszenzspektrum hätte stören können, konnte dabei unterdrückt werden. Zudem war die anregende Strahlung um den reflektierten Anteil erhöht. In den Folgejahren wurde die Methode weiter optimiert [Aig74] [Wob75] [Kno78] [Kno80]. Unter anderem wurde ein kommerzielles TXRF Spektrometer entwickelt (EXTRA II, *Seifert, Ahrensburg*, bzw. *ATOMIKA, Oberschleißheim* [ATO95]). Mitte der 80er Jahre kam es zu ersten Anwendungen der Methode mit Anregung durch monochromatisierte Synchrotronstrahlung [Iid86].
In diesem Kapitel werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Röntgentotalreflexion vorgestellt. Hierbei wird der aus der Optik stammende Ansatz über die Fresnelgleichungen verwendet. Im Anschluß werden mehrere Anwendungsmöglichkeiten beschrieben, die die Totalreflexion bei der Röntgenfluoreszenz bietet. Neben der klassischen Totalreflexionröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF), bei der eine Probe auf einem reflektierenden Objektträger angeregt wird, kann auch der Reflektor selbst untersucht werden. Die geringe Eindringtiefe bietet hierbei eine hohe Oberflächensensitivität. Zum Abschluß werden die Abweichungen von den theoretischen Reflektivitäten erörtert, die bei realen Reflektoroberflächen und Strahlbedingungen zu berücksichtigen sind.

3.1 Totalreflexion

Elektromagnetische Strahlung erfährt beim Einfall auf eine Grenzschicht zweier unterschiedlicher Medien eine Änderung in ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Trifft sie in einem Winkel auf, der vom Lot auf der Grenzschicht abweicht, führt dies zu einer Änderung der Fortpflanzungsrichtung. Die Brechung des Einfallswinkels α wird durch das Snelliussche Brechungsgesetz beschrieben [Bor64]:

$$n \sin \alpha = n' \sin \alpha' \tag{3.1}$$

Hierbei sind n und n' die Brechungsindizes der beiden Medien, und α, α' die jeweiligen Winkel des Wellenvektors $\vec{k}$ bezüglich des Normalvektors der Grenzfläche. Im folgenden soll statt dem Winkel α der Winkel $\theta = (\pi/2 - \alpha)$ bezüglich der Grenzfläche betrachtet werden.
Ein Teil der Strahlung wird reflektiert. Der Reflexionswinkel entspricht dem Einfallswinkel. Unter der Reflektivität versteht man hierbei das Verhältnis der Intensitäten der reflektierten und der einfallenden Strahlung.
Ist $n > n'$, so spricht man in der Optik vom Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium. In diesem Fall gibt es einen kritischen Winkel:

$$\theta_c = \frac{\pi}{2} - \alpha_c = \arccos(n'/n) \tag{3.2}$$

Bei diesem Einfallswinkel ergibt sich ein Brechungswinkel von $\theta' = 0$. Der gebroche-

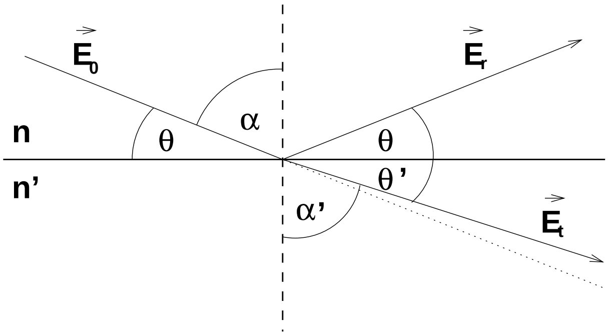

Abbildung 3.1: Brechung elektromagnetischer Strahlung beim Übergang zwischen zwei Medien

ne Lichtstrahl läuft entlang der Grenzfläche. Ist der Einfallswinkel flacher, so ergibt sich für θ' kein realer Wert mehr. Die Strahlung tritt nicht in das zweite Medium ein und wird vollkommen reflektiert [Bor64].
A. H. Compton wies 1922 eine solche Totalreflexion auch bei Röntgenstrahlung nach [Com22]. Im Gegensatz zum Brechungsindex des sichtbaren Lichts ist der Realteil des Brechungsindex in Materie für Röntgenstrahlung kleiner als 1.

$$n = 1 - \delta - i\beta \tag{3.3}$$

Die positive Werte δ und β hängen in erster Linie von der Energie der Strahlung und von Ordnungszahl und Dichte des Mediums ab. Typischerweise liegt δ im Energiebereich der Röntgenstrahlung bei etwa $10^{-6} - 10^{-5}$. Der Imaginärteil β ist im allgemeinen etwa um einen Faktor $10 - 1000$ kleiner. Da das 'dichtere' Medium im Energiebereich der Röntgenstrahlung das Vakuum bzw. die Luft ist, tritt die Totalreflexion beim Übergang von Luft in ein festes Medium auf.

3.2 Brechungsindex und kritischer Winkel

Der komplexe Brechungsindex $1 - \delta - i\beta$ entspricht dem Verhältnis der Phasengechwindigkeiten im Vakuum und im betrachteten Medium. Der Imaginärteil β ergibt sich aus der Wellenlänge der Strahlung λ und dem entsprechenden linearen Absorptionskoeffizienten im Medium μ_l [Com35]:

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi}\mu_l \tag{3.4}$$

Während β die Absorption im Medium beschreibt, ergibt sich aus δ die reale Änderung der Phasengeschwindigkeit. Für Energien außerhalb des direkten Bereichs der Absorptionskanten gilt [Com35]:

$$\delta_q = \frac{e^2}{2\pi m_e}\sum_q \frac{n_{e,q}}{\nu^2 - \nu_q^2} \tag{3.5}$$

Hierbei sind ν_q die Frequenzen, die den Absorptionskanten entsprechen, und $n_{e,q}$ die Elektronendichten für die jeweiligen Zustände. Liegt die betrachtete Energie der Strahlung viel höher als sämtliche Absorptionskanten, reduziert sich die Gleichung auf:

$$\delta = \frac{n_e e^2}{2\pi m_e c^2}\lambda^2 \tag{3.6}$$

Betrachtet man einen Reflektor, der aus einem einzelnen Element besteht, und setzt entsprechend die Ordnungszahl Z, die Atommasse A und die Dichte ρ ein, so ergibt sich:

$$\delta = 2.7 \cdot 10^{-6}\frac{Z \cdot \rho_{[g/cm^3]}}{A}\lambda^2_{[\text{Å}]} \tag{3.7}$$

Da δ klein ist, läßt sich die Cosinusfunktion aus Gleichung 3.2 entwickeln. Für den kritischen Winkel der Totalreflexion θ_c kann so näherungsweise folgende Beziehung aufgestellt werden:

$$\theta_{c,[rad]} \simeq \sqrt{2\delta} \tag{3.8}$$

Der kritische Winkel ist somit direkt proportinal zur Wellenlänge der einfallenden Strahlung bzw. umgekehrt proportional zu ihrer Energie. Außerdem wächst er mit den Ordnungszahlen der Elemente im Reflektormaterial und dessen Dichte. θ_c liegt für Röntgenstrahlung üblicherweise im Bereich einiger $mrad$. Für Quarz (Dichte: 2.20 $\frac{g}{cm^3}$) als typisches Reflektormaterial ergibt sich z.B.:

$$\theta_{c,[mrad]} = \frac{32.2}{E_{[keV]}} \tag{3.9}$$

Eine genauere Berechnung des Brechungsindex auch in den unmittelbaren Bereichen der Absorptionskanten kann anhand der Kramers-Kronig-Dispersionsbeziehungen erfolgen [Com35][Kop89]. Bei den dieser Arbeit zu Grunde liegenden Rechnungen wurden die Brechungsindizes δ und β anhand tabellierter atomarer Streufaktoren berechnet [CXR96]. Mit Hilfe der Faktoren kann die Streuung im Gegensatz zu den Betrachtungen aus Kapitel 2.6 als komplex betrachtet werden [Jam67][Hen93].

3.3 Reflexion und Transmission

Die Transmission und die Reflexion elektromagnetischer Strahlung läßt sich, wie in der Optik üblich, mit den Fresnelschen Formeln berechnen [Bor64] [Jac75]. Die Wellenlängen der Röntgenstrahlung liegen zwar im Bereich der atomaren Strukturen. Es kann jedoch trotzdem von homogenen Medien ausgegangen werden, da die Eindringtiefe größer ist [Par54]. Bei der Fresneltheorie werden die Amplituden des elektrischen Feldes $E = E_0 e^{i(\vec{k}\vec{x}-\omega t)}$ betrachtet. An einer Grenzfläche unterscheidet man zwischen dem einfallenden Strahl E_0, dem reflektierten Strahl E_r und dem transmittierten Strahl E_t, der unter einem gebrochenen Winkel in das zweite Medium eindringt. Für einen Abstand z zur Oberfläche ergeben sich dann folgende Beziehungen:

$$E_0(z_1) = E_0(0) \cdot e^{i[(k_{1,x}x_1 + k_{1,z}z_1) - \omega t]} \tag{3.10}$$

$$E_r(z_1) = E_r(0) \cdot e^{i[(k_{1,x}x_1 - k_{1,z}z_1) - \omega t]} \tag{3.11}$$

$$E_t(z_2) = E_t(0) \cdot e^{i[(k_{2,x}x_2 + k_{2,z}z_2) - \omega t]} \tag{3.12}$$

Hierbei sind $k_{n,x}$ und $k_{n,z}$ die Komponenten der jeweiligen Wellenvektoren $\vec{k_n}$ parallel und senkrecht zur Oberfläche. Für die x-Komponente gilt die Randbedingung $k_{1,x} = k_{2,x}$.
Man unterscheidet zwischen senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisierter Strahlung (σ- und π-Polarisation), wobei die Einfallsebene durch die Einfallsrichtung und den Normalvektor auf der Grenzfläche aufgespannt wird. Reflexion und Transmission für senkrecht polarisierte Strahlung lassen sich dann wie folgt berechnen :

$$\left(\frac{E_t}{E_0}\right)_\sigma = \frac{2n_1 \sin\theta_1}{n_1 \sin\theta_1 + n_2 \sin\theta_2} \tag{3.13}$$ $$\left(\frac{E_r}{E_0}\right)_\sigma = \frac{n_1 \sin\theta_1 - n_2 \sin\theta_2}{n_1 \sin\theta_1 + n_2 \sin\theta_2} \tag{3.14}$$

und für parallel polarisierte Strahlung:

$$\left(\frac{E_t}{E_0}\right)_\pi = \frac{2n_1 \sin\theta_1}{n_2 \sin\theta_1 + n_1 \sin\theta_2} \tag{3.15}$$ $$\left(\frac{E_r}{E_0}\right)_\pi = \frac{n_2 \sin\theta_1 - n_1 \sin\theta_2}{n_1 \sin\theta_1 + n_2 \sin\theta_2} \tag{3.16}$$

Betrachtet man den Fall, daß Röntgenstrahlung von Luft in ein festes Medium eintritt, kann $n_1 = 1$ und $n_2 = 1 - \delta - i\beta$ gesetzt werden. Außerdem läßt sich θ_2 durch Gleichung 3.1 ausdrücken. Es ergibt sich für einen Einfallswinkel θ:

$$\left(\frac{E_t}{E_0}\right)_\sigma = \frac{2\sin\theta}{\sin\theta + \sqrt{\sin^2\theta - 2(\delta + i\beta)}} \tag{3.17}$$

$$\left(\frac{E_r}{E_0}\right)_\sigma = \frac{\sin\theta - \sqrt{\sin^2\theta - 2(\delta + i\beta)}}{sin\theta + \sqrt{\sin^2\theta - 2(\delta + i\beta)}} \tag{3.18}$$

bzw:

$$\left(\frac{E_t}{E_0}\right)_\pi = \frac{2\sin\theta(1-\delta-i\beta)}{\sin\theta(1-\delta-i\beta)+\sqrt{\sin^2\theta-2(\delta+i\beta)}} \tag{3.19}$$

$$\left(\frac{E_r}{E_0}\right)_\pi = \frac{\sin\theta(1-\delta-i\beta)-\sqrt{\sin^2\theta-2(\delta+i\beta)}}{sin\theta(1-\delta-i\beta)+\sqrt{\sin^2\theta-2(\delta+i\beta)}} \tag{3.20}$$

Die entsprechenden Intensitäten der Strahlung ergeben sich mit $I_0 = |E_0|^2$ aus dem Betragsquadrat der Amplituden. Somit erhält man für das Reflexionsvermögen von Röntgenstrahlung beim Übergang vom Vakuum in ein Medium folgende Ausdrücke [Hen93]:

$$R(\theta) = \left(\frac{I_r}{I_0}\right)_\sigma = \frac{\rho^2(\sin\theta-\rho)^2+\beta^2}{\rho^2(\sin\theta+\rho)^2+\beta^2} \tag{3.21}$$

$$\frac{I_{r,\sigma}}{I_{r,\pi}} = \frac{\rho^2(\rho-\cos\theta\cot\theta)^2+\beta^2}{\rho^2(\rho+\cos\theta\cot\theta)^2+\beta^2} \simeq 1 \tag{3.22}$$

wobei:

$$\rho^2 = \frac{1}{2}\left(\sqrt{(\sin^2\theta-2\delta)^2+4\beta^2}+(\sin^2\theta-2\delta)\right) \tag{3.23}$$

Das Verhältnis von senkrechter zu paralleler Polarisation 3.22 ist für kleine Einfallwinkel nahezu 1, so daß im folgenden nur noch die Reflexion für senkrecht polarisierte Strahlung betrachtet wird. In Abbildung 3.2 ist für verschiedene Reflektoren die Reflektivität für eine Energie von 20 keV gegen den Einfallswinkel aufgetragen. Die Abhängigkeit des kritischen Winkels von der Kernladungszahl des Reflektormaterials wird deutlich. Die Form der einzelnen Kurve hängt außerdem vom Verhältnis β zu δ ab. Bei Vernachlässigung von β würde man für die Reflektivität über den gesamten Winkelbereich unterhalb des kritischen Winkels den Wert 1 [Par54] erwarten. Da jedoch ein Teil der Strahlung im Reflektor absorbiert wird, liegt die Reflektivität unter 1 und die Kurve ist abgeflacht. Je kleiner das Verhältnis β/δ ist, desto größer ist die Reflektivität unterhalb des kritischen Winkels und desto schärfer erscheint der Übergang beim kritischen Winkel für Totalreflexion.

Trägt man die Reflektivität gegen die Energie der einfallenden Strahlung auf, werden die Absorptionseffekte deutlicher. Dies ist in Abbildung 3.3 für Silizium und für Gold mit verschiedenen Einfallswinkeln in einen Energiebereich von 1 bis 30 keV zu sehen. An den Absorptionskanten nimmt die Reflektivität jeweils abrupt ab und steigt für die höheren Energien langsam wieder an. Bei Silizium liegt nur die K-Kante mit 1.84 keV im betrachteten Energiebereich. Bei Gold liegen dahingegen sowohl die M- (2.21 bis 3.43 keV) als auch die L-Bindungsenergien (11.92 bis 14.35 keV) in diesem Bereich. Dies führt, wie zu erkennen ist, zu einer Unterdrückung der Reflexion für die Energien oberhalb der Absorptionskanten.

Neben dem aus der Optik stammenden Ansatz über elektromagnetische Wellen und

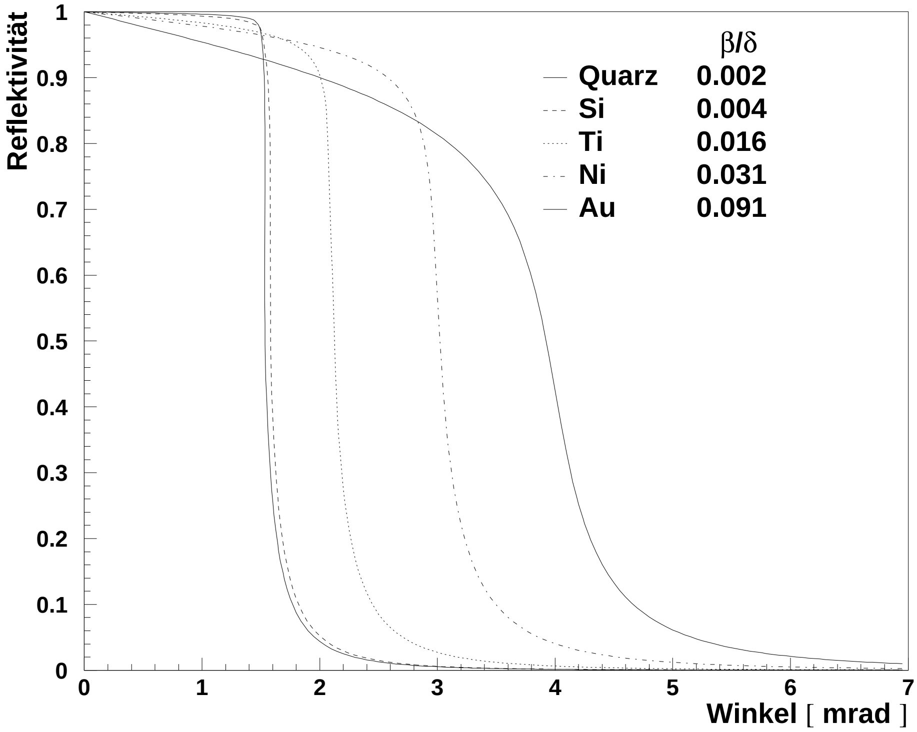

Abbildung 3.2: Reflektivität gegen Einfallswinkel - Für verschiedene Reflektormaterialien ist die Reflektivität gegen den Einfallswinkel bezüglich einer Energie von $20\,keV$ aufgetragen. Die Abhängigkeit des kritischen Winkels von der Elektronendichte im Reflektormaterial ist deutlich zu erkennen. Außerdem hängt der Kurvenverlauf vom Verhältnis β/δ ab. Je größer die Absorption im Reflektormaterial ist, desto flacher verläuft die Kurve

Fresnelformeln kann die Reflexion von Röntgenstrahlung auch aus der Darwin-Prins Theorie hergeleitet werden [Com35]. Hierbei wird die Streuung der Strahlung an Atomlagen betrachtet, die parallel zur Oberfläche zu Schichten zusammengefasst werden. Dieser aus der Kristallographie stammende Ansatz führt zum gleichen Ergebnis [Hen72] [Hen93].

3.4 Eindringtiefe

Gerade bei Oberflächenuntersuchungen ist die Eindringtiefe z_p der Röntgenstrahlung interessant. Unter Eindringtiefe ist hierbei die Tiefe unter der Oberfläche zu verstehen, in der die Intensität des eindringenden Strahls auf $1/e$ herabgefallen ist. Unter Vernachlässigung der Effekte der Reflexion und Brechunng können zunächst Einfallswinkel betrachtet werden, die deutlich über dem kritischen Winkel liegen. Die Eindringtiefe ergibt sich hiebei mit:

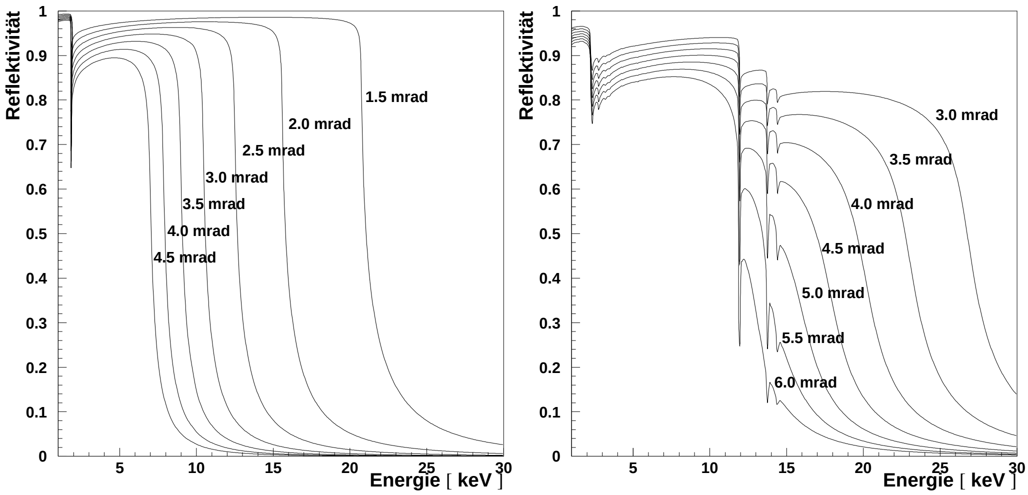

Abbildung 3.3: Reflektivität gegen Energie - Für verschiedene Einfallswinkel ist die Reflektivität gegen die Energie der einfallenden Strahlung einmal für einen Siliziumwafer und einmal für einen Goldwafer aufgetragen. An den jeweiligen Absorptionskanten wird die Reflektivität unterdrückt.

$$z_p = \frac{\sin\theta}{\mu_l} \tag{3.24}$$

Die Eindringtiefe hängt in diesem Fall direkt mit dem Kehrwert des linearen Absorptionskoeffizienten μ_l zusammen. Unter Berücksichtigung der Brechung wird der Einfallwinkel θ in Gleichung 3.24 durch den Brechungswinkel θ' ersetzt. Für $\theta > \theta_c$ kann dieser näherungsweise mit $\theta' \simeq \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}$ abgeschätzt werden. Daraus folgt, daß die Brechung erst im Bereich des kritischen Winkels eine Rolle spielt.
Bei Einfallswinkeln unterhalb des kritischen Winkels hat der Wellenvektor im Medium keine reale Komponente senkrecht zur Oberfläche. Dennoch dringt ein Anteil der Strahlung in das Medium ein und wird dort mit zunehmender Tiefe abgeschwächt. Unter Berücksichtigung der Brechung und Totalreflexion ergibt sich[Par54]:

$$z_p = \frac{\lambda}{4\pi\left[\frac{1}{2}\left(\sqrt{(\sin^2\theta - 2\delta) + 4\beta^2} - (sin^2\theta - 2\delta)\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \tag{3.25}$$

Im Bereich des kritischen Winkels fällt die Eindringtiefe relativ schnell um einen Faktor 10 – 100 ab. Bei kleineren Winkeln geht sie dann gegen einen Grenzwert, der vom Reflektormaterial abhängt. Für $\theta \to 0$ ergibt sich:

$$z_p = \sqrt{\frac{m_e c^2}{8\pi n_e e^2}}\sqrt{\frac{1}{\sqrt{1+(\beta/\delta)^2}+1}} \simeq \sqrt{\frac{m_e c^2}{16\pi n_e e^2}} \tag{3.26}$$

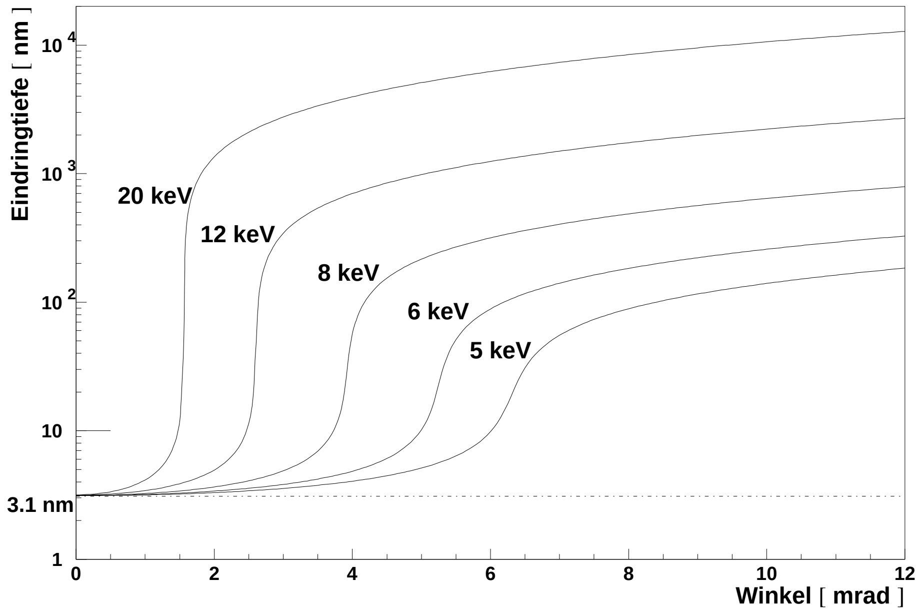

Abbildung 3.4: Eindringtiefen für verschiedene Energien - Die Eindringtiefen in eine Siliziumschicht sind für Strahlung unterschiedlicher Energie gegen den Einfallswinkel aufgetragen. Für kleine Einfallswinkel gehen die Kurven alle gegen einen Grenzwert von 3.1 nm.

Der Grenzwert hängt nur über das Verhältnis $\frac{\beta}{\delta}$ von der Energie der Strahlung ab. Da dieses Verhältnis jedoch im allgemeinen klein ist (< 0.1, im Bereich außerhalb der Absorptionskanten, siehe Kapitel 3.2), läßt sich näherungsweise sagen, daß die Eindringtiefe für kleine Winkel energieunabhängig ist. Weiterhin ist zu beachten, daß für extrem kleine Winkel die Eindringtiefe größer ist, als es nach 3.24 zu erwarten wäre, wenn der Strahl nicht gebrochen würde (siehe auch Abbildung 3.5).
In Abbildung 3.4 ist für eine Siliziumoberfläche die Eindringtiefe gegen den Einfallswinkel aufgetragen. Es ist deutlich zu sehen, wie die Eindringtiefe für verschiedene Energien im Bereich des jeweiligen kritichen Winkels abrupt ansteigt. Bei 20 keV ändert sie sich im Bereich 1.4 bis 1.8 $mrad$ fast um einen Faktor 1000. Bei kleinen Winkeln geht sie allerdings energieunabhängig gegen einen Wert von 3.1nm. Die Eindringtiefen in verschiedene Reflektoren sind in Abbildung 3.5 zu sehen. Bezüglich einer Energie von 20 keV sind diese für Silizium, Titan, Nickel und Gold gegen den Einfallswinkel aufgetragen. Der Grenzwert für kleine Winkel nimmt, wie erwartet, mit wachsender Ordnungszahl ab. Für Gold liegt er bei etwa 1.2 nm. Betrachtet man die absolute Intensität der einfallenden Strahlung, so ist auch die Reflexion zu berücksichtigen. Die Intensität in einer bestimmten Tiefe im Reflektor wird um den Anteil der an der Oberfläche reflektierten Strahlung abgeschwächt. (dazu mehr in Kapitel 3.7.3).

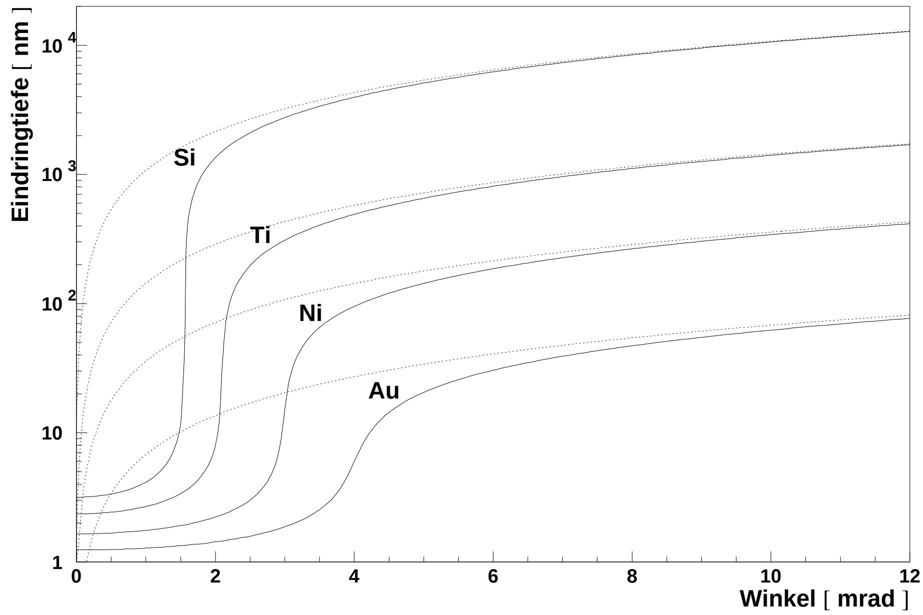

Abbildung 3.5: Eindringtiefen in verschiedene Reflektormaterialien - Zu sehen sind hier die Eindringtiefen in unterschiedliche Marterialien für eine Energie von $20\,keV$. Die gepunkteten Kurven entsprechen hypothetischen Eindringtiefen ohne Totalreflexion an der Oberfläche.

3.5 Stehende Wellen

Um stehende Wellen mit Röntgenstrahlung zu erzeugen, arbeitet man normalerweise mit Röntgenbeugung bzw. Braggreflexen in Einkristallen [Bat64] [Bed88]. Doch auch bei der Röntgentotalreflexion treten Interferenzen zwischen der reflektierten Strahlung und der einfallenden auf. Über der reflektierenden Oberfläche bilden sich stehende Wellen, wobei der Abstand D zwischen zwei Maxima sich wie folgt ergibt:

$$D(\lambda, \theta) = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \tag{3.27}$$

Die Wellenlänge D liegt im Bereich 1 - 100 nm. Die Intensität der Röntgenstrahlung für eine Höhe z über der Oberfläche berechnet sich dann mit:

$$I(\theta, z) = |E_0|^2 \left[1 + R + 2\sqrt{R} \cos\left(\phi(\theta) - \frac{2\pi z}{D(\lambda, \theta)}\right)\right] \tag{3.28}$$

Die Phase $\phi(\theta)$ ist abhängig vom Verhältnis θ/θ_c. Im Fall $\beta = 0$ ergibt sich zum Beispiel ein Verlauf von π bis 0 für Einfallswinkel von 0 bis θ_c. Für noch größere Winkel bleibt die Phase dann bei 0 [Bed89].
Entsprechend dem kritischen Winkel gibt es auch eine kritische Periode $D_c = D(\lambda, \theta_c)$. Es handelt sich dabei sozusagen um einen unteren Grenzwert für die Wellenlänge von stehenden Wellen bei Totalreflexion. Allerdings ist es kein Grenzwert

im eigentlichen Sinne, da auch oberhalb des kritischen Winkels noch Reflexionen auftreten. Die kritische Periode ist aufgrund der Proportionalität von δ und λ^2 energieunabhängig und somit materialbedingt.

3.6 Reflexion und Transmission an mehreren Schichten

Bis hierhin bezogen sich die Betrachtungen auf eine einzelne reflektierende Grenzfläche. Dabei handelt es sich im Regelfall um den Übergang vom Vakuum bzw. Luft in ein Medium. Bei mehreren übereinanderliegenden Schichten kann an jedem Übergang Reflexion stattfinden. Für jeden Übergang muß daher die Reflexion und die Transmission betrachtet werden. Bei σ-Polarisation kann die Fresnelgleichung 3.13 für Reflexion bei kleinen Einfallswinkeln wie folgt genähert werden:

$$\frac{E_{r,1}}{E_{t,1}} = \frac{n_1 \sin\theta_1 - n_2 \sin\theta_2}{n_1 \sin\theta_1 + n_2 \sin\theta_2} \simeq \frac{n_1\theta_1 - n_2\theta_2}{n_1\theta_1 + n_2\theta_2} = \frac{f_1 - f_2}{f_1 + f_2} \tag{3.29}$$

mit:

$$f_n = \sqrt{\theta^2 - 2\delta_n - 2i\beta_n} \tag{3.30}$$

$E_{t,1}$ entspricht hierbei der einfallenden Strahlung für den Übergang vom ersten Medium in das zweite. Betrachtet man ein N-schichtiges System, so hat jede Schicht außer der obersten und der untersten zwei Grenzflächen, an denen der Strahl reflektiert werden kann. Aus diesen Zusammenhängen hat L. G. Parrat eine Rekursionsformel entwickelt [Par54]:

$$R_{n-1,n} = a_{n-1}^4 \frac{R_{n,n+1} + F_{n-1,n}}{R_{n,n+1}F_{n-1,n} + 1} \tag{3.31}$$

wobei

$$R_{n,n+1} = a_n^2 \frac{E_{r,n}}{E_{t,n}} \qquad F_{n-1,n} = \frac{f_{n-1} - f_n}{f_{n-1} + f_n} \tag{3.32}$$

Hierbei sind $E_{t,n}$ und $E_{r,n}$ die Amplituden in einer Tiefe, die der halben Dicke d_n der Schicht entspricht, und a_n der entsprechende Faktor:

$$a_n = e^{-ik_1 f_n \frac{d_n}{2}} \tag{3.33}$$

Mit den Randbedingungen $R_{N,N+1} = 0$ und $a_1 = 1$ lassen sich so die Reflektivitäten $R_{n-1,n}$ für jeden Übergang vom Medium $n-1$ in das Medium n berechnen. Die Reflektivität des gesamten Schichtensystems entspricht der Reflexion an der obersten Schicht $R_{1,2}$, wie sie sich aus der Rekursion ergibt.

3.7 Anwendungen der Röntgentotalreflexion

Es gibt vielseitige Anwendungsmöglichkeiten von Totalreflexion bei der Röntgenspektroskopie bzw. allgemein beim Einsatz von Röntgenstrahlung [Kre91]. Unter

Ausnutzung der Energieabhängigkeit der Reflexion kann die spektrale Verteilung im anregenden Spektrum modifiziert werden. Zudem ist es möglich, den Strahl abzulenken und dementsprechend auch zu fokussieren. Bei der klassischen Totalreflexionröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) wird die Reflexion an einem Probenträger oder auch an der Probe selber genutzt. Zum einen können so störende Matrix- und Untergrundeffekte bei der Fluoreszenz unterdrückt werden, da nur die obersten Schichten angeregt werden. Zum anderen erhöht sich die Intensität der anregenden Strahlung an und direkt über der reflektierenden Oberfläche.
Im folgenden werden einige Anwendungen näher vorgestellt. Dabei werden vor allem Anwendungen betrachtet, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

3.7.1 Tiefpaßfilter – high energy cutoff

Trifft ein polychromatischer kollimierter Röntgenstrahl in einem vorgegebenen Winkel θ auf eine Reflektoroberfläche, so wird hauptsächlich nur die Strahlung reflektiert, deren Energie unterhalb einer durch Gleichung 3.7 vorgegebenen Grenzenergie liegt.

$$E_{[keV]} < \sqrt{\frac{Z\rho_{[g/cm^2]}}{A}} \frac{2.9 \cdot 10^{-2}}{\theta_{[mrad]}} \tag{3.34}$$

Für höhere Energien liegt der kritische Winkel der Totalreflexion niedriger. Der Großteil der höherenergetischen Strahlung dringt somit unreflektiert in den Reflektor ein und führt dort zu Fluoreszenz- und Streustrahlung. Da aber in erster Linie die reflektierte Strahlung von Interesse ist, ergibt sich hierdurch ein unerwünschter Strahlungsuntergrund.
Ein mögliches Verfahren, dies zu vermeiden, ist, monochromatische bzw. monochromatisierte Strahlung zu verwenden [Rie95]. Das hat zudem den Vorteil, daß bei einem kontinuierlichen Spektrum, wie es zum Beispiel bei Synchrotronstrahlung der Fall ist, beliebige Energien ausgewählt werden können und sich so bei XRF-Analysen unterschiedliche Elemente jeweils optimal angeregen lassen. Zudem wird die quantitative Analyse erleichtert, da theoretische Fluoreszenzintensitäten sich bei einer monochromatischen Anregung einfacher berechnen lassen. Ein Nachteil ist es allerdings, daß die Gesamtintensität der Strahlung abnimmt. Verwendet man einen Braggkristall (Bsp: Si(111)-Kristall), so liegt die Bandbreite $\frac{\Delta E}{E}$ bei etwa 10^{-4} [Rie95]. Heutzutage werden zumeist Multilayerstrukturen verwendet. Hier liegen die Bandbreiten bei 0.005 bis 0.1 [Bil83].
Ein anderes Verfahren bietet sich dadurch, die Totalreflexionreflexion ihrerseits wieder dazu zu nutzen, den hochenergetischen Anteil aus dem Röntgenspektrum herauszufiltern. Ein Reflektor, der in den Strahl gesetzt wird, reflektiert den niederenergetischen Anteil des Spektrums bis zu der durch Gleichung 3.34 vorgegebenen Energie. Der höherenergetische Anteil wird nicht reflektiert und dringt in den Reflektor ein. Wenn er nicht bereits dort absorbiert wird, kann er durch entsprechende Absorber ausgeblendet werden. Somit ergibt sich bei einer ursprünglichen spektralen Verteilung $I_0(E_{ph})$ folgende Intensitätsverteilung in Abhängigkeit vom Ablenkwinkel:

$$I_{cutoff}(E_{ph}, \theta) = I_0(E_{ph}) \cdot R(E_{ph}, \theta) \tag{3.35}$$

Wie aus den Betrachtungen in Kapitel 3.3 folgt, ist für die Eignung des Reflektors als Tiefpaßfilter (high energy cutoff) das Verhältnis β/δ von Bedeutung. Je kleiner das Verhältnis ist, desto schärfer ist der Übergang von Reflexion zu Transmission. In Abbildung 3.3 war bereits die Reflexion jeweils für verschiedene Winkel für Silizium und Gold zu sehen. In Abbildung 3.6 ist ein Synchrotronspektrum zu sehen und die berechneten Reflexionen an einem Siliziumspiegel und an einem Goldspiegel. Das Spektrum ist für eine Elektronenenergie von $2.3\,GeV$ gerechnet worden unter Berücksichtigung eines für Röntgenfluoreszenzmessungen typischen Aluminiumabsorbers von $1.2\,mm$ Dicke und der Luftabsorption am SYXRF Meßplatz. Als Reflexionswinkel wurde für den Siliziumspiegel $1.56\,mrad$ und für den Goldspiegel $3.99\,mrad$ gewählt. Nach 3.34 ergibt sich in beiden Fällen eine Grenzenergie von $20\,keV$. Man sieht deutlich, daß ein Goldreflektor bereits Synchrotronstrahlung mit Energien unterhalb der Grenzenergie nicht vollständig reflektiert. Zudem ist bei dem an Silizium reflektierten Spektrum deutlich eine Kante an der Grenzenergie zu erkennen. Der Effekt ließe sich durch Mehrfachreflexion verstärken. Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß sich bei jeder Reflexion die Divergenz der einfallenden Strahlung erhöht.

3.7.2 Röntgentotalreflexionfluoreszenzanalyse – TXRF

Bei der TXRF trifft ein kollimierter Strahl im Bereich des kritischen Winkels auf eine flache glatte Oberfläche und wird dort reflektiert. Der Reflektor dient in diesem Fall als Probenträger. Gemessen wird die Röntgenfluoreszenz einer aufliegenden Probe, die durch den einfallenden und den reflektierten Strahl angeregt werden. Der Einfallswinkel sollte dabei so flach sein, daß der Hauptteil der anregenden Strahlung an der Oberfläche des Probenträgers reflektiert wird. Dadurch wird die Röntgenfluoreszenz des Reflektormaterials und die Streuung am Reflektor unterdrückt [Klo92] [Schw92].

Gleichzeitig wächst die Intensität der Strahlung über der reflektierenden Oberfläche. Ist der Bereich, in dem sich das Probenmaterial über dem Reflektor befindet, ausreichend groß ($> 100nm$ vgl. Kapitel über stehende Wellen), können die Interferenzen zwischen einfallender und reflektierter Strahlung zunächst venachlässigt werden. Die anregende Gesamtintensität entspricht in diesem Fall der Summe der Intensitäten der einfallenden und der reflektierten Strahlung, wie sie sich aus Gleichung [3.21] ergibt:

$$I(E_{ph}, \theta) = I_0(E_{ph}) \cdot (1 + R(E_{ph}, \theta)) \tag{3.36}$$

Bei vollständiger Reflexion würde die anregende Intensität auf ihren doppelten Wert ansteigen. Der Strahl durchdringt die Probe sozusagen zweimal. Unter Berücksichtigung von Interferenzen kann die Intensität in den Interferenzmaxima nach Gleichung 3.28 sogar auf nahezu das vierfache ansteigen. Dies kann dazu genutzt werden die Höhe einer dünnen Schicht über der Oberfläche zu bestimmen.

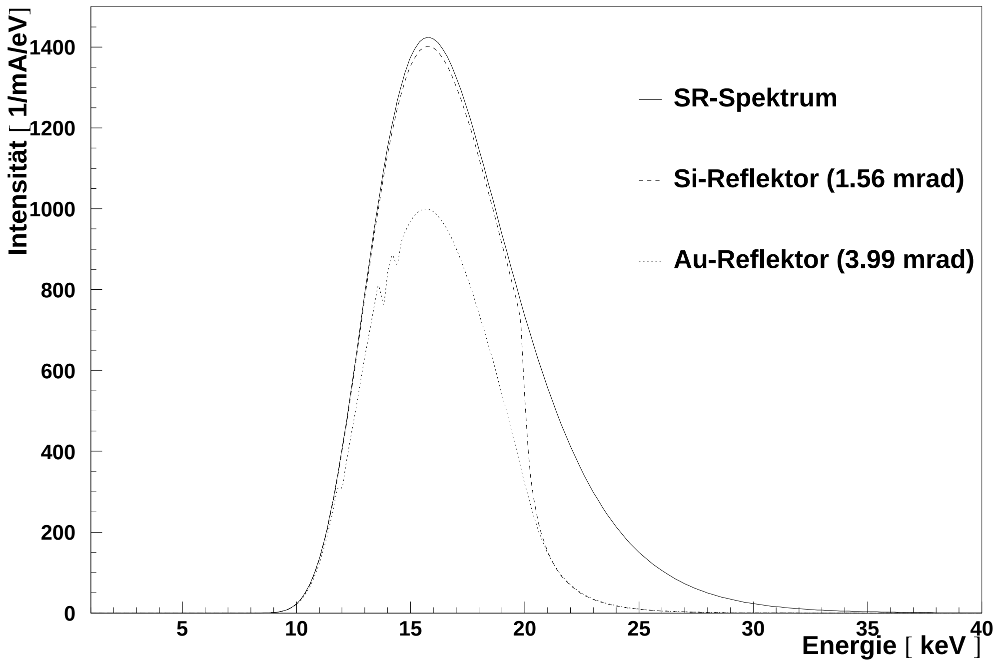

Abbildung 3.6: high energy cutoff - Anhand eines Synchrotronspektrums, das einer Elektronenenergie von $2.3\,GeV$ und einem Aluminiumabsorber von $1.2\,mm$ entspricht, wird hier die unterschiedliche Eignung von Silizium- und Goldspiegeln als Tiefpaßfilter gezeigt. Für beide Spiegel wurden Winkel gewählt, die einer Cutoff Energie von $20\,keV$ entsprechen. Bei dem Goldreflektor liegt die Reflektivität bereits bei kleineren Energien unter 80%.

Die Probe kann so dünn auf den Reflektor aufgetragen werden, daß Matrixeffekte bei der gemessenen Fluoreszenzstrahlung, wie Absorption in der Probe oder Sekundäranregungen und Streuung in der Probe, vernachlässigt werden können. Man spricht in diesem Fall auch von Dünnschichtanalyse. Die kritische Dicke der Probenschicht, für die diese Annahme noch gilt, ist abhängig von den Wirkungsquerschnitten der Elemente in der Probenmatrix. Aufgrund der gerechneten Absorptioneffekte, die man zum Beispiel aus Gleichung 2.11 erhält, lassen sich so Abschätzungen über die kritische Probendicke für verschiedene Arten von Proben machen[Klo89].
Durch die Unterdrückung der Streustrahlung kommt es zu einer Erhöhung der Sensitivität. Die Sensitivität läßt sich rechnerisch über die Nachweisgrenze m_{DL} ausdrücken [Rie95]:

$$m_{DL,i} = 3.0 \frac{\sqrt{I_{BG} \cdot t}}{I_{Fl} \cdot t} \cdot m_i \tag{3.37}$$

Hierbei ist m_i die Probenmenge des Elements i, die zu einer Fluoreszenzintensität I_{Fl} führt, I_{BG} die Intensität des Untergrunds im Peakbereich und t die Meßdauer. Nimmt man als Peakbereich eine volle Halbwertsbreite mit bekanntem Untergrund

an, so entspricht der Faktor 3.0 einer Nachweiswahrscheinlichkeit von 99.86% [Jen81]. Um den Untergrund durch die Streustrahlung aus dem reflektierenden Objektträger abzuschätzen, kann man den sogenannten Energietransfer $[\sin\theta \cdot (1 - R(E_{ph}, \theta))]$ in den Reflektor betrachten [Schw92]. Das ist der Anteil der einfallenden Strahlung, der senkrecht zur Oberfläche, in diese eindringt.
In Abbildung 3.7 sind die berechneten Streuspektren für einen Detektor in der Beschleunigerebene für verschiedene Probenträger aufgetragen. Die anregende Intensität entspricht einer Elektronenenergie von $2.3GeV$, einem Strom von $20mA$ und einem Aluminiumabsorber von $0.7mm$. Der Strahlquerschnitt wurde mit $100 \times 100\mu m^2$ angenommen. Der Detektor soll sich im Abstand von $20\,mm$ vom Targetpunkt befinden und eine Fläche von $10\,mm^2$ haben. Die Probenträger sind zum einen ein reiner Quarzwafer, der im Winkel von 45° zum Strahl steht, dann zwei Kaptonfolien von $115\,\mu m$ bzw. $10\,\mu m$ Dicke ebenfalls in einem Winkel von 45° und schließlich der Quarzwafer bei verschiedenen Winkeln im streifenden Einfall. Der Quarzwafer wurde bei der Rechnung als unendlich dick betrachtet. Über die Kaptonfolie von $115\,\mu m$ Dicke sind am SYXRF Meßplatz in Bonn die Nachweisgrenzen bestimmt worden [Mom96b]. Bei den Betrachtungen zum streifenden Einfall wurde die Ausdehnung des Strahls berücksichtigt und die dadurch abnehmende sichtbare Intensität (siehe Kapitel 3.8).

3.7.3 Oberflächenanalyse bei streifendem Einfall

Die starke Abhängigkeit der Eindringtiefe im Bereich des kritischen Winkels kann zu tiefensensitiven Messungen genutzt werden. So ist man in der Lage, Oberflächenschichten im Bereich einiger nm zu untersuchen. Die Intensität der Strahlung in einer Tiefe z unter der Oberfläche hängt neben der Eindringtiefe z_p [3.25] auch von der Reflexion $R(E_{ph}, \theta)$ ab und von einem Kompressionsfaktor $K(E_{ph}, \theta)$, der die relative Intensität pro Tiefe beschreibt [Schw92]:

$$I(E_{ph}, \theta, z) = I_0(E_{ph}) \cdot (1 - R(E_{ph}, \theta)) \cdot K(E_{ph}, \theta) \cdot e^{-\frac{z}{z_p}} \tag{3.38}$$

Der Kompressionsfaktor ergibt sich aus dem Verhältnis der senkrechten Wellenvektorkomponenten $k_{1,z}/k_{2,z}$ außerhalb und innerhalb des Reflektormaterials. Das entspricht im wesentlichen dem Verhältnis von Einfalls- und Brechungswinkel. Wird der Winkel flacher, hat die Strahlung pro Tiefenschicht Δz eine höhere Intensität. Die Intensität wird senkrecht zur Oberfläche sozusagen dichter. Drückt man den Brechungswinkel mit Hilfe der Eindringtiefe aus, erhält man somit:

$$I(z, E_{ph}) = I_0(E_{ph}) \cdot (1 - R(\theta, E_{ph})) \cdot \frac{\theta}{\mu_l(E_{ph}) z_p(\theta, E_{ph})} \cdot e^{-\frac{z}{z_p(E_{ph})}} \tag{3.39}$$

Betrachtet man eine dünne Oberflächenschicht so kann die Absorption der Fluoreszenzstrahlung in der Probe zunächst vernachlässigt werden. Somit ist die Fluoreszenzintensität eines Elementes proportional zur Intensität der anregenden Strahlung

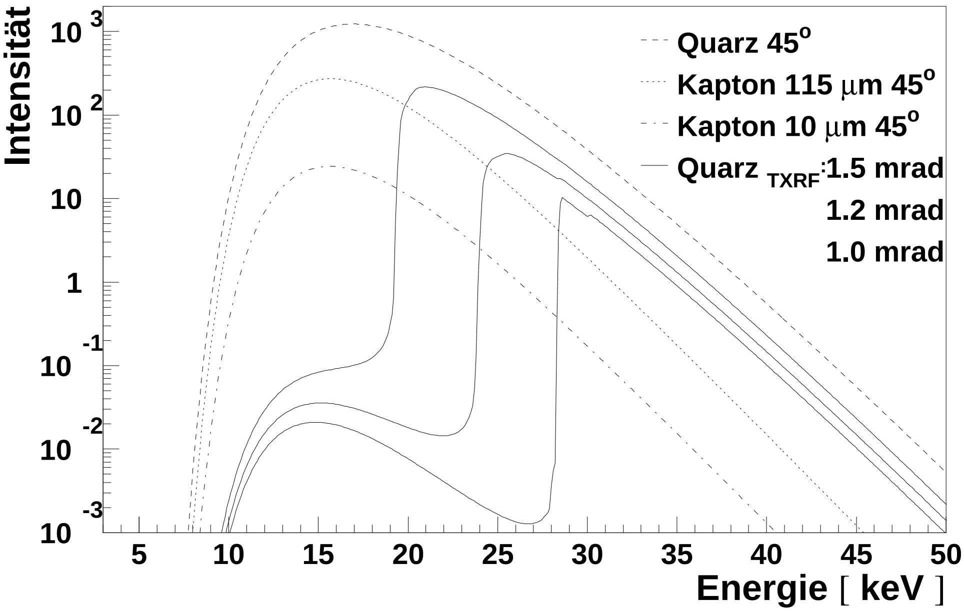

Abbildung 3.7: Streustrahlung aus dem Probenträger - Zum Vergleich sind hier die berechneten Streuspektren in der Polarisationsebene für verschiedene Probenträger aufgetragen. Die anregende Intensität entspricht einer Elektronenenergie von $2.3\,GeV$, einem Strom von $20\,mA$ und einem Aluminiumabsorber von $0.7\,mm$. Ein unendlich dicker Quarzwafer wird hier einmal für einen Einfallswinkel von 45° betrachtet und zum anderen im streifenden Einfall bei Winkeln von 1.0, 1.2 bzw. 1.5. Weiterhin sind die Streuspektren aus zwei Kaptonfolien mit Dicken von 115 bzw. $10\,\mu m$ aufgetragen.

$I(z, E_{ph})$ und zum Integral über das Konzentrationsprofil des untersuchten Elements $A_i(z)$:

$$I_{fl} \propto \int_0^\infty c_i(E_{ph}) \cdot I(z, E_{ph}) \cdot A_i(z) dz \tag{3.40}$$

Dabei entspricht $c_i(E_{ph})$ der Fluoreszenzwahrscheinlichkeit des Elements bei einer Energie E_{ph}.
Bei mehreren übereinanderliegenden Schichten müssen die Reflexionen zwischen den einzelnen Schichten berücksichtigt werden, wie sie sich zum Beispiel aus Gleichung 3.31 ergeben. In jeder Schicht n kann sowohl die einfallende Strahlung $E_{t,n}$ als auch die reflektierte Strahlung $E_{r,n}$ Fluoreszenz anregen. Zudem müssen auch die Interferenzen der beiden Felder berücksichtigt werden [dBoe91]. Für ein Element, das in der Schicht n gleichverteilt ist, ergibt sich somit:

$$I_{fl}(E_{ph}) \propto \int_0^{d_n} c_i(E_{ph}) \cdot |E_{t,n}(z) e^{-ik_{n,z}z} + E_{r,n}(z) e^{ik_{n,z}z}|^2 dz \tag{3.41}$$

Hierbei entspricht $z = 0$ der Position am oberen Rand der Schicht und d_n der Dicke der Schicht. Die Amplituden der elektrischen Felder können anhand der Betrachtungen in Kapitel 3.6 bzw. in [Par54] berechnet werden. Auch hier wird die Absorption der Fluoreszenzstrahlung in der Probe vernachlässigt.
Bei polychromatischer Anregung muß zusätzlich noch über das anregende Spektrum integriert werden:

$$I_{fl,ges} \propto \int_0^{E_{max}} I_{fl}(E_{ph}) dE_{ph} \tag{3.42}$$

3.7.4 Weitere Möglichkeiten

Die Möglichkeit, einen Synchrotronstrahl abzulenken, kann zur Strahloptik genutzt werden. Mit entsprechend geformten Spiegeln wird der Synchrotronstrahl zum Beispiel fokussiert [ZEI92]. Eine andere Möglichkeit, den Strahl zu fokussieren, bietet die Kapillaroptik [Eng91] [Bil94a] [XCO95]. Hierbei wird der Strahldurchmesser mit Hilfe einer Glaskapillare verkleinert. Der Innendurchmesser der Glaskapillare verringert sich und die Strahlung wird an den Innenwänden mehrfach reflektiert. Im Idealfall wird die gesamte Strahlung weitergeleitet. So verkleinert sich der Strahldurchmesser bei gleichbleibender Intensität.
Wie bereits in Kapitel 3.5 erwähnt worden ist, können stehende Wellen über der Oberfläche dazu genutzt werden, die Positionen von dünnen Schichten über dem Reflektor zu bestimmen.

3.8 Detektornachweiswahrscheinlichkeit bei streifendem Einfall

Die Nachweiswahrscheinlichkeit eines Halbleiterdetektors hängt wesentlich vom Raumwinkel Ω ab, den der Detektorkristall bezüglich der Strahlungsquelle ausfüllt. Dieser ist für einen bezüglich des Detektorradius R großen Abstand d der Kristalloberfläche von der Quelle etwa proportional zu $1/d^2$. Liegt die Quelle näher am Detektor, so kann der Raumwinkel zum Beispiel nach Gleichung 3.43 berechnet werden.
Auf dem Weg von der Quelle zum Detektorkristall wird die Strahlung durch verschiedene Absorber abgeschwächt. Üblicherweise schließt ein Berylliumfenster das evakuierte Detektorinnere nach außen ab. Hinzu kommt eine Goldschicht auf dem Kristall und eine Halbleitertotschicht an dessen Oberfläche. Der Hauptteil der zu messenden Strahlung wird allerdings erst in der intrinsischen Schicht des Detektorkristalls absorbiert und dort auch gemessen. Hinzu kommt, wenn auf eine Messung im Vakuum verzichtet wird, die Absorption auf der Luftstrecke zwischen Quelle und Berylliumfenster.
Bei der üblichen Meßgeometrie einer Röntgenfluoreszenzmessung liegt die punktförmig angeregte Stelle auf der Probe mittig vor dem Detektor. Der Raumwinkel läßt sich

hierbei wie folgt bestimmen [Deb88]:

$$\Omega = 2\pi \left(1 - \frac{d}{\sqrt{d^2 + R^2}}\right) \tag{3.43}$$

Bei $d >> R$ geht Ω wie bereits oben erwähnt gegen $\frac{\pi R^2}{d^2}$. Für diese Geometrie sollte vor quantitativen Messungen eine absolute Efficiencykurve des Detektors in Abhängigkeit von den Energien bestimmt werden (efficiency: engl. für Nachweiswahrscheinlichkeit).
Liegt die Strahlungsquelle nicht mittig vor dem Detektor, hat also eine Ablage von der Mittelachse, so wird zum einen der Abstand größer zum anderen ist die Detektoroberfläche gegenüber der Probe verkippt. Wenn, in einer Ebene im Abstand d parallel zum Detektorkristall, x der Abstand des Strahlflecks von der Detektormittelachse ist, läßt sich Gleichung 3.43 verallgemeinern:

$$\Omega \simeq 2\pi \left(1 - \frac{\sqrt{d^2 + x^2}}{\sqrt{d^2 + x^2 + R^2}}\right) \frac{d}{\sqrt{d^2 + x^2}} \tag{3.44}$$

Dies gilt allerdings nur, solange die Detektoroberfläche nicht durch Blenden oder Kollimatoren abgeschattet wird (dazu mehr in Kapitel 4.2). Zudem ist hierbei noch die stärkere Absorption auf dem Weg zum Detektorkristall zu berücksichtigen. Zum einen werden die Absorber schräg durchstrahlt und zum anderen wird die Luftstrecke länger.
Bei streifendem Einfall der Strahlung auf das Target kann man nicht mehr von einem punktförmigen Strahlfleck ausgehen. Der Strahlfleck wird proportional zu $1/\sin\theta$ gestreckt (siehe Abbildung 3.8). Die anregende Intensität pro Fläche auf dem Target nimmt mit der Länge dieses Strahlflecks ab. Die Intensität, die durch den Detektor gemessen wird, ist proportional zu einem Integral über die Länge des Strahlflecks:

$$I_{Det} \propto \int_{x_1}^{x_2} I(x)\Omega(x)D(x)dx \tag{3.45}$$

D(x) soll hierbei 1 sein, wenn an der Stelle x eine Anregung stattfinden kann, und 0, wenn dies nicht der Fall ist, da sich zum Beispiel dort gar kein Probenmaterial befindet. Nimmt man eine Gleichverteilung der anregenden Intensität I(x) über die Strahlbreite b an und geht davon aus, daß die Mitte des Strahlflecks vor dem Detektor liegt, ergibt sich:

$$I_{Det} \propto I_0 \sin\theta \int_{-\frac{b}{\sin\theta}}^{\frac{b}{\sin\theta}} \Omega(x)D(x)dx \tag{3.46}$$

Für kleine Winkel geht das Integral gegen einen Grenzwert. Da zum einen der Öffnungswinkel des Detektors begrenzt und zum anderen die Probe nicht unendlich ausgedehnt ist, tragen die äußeren Bereiche des Strahlflecks nichts mehr bei. Man kann näherungsweise davon ausgehen, daß die anregende Intensität für kleine Winkel proportional zu θ ist.

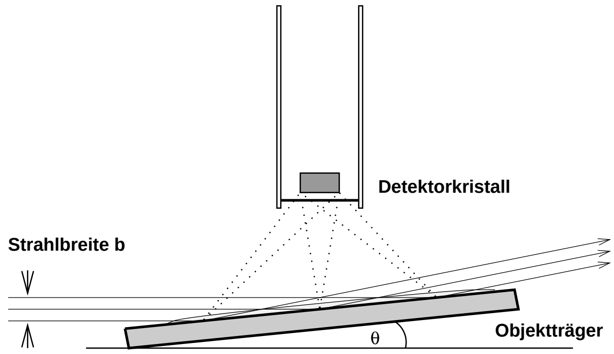

Abbildung 3.8: Raumwinkel des Detektors - Bei streifendem Einfall auf eine Probe zieht sich der Strahlfleck proportional zu $1/\sin\theta$ in die Länge. Die Anregung findet nicht mehr direkt vor dem Detektor statt und der Raumwinkelanteil, den der Detektorkristall bezüglich der Probe ausfüllt, verkleinert sich. Bei extremer Ausdehnung des Strahlflecks liegt die Anregung teilweise außerhalb des Öffnungswinkels des Detektors.

3.9 Fehlerquellen

Im folgenden Abschnitt werden einige Effekte genannt, die bei realen Strahlverhältnissen und Reflektoroberflächen die Reflexion beeinträchtigen. Zunächst werden hierbei Unregelmäßigkeiten der Oberfläche betrachtet. Dabei kann grundsätzlich zwischen drei Effekten unterschieden werden [San92][ZEI92]: Oberflächenrauhigkeit, Welligkeit (engl.: waviness) und Formfehler. Der Unterschied liegt im wesentlichen in der Größenordnung der Abweichung und der Ortsfrequenz, mit der sich die Unregelmäßigkeit über die Oberfläche verteilt. Die Rauhigkeit unterscheidet sich zudem durch ihre zufällige Verteilung von den anderen beiden Effekten. Sie führt daher zu einer zusätzlichen Streuung des zu reflektierenden Strahls. Sie liegt im Regelfall, natürlich abhängig von der Oberflächenbehandlung, in der Größenordnung einiger Ångstrom. Unter Welligkeit ist dahingegen eine periodische Unregelmäßigkeit der Oberfläche zu verstehen, deren Ursprung meist im Polieren des Reflektors liegt. Die Periode kann in der Größenordnung Mikrometer bis Millimeter liegen. Hieraus ergibt sich eine Defokussierung des reflektierten Strahls. Die größenordnungsmäßig extremsten Abweichungen ergeben sich durch Formfehler. Hierbei weicht die Reflektoroberfläche im ganzen von ihrer Sollform ab. Dies kann zum einen durch fehlerhafte Herstellung bedingt sein. Zum anderen kann sich der Reflektor später durch thermische Ausdehnung oder mechanische Belastung verformen. Auch hierdurch ergibt sich eine Defokussierung des Strahls. Der reflektierte Strahl weicht teilweise von der erwarteten Reflexionsrichtung ab. In dieser Arbeit werden aber in erster Linie die Änderungen der Reflektivität durch die Oberflächenunregelmäßigkeiten abgeschätzt. Anschließend werden die Auswirkungen der Strahldivergenz auf die Reflexion betrachtet. Dabei ist zu bedenken, daß jede Reflexion eines divergenten Strahls diesen zusätzlich aufweitet. Trifft ein divergenter Strahl auf den Reflektor, so muß man zudem einen ganzen Bereich von Einfallswinkeln betrachten, die jeweils andere Reflektivitäten ergeben. Hiernach wird noch einmal die Strahlaufweitung durch Streuung betrachtet.

3.9.1 Oberflächenrauhigkeit des Reflektors

Bei der korrekten Berechnung der Reflexion an einer Oberfläche ist deren Rauhigkeit zu berücksichtigen. Eine rauhe Oberfläche führt zu einer zusätzlichen Streuung der einfallenden Strahlung. Der Strahl wird hierdurch aufgeweitet [SHA94].
Das Rauhheitsprofil einer Oberfläche kann durch verschiedene Größen charakterisiert werden (DIN 4762, DIN 4768, [HER95]). Die maximale Rauhtiefe R_t ist der Abstand zwischen dem höchsten und dem tiefsten Punkt des Rauhheitsprofil. Die Glättungstiefe R_p ist der Abstand zwischen dem höchsten Punkt und der Mittellinie des Rauhheitsprofils. Der Mittenrauhwert R_a ist der arithmetische Mittelwert aller Abstände R des Rauheitsprofils von dessen Mittellinie. Bei theoretischen Betrachtungen der Oberflächenrauhigkeit wird üblicherweise der quadratische Mittelwert $\sigma_{rms} = \sqrt{< R^2 >}$ betrachtet. Dieser wird auch als 'rms roughness' bezeichnet (rms: root mean square) [ZEI92][Nev80].
Ist die Oberflächenrauhigkeit nicht zu groß im Vergleich zu den betrachteten Wellenlängen, so kann die Oberfläche als mehrschichtiger Reflektor betrachtet werden. Man teilt sie in übereinanderliegende Schichten ein, denen mit zunehmender Tiefe höhere Dichten zugeordnet werden. Der Brechungsindex einer einzelnen Schicht n ergibt sich mit $n_n = \rho(z_n)/\rho_{refl} \cdot n_{refl}$ aus dem Brechungsindex des Reflektormaterials und dem Verhältnis der zugeordneten Dichte zur Dichte des Reflektormaterials. Beim einfachsten Modell entspricht das Rauhheitsprofil der Oberfläche einer linearen Dichtezunahme bis zur Tiefe R_t[Schw92]:

$$\rho(z) = \begin{cases} \frac{z}{R_t} \cdot \rho_{refl} & z \leq R_t \\ \rho_{refl} & z > R_t \end{cases} \tag{3.47}$$

Allerdings ist eher eine statistische Normalverteilung des Tiefenprofils um die mittlere Tiefe zu erwarten. Somit ergibt sich in einem weitergehenden Modell folgende Dichteverteilung [Nev80][SHA94]:

$$\rho(z) = 1 + (\rho_{refl} - 1) \cdot \frac{1}{\sigma_{rms}\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_{rms}}} dz \tag{3.48}$$

Die Gesamtreflexion eines solchen Schichtsystems läßt sich mit der in Kapitel 3.6 beschriebenen Rekursionsformel berechnen.
Nevot und Croce haben gezeigt, daß sich mit einer angenommenen Normalverteilung des Dichteprofils folgender Faktor für das Verhältnis der Reflektivitäten eines rauhen Reflektors und eines idealen Reflektors ergeben [Nev80]:

$$\frac{I(\theta)_{rough}}{I(\theta)_{ideal}} = e^{-4k_{1,z}k_{2,z}\sigma_{rms}} = e^{-\frac{16\pi^2}{\lambda^2}\sin\theta\sin\theta'\sigma_{rms}} \tag{3.49}$$

In Abbildung 3.9 ist die Reflektivität eines Siliziumreflektors bei einem Einfallswinkel von $2\,mrad$ gegen die einfallende Energie aufgetragen. Hierbei wurden mit Hilfe des Nevot Croce Faktors die Reflektivitäten bei verschiedenen Oberflächenrauhigkeiten berechnet. Bei zunehmender Rauhigkeit wird die Gesamtreflektivität abgeschwächt. Die stärkste Abschwächung ist hierbei für die Energien zu beobachten, deren kritischer Winkel unterhalb des Einfallswinkels liegt. Trägt man die Reflektivität für eine bestimmte Energie gegen den Einfallswinkel auf, so sieht man, daß gerade im Bereich des kritischen Winkels die Intensität der reflektierten Strahlung abgeschwächt wird.

3.9.2 Welligkeit des Reflektors - 'waviness'

Die Welligkeit eines Reflektors führt zu lokalen Änderungen bei der Neigung der Oberfläche. Betrachtet man ein Profil $z(y)$ entlang der Oberfläche in Strahlrichtung, so läßt sich ein Neigungsfehler (engl. slope error) definieren. Dies ist im allgemeinen der quadratische Mittelwert der Abweichungen von der mittleren Neigung $\bar{\alpha}$ [San92]:

$$\Delta_{rms} = \sqrt{< (\alpha_i - \bar{\alpha})^2 >} \qquad \text{mit} \qquad \alpha_i = \arctan \frac{z_{i+1} - z_i}{y_{i+1} - y_i} \tag{3.50}$$

Da die Perioden der Welligkeit viel größer sind als die Wellenlängen der reflektierten Strahlung, ist der Reflektor lokal als plan zu betrachten. Die Welligkeit äußert sich durch Reflexionswinkel, die von der Hauptreflexionsrichtung abweichen. Wenn θ der erwartete Reflexionswinkel für eine ideale Reflektoroberfläche ist, ergibt sich bei einer lokal abweichenden Neigung α_i der tatsächliche Reflexionswinkel mit:

$$\theta' = \theta + 2 \cdot \alpha_i \tag{3.51}$$

In einem einfachen Modell kann die Welligkeit berücksichtigt werden, indem man die Form der Reflektoroberfläche als Sinuskurve betrachtet, deren Wellenlänge der Länge des Reflektors L entspricht und die den Neigungsfehler Δ_{rms} aufweist. Die Amplitude A der Sinuskurve ergibt sich aus:

$$A = \frac{L}{\sqrt{2}\pi} \Delta_{rms} \tag{3.52}$$

Ein Verfahren zur Berechnung der Strahloptik bei Neigungsfehlern, das sich an der realen Oberflächenstruktur orientiert, wird im Programm SHADOW verwendet [SHA94][San92]. Hierbei geht man vom realen Profil der Reflektoroberfläche aus. Nach einer Fouriertransformation des Profils wird die Reflexion an den Sinusgittern berechnet, die den Hauptortsfrequenzen entsprechen.
Da die Welligkeit in erster Linie die Strahloptik spezifisch beeinträchtigt, wurde sie im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Ihr Einfluß auf die Reflektivität ist eher genereller Natur und kann genausogut über Formfehler bzw. Divergenz berücksichtigt werden.

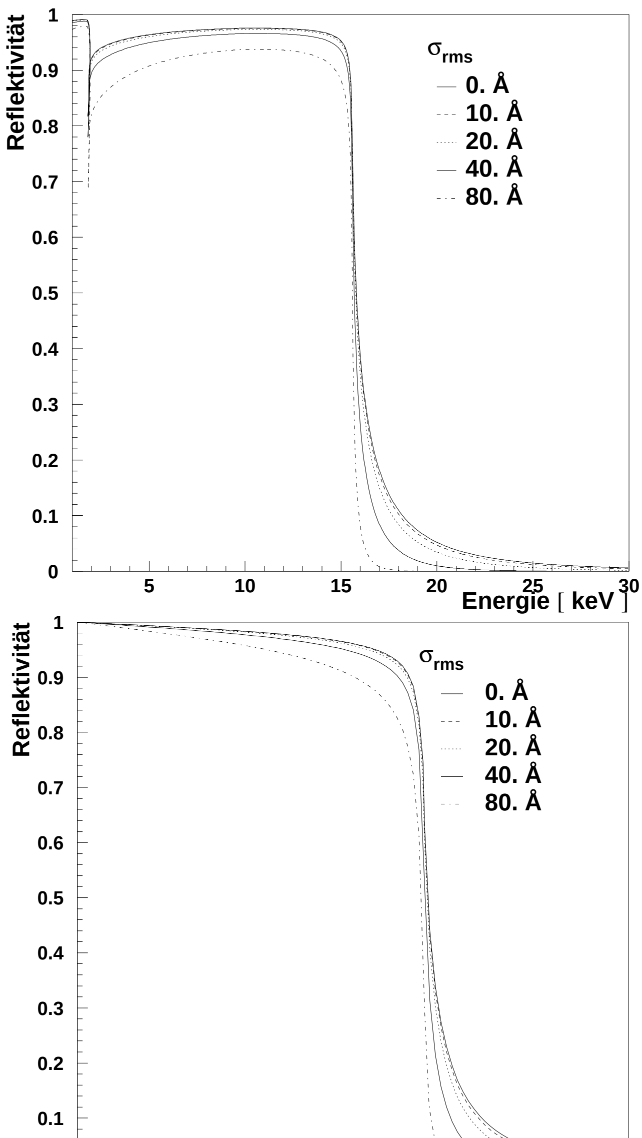

Abbildung 3.9: Reflektivität einer rauhen Siliziumoberfläche - Im oberen Bild wurde ein Einfallwinkel von 2 $mrad$ betrachtet und die Reflektivität für unterschiedliche Rauhigkeiten gegen die Energie der einfallende Strahlung aufgetragen. Im unteren Bild wurden die Reflektivitätskurven für eine Energie von 10 keV gegen den Einfallswinkel aufgetragen

3.9.3 Formfehler des Reflektors

Um einen Fehler bei der Form des Reflekors korrekt berücksichtigen zu können, muß ein Profil der Oberfläche aufgenommen werden. Dies kann mittels Laserinterferometrie geschehen oder durch Abtasten der Oberfläche [ZEI92]. Das Interesse liegt hierbei auf den Abweichungen von der Sollform, die in der Größenordnung jenseits von Rauhigkeit und Welligkeit liegen. Mit der realen Form des Reflektors, die man aus dem Profil erhält, kann hiernach die Reflexion berechnet werden.
Die Sollform im vorliegenden Fall soll eine plane Oberfläche sein. Wie bereits erwähnt liegt das Interesse auf Abweichungen bei der Reflektivität und weniger auf der Berechnung der Strahloptik. Daher soll am Beispiel zweier Formfehler, die zum Beispiel durch mechanische Belastung des Reflektors entstanden sein könnten, der Einfluß auf die Reflektivität abgeschätzt werden (siehe Abbildung 3.10). Dazu wird der ma-

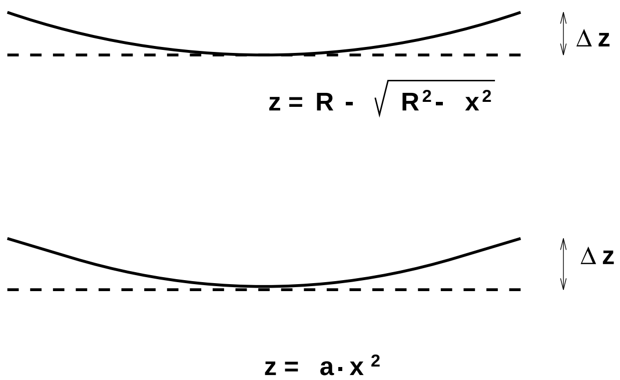

Abbildung 3.10: Formfehler einer planen Reflektoroberfläche

ximale Neigungsfehler betrachtet, der sich durch mögliche Abweichungen Δz von der Sollform ergibt. Zum einen wird eine kreisförmige Verformung angenommen:

$$z(x) = R - \sqrt{R^2 - x^2} \tag{3.53}$$

und zum anderen eine Parabelform:

$$z(x) = a \cdot x^2 \tag{3.54}$$

Geht man von einem Spiegel von 100 mm Länge aus, so würde ein maximaler Neigungsfehler von 0.5 $mrad$ bei Gleichung 3.9.3 einer Profilabweichung von $\Delta z = 1.25\,\mu m$ an den Kanten entsprechen. Für die parabelförmige Abweichung ergibt sich dementsprechend $\Delta z = 12.5\,\mu m$.
Die beschriebenen Formfehler können bei ihren Auswirkungen auf die Reflektivität als zusätzliche Divergenz des Strahls betrachtet werden. In beiden Fällen handelt es sich um Abweichungen vom Einfallswinkel, die in ihren Auswirkungen auf den weiteren Strahlverlauf grundsätzlich nicht unterschieden werden können.

3.9.4 Divergenz der zu reflektierenden Strahlung

Wie bereits in Kapitel 1 gezeigt, ist auch bei Synchrotronstrahlung noch mit einer endlichen Strahldivergenz zu rechnen. Bei der Reflexion eines divergenten Strahls ist zu beachten, daß der Ablenkungswinkel des Strahls dem doppelten des Einfallswinkels auf die reflektierende Oberfläche entspricht. Die Divergenz der Strahlung verdoppelt sich sozusagen. Das ist vor allem im Hinblick auf Mehrfachreflexionen zu berücksichtigen.
Unter Berücksichtigung der Divergenz der einfallenden Strahlung ergibt sich die Reflektivität für einen Einfallswinkel θ_0 aus dem Intergal der Reflektivitäten über die gesamte Winkelverteilung:

$$I_{R,div}(E,\theta_0) = \int_{\theta_0-\Delta\theta}^{\theta_0+\Delta\theta} I_R(E,\theta)A(\theta)d\theta \tag{3.55}$$

Hierbei soll $A(\theta)$ die winkelabhängige Intensitätsverteilung sein, deren Integral über den gesamten Winkelbereich auf eins normiert ist. Im einfachsten Fall einer Gleichverteilung über den Winkelbereich von $\theta_0 - \Delta\theta$ bis $\theta_0 + \Delta\theta$ folgt hieraus:

$$R_{div}(E,\theta_0) = \frac{1}{2\cdot\Delta\theta}\int_{\theta_0-\Delta\theta}^{\theta_0+\Delta\theta} I(E,\theta)d\theta \tag{3.56}$$

Eine solche Verteilung entspricht der erwarteten horizontalen Verteilung der Synchrotronstrahlung bei idealen Elektronenstrahlbedingungen. In Abbildung 3.11 sind die berechneten Reflektivitäten an einem Siliziumreflektor bei $2mrad$ zu sehen unter der Berücksichtigung verschiedener Divergenzen $\Delta\theta$. Hierbei wird der Kurvenverlauf um die Energie, bei der erstmals Totalreflexion auftritt, abgeflacht.

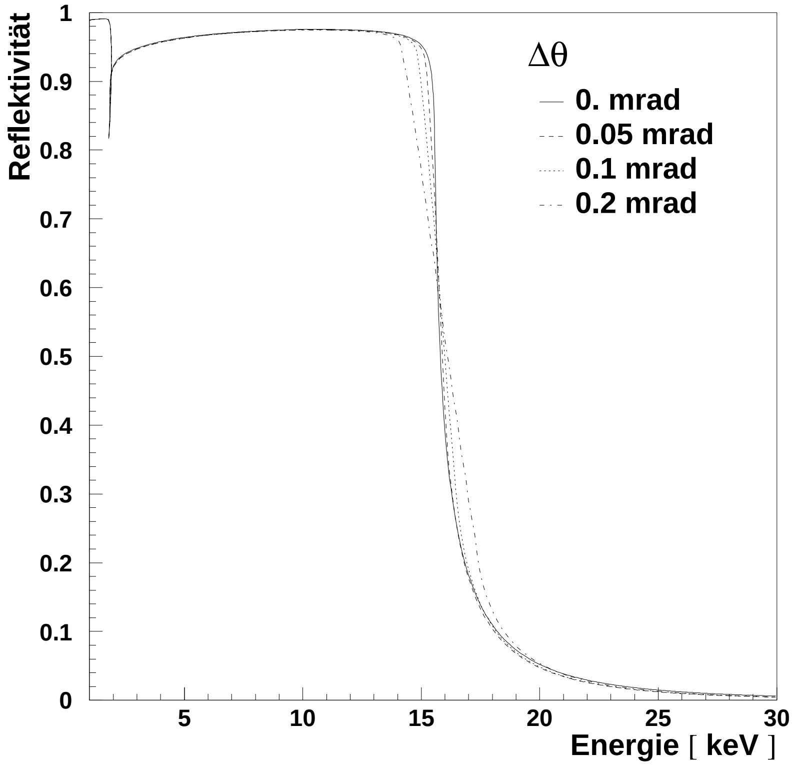

Abbildung 3.11: Reflektivität bei divergentem Strahl - Die Reflektivität an einer Siliziumoberfläche unter 2 *mrad* ist für verschiedene Strahldivergenzen gegen die Energie der einfallenden Strahlung aufgetragen.

Kapitel 4

Messungen mit Totalreflexion

Nachdem in den letzten beiden Kapiteln die Grundlagen der SYXRF und der TXRF erläutert wurden, erfolgt in diesem Kapitel die Beschreibung der Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit zur Durchführung kamen. Es wurde versucht, die in Kapitel 2 bereits erläuterten Vorteile der Anregung durch Synchrotronstrahlung mit der Totalreflexion zu verbinden. Zum einen wird durch die Polarisation der Strahlung der Streuuntergrund in der Ringebene unterdrückt [Wob95]. Zum anderen bieten die hohe Intensität und die geringe natürliche Divergenz ideale Voraussetzungen für die Anregung mit streifenden Einfall [Str94] [Goh91]. Im Gegensatz zu anderen TXRF Experimenten mit Synchrotronstrahlung [Iid86] [Rie95] wurde mit polychromatischer Strahlung angeregt, wobei aber teilweise mit einem Röntgenspiegel der höherenergetische Teil des Spektrums abgeschnitten wurde.
Sämtliche Messungen fanden am SYXRF Meßaufbau statt, der in Kapitel 2 beschrieben wurde. Es wurden einige Änderungen vorgenommen, die im folgenden erläutert werden. Im Anschluß wird die Nachweiswahrscheinlichkeit des Fluoreszenzdetektors bei streifendem Einfall der anregenden Strahlung abgeschätzt. Hiernach wird die Totalreflexion an einem Siliziumwafer, der als Röntgenspiegel benutzt wurde, beschrieben und dessen Eignung als Tiefpaßfilter bewertet. Als erste Fluoreszenzmessung bei streifendem Einfall wird die Messung an einem dreischichtigen Wafer vorgestellt, wobei anhand der Winkelabhängigkeiten der relativen Fluoreszenzintensitäten die Schichtdicken abgeschätzt werden. Für die eigentlichen TXRF Messungen sind verschiedene Objektträgeraterialien getestet worden. Zum Einsatz kamen schließlich reine Quarzwafer. Mit diesen Objektträgern wurden verschiedene Proben untersucht. Am Schluß des Kapitels erfolgt die Vorstellung einiger Meßergebnisse.

4.1 Aufbau des Experiments

Für die Messungen im Totalreflexionsbereich wurden am bestehenden Aufbau , so wie er für SYXRF Messungen verwendet wird [Hei95] [Mom96b] (siehe Kapitel 2.1), einige Modifikationen vorgenommen. Das Strahlrohr besteht bis zur Meßkammer

aus NW-40 Vakuumbauteilen, so daß Komponenten relativ unproblematisch ausgetauscht oder hinzugefügt werden können. Als erste Änderung wurde eine Spiegelhalterung eingebaut, in der ein Röntgenspiegel installiert werden kann. Sie befindet sich in einem NW-100 Rohrstück von 195 mm Länge, das hinter dem Blendensystem und vor den Strahlabsorbern liegt. In der Spiegelhalterung können Spiegel von einer Breite bis zu etwa 40 mm und einer Länge von $80 - 120\,mm$ befestigt werden. Mit drei Mikrometerstellschrauben, an denen die Halterung aufgehangen ist, kann der Spiegel von außen in einem beliebigen Winkel in den Strahl gestellt werden. Durch Drehen des Rohres um die Strahlachse kann der Spiegel zudem beliebig bezüglich der Polarisationsrichtung positioniert und somit die Ebene, in der der Strahl abgelenkt wird, frei gewählt werden. Die Justage des Spiegels erfolgt manuell. Das Rohrstück, in dem sich der Spiegel befindet, kann evakuiert werden. Üblicherweise beträgt der Druck in diesem Bereich jedoch 100 $mbar$, da unmittelbar davor eine Ionisationskammer liegt, die nicht im Vakuum betrieben werden kann.
Etwa 100 mm hinter dem Spiegel befindet sich ein Bleiabsorber, der in den Strahl hereingefahren werden kann. Hierdurch kann vorwärtsgestreute Strahlung oder der Anteil des Strahls, der bei sehr kleinen Winkeln den Spiegel nicht trifft, ausgeblendet werden.
Während der Fluoreszenzmessung wird nach wie vor ein Streuspektrum des Strahls senkrecht zur Polarisationsebene aufgenommen, um Aussagen über Intensität und spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung zu erhalten. Die Streumessung (Kaptonfolie unter 45°, vgl. Kapitel 2.1) findet nach der Reflexion am Röntgenspiegel statt. So kann die Änderung der spektralen Verteilung durch die Reflexion überprüft werden.
Die Mittelposition des Spiegelhalters liegt in einem Abstand von 880 mm vom Tar-

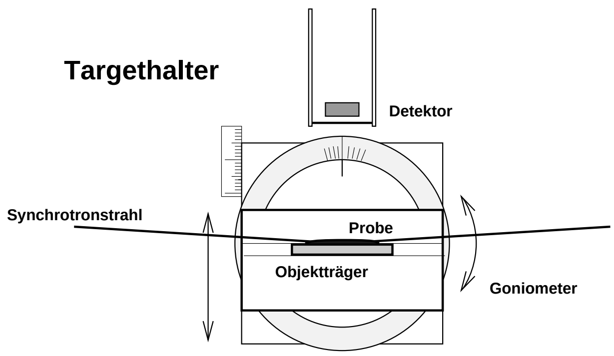

Abbildung 4.1: Targethalterung - Der Objektträger bzw. der zu untersuchende Reflektor wird in eine Targethalterung eingespannt, die üblicherweise bei SYXRF Messungen an kleinen Targets zum Einsatz kommt. Die Halterung befindet sich auf einem Goniometer und dieses auf einem XY-Tisch. Zu den TXRF Messungen wird der Reflektor mit dem Goniometer in einen flachen Winkel zum Strahl gestellt.

getpunkt entfernt, der durch den eintreffenden Strahl und die Mittelachse des Fluoreszenzdetektors definiert wird. Dort befindet sich ein Goniometer, das auf einem XY-Tisch installiert ist. Der gesamte Targetaufbau kann zudem noch in der Höhe veschoben werden. Bei den TXRF-Messungen wurde eine Targethalterung benutzt, die üblicherweise bei SYXRF Messungen an kleinen Targets zum Einsatz kommt. In der Halterung konnten TXRF-Objektträger oder Wafer fixiert werden und mit dem Goniometer in den Bereich des streifenden Einfalls gefahren werden. Da eine direkte manuelle Justage bei offenem Strahl nicht möglich ist, erfolgt dies über von außen steuerbare Schrittmotoren. Der Fluoreszenzdetektor kann je nach Strahllage bis auf etwa 15 bis 20 mm an den Strahl herangefahren werden. Um den Öffnungswinkel zu verkleinern wurde bei einigen Messungen ein zusätzlicher Aluminiumkollimator vor dem Berylliumfenster installiert.

Etwa 600 mm hinter der Targetposition befindet sich schließlich ein $ZnCd$ Leucht-

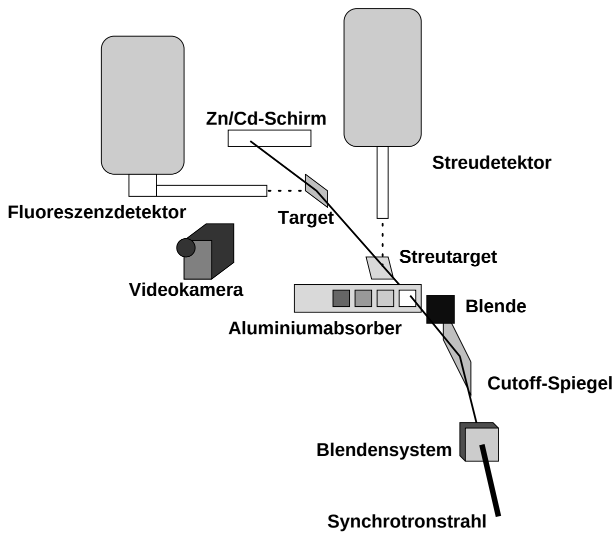

Abbildung 4.2: Modifizierter Aufbau für die TXRF Messungen

stofftarget, mit dem die Position des Strahls bestimmt werden kann. Über eine Videokamera kann so die Justage bzw. die Strahlablenkung von außen überwacht werden. Als Strahlablenkungsebene wurde im Regelfall die horizontale gewählt. Diese hat zum einen den Vorteil, daß die Divergenz dort kleiner oder zumindest leichter abzuschätzen ist. Zum anderen ist keine Schwankung der spektralen Verteilung zu erwarten (vgl. Kapitel 2.4.2). Wird beim streifenden Einfall der TXRF Objektträger an der Targetposition nicht vollkommen in der Mitte getroffen, kann der Auftreffpunkt der Strahlmitte bei einer Winkeländerung aus der Detektorachse herauswandern. Bei einer Änderung der spektralen Verteilung über die Strahlbreite, wie sie im vertikalen Fall vorliegt, führt dies zu einer Änderung der anregenden spektralen Verteilung der Strahlung, die im Bereich des Detektors liegt. Ein weiterer Grund speziell bei der Reflexion am Objektträger ist die Lage des Fluoreszenzdetektors. Dieser steht horizontal zur Targetposition, da die Streuung in der Polarisationsebene der Synchrotronstrahlung unterdrückt ist. Eine Änderung der Detektorposition ist daher nicht sinnvoll.

4.2 Öffnungswinkel des Detektors

Bei dem bei den Messungen verwendeten Fluoreszenzdetektor handelte es sich um einen Link-Detektor (*Oxford Instruments*). Im SYXRF Normalbetrieb wird dieser ohne zusätzlichen Kollimator betrieben. Daher stellt sich die Frage, inwieweit alleine durch die Konstruktion des Detektors der Winkel beschränkt ist, unter dem noch Strahlung in den Kristall gelangen kann. Um diesen Öffnungswinkel des Detektors zu bestimmen, wurden mit einem radioaktiven Eichpräperat (Americium 241) die relative Nachweiswahrscheinlichkeiten bei verschiedenen Abständen von der Detektormittelachse gemessen. Die Ebene, in der sich die Quelle befand, lag etwa 20 mm vor dem Berylliumfenster des Detektors. Die Quelle wurde auf der Höhe des Detektorkristalls horizontal verschoben, wobei in einem Bereich von $-30\ mm$ bis $30\ mm$ Abstand von der Detektormittelachse an verschiedenen Positionen Messungen durchgeführt wurden. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Hier werden die relativen Intensitäten der stärksten Linien der Am^{241}-Quelle gezeigt. Es fällt auf, daß die Intensität der Linien mit den niedrigen Energien stärker abfallen, was auf einen Absorptionseffekt schließen läßt.
Zu einer theoretischen Abschätzung des Öffnungswinkels wurde eine Blende direkt

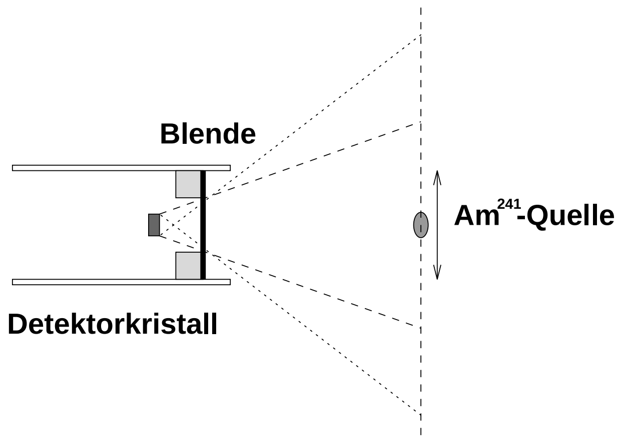

Abbildung 4.3: Meßprinzip - Eine Am^{214} Quelle wurde in einer Ebene 20 mm vor dem Berylliumfenster des Detektors bezüglich der Detektormittelachse verschoben, um den Öffnungswinkel des Detektors zu bestimmen

hinter dem Berylliumfenster angenommen. Die Größe des Detektorkristalls war mit einem Radius von 1.78 mm durch die angegebene Fläche von 10 mm^2 vorgegeben. Aufgrund von Messungen mit verschiedenen Abständen der Quelle vom Detektorkristall konnte die Lage der Ebene, in der die Quelle verschoben wurde, mit einem Abstand von $23mm$ bestimmt werden. Hiernach wurde mit verschiedenen Abständen und Radien der Blende versucht, eine theoretische Kurve an die gemessene Kurve anzugleichen. Zusätzlich wurde noch die höhere Luftabsorption bei größeren Abständen und die höhere Absorption im Detektor bei schrägem Einfall abgeschätzt. Die Absorptionseffekte spielen in diesem Fall allerdings kaum eine Rolle, wie in Tabelle 4.1 deutlich wird. Die angesprochene Energieabhängigkeit ist wohl eher auf Absorption

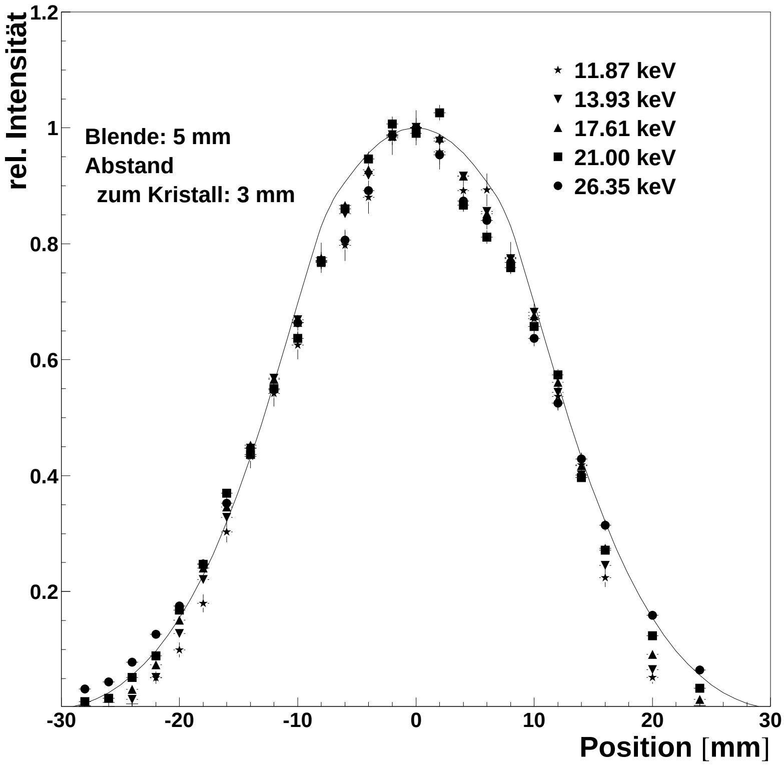

Abbildung 4.4: relative Linienintensitäten - Die Intensitäten NpL-Linien aus der Am^{241} Quelle sind gegen die Position der Quelle aufgetragen. Außerdem ist die theoretische Kurve für ein Kreisblende von $5\,mm$ Durchmesser hinter dem Berylliumfenster und einem Abstand von $3\,mm$ des Detektorkristalls von der Vorderkante dieser Blende eingezeichnet.

an der Kante der Blende zurückzuführen. Die beste Übereinstimmung der Kurven erhält man bei einem Blendendurchmesser von $5\,mm$ und einem Abstand von $3\,mm$ der Blende vom Detektorkristall.
Bei einigen Messungen mit streifendem Einfall wurden Kollimatoren verwendet. Es kamen hierbei im wesentlichen zwei Kollimatoren zum Einsatz. Der erste hatte einen Innendurchmesser von $10mm$ bei einer Länge von $20mm$ und der zweite einen Durchmesser von $8\,mm$ bei einer Länge von $18\,mm$. Es handelte sich hierbei um Alumini-

Absorber	Dicke	Transmission in %	
		11.87 keV	26.35 keV
Luft	20 mm	99.26	99.90
Luft	30 mm	98.89	99.84
Beryllium	8 μm	99.94	99.97
Beryllium	12 μm	99.91	99.96
Gold	15.0 nm	99.94	99.89
Gold	22.5 nm	99.90	99.83
Si-Totschicht	0.2 μm	99.90	99.99
Si-Totschicht	0.3 μm	99.86	99.97

Tabelle 4.1: Transmission durch die Absorber zwischen Probe und Detektor - Für die NpL_l und NpL_γ sind die Absorberdicken zum einem bei senkrechtem Einfall und zum anderen bei extrem schrägem Einfall (Faktor 1.5) betracchtet worden.

umkollimatoren, um mögliche Sekundäranregungen zu vermeiden. In Abbildung 4.5 sind für einen Detektorabstand von 30 mm vom einfallenden Synchrotronstrahl die gerechneten relativen Nachweiswahrscheinlichkeiten für verschiedene Ablagen von der Detektormittelachse aufgetragen. Dabei wurde zum einen der Detektor ohne Kollimator betrachtet und zum anderen der Öffnungswinkel der beiden verwendeten Kollimatoren abgeschätzt.

Bei Röntgenfluoreszenzmessungen mit streifendem Einfall sollte sich der Öffnungswinkel des Detektors auf den unmittelbaren Targetbereich beschränken. Ansonsten gelangt Untergrundstrahlung des Reflektors in den Detektor auch aus den Bereichen, in denen sich kein Targetmaterial befindet. Zumindest die vordere Kante des Reflektors, an der Streustrahlung entstehen kann sollte außerhalb des Detektorbereichs liegen.

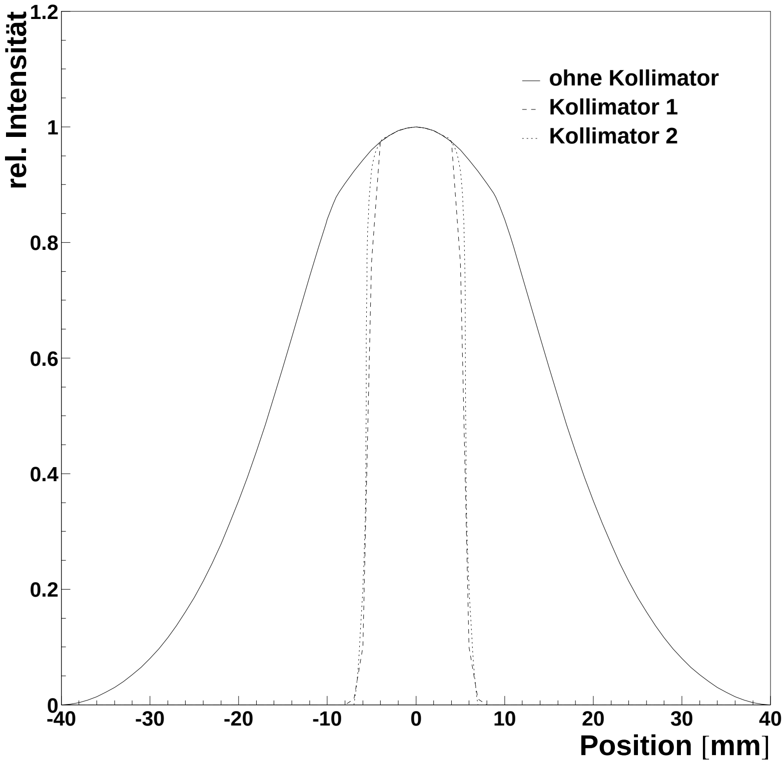

Abbildung 4.5: Öffnungswinkel bei Verwendung eines Kollimators - Analog zu Abbildung 4.4 sind hier die relativen theoretischen Intensitäten einer Röntgenquelle gegen deren Position neben der Detektormittelachse aufgetragen. Es wurde hierbei eine Ebene im Abstand von $30mm$ vom Berylliumfenster betrachtet. Die Absorption der Strahlung wurde nicht berücksichtigt. Die Kollimatoren sollen dabei Innendurchmesser von $10\,mm$ bzw. $8\,mm$ haben und Längen von $20\,mm$ bzw. $18\,mm$

4.3 Röntgenspiegel - 'high energy cutoff'

Als Röntgenspiegel wurde zunächst ein reiner Siliziumwafer verwendet. Aus der ursprünglich runden Platte mit einem Durchmesser von $100mm$ wurde ein etwa $30mm$ breites Stück aus der Mitte herausgeschnitten und in die Spiegelhalterung eingesetzt. Die Winkeleinstellung erfolgt, wie bereits erwähnt, manuell über drei Mikrometerstellschrauben. Hierzu fährt man zunächst mit den beiden vorderen Schrauben den Spiegel in den Strahl. Diese haben einen Abstand von $10\,mm$ und dienen dazu die Ablenkebene des Strahls zu justieren. Auf dem Fluoreszenzschirm läßt sich der Auftreffpunkt der Synchrotronstrahlung beobachten. Die Vorderkante des Spiegels wird möglichst nah am Strahl positioniert, ohne ihn aber dabei abzuschneiden. Hiernach kann mit der dritten Mikrometerstellschraube, die $80mm$ hinter den beiden vorderen liegt, die hintere Kante des Spiegels in den Strahl gefahren werden. Dabei enspricht ein Verstellweg von $80\mu m$ einer relativen Verkippung von $1mrad$. Allerdings können sich hierbei durch den Totgang in den Mikrometerschrauben und durch die flexible Aufhängung der Spiegelhalters Einstellfehler ergeben. Zudem können für die Wafer im voraus keinerlei Aussagen über die Planparallelität gemacht werden. Daher wird die Ablenkung des Strahls gleichzeitig auf dem Fluoreszenzschirm beobachtet. Bei einem Abstand von etwa 1500 mm des Spiegels vom Fluoreszenzschirm entspricht eine Ablenkung von $3\,mm$ einem Ablenkwinkel von $2\,mrad$ und einem Einfallswinkel des Strahls von 1 $mrad$ auf den Spiegel.

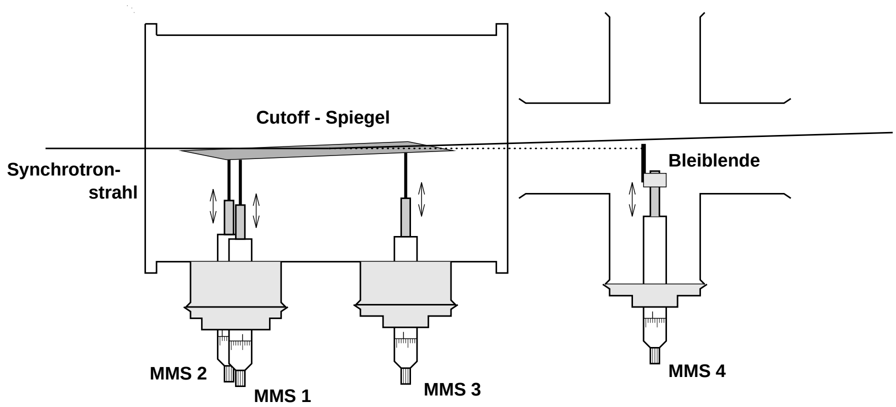

Abbildung 4.6: Spiegelhalterung - Der Ablenkspiegel befindet sich in einem Rohrstück von $100\,mm$ Durchmessser, das in das Strahlrohr eingebaut werden kann. Mit Hilfe von drei Mikrometerschrauben kann der Spiegel in den Strahl gefahren und dort justiert werden. Hinter dem Spiegel befindet sich ein Bleiabsorber, mit dem Reste des direkten Strahls und Streustrahlung ausgeblendet werden kann.

Eine weitaus genauere Bestimmung des Ablenkwinkels ergibt sich aus den Spektren, die mit dem Streudetektor (*KeVex*) aufgenommen wurden. Nach Gleichung 3.35 lassen sich aus der berechneten spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung und den berechneten Reflexionen am Cutoff Spiegel anregende Spektren für beliebige Einstellungen des Spiegels abschätzen. Mit den durch den Spiegel modifizierten spektralen Verteilungen lassen sich die theoretisch erwarteten Streuspektren berechnen [STR]. Diese können dann mit den tatsächlich gemessenen verglichen werden. Bei den üblichen SYXRF Messungen wird diese Methode verwendet, um kleine Änderungen in der anregenden spektralen Verteilung, etwa durch Schwankungen der Elektronenstrahlbreite, festzustellen. In Abbildung 4.7 sind die theoretischen Streuspektren für eine Elektronenenergie von $2.7\,GeV$ und einen Aluminiumabsorber von $0.7\,mm$ in Abhängigkeit vom Ablenkwinkel zu sehen.

Hierbei wurde die Energieskala bereits auf die Kanalbelegung im Streudetektor angepaßt. Die Intensität entspricht einem Elektronenstrom von $20\,mA$, einer Blendeneinstellung von $100 \times 100\,\mu m^2$ und einer Meßdauer von $300\,s$.

In Abbildung 4.8 sind die Streuspektren einer Meßreihe mit dem Siliziumspiegel zu sehen. Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von $2.7\,GeV$ und mit

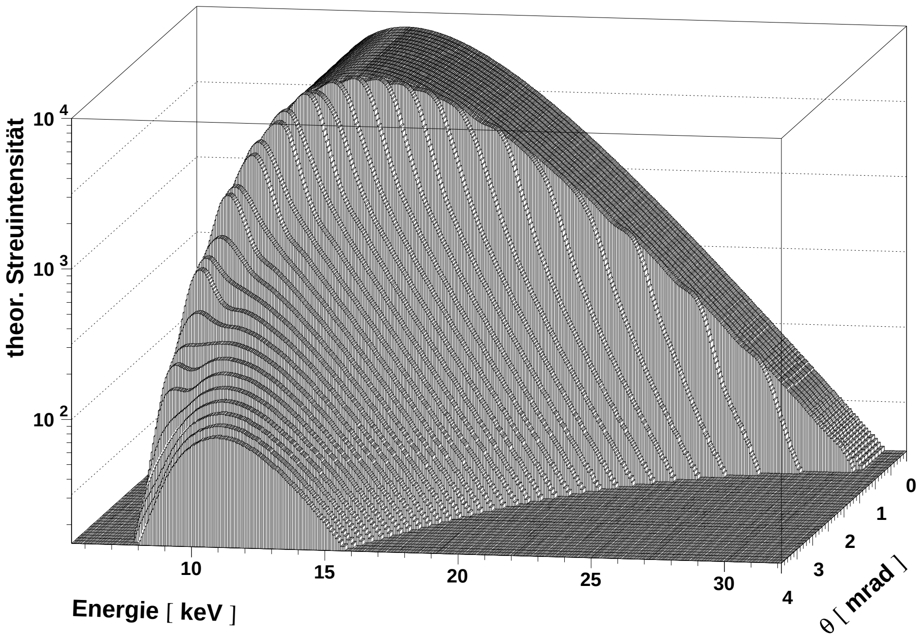

Abbildung 4.7: Streuspektren - Die theoretisch berechneten Spektren, die im Streudetektor zu erwarten sind, wurden gegen den Ablenkwinkel am Siliziumspiegel aufgetragen. Anhand des Streuspektrum läßt sich der Ablenkwinkel bestimmen.

einem Aluminiumabsorber von $0.7\,mm$ aufgenommen. Die Höhe der vertikalen Blende wurde dabei auf 100 und die Breite der horizontalen auf $50\mu m$ eingestellt. Der Vorschub der Mikrometerschraube zwischen den einzelnen Messungen betrug nach Ablesen $40\mu m$, was einer Winkeländerung von $0.5\,mrad$ entsprochen hätte. Nach Berechnung der theoretischen Streuspektren ergeben sich jedoch abweichende Winkelabstände. Dies dürfte in erster Linie an der Aufhängung der Spiegelhalterung liegen und nicht an den Mikrometerschrauben, da sich bei gleicher Einstellung der hinteren Schraube der Ablenkwinkel reproduzieren ließ.
Die entsprechenden theoretischen Streuspektren sind miteingezeichnet worden, wobei die gemessenen Streuspektren auf die oben vorgegebenen Meßparameter normiert wurden. Es zeigt sich, daß sich aufgrund der Streuspektren der tatsächliche Ablenkwinkel auf $< 50\mu rad$ genau bestimmen läßt. Im Bereich des Streubergmaximums dürfte die Empfindlichkeit sogar noch höher sein. Leichte Abweichungen im vorderen und hinteren Teil der Spektren lassen sich durch Streustrahlung und statistische Meßfehler erklären. Zudem mußte für den kleinsten Ablenkwinkel ein relativ hoher Normierungsfaktor angenommen werden. Das deutet darauf hin, daß der Spiegel hier nicht mehr voll getroffen wurde.

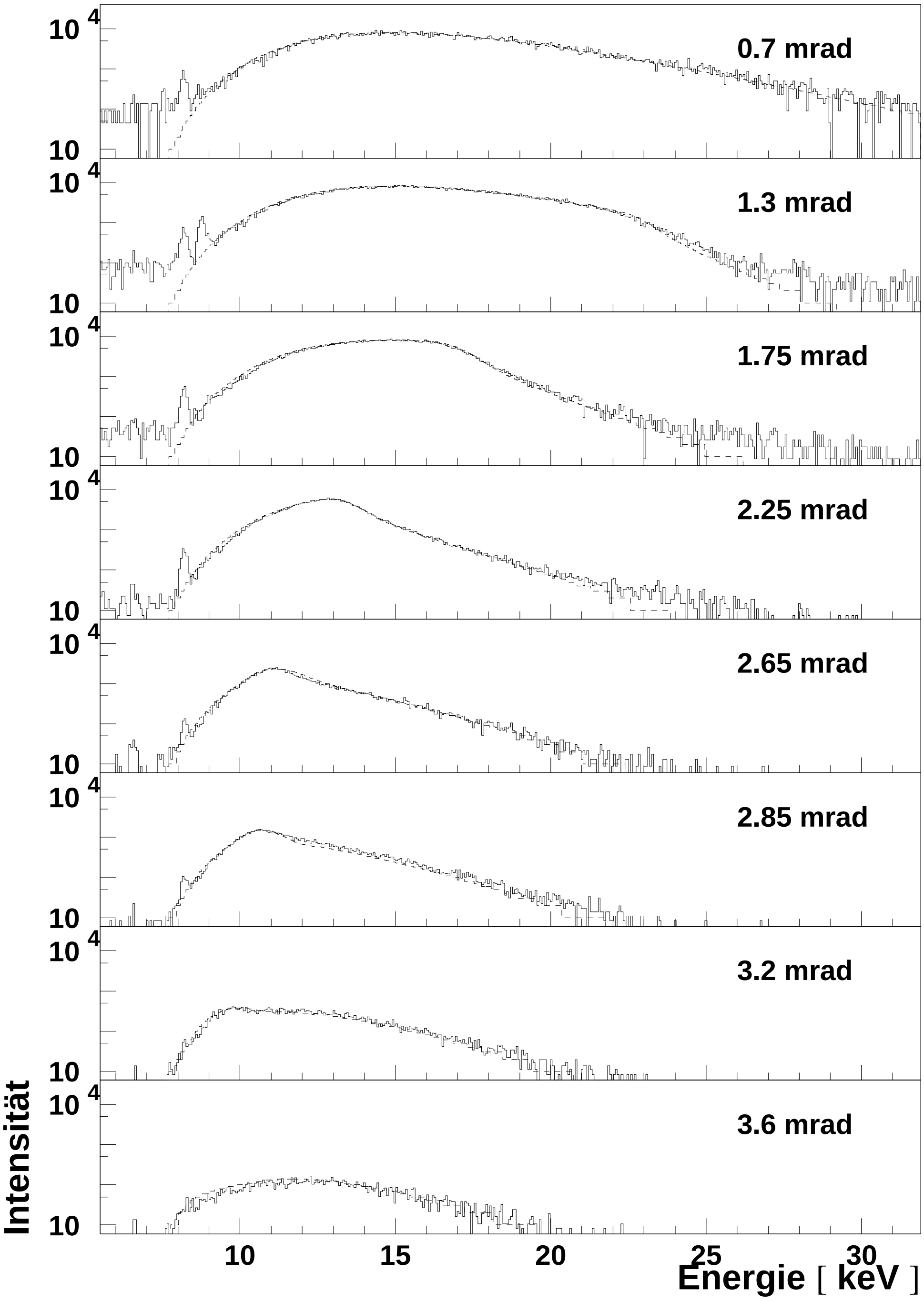

Abbildung 4.8: Streuspektren - Die Spektren wurden mit dem Streudetektor bei einer Elektronenenergie von 2.7 GeV und mit verschiedenen Ablenkwinkeln am Siliziumspiegel aufgenommen. Mit einem 0.7 mm Aluminiumabsorber wurde die anregende Strahlung aufgehärtet. Die Intensitäten sind auf einen Elektronenstrom von 20 mA normiert. Zusätzlich sind theoretisch berechnete Streuspektren eingezeichnet, die an die aufgenommenen Spektren angepaßt wurden.

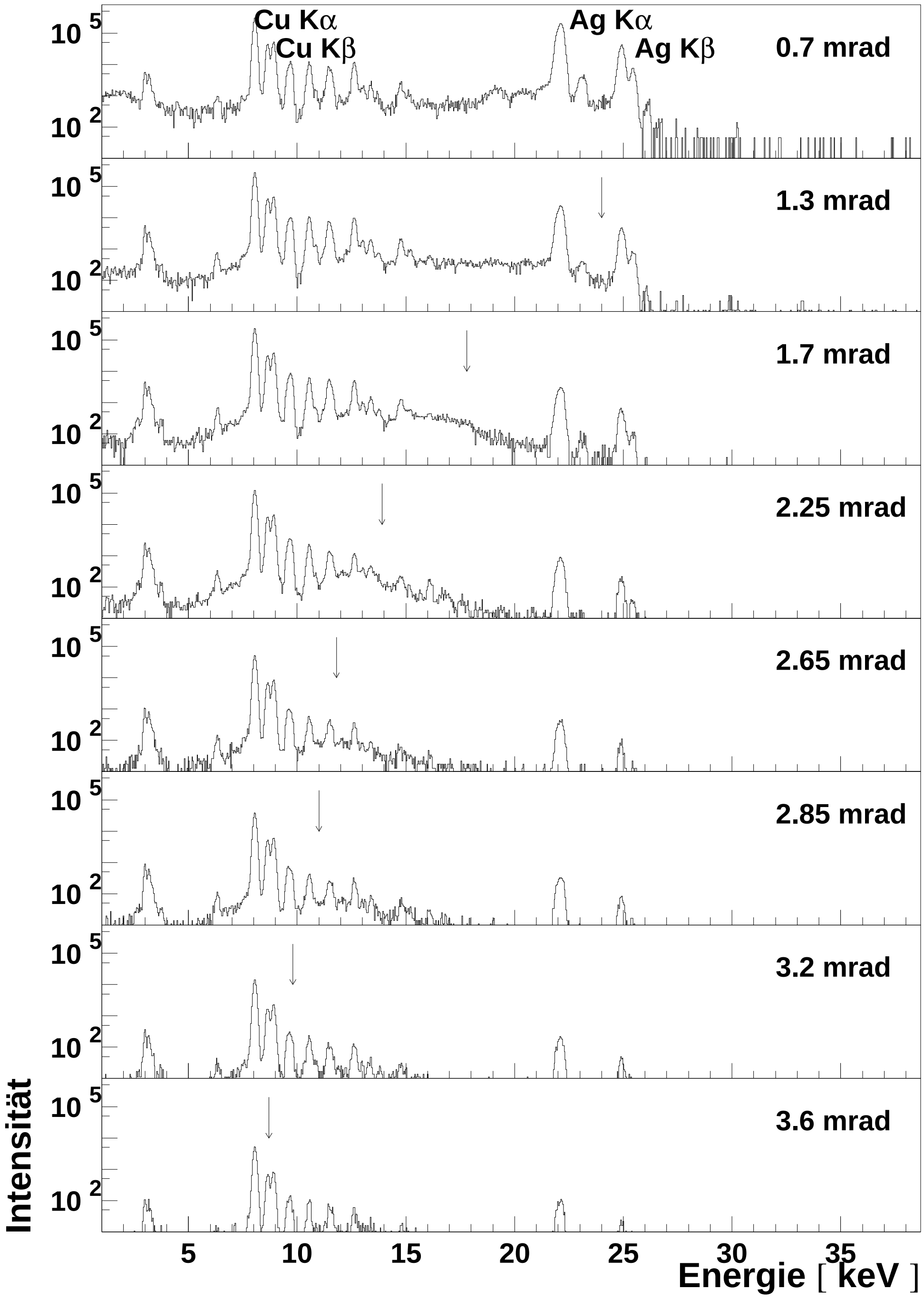

Abbildung 4.9: Fluoreszenzspektren - Zu sehen sind hier die Fluoreszenzspektren einer Cu/Ag Legierung, die den Streuspektren aus Abbildung 4.8 entsprechen. Die eingezeichneten Pfeile entsprechen den jeweiligen Cutoff-Energien.

In Abbildung 4.9 sind die entsprechend normierten Fluoreszenzspektren zu sehen. Bei dem Fluoreszenztarget handelte es sich um eine binäre Legierung aus Kupfer und Silber (Cu: 19.5 %, Ag: 74.7 %, außerdem Zn: 2.05%, Cd: 2.07%, Pb: 0.79%, Au: 0.71 %, laut Angabe). Man sieht, daß die Intensitäten bei einem Ablenkwinkel von 0.8 $mrad$ noch fast gleich hoch liegen. Die Intensitäten der AgK_α- und K_β-Linien nehmen bei größeren Winkeln sehr schnell ab. Dahingegen nehmen die Intensitäten der CuK_α-,CuK_β-Linien erst bei Winkeln $> 2\,mrad$ deutlich ab. Die Bindungsenergien der K-Schalen liegen bei $8.979\,keV$ für Kupfer und $25.514\,keV$ für Silber.

Die relativen gemessenen Fluoreszenzintensitäten von Kupfer, Silber und Blei sind

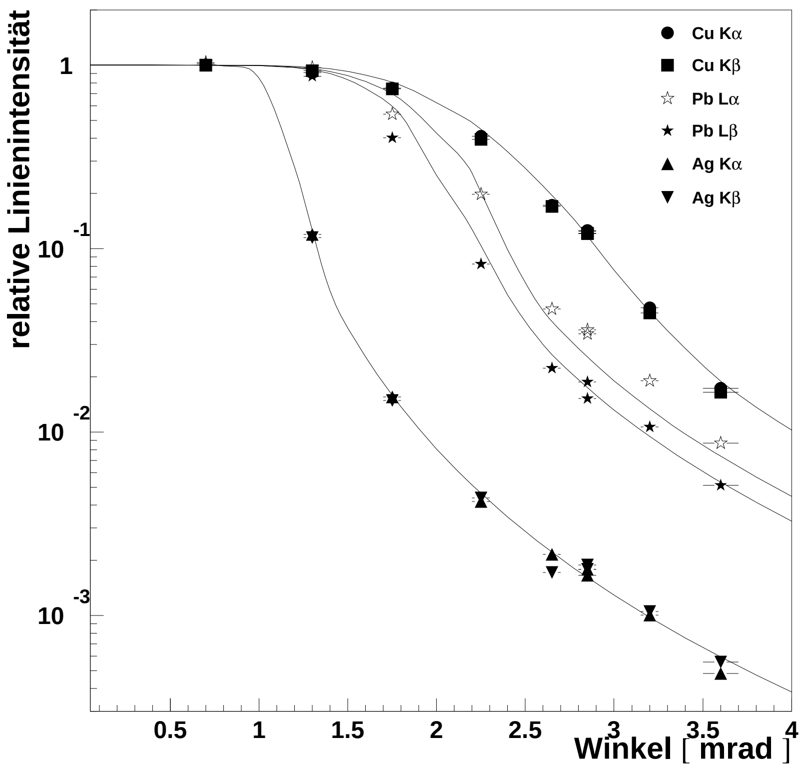

Abbildung 4.10: Relative Fluzoreszenzintensitäten - Aufgetragen sind hier die relativen Fluoreszenzintensitäten von Kupfer, Blei und Silber in den Spektren aus Abbildung 4.9 gegen den Ablenkwinkel des Siliziumspiegels. Die eingezeichneten Kurven entsprechen theoretisch berechneten Werten.

in Abbildung 4.10 gegen den Ablenkwinkel des Spiegels aufgetragen. Die eingezeichneten Kurven entsprechen der theoretischen K_α-Fluoreszenzintensität von Kupfer bzw. Silber und der L_α- und L_β-Intensität von Blei bei Berücksichtigung des Ablenkwinkels im anregenden Spektrum. Da die L-Strahlung im Gegensatz zur K-Strahlung auf der Anregung mehrerer Energieniveaus beruht, ergeben sich für PbL_α und PbL_β unterschiedliche Kurven. Die Bindungsenergien der L-Schalen liegen für

Blei im Bereich 13.055 bis 15.861 keV.
Die Intensitäten der Bleifluoreszenzstrahlung scheinen im Gegensatz zu Kupfer und Silber stark zu schwanken. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß durch die unterschiedliche Ablenkung des Strahls auch unterschiedliche Stellen auf dem Target angeregt wurden. Da mit einer relativ kleinen Blende gemessen wurde ($50 \times 100 \mu m^2$) können hierbei Inhomogenitäten in der Probe eine Rolle spielen.
Zur Verdeutlichung des Cutoffeffektes sind in Abbildung 4.12 die Fluoreszenzspektren eines Glasstandards bei verschiedenen Ablenkwinkeln aufgetragen (*NIST; SRM 610*). Die Messungen erfolgten bei einer Elektronenenergie von $2.3 GeV$, einem Aluminiumabsorber von $0.7\,mm$ und einer Blende von $100 \times 200 \mu m^2$. Die Bestimmung des Ablenkwinkels und die Intensitätsnormierung erfolgten hierbei ebenfalls über die Streuspektren. Es zeigt sich, wie die hochenergetischen Linien bei größeren Ablenkwinkeln sehr schnell kleiner werden. Um die Totalreflexion senkrecht zur Polarisationsrichtung zu prüfen, wurde das Rohrstück mit der Spiegelhalterung um 90° um die Strahlachse gedreht. Mit unterschiedlichen Ablenkwinkeln des Siliziumwafers wurden wieder Spektren der Cu/Ag Legierung aufgenommen. Bereits bei den Streuspektren zeigen sich allerdings Abweichungen von den erwarteten Reflektivitäten. Aufgrund der theoretischen Betrachtungen aus Kapitel 1.3 war ein höhere Divergenz der vertikalen Winkelverteilung zu erwarten. Daher wurde die Streuung bei einer Divergenz von $\pm 0.2\,mrad$ betrachtet. So konnte das theoretische Streuspektrum zwar besser an das aufgenommene angepaßt werden. Die aufgenommene Streustrahlung im hochenergetischen Bereich war allerdings immer noch höher als erwartet. Dies kann durch die fehlende Bleiblende erklärt werden, die bei der vertikalen Ablenkung nicht installiert werden konnte. Bei den Messungen wurde zwar darauf geachtet mit dem Spiegel selber den direkten Strahl auszublenden, aber dennoch konnte kohärente Streustrahlung von der Oberfläche des Wafers bis zur Targetposition gelangen.

Als Alternative zum reinen Silizium wurde ein Siliziumwafer mit einer $2.5\,\mu m$ dicken Titanschicht getestet [Pan94]. Die Einfallwinkel waren hierbei so klein, daß die Schichtdicke des Titans über der Eindringtiefe lag, und daß somit nur die Reflexion an der Titanschicht betrachtet werden mußte. Die Messungen der Cu/Ag Legierung wurden bei einer Elektronenenergie von $2.3\,GeV$ und mit einem Aluminiumabsorber von $1.2\,mm$ durchgeführt. Auch hier konnten die aufgenommenen Streuspektren erst unter der Annahme einer genügend großen Divergenz von diesmal sogar $\pm 0.5\,mrad$ theoretisch rekonstruiert werden. Dies kann allerdings auch an einer Abweichng der Oberfläche von der ideal planen Form liegen. Nimmt man zum Beispiel eine kreisförmig deformierte Oberfläche an (siehe Kapitel 3.9.3), so würde eine Divergenz von $\pm 0.5\,mrad$ bei einem $100\,mm$ langen Spiegel einer Abweichung von $1.3\,\mu m$ entsprechen. Dies könnte zum einen auf einer mechanischen Deformierung des Spiegels beruhen oder zum anderen auf einer schwankenden Dicke der Titanschicht.
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich mit dem Siliziumwafer zumindest bei der Ablenkung in horizontaler Richtung zufriedenstellende Ergebnisse erreichen lassen. Die Mechanik der Spiegelhalterung kann jedoch noch verbessert werden. Zur Zeit ist es noch notwendig, die Ablenkwinkel anhand der aufgenommenen Streuspektren

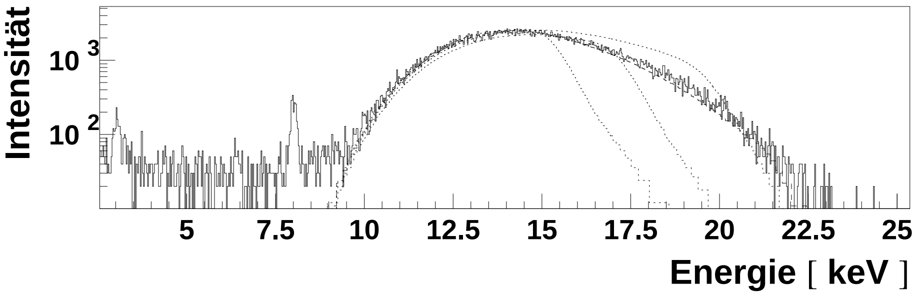

Abbildung 4.11: Streuspektrum mit Titanspiegel - Das Streuspektrum, das hier zu sehen ist, wurde nach einer Reflexion an dem titanbeschichteten Wafer aufgenommen. Die gepunkteten Kurven entsprechen theoretischen Streuspektren bei Ablenkwinkeln von 2.0, 2.3 und 2.6 $mrad$. Es war nicht möglich, ein theoretisch berechnetes Streuspektrum akzeptabel an das experimentelle anzupassen. Erst ein Reflexionswinkel von 2.3 $mrad$ mit einer angenommenen Divergenz von 0.5 $mrad$ (gestrichelte Kurve) brachte ein zufriedenstellendes Ergebnis.

nachträglich zu bestimmen. Während der Messung können die Ablenkwinkel über den Zn/Cd Fluoreszenzschirm überprüft werden. Außerdem läßt sich anhand der meist sichtbaren Grenzenergie in den Streuspektren, der Ablenkwinkel auch ohne eine theoretische Rechnung anpassen.

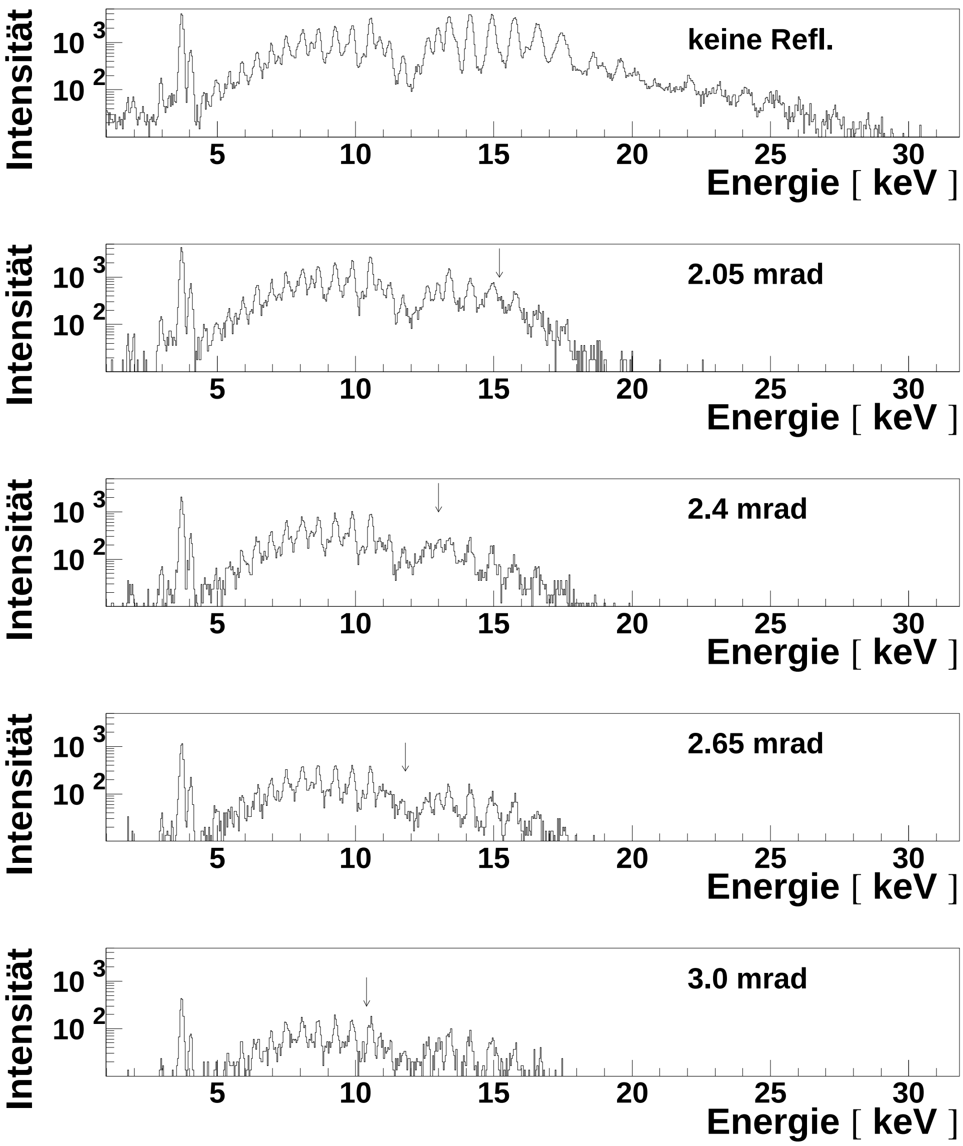

Abbildung 4.12: Fluzoreszenzspektren SRM 610 - Die fünf Spektren stammen von einem mit Spurenelementen dotierten Glasstandard (*NIST, SRM 610*). Sie wurden bei verschiedenen Ablenkwinkeln am Siliziumspiegel aufgenommen. Eingezeichnet sind wieder Pfeile, die die jeweiligen Cutoff - Energien markieren.

4.4 Mehrschichtige Targets

Mit Hilfe der Winkelabhängigkeit der Eindringtiefe bei streifendem Einfall wurden an einem dreischichtigen Target erste Versuche einer schichtenaufgelösten Fluoreszenzmessungen bei polychromatischer Anregung durchgeführt. Es handelte sich dabei um einen beschichteten Siliziumwafer (Durchmesser 100 mm). Auf der Siliziumoberfläche lag eine Chromschicht und darauf eine Goldschicht. Die Dicken der beiden oberen Schichten sollten jeweils im Bereich 5 bis 50 nm liegen [Pan94]. Eine SYXRF Analyse des Wafers ergab eine Dicke der Goldschicht von etwa 10 nm und der Chromschicht von etwa 20 nm.
Eine programminterne Steuerung des Goniometers ist zur Zeit noch nicht möglich. Daher wurde der Winkel zu jeder Messung einzeln eingestellt. Die Meßdauer war jeweils 300 s.
Die ersten Messungen bei streifendem Einfall wurden zunächst ohne Kollimator durchgeführt. Um eine ausreichende Anregung der Silizium K-Schale (1.839 keV) zu ereichen, wurde ein Aluminiumabsorber von 0.7 mm gewählt. Dies führte teilweise zu recht hohen Fluoreszenzintensitäten, so daß der Detektor in eine relativ weite Position zurückgefahren werden mußte (9 bis 10 mm vom Strahl entfernt). Dadurch ergaben sich zu hohe Si- und Ti-Raten für kleine Winkel, da Anregungen und Streuungen an der Vorderkante des Wafers im Öffnungswinkel des Detektors lagen. Der Öffnungswinkel wurde daher bei den späteren Messungen durch Kollimatoren auf den unmittelbaren Bereich vor dem Detektor beschränkt.
In Abbildung 4.13 sind die aufgenommenen relativen Fluoreszenzintensitäten für Silizium, Chrom und Gold zu sehen. Die Messungen wurden jeweils mit einem der beiden Kollimatoren (vgl. Kap 4.2) durchgeführt (links: 10 mm Innendurchmesser, rechts: 8 mm Innendurchmesser). Zudem stand der Fluoreszenzdetektor bei der ersten Messung (links) in einer näheren Position zum Target. Wie deutlich zu sehen ist, konnte so die Fluoreszenzstrahlung des Siliziums im Gegensatz zur zweiten Messung mit einer akzeptablen Zählrate aufgenommen werden. Allerdings hatte dies zur Folge, daß die aufgenommene Goldfluoreszenzintensität eventuell aufgrund der Detektortotzeit teilweise unterdrückt wurde. Bei der zweiten Messung ist ein ausgeprägtes Maximum der Goldfluoreszenz bei einem Winkel von etwa 5 bis 6 $mrad$ zu erkennen. Das Maximum ist bei der ersten Messung zwar auch zu erkennen, aber es ist anscheinend durch die genannten Totzeiteffekte unterdrückt.
Die einzelnen Fluoreszenzspektren wurden anhand der aufgenommenen Streuspektren aufeinander normiert. Der abgeschätzte Fehler für die Normierung liegt bei 5 %. Der Winkel wurde mit dem beschriebenen Goniometer eingestellt. So kann der relative Fehler mit < 0.1 $mrad$ angenommen werden, was etwa einem Schritt des Schrittmotors entsprechen würde. Hinzu kommt ein absoluter Fehler, da die Nullstellung der Reflexion nur schwer zu bestimmen ist. Hierdurch verschieben sich die Kurven allerdings nur entlang der Abzisse. Problematisch war die Bestimmung der Strahlbreite, die über die Detektorgeometrie die meßbare Intensität beeinflußt (siehe Kapitel 3.8). Bei der ersten Messung war eine horizontale Blende von 200 μm Breite eingestellt und bei der zweiten eine Blende von 300 μm.

Die relative Intensität der AuL_α- und AuL_β- Linie speziell bei der zweiten Messung ließ eine Abschätzung der Schichtdicke des Goldes zu. Hierzu wurden auf Grundlage der Gleichung 3.41 die theoretischen relativen Fluoreszenzintensitäten für verschiedene Schichtdicken berechnet. In Abbildung 4.14 ist eine Beispielrechnung für unterschiedlich dicke Kobaltschichten auf einer Siliziumoberfläche zu sehen. Für eine monochromatische Anregung von 17.44 keV wurde die jeweilige relative Intensität der CoK_α-Linie berechnet. Die Ergebnisse wurden mit veröffentlichten Berechnungen anderer Arbeitsgruppen verglichen [dBoe91] [Schw92].
Um eine polychromatische Anregung zu berücksichtigen, mußten die Fluoreszenzwahrscheinlichkeiten über das anregende Spektrum integriert werden. Mit Hilfe tabellierter Ionisationsquerschnitte der AuL-Schalen, der Wahrscheinlichkeiten für Coster-Kronig Übergänge und der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Fluoreszenzübergänge [Sco73] [Kra78] konnten die relativen Fluoreszenzintensitäten der L_α- und L_β- Strahlung für einzelne anregende Energien berechnet werden. Die anregende spektrale Verteilung, die zur Berechnung benutzt wurde, entsprach einer Elektronenenergie von 2.3GeV und einem Aluminiumabsorber von 0.7 mm. Nach Gleichung 3.38 wurde die Detektorgeometrie berücksichtigt. Die Absorption der Fluoreszenzstrahlung wurde vernachlässigt, da sie zum einen aufgrund der dünnen Schicht klein ist und da sich zum anderen der Winkel der Targetoberfläche zur Detektormittelachse kaum ändert.
In Abbildung 4.15 sind die theoretischen Fluoreszenzintensitäten der AuL_α- und AuL_β-Linie gegen den Einfallwinkel aufgetragen. Dabei wurde eine Chromschicht von 20 nm und Goldschichten von 6, 7, 8 bzw. 10 nm angenommen. Eingezeichnet sind zudem die entsprechenden gemessenen Fluoreszenzintensitäten, wobei der Winkel allerdings um -0.3 $mrad$ korrigiert werden mußte. Der Kollimator, der bei der Messung benutzt und bei der Rechnung berücksichtigt wurde, hatte einen Innendurchmesser von 8 mm und eine Länge von 18 mm. Der Targetpunkt lag hierbei in einem Abstand von 90 mm zum Detektorkristall. Um die theoretischen Kurven an die experimentellen Werte anzupassen, mußte eine Strahlbreite von 600 μm am Targetpunkt angenommen werden. Die Divergenz des Strahls wurde bei den Berechnungen nicht berücksichtigt. Sie würde den Kurvenverlauf allerdings nur geringfügig verwischen.
Die Kurven haben für kleine Winkel einen in etwa gleichen Verlauf, da die Schichtdicke dort wegen der geringen Eindringtiefe kaum eine Rolle spielt. Die Intensität steigt zunächst aufgrund des Targetwinkels (siehe Kapitel 3.8) und des wachsenden Anteils der eindringenden Strahlung an. Da der eindringende Strahl gebrochen wird, ist die Strecke durch die Schicht länger. Bei größeren Einfallswinkeln, die zudem nicht mehr so stark gebrochen werden, nimmt die Strecke durch die Schicht und somit auch die Fluoreszenzintensität ab. Die Nebenmaxima und -minima in den Kurven sind mit der Reflektivität des Gesamtsystems zu erklären. Ist diese klein, so dringt mehr Strahlung in die Goldschicht ein. Für größere Winkel laufen die Kurven jeweils auf ein Plateau hinaus. Die relativen Höhen der Plateaus entsprechen den unterschiedlichen Goldschichtdicken. Die Dicke der Chromschicht hat bei diesen Goldschichtdicken kaum Einfluß auf die Goldfluoreszenzintensität.

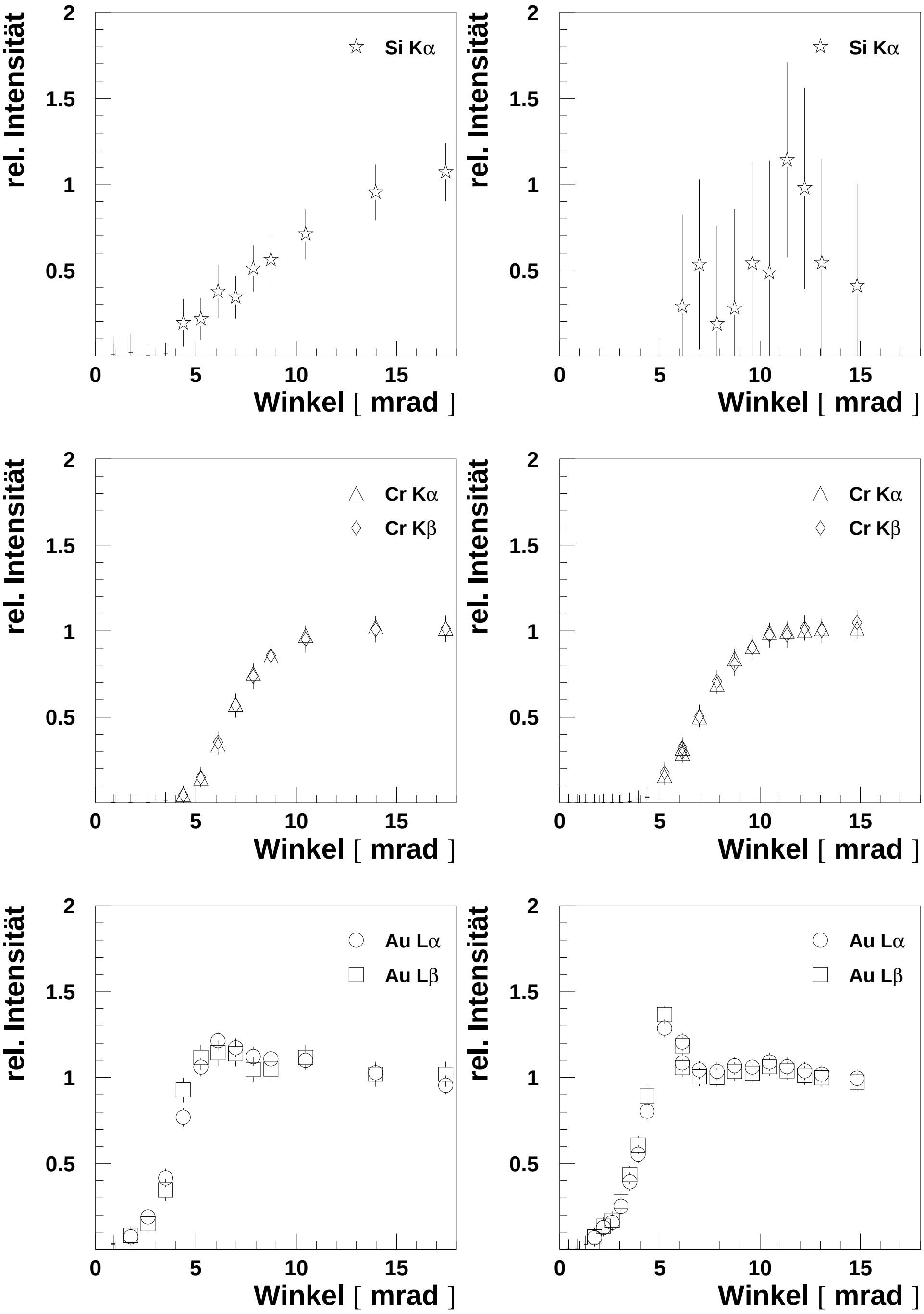

Abbildung 4.13: Relative Fluoreszenzintensitäten einer dreischichtigen Probe - Zu sehen sind hier die gemessenen relativen Fluoreszenzintensitäten der Siliziumbasisschicht und der beiden aufliegenden Schichten aus Chrom und Gold. Die Messungen links und rechts wurden jeweils mit unterschiedlichen Kollimatoren durchgeführt (siehe Beschreibung im Text). Die einzelnen Fluoreszenzspektren sind anhand der Streumessungen gegeneinander normiert worden.

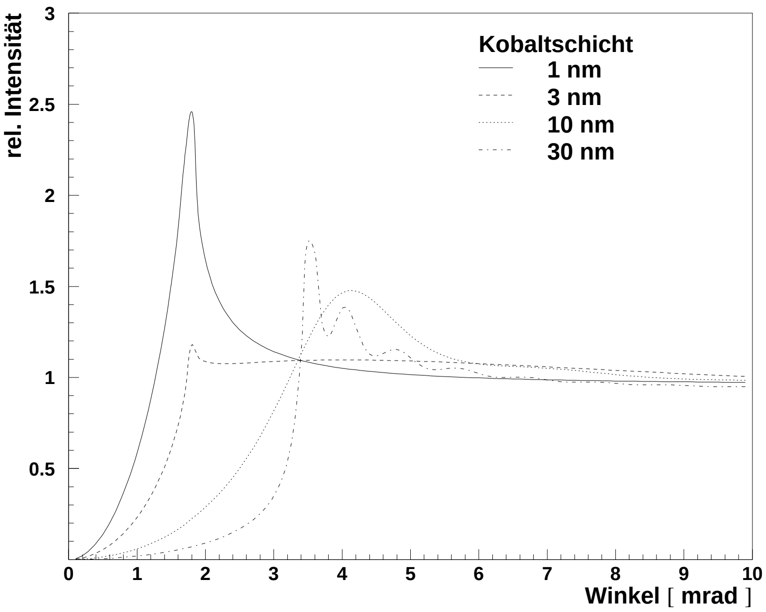

Abbildung 4.14: Theoretische relative Fluoreszenzintensität einer Kobaltschicht auf Silizium - Zum Test des Programms wurden für eine monochromatische Anregung von 17.44 keV (MoK_α) die Fluoreszenzintensitäten unterschiedlich dicker Kobaltschichten auf einer Siliziumoberfläche berechnet. Zu sehen sind die theoretischen relativen Fluoreszenzintensitäten der CoK_α-Linie bei Schichtdicken von 1, 3, 10 und 30 nm. Die Fluoreszenzanregung an sich ist hierbei der Übersicht halber auf 1 normiert, d.h. alle Kurven laufen für größere Winkel auf ein Plateau von 1 hinaus. Tatsächlich wächst die Fluoreszenzintensität insgesamt mit der Schichtdicke (siehe Abbildung 4.15). Bei den kleinen Schichtdicken ist deutlich die Reflexion an der Siliziumschicht zu erkennen. Die CoK_α-Linie durchläuft beim kritischen Winkel für Silizium (1.8 $mrad$) ein Maximum. Die Reflexion an der Kobaltschicht ist aufgrund von Interferenz unterdrückt. Bei größeren Schichtdicken ist die Reflexion an der Kobaltschicht allerdings entscheidend. Der kritische Winkel liegt bei 3.6 $mrad$. Die Anregung ist dort maximal, da zum einen die Transmission in die Kobaltschicht ansteigt und zum anderen der Einfallswinkel extrem flach ist. Die Nebenmaxima und -minima entsprechen der schwankenden Reflektivität des Gesamtsystems. Ist diese niedrig so dringt mehr anregende Strahlung in die obere Schicht ein und umgekehrt. Die Kurven stimmen mit von anderen Arbeitsgruppen veröffentlichten Berechnungen überein [dBoe91] [Schw92].

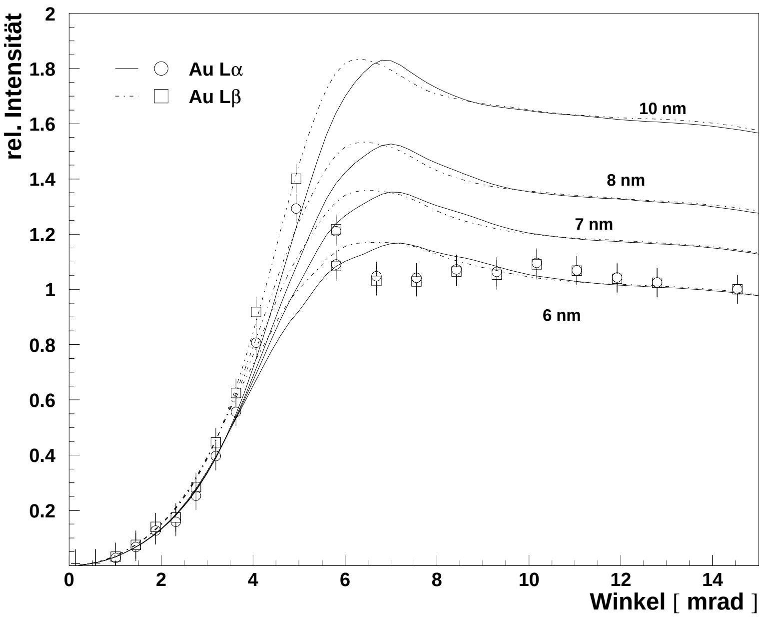

Abbildung 4.15: Relative Fluoreszenzintensitäten der Gold L Linien - Zu sehen sind zum einen die relativen Fluoreszenzintensitäten der AuL_α- und AuL_β-Linie aus der zweiten Messung und zum anderen gerechnete Kurven für eine Chromschicht von 20 nm und Goldschichten von 6, 7, 8 bzw. 10 nm. Die angenommene Strahlbreite liegt bei 600 nm und als Kollimator wurde der Kollimator 2 (8 mm Innendurchmesser) berücksichtigt. Im Gegensatz zu Abbildung 4.14 wurde die Schichtdicke bei der Fluoreszenzintensität berücksichtigt, so daß die Höhen der Plateaus für die größeren Winkel im Verhältnis der Schichtdicken zueinader verschoben sind. Der Verlauf für kleine Winkel ist jeweils gleich, da dort die Eindringtiefe unter der Schichtdicke liegt.

Die experimentellen Werte wurden im vorderen Bereich der Kurven an deren Höhe angepaßt. Im Gesamtverlauf der Kurven scheinen die Werte am ehesten einer Schichtdicke zwischen 6 und 7 nm zu entsprechen. Im vorderen Teil scheinen sie allerdings eher auf der Kurve für die 10 nm Goldschicht zu liegen. Allerdings stimmen die experimentelle Werte gerade im Bereich des Maximums der theoretischen Kurven nicht mit diesen überein. Das Maximum der experimentellen Werte liegt etwa bei 5 $mrad$ und das der theoretischen Kurven etwa bei 6 $mrad$. Gerade im Bereich 6 bis 9 $mrad$ liegen die experimentellen Werte etwas zu niedrig. Das kann daran liegen, daß dort bei relativ hohen Elektronenströmen gemessen wurde. Eine doppelte Messung bei 6 $mrad$ scheint darauf hinzuweisen, daß die gemessene relative Intensität von der Höhe des Elektronenstroms abhängt. Die erste Messung fand bei 15 mA statt und liegt mit ihrer relativen Intensität etwa 15% über der Messung bei 70 mA.
Aus Messungen von vertikalen Strahlprofilen während eines Meßzyklus ist bekannt, daß sich die vertikale Elektronenstrahlbreite mit der Höhe des Elektronenstroms ändert. Nimmt man dies auch für die horizontale Elektronenverteilung an, so würde dies eine größere Elektronenstrahlbreite zur Folge haben, was die zu geringe Intensität erklären kann.
Ein Fehler bei der Winkeleinstellung, mit dem die Abweichungen zu erklären sind, ist nahezu auszuschließen. Dazu müßte das Goniometer zwischen den einzelnen Messungen jeweils etwa ein bis zwei Schritte zuviel gelaufen sein. Der Verlauf der Chromfluoreszenzkurven scheint aber, wie in Abbildung 4.16 zu sehen ist relativ gut mit den Meßwerten bei den angenommenen Winkeln übereinzustimmen.
Ein Fehler in der Rechnung ist insofern auszuschließen, als daß zumindest für monochromatische Anregung das Programm überprüft wurde. Allerdings könnten bei der Integration über die Energie Fehler aufgetreten sein. Das Maximum des anregenden Synchrotronspektrums lag bei 14 keV. Diese Energie liegt im Bereich der Gold L-Kanten. Wie man in Abbildung 3.3 erkennen kann, ist in diesem Bereich die Reflektivität stark durch die Absorption im Gold bestimmt. An den Absorptionskanten kann es hierdurch leicht zu Fehlern bei der Berechnung der Reflektivität kommen. Das Maximum der experimentellen Werte bei 5 $mrad$ würde einer Anregung mit einer maximalen Intensität bei etwa 18 keV entsprechen.

Die Dicke der Chromschicht kann man über die relativen Fluoreszenzintensitäten aus dem Chrom abschätzen. Dies ist in Abbildung 4.16 zu sehen, bei der für eine feste Goldschicht von 7 nm unter Annahme verschiedener Chromschichtdicken die CrK_α-Strahlung berechnet wurde. Zum Vergleich sind die relativen Fluoreszenzintensitäten von Chrom aus der ersten Messung eingetragen. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des Chroms von der Schichtdicke ist nicht so charakteristisch, wie bei der Goldschicht. Je dicker die Schicht ist, desto flacher wird die Kurve. Im betrachteten Winkelbereich liegt kein Intensitätsmaximum. Die Kurve für die 20 nm Chromschicht scheint am besten zu passen. Allerdings ist auch hier zu bedenken, daß der Verlauf der Kurve von der angenommenen Strahlbreite abhängt.
Die Goldschicht kann somit mit etwa 6 bis 10 nm abgeschätzt werden und die Chromschicht mit etwa 20 bis 40 nm. Diese Abschätzung beruht allein auf relativen Fluoreszenzintensitäten, während bei den oben erwähnten SYXRF Messungen

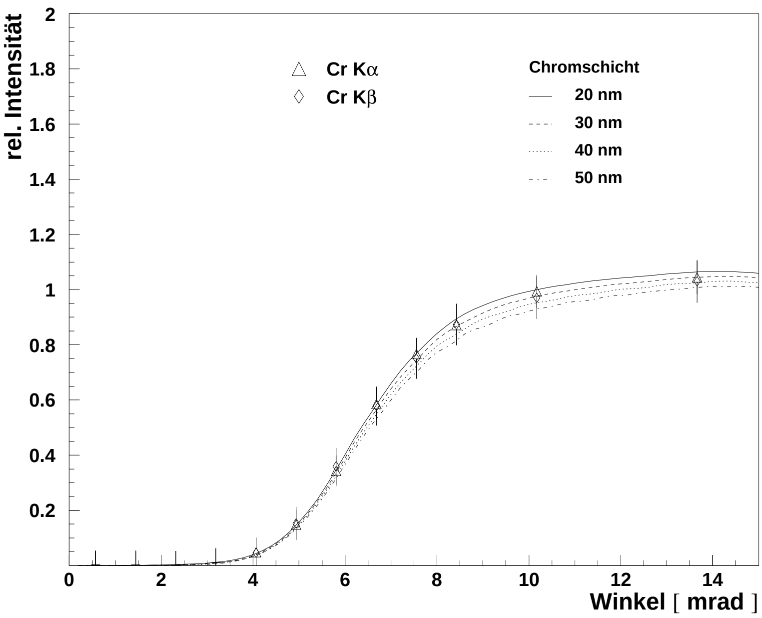

Abbildung 4.16: Relative Fluoreszenzintensitäten der CrK_α- und CrK_β-Linie - Zu sehen ist die gerechnete relative Fluoreszenzintensität der CrK_α-Linie für eine Goldschicht von 7 nm und Chromschichten von 20,30,40 bzw. 50 nm. Die eingetragen Werte stammen aus der ersten Messung. Zur Berechnung der Kurven wurden die Werte des entsprechenden Kollimators benutzt und eine Strahlbreite von 300 μm angenommen.

die absoluten Flächenbelegungen bestimmt worden sind. Größere Schwierigkeiten als erwartet, ergaben sich durch die Berücksichtigung der Strahlbreite bei der relativen Nachweiswahrscheinlichkeit im Detektor. Die Strahlbreite mußte bei einer horizontalen Blende von $300\,\mu m$ mit $600\,\mu m$ angenommen werden, und schien sich zudem bei hohen Elektronenströmen zu verbreitern. Es wäre von Vorteil, durch kürzere Meßzeiten und eine automatisierte Winkeleinstellung zumindest die Änderung der Strahlbreite während einer Meßreihe zu vermeiden.
Die Anregung geschah durch das gesamte Synchrotronspektrum bei einem Aluminiumabsorber von $0.7\,mm$. Bei monochromatischer Anregung würde sich eine schärfere Ausbildung der Kurvenmaxima und -minima ergeben. Eine andere Möglichkeit wäre es, das anregende Synchrotronspektrum durch einen dickeren Aluminiumabsorber weiter aufzuhärten. So würden die Unsicherheiten bei der Berechnung der Reflektivitäten an den AuL-Kanten weniger ins Gewicht fallen.

4.5 TXRF mit Objektträger

4.5.1 Objektträger

An einen Objektträger, der bei der TXRF eingesetzt wird, werden einige Anforderungen gestellt [Schw92]:

- plane und glatte Oberfläche, bzw. polierbar
- hohe Reflektivität
- keine Fluoreszenzanregung im untersuchten Energiebereich
- keine Kontaminationen
- beständig gegen chemische und mechanische Belastung, mehrfach einsetzbar
- hydrophob (je nach Art des Probenauftrags)
- akzeptable Kosten

Zu ersten Test der TXRF mit Objektträgern wurden einfache Glasobjektträger verwendet, wie sie üblicherweise bei der Mikroskopie benutzt werden. Es stellte sich jedoch heraus, daß diese bereits aufgrund ihrer Zusammensetzung als Objektträger bei Röntgenfluoreszenzmessungen ungeeignet sind.
Es wurden vor allem Bestandteile an Kalium, Kalzium, Eisen und Strontium nachgewiesen. Alle vier Elemente sind mit ihren Oxiden bekannte Zusatzstoffe bei der Glasherstellung. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse einer SYXRF Messung eines solchen Glasobjektträgers zu sehen: Außerdem wurden Fragmente des bereits vorgestellten reinen Siliziumwafers und des titanbeschichteten Wafers getestet. Der Siliziumwafer stellte sich als relativ rein in seiner Zusammensetzung heraus (Eisen und Kupfer unter $50\,ppm$, Zink unter $20\,ppm$). Es ergaben sich jedoch aufgrund seiner Kristallstruktur Braggreflexe, die im Spektrum störten. Die Intensität und Energie

Oxid	Anteil in %
K	0.6±0.1
Ca	3.8±0.4
Fe	0.057±0.003
Sr	0.010±0.003

Tabelle 4.2: Mit SYXRF gemessene Zusammensetzung eines Glasobjektträgers

der Reflexe war winkelabhängig.
Beim beschichteten Wafer ergab sich erwartungsgemäß eine starke Ti$K_\alpha-$, TiK_β-Strahlung. Diese konnte zwar bei kleinen Einfallwinkeln reduziert werden, störte aber dennoch gerade im niederenergetische Teil des Spektrums. Zudem konnten Anteile an Eisen (etwa 0.4%) und Nickel (etwa 600 ppm) in der Titanschicht nachgewiesen werden.
In Abbildung 4.17 sind mit SYXRF aufgenommenen Spektren der getesteten Reflektoren zu sehen. Die Zusatzlemente im Glasobjektträger sind deutlich zu erkennen. Bei dem Siliziumwafer treten im Spektrum, daß unter 45° aufgenommen wurde, insgesamt drei Braggreflexe (12.8, 19.2 und 25.6 keV) auf. In der Messung, die unter 50° aufgenommen wurde, sind zwei davon verschwunden, während der dritte zu einer Energie von 24.3 keV gewandert ist. Zwei der Reflexe können auch bei dem titanbeschichteten Siliziumwafer beobachtet werden. Bei streifendem Einfall sind allerdings aufgrund der geringen Eindringtiefe keine Reflexe aus dem Silizium mehr zu erwarten.

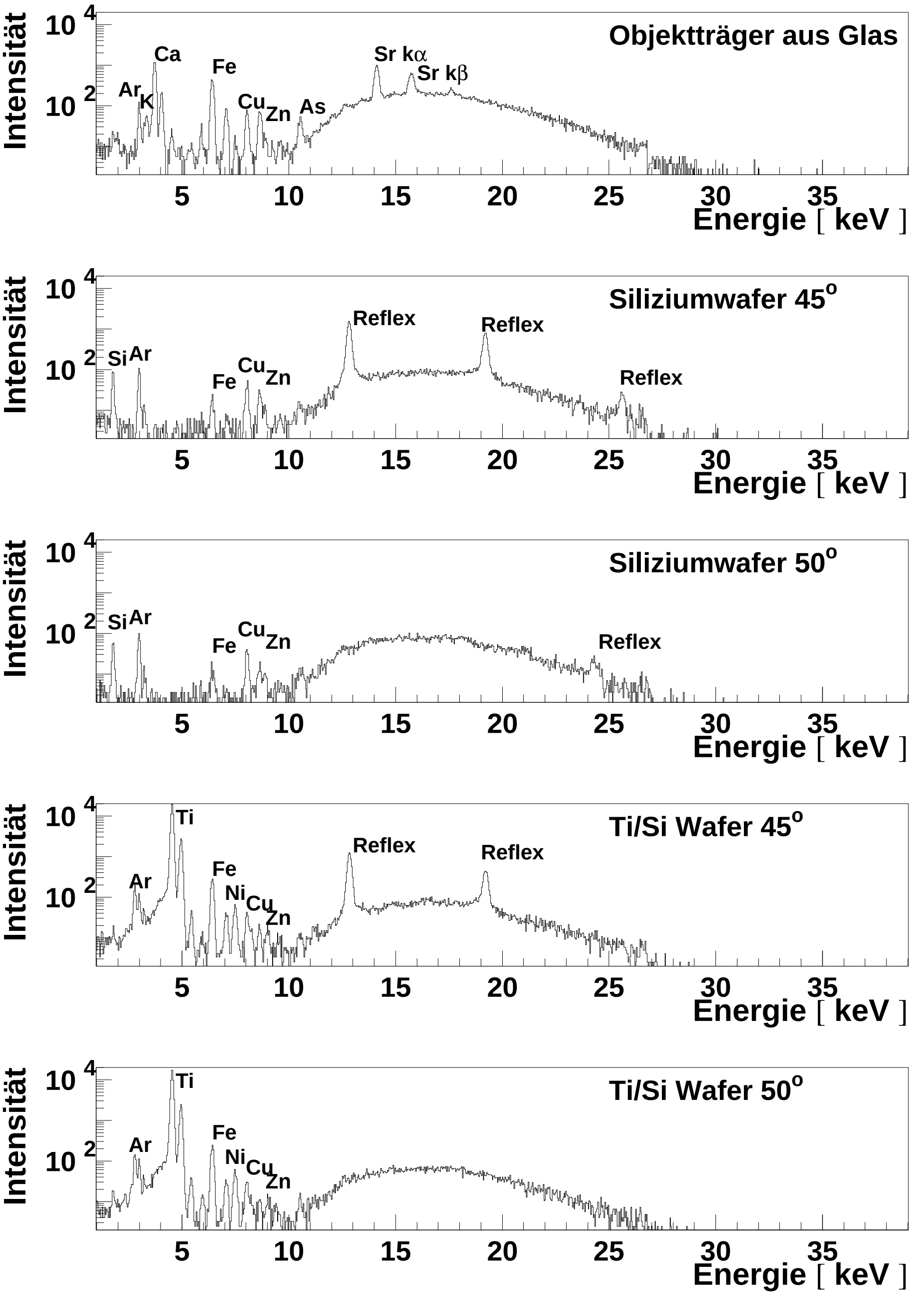

Abbildung 4.17: SYXRF Spektren verschiedener getesteter Objektträger - Zu sehen sind hier die Fluoreszenzspektren des Glasobjektträgers und der beiden getesteten Wafer. Im Spektrum des Glasobjektträgers sind deutlich die Anteile an Kalzium, Eisen und Strontium zu erkennen. Im Siliziumspektrum unter 45° fallen vor allem drei Reflexe auf, von denen zumindest zwei auch im entsprechenden Spektrum des titanbeschichteten Wafers zu sehen sind. Die Reflexe verschwinden, wenn das Target um 5° gedreht wird.

In Abbildung 4.18 ist das Ergebnis einer TXRF Messung mit einem titanbeschichteten Wafer zu sehen. Als Probe wurde hierbei in Wasser vermischtes $CaCO_3$ und Fe_2O_3 verwendet. Aufgetragen sind die relativen Linienintensitäten von Kalzium und Eisen und im Vergleich dazu die Linienintensität des Titans aus dem Reflektor gegen den Einfallswinkel auf die Oberfläche. Man sieht deutlich, daß die Intensität der Titanlinie bei kleinen Einfallswinkeln abnimmt. Dahingegen scheint sowohl das Kalzium, als auch das Eisen bei einem Einfallswinkel von $5\,mrad$ optimal angeregt zu werden.
Ein Nachteil zumindest des titanbeschichteten Wafermaterials war, daß die Ober-

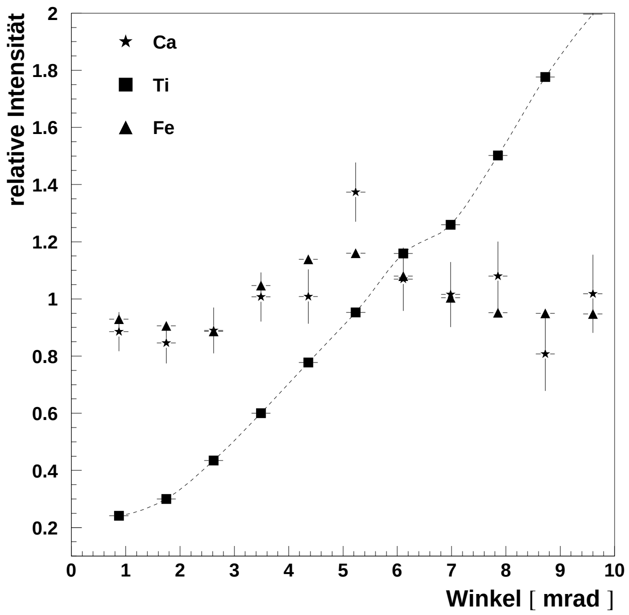

Abbildung 4.18: TXRF Messung mit titanbeschichtetem Wafer - Mit einem titanbeschichteten Wafer als Objektträger wurde ein Probe mit $CaCO_3$ und Fe_2O_3 im streifenden Einfall angeregt.

fläche sich als äußerst empindlich herausstellte und der Wafer dadurch nach Gebrauch nicht akzeptabel gereinigt werden konnte. Das Probenmaterial griff die Titanschicht an und selbst ein vorsichtiges Säubern der Oberfläche mit einem Zellulosetuch führte zu Beschädigungen. Damit eigneten sich die beschichteten Wafer nur bedingt als Objektträger für standardmäßige Messungen.
Als Reflektormaterial für die TXRF Messungen wurden schließlich reine Quarzobjektträger ausgewählt (*Westdeutsche Quarzschmelze, Geesthacht*), die speziell zur Anwendung bei TXRF Messungen hergestellt werden [ATO95]. Es handelt sich um runde Scheiben mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Dicke von 3 mm. Die Oberflächenrauhigkeit liegt im Bereich < 10 Å(laut Angabe). Das hochreine Quarz (*Synsil*) wurde mehrfach mit konventioneller SYXRF untersucht und es ließen sich keine nennenswerten Verunreinigungen feststellen. Im SYXRF Spektrum

des Quarzwafers sind lediglich Fluoreszenzlinien von Eisen und Kupfer zu erkennen. Sofern sich diese Elemente im Quarz befinden, können sie mit $< 1\,ppm$ abgeschätzt werden. Es besteht aber die Möglichkeit, daß es sich um eine Fluoreszenzanregung des Probenhalters oder anderer Bestandteile des Meßaufbaus über Streustrahlung handelt. Bei anderen hochreinen Proben wurden nämlich auch schon zu hohe Eisen- und Kupferanteile festgestellt [Mom96b].

Bei Messungen der Quarzobjektträger ohne Probe im streifendem Einfall waren

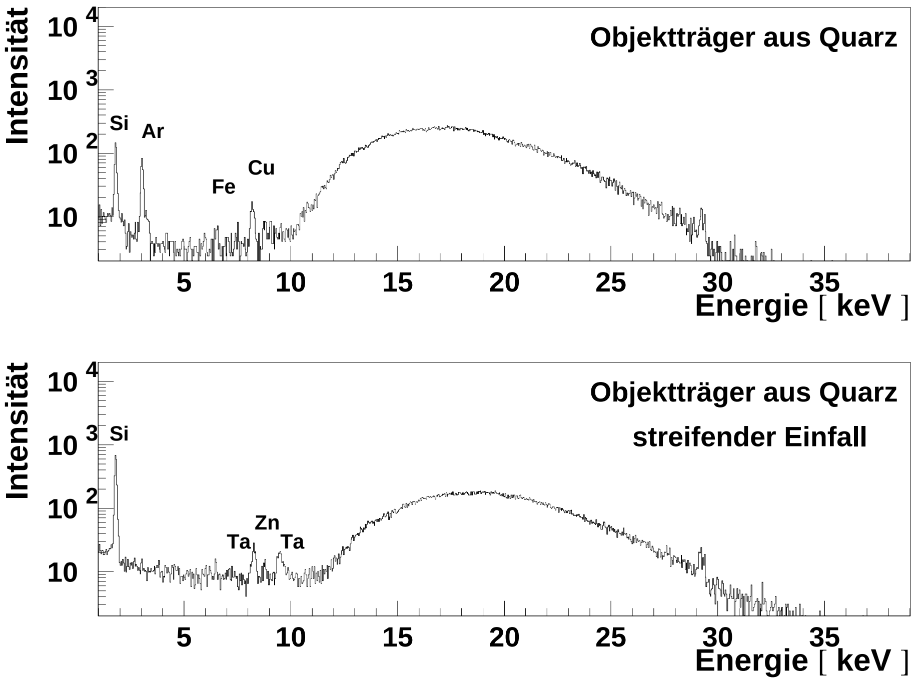

Abbildung 4.19: Quarzobjektträger aus Synsil - Die beiden Spektren stammen von einem Quarzwafer, der einmal mit einem Einfallswinkel von 45° angeregt wurde und einmal im streifenden Einfall von etwa 0.1°. Im normalen XRF Spektrum sind geringe Zählraten für Eisen und Kupfer festzustellen die einer Konzentration von $< 1ppm$ entsprechen würden, wenn sie aus dem Wafer selber stammen. Bei streifendem Einfall sieht man geringe Konzentrationen an Tantal und Zink, die sich anscheinend an der Oberfläche befinden.

jedoch Spuren an Tantal und Zink festzustellen. Es scheint sich hierbei um Elementkonzentrationen an der Oberfläche zu handeln, da die Fluoreszenzlinien erst bei streifendem Einfall auftraten.

Wie bereits angedeutet, wurden die Objektträger mehrfach eingesetzt. Das setzt eine Reinigung zwischen den Messungen voraus. Der erste Schritt hierbei war das Beseitigen von groben Probenresten mit einem Zellulosetuch. Danach wurden die Objektträger für mehrere Tage abwechselnd in ein Bad mit reinem Isopropylalkohol bzw. destilliertem Wasser gelegt. In einem weiteren Bad in Isopropylalkohol wurden

sie für 15 min ultraschallgereinigt. Schließlich wurde jeder Objektträger noch einmal vor dem Einsatz mit Isopropanol gespült. Alternativ zum Ultraschallbad wurden die Objektträger zur Säuberung in einer Reinigungslösung für etwa 30 min gekocht. Es konnten jeweils keine nennenswerten Rückstande auf der Quarzoberfläche gefunden werden. Daher wurden die Objektträger keiner weiteren Reinigung unterzogen. Ergänzend könnten die Objektträger in einem verdünnten Säurebad gespült werden [Schw92].
Vor den TXRF Messungen wurde die jeweilige Probe zunächst auf den Quarzobjektträger aufgetragen. Dabei wurden sowohl Proben in Pulverform verwendet, als auch Proben vor der Messung in destilliertem Wasser oder in Säure aufgelöst. Die flüssigen Proben wurde vor den Messungen an Luft getrocknet. Nach dem Probenauftrag bzw. dem Trocknen erfolgte die Befestigung des Objektträger im Targethalter (siehe Abbildung 4.1). Aufgrund der Meßgeometrie konnte es hierbei zu Probenverlust kommen, da die Reflektoroberfläche senkrecht gestellt werden mußte. Mit Hilfe eines Justagelasers wurde die Probe auf dem Objektträger in etwa in die Strahlposition gebracht. Hiernach konnte bei offenem Strahl der Einfallswinkel eingestellt werden. Dabei wurde der Strahlfleck auf dem Zn/Cd Leuchtschirm über die Videokamera beobachtet. Sobald eine Totalreflexion zu erkennen war, konnte die Nullposition des Goniometers festgestellt werden. Hiernach wurden zumeist bei mehreren Winkeln im Bereich 0.5 bis 2.0 $mrad$ Fluoreszenzmessungen vorgenommen. Dabei wurde versucht die Fluoreszenzintensitäten zu optimieren. Teilweise war hierzu eine nachträgliche horizontale Justage des Objektträgers notwendig, da die Oberfläche mitunter nicht genau über dem Drehpunkt lag. So konnte bei flachen Winkeln der Strahl zum einen auf die Vorderkante des Objektträgers treffen und dort Streustrahlung erzeugen oder zum anderen die Oberfläche gar nicht mehr treffen. Bei den Fluoreszenzmessungen selber war der Strahlfleck auf dem Leuchtstofftarget nicht zu sehen, da der hier sichtbare niederenergetische Anteil der Strahlung zumeist durch entsprechende Aluminiumabsorber unterdrückt wurde.

4.5.2 Spurenelementanalysen

Die ersten TXRF Messungen mit den Quarzwafern wurden an einer Pflanzenasche durchgeführt. Die Asche wurde in destilliertes Wasser gegeben, mit diesem vermischt und ein Tropfen der Probe auf den Objektträger aufgetragen. Hierzu wurde der Cutoff Spiegel in den Strahl gefahren, der die Intensität des anregenden Spektrums ab etwa 13 keV unterdrückte. In Abbildung 4.20 ist das Spektrum einer Messung im streifenden Einfall auf den Objektträger bei etwa 2.5 $mrad$ zu sehen und im Vergleich dazu ein Spektrum des gleichen Objektträgers bei einem Einfallswinkel von 45°. Man sieht deutlich die Erhöhung der Fluoreszenzlinien (Ca, K, Mn, Fe und Cu) gegenüber dem Streuberg bei streifenden Einfall.

Als weitere organische Proben wurde Algenmaterial untersucht. Es handelte sich

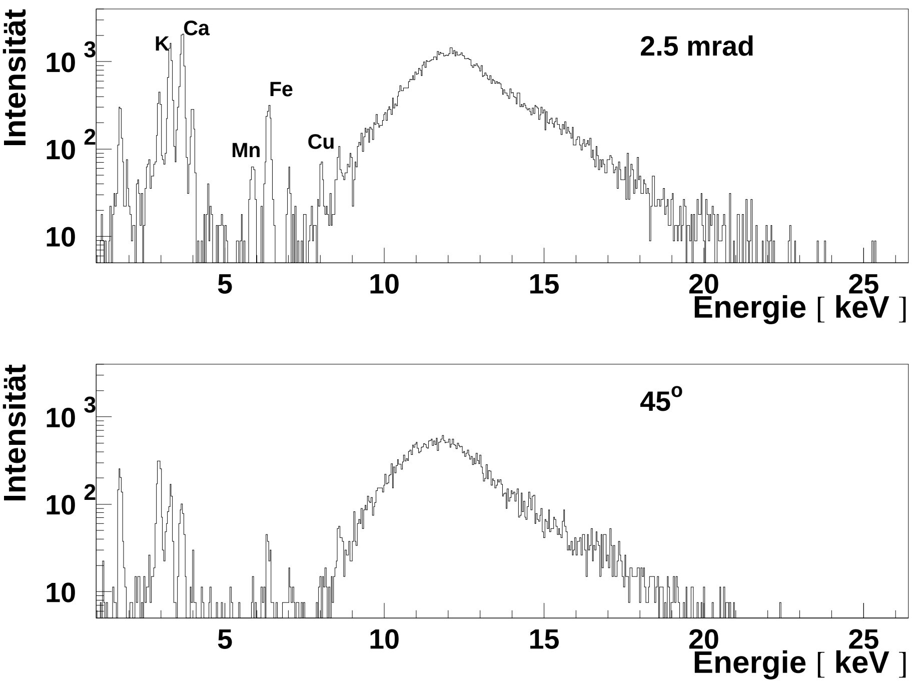

Abbildung 4.20: Pflanzenasche auf Quarzobjektträger - Gemessen wurde die Probe einer Pflanzenasche, die mit Wasser vermischt auf einen Quarzwafer aufgetragen wurde. Die Spektren wurden einmal bei einem Einfallswinkel von 45° aufgenommen und einmal bei streifendem Einfall auf den Objektträger (etwa 2.5 $mrad$). Das anregende Spektrum wurde mit einem Cutoff Spiegel ab etwa 13 keV unterdrückt.

hierbei um zwei verschiedene Algenarten (*Scenedesmus obliquus* bzw. *Chlorella*), wobei die erste Algenkultur (IAEA 392) unter normalen Umweltbedingungen gewachsen war und die zweite (IAEA 393) in einer Umgebung mit überhöhten Schwermetallkonzentrationen. Die Algen stammten aus einer Studie der IAEA [IAE96]. Die Zellgrößen der Algen sollten im Bereich einiger μm liegen. Die Spurenelementzusammensetzungen, die mit SYXRF gemessen wurden, sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die

Element	IAEA 392 in ppm	IAEA 393 in ppm
As	3±2	147±7
Ca(%)	0.33±0.07	0.32±0.02
Cd	–	180±20
Co	17±3	33 ±3
Cr	10±2	420±20
Cu	29±5	13±2
Fe	680±150	1450±70
Hg	–	50±5
K(%)	1.15±0.15	1.37±0.03
Mn	100±15	90±3
Ni	–	125±7
Pb	–	192±5
Rb	4.3±0.5	3.0±0.5
S(%)	1.6±0.1	2.3±0.1
Sr	12±2	10±2
Ti	12±6	52±10
Zn	160±30	170±20
gesamt:	3.18%	4.28%

Tabelle 4.3: Spurenelementanteile in den Algenproben IAEA 392 und IAEA 393 - In der Tabelle werden die Spurenelementanteile der Algenproben gezeigt, so wie sie sich aus SYXRF Messungen ergaben. Die angegebenen Fehler entsprechen den Streuungen der Werte aus jeweils drei verschiedenen Messungen. Die Anteile beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Probe.

Werte sind in *ppm* angegeben bis auf Ca, K und S, die in Gewichtsprozent angegeben sind. Zur Messung wurde Probenmaterial von jeweils etwa 200 mg zu einer Pille gepreßt (10 mm Durchmesser, etwa 2 mm dick), die mit SYXRF gemessen wurde. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit SXNAX [SXN]. Hierbei wurde eine Zellulosematrix angenommen (H: 7.0%, C: 43%, O: 50%).
Bei den TXRF Messungen der Algen erfolgte der Probenauftrag des Materials auf zwei verschiedene Weisen. Da die Probengröße mit wenigen μm für organisches Probenmaterial noch als klein zu bezeichnen war [Klo89], wurden die Algen zunächst in Pulverform auf den Objektträger gestrichen. Die Probenmenge war hierbei jeweils etwa 0.5 mg. Somit konnte die Flächenbelegung für die tatsächlich durch Probenmaterial belegte Fläche mit etwa 1 mg/cm^2 abgeschätzt werden. Bei einem zweiten Verfahren wurde das Material zuvor in Salpetersäure (53%) gelöst. Hierbei wurden jeweils 30mg Algenmaterial in 0.5ml Säure gegeben. Zur Messung wurde ein Tropfen auf den Objektträger aufgetragen und an Luft getrocknet. Die Flächenbelegung wurde hierbei mit etwa 200 $\mu g/cm^2$ abgeschätzt. In Abbildung 4.22 sind drei Spektren

der schwermetallhaltigen Algen zu sehen. Dargestellt ist das Spektrum einer SYXRF Messung bei einem Einfallswinkel von 45° und zwei TXRF Spektren bei Einfallswinkeln von jeweils etwa 1 $mrad$. Die Fluoreszenzspektren sind über die anregende Gesamtintensität, die mit dem Streudetektor aufgenommen wurde, gegeneinander normiert. Die untersuchte Probenmenge war bei den TXRF Messungen um mehr als einen Faktor 100 niedriger als bei den SYXRF Messungen. Die Meßdauer lag bei der SYXRF Messung bei 2000 s und bei den TXRF Messungen jeweils bei 300 s. Aufgrund der organischen Probenmatrix ist der Streuuntergrund auch im SYXRF Spektrum nicht sehr hoch. Das Auflösen des Materials in Säure brachte anscheinend keine weitere Verbesserung. Allerdings war die untersuchte Probenmenge bei dieser TXRF Messung auch geringer. Zudem könnte ein erhöhter Untergrund gerade im niederenergetischen Teil des Spektrums darauf hindeuten, daß der Quarzobjektträger nicht optimal im Strahl positioniert war und es so zu Streustrahlung an der Vorderkante kam. Der Detektor stand zwar so nah am Target, daß die Vorderkante des Objektträgers außerhalb des Öffnungswinkels lag, aber es könnte eventuell zu Mehrfachstreuungen am Objektträger und an der Luft gekommen sein.
Bei den TXRF Spektren ist deutlich eine Erhöhung der niederenergetischen Fluoreszenzlinien zu erkennen. Das liegt an der dünneren Probenmatrix und der dadurch wegfallenden Absorption der Fluoreszenzstrahlung in der Probe. Dahingegen verschwinden die höherenergetischen Fluoreszenzlinien im Spektrum. Als höchste Linie ist die Pb L_β- Strahlung noch zu erkennen. Die Intensitäten der höherenergetischen Linien nehmen bei etwas höheren Einfallswinkeln sehr schnell ab, da zum einen die Reflexion der anregenden Strahlung wegfällt und zum anderen Strahlung in den Probenträger eindringt und dort gestreut wird. Anhand der Ergebnisse, die mit den TXRF Messungen an den gelösten Algen erzielt worden sind, wurden die relativen Konzentrationen der gemessenen Elemente bestimmt. Hierzu wurden die anregenden Spektren berechnet, die auf einem Quarzobjektträger bei streifendem Einfall zu erwarten sind. Da der Einfallswinkel nicht genau bestimmt werden konnte, wurde die Rechnung für verschiedene Winkel zwischen 1 und 2 $mrad$ durchgeführt. Die Probendicke wurde mit 200 $\mu g/cm^2$ angenommen, wobei 99% der Probenmatrix aus Zellulose bestehen sollte. Mit SXNAX wurden die Elementkonzentrationen im restlichen Teil der Matrix bestimmt. Dazu wurde der jeweilige angenommene Einfallswinkel auf den Objektträger als Einfallswinkel auf die dünne Zelluloseschicht betrachtet und die Wechselwirkung mit dem Quarzreflektor vernachlässigt. In Tabelle 4.4 sind die relativen Spurenelementanteile aufgelistet. Zum Vergleich zu den mit SYXRF erzielten Meßergebnissen wurden die Elementanteile auf ein Gesamtgewicht normiert, das den Werten aus Tabelle 4.3 entspricht.
Bei angenommenen Einfallswinkeln zwischen 1.0 und 1.5 $mrad$ blieb die berechnete Elementzusammensetzung in etwa gleich. Erst bei einem angenommenen Einfallswinkel von 2.0 $mrad$ waren bei der Rechnung Änderungen gerade für die höherenergetischen Linien zu erkennen, da deren Strahlung nicht mehr vollständig reflektiert wird. Absorptionseffekte spielten bei der Rechnung keine Rolle.
Über das Verhältnis der experimentellen Zählrate zur theoretisch erwarteten bei der angesetzten Targetdicke der sichtbaren Elemente ($2\,\mu g/cm^2$) läßt sich eine Abschät-

	IAEA 392		IAEA 393	
Element	in %	(in ppm)	in %	(in ppm)
As	–	–	0.67	(130)
Ca	17.6	(0.28%)	14.5	(0.28%)
Cr	–	–	1.8	(350)
Cu	0.45	(71)	0.07	(14)
Fe	3.15	(500)	5.28	(1030)
K	77.3	(1.22%)	74.0	(1.45%)
Mn	0.83	(130)	0.76	(150)
Ni	–	–	0.50	(98)
Pb	–	–	1.1	(220)
Ti	–	–	0.57	(110)
Zn	0.61	(96)	0.55	(110)
gesamt:	100%	(1.58%)	100%	(1.96%)

Tabelle 4.4: Relative Spurenelementanteile in den Algenproben - Die angegebenen Elementkonzentrationen ergaben sich bei einer TXRF Messung. Mit TXRF können die absoluten Anteile nicht direkt bestimmt werden. Daher wurden alle gemessenen bzw. ausgewerteten Elemente auf 100% normiert. Zum Vergleich sind in den Klammern die Werte angegeben, die dem Gesamtgewicht der angegebenen Elemente in der jeweiligen Probe in Tabelle 4.3 entsprechen.

zung der tatsächlichen Targetdicke machen. Dabei kommt man bei der ersten Messung (IAEA 392) auf 0.56 $\mu g/cm^2$ und bei der zweiten Messung (IAEA 392) auf 1.46 $\mu g/cm^2$.
In Abbidung 4.21 ist ein Spektrum der Probe IAEA 392 zu sehen, bei dem mit Hilfe des Cutoff Spiegels die anregende Strahlung ab etwa 11 keV unterdrückt wird. Der Streuuntergrund im Spektrum wurde hierbei weitgehend unterdrückt. Deutlich sind die Fluoreszenzlinien von S, K, Ca, Mn, Fe, Cu und Zn zu sehen. Vergleichbare Messungen wurden auch mit der Algenprobe IAEA - 393 durchgeführt. Da allerdings auch höherenergetische Linien angeregt werden sollten, wurden die meisten Messungen mit dem vollen Synchrotronspektrum aufgenommen.

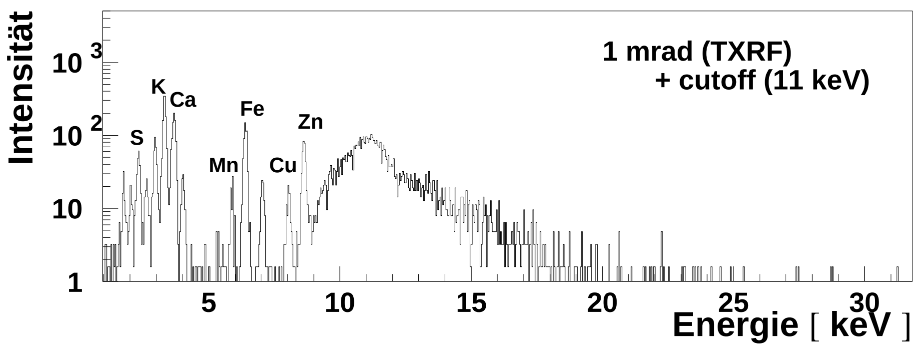

Abbildung 4.21: Algenprobe IAEA 392 mit Cutoff - Zu sehen ist ein TXRF Spektrum der Algenprobe IAEA 392. Der Einfallswinkel lag bei etwa 1 *mrad*. Der hochenergetische Teil des anregenden Spektrums wurde mit Hilfe des Cutoff Spiegels unterdrückt. Dadurch verschwindet der Streuuntergrund im Fluoreszenzspektrum fast vollständig.

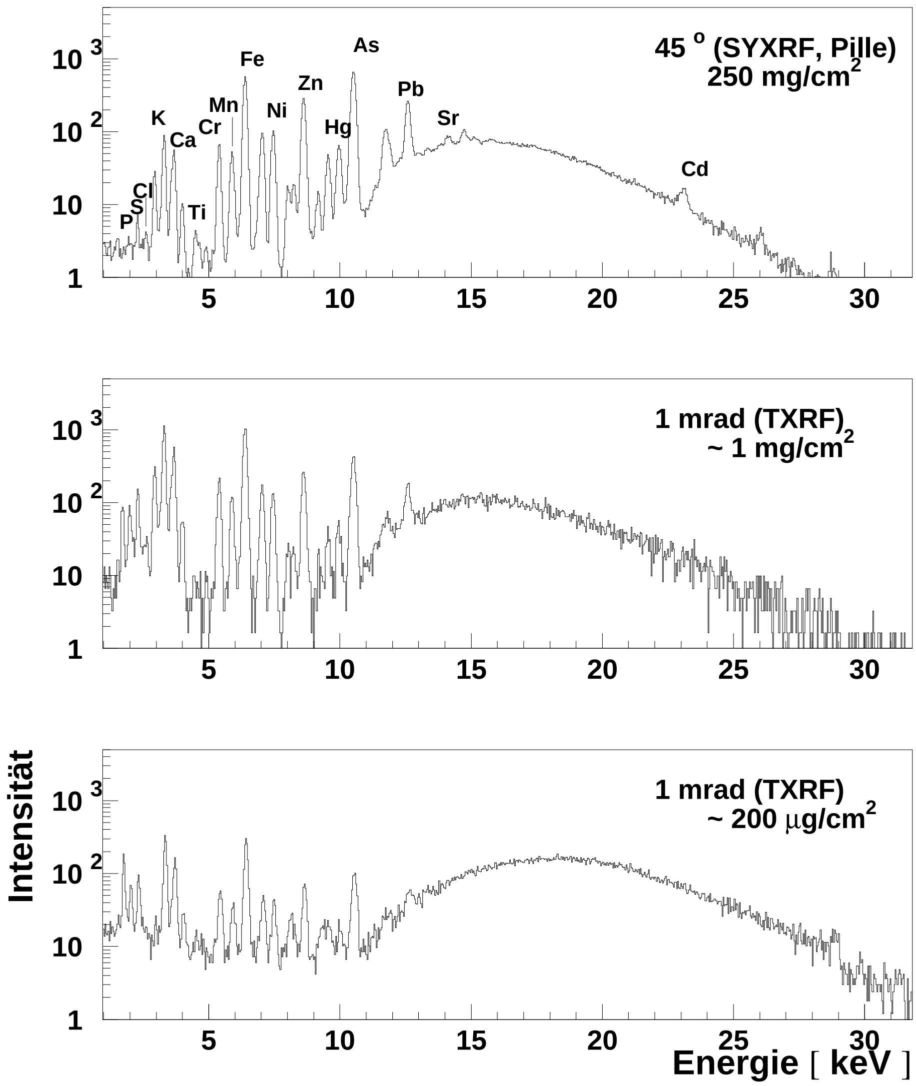

Abbildung 4.22: Algenprobe IAEA 393 - Die Spektren zeigen Messungen von Algenmaterial. Das obere Spektrum entstand bei einer SYXRF Messung des zu einer Pille gepressten Materials bei einem Einfallswinkel von 45°. Die Meßdauer betrug hierbei $2000s$ und die Probendicke von $250\,mg/cm^2$. Die beiden anderen Spektren wurden in TXRF Geometrie aufgenommen. Hierbei wurden jeweils Einfallswinkel von etwa $1\,mrad$ eingestellt. Bei den beiden mittleren Messungen wurde das Probenmaterial in pulverisierter Form auf den Objektträger aufgetragen. Bei der letzten Messung wurde das Probenmaterial in Salpetersäure gelöst. Die angegebenen Probendicken bei den TXRF Messungen sind lediglich Abschätzungen. Die Spektren sind über die einfallende Intensität gegeneinander normiert.

4.5.3 Analyse von Pigmenten in Ölfarben

Eine mögliche Anwendung der TXRF im Bereich archäometrischer Materialuntersuchungen ist die Analyse von Pigmenten in Ölfarben. Die Fragestellung solcher Analysen ist meist die Identifizierung und Unterscheidung einzelner Pigmente, um so mehr über die Entstehungsgeschichte eines Bildes zu erfahren [Weh67] [Dev96]. Dabei kommt es weniger auf die absoluten Stoffmengen in der Probe an, als vielmehr auf die relativen Elementverhältnisse in den farbgebenden Substanzen. Eine generelle Anforderung an archäometrische Untersuchungsmethoden ist die Zerstörungsfreiheit bzw. die Zerstörungsarmut. So ist im Regelfall bei Farbanalysen eine zerstörungsfreie Methode wie zum Beispiel SYXRF [Mom96a] oder PIXE [Nee94] vorzuziehen. Allerdings ist eine Untersuchung im Labor bei wertvollen Objekten, also zum Beispiel Ölgemälden, oftmals unerwünscht oder nicht möglich. So können bei einem Transport ungleich größere Schäden auftreten als bei einer kontrollierten minimalen Probennahme vor Ort. Eine besonders 'sanfte' Art der Probennahme speziell für TXRF-Messungen wurde von R. Klockenkämper et al. [Klo93][Moe95] vorgeschlagen. Hierzu reibt man auf dem Gemälde mit einem trockenen Wattestäbchen über die zu untersuchende Farbfläche. Im Labor streicht man dann mit dem Wattestäbchen einmal über einen Objektträger, der mit TXRF untersucht wird. Dabei wird eine Probenmenge von weniger als 100 ng aufgetragen [Klo93]. Die Probe, die dem Gemälde hierbei entnommen wird, liegt im Mengenbereich von etwa 1 μg. Somit kann man zumindest von einer extrem zerstörungsarmen Untersuchungsmethode sprechen. Zu beachten ist allerdings, daß normalerweise eine Schutzschicht ('Firnis') über den eigentlichen Farben liegt. Eine Probennahme auf diese Art und Weise bietet sich also nur an, wenn diese Schutzschicht fehlt oder zum Beispiel im Verlauf von Restaurationsarbeiten entfernt worden ist.
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pigmentuntersuchungen nach der oben beschriebenen Methode durchgeführt. Zur Verwendung kamen hierbei handelsübliche Ölfarben der Firmen *H. Schmincke (Erkrath)* und *Windsor & Newton (London)*. Nachdem die Farben direkt aus der Tube auf Karton aufgebracht wurden, konnten sie dort etwa 3 Tage an der Luft trocknen. Unmittelbar vor den Messungen wurden die Farben mit einem Wattestäbchem beprobt. Bei den Farben der Firma *Windsor & Newton* handelte es sich um schnelltrocknende Farben, während die der Firma *Schmincke* bei der Beprobung noch nicht ganz getrocknet waren. Bei der Probennahme wurde jedoch darauf geachtet, nur solche Stellen auf der Farbe zu beproben, die offensichtlich bereits angetrocknet waren. Insgesamt wurden acht verschiedene Ölfarben untersucht (siehe Tabelle 4.24).

Die verwendeten Wattestäbchen wurden in einem Drogeriemarkt besorgt. Es handelte sich um zwei unterschiedliche Sorten (*Hartmann, Heidenheim; 'Q-Tip' Elida Gibbs, Hamburg*). Jeweils ein Stäbchen der beiden Chargen wurde vorher mit konventioneller SYXRF untersucht, um Aufschluß über mögliche Verunreinigungen während der Probennahme zu bekommen. Es stellte sich heraus, daß die Watte beider Sorten Spuren an Titan und Brom enthielt (siehe Abbildung 4.23). Als nächstes wurde ein Wattestäbchen ohne Pigmentprobe über einen der Objektträger gestrichen

Farbe	Pigment	Hersteller
Zink-Titanweiß	ZnO TiO_2	H. Schmincke
Preußischblau	FeCyan	"
Chromoxidgrün	Cr_2O_3	"
Fleischfarbe	TiO_2 CdS $CdSe$	"
Bleiweiß	Pb $CaC0_3$	Windsor & Newton
Kobaltblau	CoO Al_2O_3	"
Phthalogrün	CuPhthalocyanin	"
Kadmiumgelb	CdS	"

Tabelle 4.5: Untersuchte Ölfarben

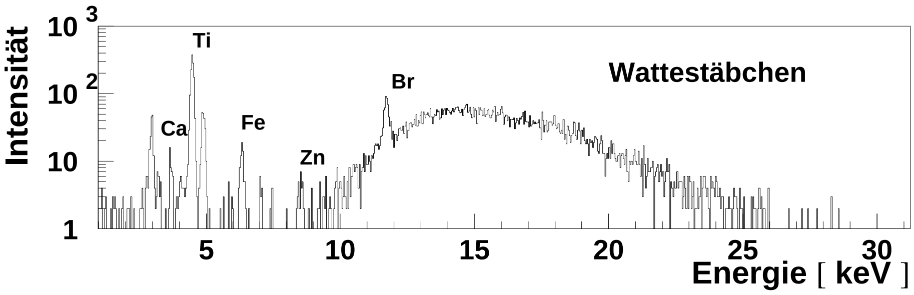

Abbildung 4.23: SYXRF Spektrum Wattestäbchen - Jeweils ein Wattestäbchen der beiden zur Probennahme verwendeten Chargen wurde mit konventioneller XRF untersucht. Es waren vor allem Anteile an Titan und Brom in der Watte zu finden. Beim Bestreichen des Objektträgers mit einem Wattestäbchen ohne Probe konnten allerdings keine Kontaminationen durch die Watte festgestellt werden.

und dieser dann im TXRF Aufbau untersucht. Die Leermessung zeigte allerdings, daß auch nach mehrmaligem Reiben kein Titan oder Brom auf dem Objektträger festzustellen war. Somit konnten Verunreinigungen aus der Watte bei den Messungen vernachlässigt werden.

Die Proben waren mit dem bloßen Auge meist nicht zu erkennen, so daß der Probenauftrag erst auf dem bereits im Targethalter installierten Objektträger vorgenommen wurde. Über die durch Probenmaterial beeinträchtigte Reflexion des Justagelasers auf der Oberfläche konnte die Position der Probe bestimmt werden bzw. sichergestellt werden, daß sich überhaupt Probenmaterial auf dem Objektträger befand.

Bei den Messungen der Ölfarben wurde auf den Einsatz des Cutoff Spiegels verzichtet, da möglichst viele Elemente angeregt werden sollten. In der Tat konnten bis auf eine Farbe sämtliche Pigmente identifiziert werden. Probleme gab es nur bei *Phtalocyaningrün*. Dies lag zum einen daran, daß es sich bei dem gesuchten Element um Kupfer handelt. Die CuK_α Linie liegt jedoch direkt neben der TaL_β Linie, so daß es bei der festgestellten Tantal Kontamination auf der Objektträgeroberfläche

(siehe Abbildung 4.19)zu einer Überlagerung kam. Das Kupfer konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Allerdings handelt es sich bei *Phtalocyaningrün* auch um einen modernen, künstlichen und hauptsächlich organischen Farbstoff, bei dem das Kupfer nur als ein kleiner Bestandteil zugegeben wird [Weh67]. Schwierigkeiten gab es ansonsten nur bei Kadmium, da hier keine die K-Strahlung festzustellen war (K_α: 23.1 keV, K_β: 26.1 keV). Die Identifizierung erfolgte über die L-Strahlung.
Um zum einen eine Abschätzung der untersuchten Probenmenge zu machen und zum anderen bei mehreren Pigmentbestandteilen die relativen Konzentrationen zu bestimmen, wurde auch hier eine SXNAX Auswertung durchgeführt. Hierbei wurde die Absorption der Fluoreszenzstrahlung in der Probenmatrix vernachlässigt. Ausgehend von einer Probendicke von 0.1 $\mu g/cm^2$ wurden die experimentellen Intensitäten jeweils mit den theoretischen verglichen und so die Probendicke an die experimentellen Werte angepaßt. Die auf diese Weise abgeschätzten Probendicken sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Bei den festgestellten Probendicken fällt auf, daß von

Farbe	Bestandteile	Probendicke $\mu g/cm^2$
Zink-Titanweiß	Ti: 46% Zn: 54%	0.061
Preußischblau	Fe	0.038
Chromoxidgrün	Ca: 25% Cr: 75%	0.070
Fleischfarbe	Ti: 36% Cd: 62% Se: 2%	0.32
Bleiweiß	Pb	0.007
Kobaltblau	Co	0.013
Phthalogrün	–	–
Kadmiumgelb	Cd	0.02

Tabelle 4.6: Mit TXRF gemessene Bestandteile und Probendicken der untersuchten Ölfarben

den Proben der zweiten Firma offensichtich weniger Material auf den Probenträger aufgetragen werden konnte. Das kann, wie bereits erwähnt, daran liegen, daß es sich hierbei um moderne schnelltrocknende Farben handelte. Im ganzen liegen die untersuchten Probenmengen im Submikrogrammbereich, so daß die Zerstörungsarmut dieser Probennahmemethode gewährleistet ist.

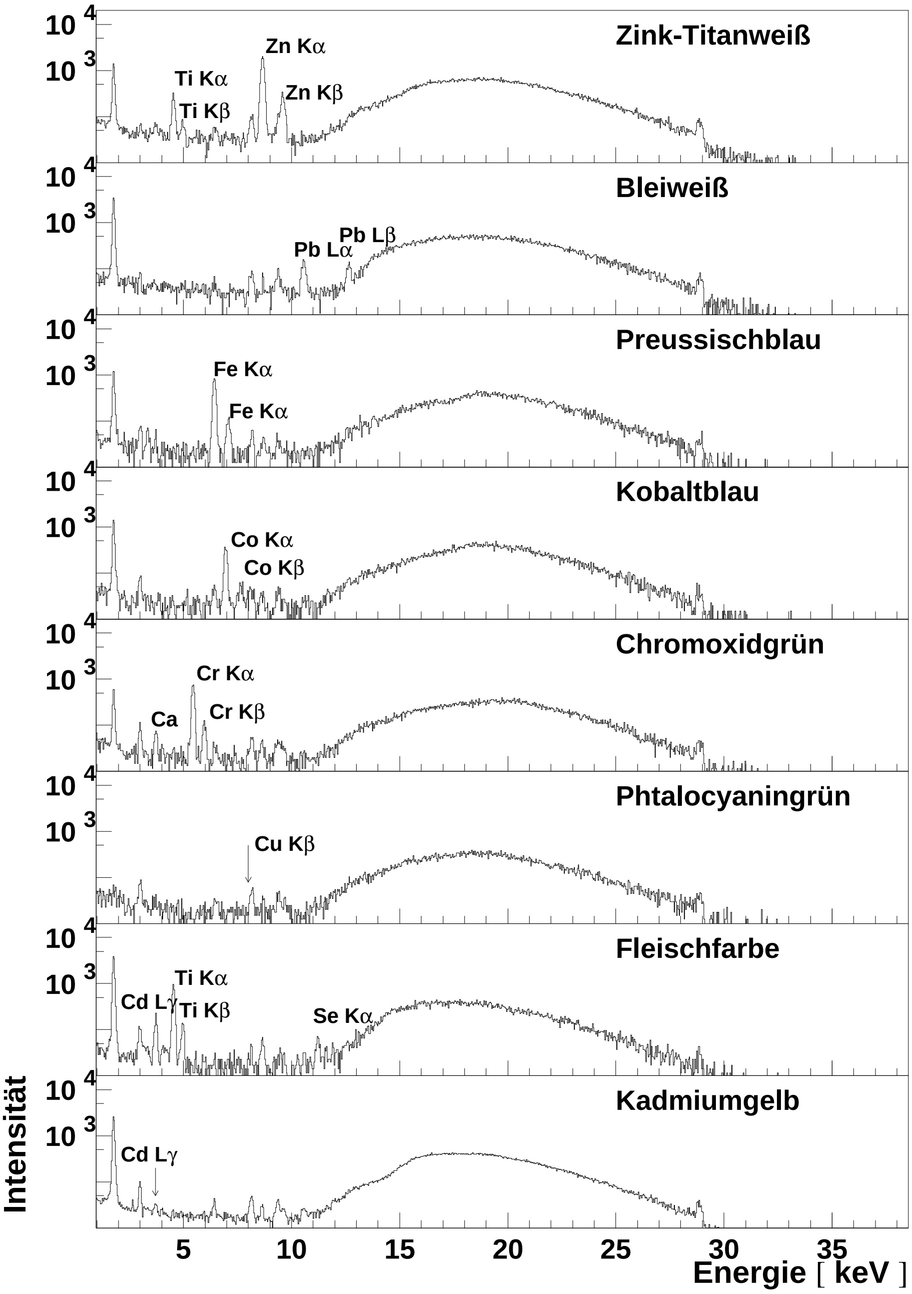

Abbildung 4.24: TXRF Spektren der gemessenen Farben - Zu sehen sind hier die TXRF Spektren der acht untersuchten Farben. Der Einfallswinkel auf den Objektträger entspricht hierbei jeweils etwa 0.1° bzw. 1.5 $mrad$. Die Elemente der farbgebenden Pigmente sind jeweils hervorgehoben. Nur bei der Farbe Phtalocyaningrün ist das gesuchte Element, nämlich Kupfer, nicht eindeutig zu erkennen, was zum einen an der geringen Konzentration in der Farbe und zum anderen an der Position der CuK_α-Linie direkt neben der TaL_α-Linie liegt. Außerdem ist das Kadmium in den letzten beiden Spektren nur schwer nachzuweisen.

4.6 Zukünftiger Einsatz der TXRF

Wie die ersten Tests zeigten, bietet die TXRF mit Objektträgern die Möglichkeit, kleinste Probenmengen relativ schnell und problemlos zu analysieren. Die quantitativen Auswertungen zeigten, daß der Einfallswinkel auf den Probenträger hierbei keine so große Rolle spielt wie zum Beispiel bei dem Röntgenspiegel, der als Tiefpaßfilter genutzt wurde. Solange der Einfallswinkel unter etwa $1.5\,mrad$ liegt, kann mit einer Reflexion über den gesamten interessanten Bereich des anregenden Spektrums (bis etwa $20\,keV$) gerechnet werden. Die spektrale Verteilung ist hierbei nahezu winkelunabhängig. Die Testmessungen wurden zumeist ohne Cutoff Spiegel durchgeführt, da zunächst die Anregung über das gesamte Spektrum betrachtet werden sollte. Bei Einsatz des Spiegels war jedoch eine deutliche Unterdrückung des Streukontinuums zu erkennen. Der Spiegel kann somit zukünftig gezielt dazu eingesetzt werden, das anregende Spektrum bei bestimmten Energien abzuschneiden, um so gewünschte Elemente optimal ohne störenden inkohärenten Streuuntergrund anzuregen. Dabei dürfte eine verbesserte Targetpositionierung, wie sie im Moment im Rahmen einer Diplomarbeit bearbeitet wird, bei der Einstellung der Doppelreflexion von Vorteil sein.

Eine weitere Verbesserung der Sensitivität würde durch eine Vakuumkammer erreicht. Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, ist die Luftstreuung an der Targetposition nicht vernachlässigbar. Der Strahl wird aufgeweitet und dringt unter beliebigen Winkeln in das Target ein.

Dennoch könnten demnächst auch bereits mit diesem Aufbau weitere Pigmentuntersuchungen vorgenommen werden. So sind mit der SYXRF Farbanalysen an Ikonen geplant und im Rahmen eines Interlaborvergleichs Analysen einer größeren Serie von Ölfarben. Parallel zu den SYXRF Messungen können Farbanalysen mit TXRF durchgeführt werden.

Kapitel 5

Das Programmpaket TXCALC

Um die für diese Arbeit notwendigen theoretischen Berechnungen durchzuführen, wurde das Programmpaket TXCALC entwickelt. Die Grundbausteine hierzu waren ein Programm zur Berechnung der Brechungsindizes beliebiger Reflektormaterialien und ein Programm zur rekursiven Berechnung der Reflektivität eines Systems beliebig vieler Schichten. Die Programme wurden in C geschrieben. Da das bisher zur Verfügung stehende Programm zur Berechnug der spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung in FORTRAN geschrieben worden ist, wurde auch hierfür ein neuer C-Sourcecode programmiert. Hierdurch konnte die Kalkulation der spektralen Verteilung direkt in das Programmpaket integriert werden. Außerdem wurde ein ergänzendes Programm zur Berechnung der Röntgenstreuung geschrieben, mit dem unter anderem die Streuung an einer ausgedehnten Luftstrecke abgeschätzt werden konnte. Die beiden letzteren Routinen wurden gegen die FORTRAN Programme SPEKFORM [SPK] bzw. STREU [STR] getestet und lieferten übereinstimmende Ergebnisse.
Die Berechnung der Brechungsindizes fand auf Grundlage der atomaren Streufaktoren statt [Jam67]. Der komplexe atomare Streufaktor $f_q(\theta, E_{ph}) = f_{q,1}(\theta, E_{ph}) + if_{q,2}(\theta, E_{ph})$ beschreibt das Verhältnis zwischen der kohärent gestreuten Amplitude an einem Atom q zu der an einem freien Elektron. Der Realteil entspricht also im wesentlichen dem in Kapitel 2.6 eingeführten Formfaktor bei kohärenter Streuung. Der Brechungsindex ergibt sich mit [Hen93]:

$$\delta(E_{ph}) \simeq \frac{r_0\lambda^2}{2\pi} \sum_q n_q f_{q,1}(0, E_{ph}) \tag{5.1}$$

bzw.

$$\beta(E_{ph}) \simeq \frac{r_0\lambda^2}{2\pi} \sum_q n_q f_{q,2}(0, E_{ph}) \tag{5.2}$$

Hierbei ist r_0 der klassische Elektronenradius, λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung und n_q die jeweilige Anzahl der Atome in einem Einheitsvolumen, an denen die Strahlung gestreut wird. Die Werte für die atomaren Streufaktoren $f_{q,1}(0, E_{ph})$ und $f_{q,2}(0, E_{ph})$ sind tabelliert [Hen93] bzw. stehen auf einer Datenbank [CXR96]

zur Verfügung.
Als Grundlage der Reflektivitätsberechnung und der Berechnung der Eindringtiefe diente die komplexe Rekursivformel von L.G. Parrat 3.31 [Par54]. Somit war es zudem möglich, die Reflektivitäten und Intensitäten in einem Schichtsystem bzw. an einer Oberfläche mit Dichteprofil zu berechnen. Die Rechnungen wurden mit veröffentlichten Ergebnissen anderer Programme verglichen [dBoe91] [Schw92] und stimmten mit diesen überein. Zusätzlich eingebaut wurde eine Abschätzung der Oberflächenrauhigkeit über den Nevot Croce Faktor 3.49 und eine Abschätzung der Divergenz des Strahls bzw. des Neigungsfehlers der Oberfläche (siehe Kapitel 3.9).
Die Berechnungen der atomaren Streufaktoren und der daraus folgenden Reflektivitäten wurden gegen ein Programm des Lawrence Berkeley Laboratory [CXR96] und gegen das Programm MOXGRAF [MOX94] getestet und überprüft.
Die Detektornachweiswahrscheinichkeit bei streifendem Einfall der anregenden Strahlung wurde anhand der Betrachtungen in Kapitel 3.8 berücksichtigt. Hierzu wurden mit Hilfe der gemessenen Intensität einer Strahlungsquelle, die horizontal vor dem Detektor verschoben wurde, die Detektorgeometrie abeschätzt (siehe Kapitel 4.2). Außerdem konnten Kollimatoren vor dem Detektor berücksichtigt werden.
In das Programmpaket wurde schließlich die Routine *mucal.c* [MUC91] integriert, mit der sich unter anderem Absorptionsquerschnitte und Fluoreszenzwahrscheinlichkeiten ermitteln lassen. Die Berechnung der Fluoreszenzintensitäten erfolgte entweder direkt mit SXNAX [SXN] oder mit den darin verwendeten tabellierten Ionisationsquerschnitten [Sco73]. Bei den Rechnungen mit SXNAX wurde das durch einen Cutoff Spiegel oder eine Objektträgeroberfläche modifizierte Synchrotronspektrum berechnet und als anregende Verteilung in das Programm eingegeben.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei spezielle Methoden der Röntgenfluoreszenzanalyse in einem Experiment zusammengefügt. Dabei wurden die Vorteile, die beide Methoden gegenüber der üblichen XRF bieten, genutzt, um die Sensitvität der Messungen zu steigern. Die SYXRF, die bereits seit längerem in Bonn angewendet wird, zeichnet sich vor allem durch die Art der Anregung aus. Bei der Synchrotronstrahlung handelt es sich um sehr intensive und natürlich kollimierte Strahlung, deren Spektrum sich anhand der Maschinenparameter berechnen läßt. Der hohe Polarisationsgrad bietet zudem die Möglichkeit, die Streustrahlung in der Ringebene zu unterdrücken. Dahingegen wird bei der TXRF die Sensitivität durch eine abgeänderte Meßgeometrie gesteigert. Die Probe bzw. ein Objektträger mit aufliegender Probe wird durch einen kollimierten Strahl im streifenden Einfall angeregt. Diese Art der Anregung bietet den Vorteil, daß der Strahl ab einem material- und energiebedingten Grenzwinkel totalreflektiert wird und kaum noch in den Reflektor eindringt. Dies führt zu einer Unterdrückung der Untergrundstrahlung aus der reflektierenden Materie. Die Methode ist äußerst oberflächensensitiv, da die Eindringtiefe im Bereich der Totalreflektion stark winkelabhängig ist. Wird eine Probe auf einem Objektträger untersucht, so wird zudem die anregende Intensität über der reflektierenden Oberfläche des Objektträgers um den reflektierten Anteil verstärkt.
Die Messungen fanden am SYXRF Meßplatz am Bonner Elektronenspeicherring ELSA statt. Der Meßaufbau wurde hierzu nur geringfügig modifiziert. Allerdings war zu bedenken, daß die Elektronenstrahlverteilung bei ELSA weiter ausgedehnt ist als bei vergleichbaren Beschleunigern. Dies führte zu einer höheren Divergenz der Synchrotronstrahlung, als im Normalfall zu erwarten gewesen wäre.
Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Programmpaket erstellt, mit dem sich unter anderem die Reflektivitäten beliebiger Materialien und die anregenden Intensitäten unter Berücksichtigungen von Reflektoren im Strahl berechnen lassen. Das Programm bietet zudem die Möglichkeit, die speziellen Strahleigenschaften von ELSA zu berücksichtigen.
Um den höherenergetischen Anteil des Spektrums zu unterdrücken, wurde bei einigen Messungen ein Cutoff Spiegel verwendet. Die meisten TXRF Messungen fanden

jedoch mit dem vollen Synchrotronspektrum statt, dessen Intensität von seiner Natur aus bereits zu hohen Energien stark abfällt.
Die TXRF mit Synchrotronstrahlung bietet die Möglichkeit, geringste Probenmengen auf ihre relativen Elementzusammensetzungen hin zu untersuchen. Als erster Test im Rahmen der Archäometrie wurden verschiedene Ölfarben untersucht, denen nach der sogenannten 'Q-Tip' - Methode geringe Proben entnommen wurden. Anhand von Probenmengen im Submikrogrammbereich konnten die jeweiligen Pigmente eindeutig identifiziert werden. Eine andere Anwendung der Methode war die Untersuchung von Spurenelementanteilen in organischem Material. Die relativen Spurenelementzusammensetzungen, die mit der TXRF gemessen wurden, entsprachen hierbei den bei einer konventionellen SYXRF Messung festgestellten. Als Test der Oberflächensensitivität wurde ein beschichteter Wafer untersucht, um die Schichtdicken abzuschätzen.
Die Experimente zeigten, daß sich an ELSA trotz der teilweise hohen Strahldivergenz TXRF Messungen mit Synchrotronstrahlung durchführen lassen.

Literaturverzeichnis

[ATO95] ATOMIKA, 1994, *EXTRA II A, Multielement Spurenanalysator*, Firmeninformation, ATOMIKA Instruments GmbH Oberschleißheim

[Aig74] H. Aiginger, P. Wobrauschek, 1974, *A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region*, Nucl. Instr. and Meth. 114, 157-158

[Bat64] B.W. Batterman, 1964, *Effect of Dynamical Diffraction in X-Ray Fluorescence Scattering*, Phys. Rev. 133 (3A), A759-A764

[Bed88] M.J. Bedzyk, D.H. Bilderback, G.M. Bommarito, M. Caffrey, J.S. Schildkraut, 1988, *X-ray Standing Waves: A Molecular Yardstick for Biological Membranes*, Science 241, 1788-1791

[Bed89] M.J. Bedzyk, G.M. Bommarito, J.S. Schildkraut, 1989, *X-Ray Standing Waves at a Reflecting Mirror Surface*, Phys. Rev. Lett. 62 (12), 1376-1379

[Bil83] D.H. Bilderback, B.M. Lairson, T.W. Barbee, G.E. Ice, C.J. Sparks, 1983, *Design of doubly focusing, tunable (5-30 keV), wide bandpass optics made from layered synthetic microstructures*, Nucl. Instr. and Meth. 208, 251-261

[Bil94a] D.H. Bilderback, S.A. Hoffmann, D.J. Thiel, 1994, *Nanometer spatial resolution achieved in hard X-ray imaging and Laue diffraction experiments*, Science 263, 201-203

[Bor64] M. Born, E. Wolf, 1964, *Principles of Optics*, Pergamon Press, New York

[dBoe91] D.K.G. de Boer, W.W. van den Hoogenhof, 1991, *Total reflection X-ray fluorescence of single and multiple thin-layer samples*, Spectrochim. Acta 46B (10), 1323-1331

[Com22] A. H. Compton, 1922, *Total reflection of X-rays from glass and silver*, Phys. Rev. 20, 84

[Com35] A. H. Compton, S. K. Allison, 1935, *X-Rays in Theory and Experiment*, second edition, D. Van Nostrand, New York

[CXR96] Programm und Datenbank, Center of X-Ray Optics, Lawrence Berkeley Laboratory, *http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants*

[Deb88] K. Debertin, R.G. Helmer, 1988, *Gamma- and X-Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors*, North-Holland, Amsterdam

[Dev96] W. Devos, L. Moens, A. von Bohlen, R. Klockenkämper, 1996, *Q-Tips and Old Masters Ultra-Micro Analysis of Artist's Pigments by Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, Proceedings of the 29th International Symposium on Archaeometry, Ankara

[Dit93] H. Dittmann, 1993, *Ein computergesteuertes Blendenpositioniersystem für die Synchrotron XRF Analyse an ELSA*, Diplomarbeit, ISKP, Bonn

[Eng91] P. Engström, S. Larsson, A. Rindby, A. Buttkewitz, S. Garbe, G. Gaul, A. Knöchel, F. Lechtenberg, 1991, *A submicron synchrotron X-ray beam generated by capillary optics*, Nucl. Instr. and Meth. A302, 547-552

[Goh91] Y. Gohshi, 1991, *Ultratrace analysis by sychrotron radiation*, Nucl. Instr. and Meth. A303, 544-551

[Han86] A.L. Hanson, 1985, *The calculation of scattering cross sections for polarized X-rays*, Nucl. Intr. and Meth. A243, 583-598

[Hei94] D. Heimermann, Th. Beier, H. Dittmann, A. Hein, H. Mommsen, A. Rosenberg, 1994, *A Monitor for the Spectral Distribution of White Synchrotron Radiation*, Naturwissenschaften 81, 551-552

[Hei95] D. Heimermann, 1995, *Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung*, Dissertation, ISKP Bonn

[Hen72] B.L. Henke, 1972, *Ultrasoft-X-Ray Reflection, Refraction and Production of Photoelectrons (100-1000-eV Region)*, Phys. Rev. 6 (1), 94-104

[Hen93] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, 1993,*X-ray Interactions: Photoabsorption, scattering, transmission and reflection at E = 50-30000 eV, Z=1-92*, Atomic Data and Nuclear Data Tables 54 (2)

[HER95] HERAEUS, 1995, *Quarzglas für die Optik* und *Technischer Prüfbericht - Bestimmung der Rauhtiefe an Quarzglasplatten und Quarzglasrundlingen*, Firmeninformation, HERAEUS Quarzglas Hanau

[Hub75] J.H. Hubbell, W.J. Veigele, E.A. Briggs, R.T. Brown, D.T. Cromer, R.J. Howerton, 1975, *Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Functions and Photon Scattering Cross Sections*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 4[3], 471-538

[Hub79] J.H. Hubbell, I.Øverbø, 1979, *Relativistic Atomic Form Factors and Photon Coherent Scattering Cross Sections*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8[3], 69-105

[IAE96] International Atomic Energy Agency, 1996, *IAEA-390, Trace Elements in Algae*, information sheet

[Iid86] A. Iida, K. Sakurei, A. Yoshininaga, Y. Gohshi, 1986,*Grazing incidence X-ray fluorescence analysis*, Nucl. Instr. and Meth. A246, 736-738

[Jac75] J.D. Jackson, 1975, *Classical Electrodynamics*, second edition, John Wiley & Sons Inc., New York

[Jam67] R.W. James, 1967, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, G. Ball and Sons Ltd., London

[Jen81] R. Jenkins, R.W. Gould, D. Gedcke, 1981, *Quantitative X-Ray Spectrometry*, Marcel Dekker Incg., New York

[Jon89] K.W. Jones, B.M. Gordon, 1989, *Trace Element Determination with Synchrotron-Induced X-Ray Emission*, Anal. Chem. 61 (5), 341A-358A

[Klo89] R. Klockenkämper, A. von Bohlen, 1989, *Determination of the critical thickness and the sensitivity for thin-film analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry*, Spectrochim. Acta 44B (5),461-469

[Klo92] R. Klockenkämper, J. Knoth, A. Prange, H. Schwenke, 1992, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy*, Anal. Chem. 64 (23), 1115A-1123A

[Klo93] R. Klockenkämper, A. von Bohlen, W. Devos, L. Moens, 1993, *Analytical characterization of artists' pigments used in old and modern paintings by total reflection X-ray fluorescence*, Spectrochim. Acta 48B, 239-246

[Knö90] A. Knöchel, 1990, *TXRF, PIXE, SYXRF; Principles, critical comparison and applications*, Fresenius J. Anal. Chem. 337, 614-621

[Kno78] J. Knoth, H. Schwenke, 1978, *An X-Ray Fluorescence Spectrometer with Totally Reflecting Sample Support for Trace Analysis at the ppb Level*, Fresenius Z. Anal. Chem. 291, 200-204

[Kno80] J. Knoth, H. Schwenke, 1980, *A New Totally Reflecting X-Ray Fluorescence Spectrometer with Detection Limits below 10^{-11}g*, Fresenius Z. Anal. Chem. 301, 7-9

[Kop89] K. Kopitzki, 1989, *Einführung in die Festkörperphysik*, B.G Teubner, Stuttgart

[Kra78] M.O. Krause, C.W. Nestor, C.J. Sparks, E.Ricci, 1978, *X-Ray Fluorescence Cross Sections for K and L X-Rays of the Elements*Oak Ridge National Laboratory, ORNL-5399

[Kre91] P. Kregsamer, 1991, *Fundamentals of total reflection X-ray fluorescence*, Spectrochim. Acta 46B (10), 1333-1340

[Kun78] C. Kunz, 1978, *Introduction - Properties of Synchrotron Radiation*, Synchrotron Radiation - Techniques and Applications, ed. C. Kunz, Springer-Verlag, Berlin

[Moe95] L. Moens, W. Devos, R. Klockenkämper, A. von Bohlen, 1995, *Application of TXRF for the ultra micro analysis of Artist' pigments*, J. Trace And Microprobe Techniques, 13(2), 119-139

[Mom96a] H. Mommsen, Th. Beier, H. Dittmann, D. Heimermann, A. Hein, A. Rosenberg, M. Boghardt, E.-M. Hannebutt-Benz, H. Halbey, 1996, *X-Ray Fluorescence Analysis with Synchrotron Radiation on the Inks and Papers of Incunabla*, Archaeometry 38(2)

[Mom96b] H. Mommsen, H. Dittmann, D. Heimermann, A. Hein, A. Rosenberg, G. Sarrazin, 1996, *Quantitative X-ray fluorescence analysis induced by synchrotron radiation*, wird veröffentlicht

[MOX94] MOXGRAF, 1994, *Optical Constants Grapher*, Computerprogramm der Firma MOXTEK, Orem

[MUC91] MUCAL, 1991, Programm zur Berechnung von Absorptionsquerschnitten,
http://www.csrri.iit.edu/periodic-table.html

[Nee94] C. Neelmeijer, W. Wagner, H.-P. Schramm, 1994, *Nondestructive Pigment Analysis in Paint Layers Using Ion-Beam Methods on Air*, Naturwissenschaften 81, 553-554

[Nev80] L. Névot, P. Croce, 1980, *Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates*, Revue Phys. Appl. 15 , 761-779

[Pan91] F. J. Pantenburg, 1991, *Über die Anwendungen der Methode der fundamentalen Parameter auf Röntgenfluoreszenzanalysen mit Synchrotronstrahlung an ELSA*, Dissertation, ISKP Bonn

[Pan92] F.J. Pantenburg, Th. Beier, F. Hennrich, H. Mommsen, 1992, *The fundamental parameter method applied to X-Ray fluorescence analysis with synchrotron radiation*, Nucl. Instr. and Meth. B68, 125-132

[Pan94] F.J. Pantenburg, private Mitteilung

[Par54] L.G. Parrat, 1954, *Surface studies of solids by total reflection of X-rays*, Phys. Rev. 95 (2), 359-369

[Rie95] R. Rieder, P. Wobrauschek, W. Ladisich, C. Streli, H. Aiginger, S. Garbe, G. Gaul, A. Knöchel, F. Lechtenberg, 1995, *Total reflection X-ray fluorescence analysis with sychrotron radiation monochromatized by multilayer structures*, Nucl. Instr. and Meth. A355, 648-653

[San92] M. Sánchez del Rio, A. Marcelli, 1992, *Waviness effects in ray-tracing of 'real' optical surfaces*, Nucl. Instr. and Meth. A319, 170-177

[Sco73] J.H. Scofield, 1973, *Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV*, Lawrence Livermore Laboratory, UCRL-51326

[Schw92] H. Schwenke, J. Knoth, 1992, *Total Reflection XRF*, Handbook of X-Ray Spectrometry, ed. R.E. van Grieken, A.A. Markowicz, Marcel Dekker Inc., New York

[SHA94] SHADOW, Computerprogramm, Center of X-Ray Lithography, University of Wisconsin,
http://www.esrf.fr/computing/expg/subgroups/theory/xray.html

[Spa76] C.J. Sparks, 1976, *Quantitative X-Ray Fluorescent Analysis using Fundamental Parameters*, Adv. in X-ray Analysis 19, 19-52

[SPK] SPEKFORM, Programm zur Berechnung der Synchrotronstrahlung, Programmbiliothek ISKP

[STR] STREU, Programm zur Berechnung von Streuintensitäten, Programmbiliothek ISKP

[Str94] C. Streli, P. Wobrauschek, W. Ladisich, R. Rieder, H. Aiginger, R.W. Ryon, 1994,*Total reflection X-ray fluorescence analysis of light elements using sychrotron radiation*, Nucl. Instr. and Meth. A345, 399-403

[SXN] SXNAX, Programm zur Berechnung von Fluoreszenzintensitäten, Programmbiliothek ISKP

[Weh67] K. Wehlte, 1967, *Werkstoffe und Techniken der Malerei*, Otto Maier Verlag, Ravensburg

[Wes83] W.B. Westerveld, A. McPherson, J.S. Risley, 1983,*Synchrotron Radiation Intensity for 50-MeV to 50-GeV Electrons*, Atomic Data and Nuclear Data Tables 28 (1)

[Wil92] K. Wille, 1992, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, B. G. Teubner, Stuttgart

[Wob75] P. Wobrauschek, H. Aiginger, 1975, *Total-reflection X-Ray fluorescence-spectrometric determination of elements in nanogram amounts*, Anal. Chem. 47 (6), 852-855

[Wob95] P. Wobrauschek, 1995, *Total reflection X-ray fluorescence analysis with polarized radiation*, J. Trace And Microprobe Techniques, 13(2), 83-96

[XCO95] XCO, 1995, *Capillary Optics from XCO*, Firmeninformation, X-ray Capillary Optics AB Göteborg

[Yon71] Y. Yoneda, T. Horiuchi, 1971, *Optical Flats for Use in X-Ray Spectrochemical Microanalysis*, Rev. Sci. Instr. 42 (7), 1069-1070

[ZEI92] ZEISS, *Mirrors for Synchrotron Radiation - Technical Information*, Firmeninformation, Carl Zeiss Oberkochen

Dank

An erster Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr. H. Mommsen bedanken. Er gab die Anregung zu dieser Arbeit und trug durch sein Interesse und seine stete Diskussionsbereitschaft wesentlich zum Gelingen bei.

Danken möchte ich zudem Prof. J. Hormes und Prof. D. Husmann, die es uns als Gastgruppe ermöglichten, einen SYXRF Meßplatz an ELSA aufzubauen und dort regelmäßig Messungen durchzuführen.

Ein ganz besonderer Dank geht an die ehemaligen und jetztigen Mitglieder meiner Arbeitsgruppe U. Becker, A. Brüning, H. Dittmann, F. Faßbender, Dr. D. Heimermann, H. Ihmsen, P. Kretz, M. Lehnen, A. Rosenberg und G. Sarrazin. Ich bedanke mich für die vielen fruchtbaren Diskussionen, die freundschaftliche Zusammenarbeit und nicht zuletzt den schier unermüdlichen Einsatz während der Strahlzeiten.

Herrn Diplomphysiker H. Zumaqué aus der Syliarbeitsgruppe möchte ich für die stete Hilfsbereitschaft danken bei allen Problemen die Synchrotronstrahlung, die Strahlfreigabe oder verschwundene Turbopumpen Power Supplies betreffend.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. F. J. Pantenburg vom Institut für Mikrostrukturtechnik des Kernforschungszentrums Karlsruhe. Als ehemaliger Doktorand bestens mit der Mittelknappheit in unserer Gruppe vertraut, überließ er uns die verwendeten Wafer.

Ein Großteil der Komponenten des Meßaufbaus wurde in der Feinmechanischen Werkstatt des ISKP gefertigt. Für die problemlose und meist schnelle Durchführung der Werkstattaufträge möchte ich mich bei deren Mitgliedern bedanken.

Bei Frau H. Hodde möchte ich mich für die Einweisung in die Ultraschallreinigung bedanken.

Ich bedanke mich auch beim Systemmanager O. Diehl für den schnellen Ersatz der Festplatten, als in der Endphase meiner Arbeit unsere Alphastation den Geist aufgab.

Meiner Schwester der Diplombiologin L. Hein danke ich für die freundliche Farbberatung.

Nicht zuletzt danke ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung. Dieses fördert nicht nur das SYXRF Experiment (03-MO9BO3-2) sondern auch die Neutronenaktivierungsanalyse (03-PO9BON), über die ich während meiner Doktorarbeit finanziert wurde.

Lebenslauf

Anno Hein

Geburtsdatum:	07.10.1967
Geburtsort:	Kevelaer
Schulbildung	
1973-1977	Besuch der Grundschule Kevelaer - Winnekendonk
1977-1986	Besuch des Kardinal-von-Galen-Gymnasiums Kevelaer
Juni 1986	Abitur
1986-1987	Ableistung des Wehrdienstes
Studium	
Oktober 1987	Beginn des Physikstudiums an der Universität Bonn
November 1989	Vordiplom
Dezember 1991	mündliche Hauptdiplomprüfungen
Februar 1992	Beginn der Diplomarbeit am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn, Mitarbeit in der Archäometriearbeitsgruppe, Thema: 'Minimierung der Probenmenge bei der archäometrischen Neutronenaktivierungsanalyse von Feinkeramik'
Februar 1993	Abgabe der Diplomarbeit
ab März 1993	Promotion über Totalreflektionsröntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung, Mitarbeit an den SYXRF - Experimenten der Archäometriearbeitsgruppe