



FACHBEREICH PHYSIK
BERGISCHE
UNIVERSITÄT WUPPERTAL

Neue Methoden der Röntgenabsorptionsspektroskopie mit 2D-Flächendetektoren

Dipl. Phys. Jan-Christoph Gasse

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Mathematik und Naturwissenschaften

in der Fachgruppe Physik
an der Bergischen Universität Wuppertal

November 2020

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20201201-121313-0

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20201201-121313-0>]

DOI: 10.25926/smyn-w268

[<https://doi.org/10.25926/smyn-w268>]

Neue Methoden der Röntgenabsorptionsspektroskopie mit 2D-Flächendetektoren

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Mathematik und Naturwissenschaften
Fachgruppe Physik

der

Bergischen Universität Wuppertal

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Jan-Christoph Gasse
aus Wermelskirchen

November 2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie	5
2.1.1	Absorption von Röntgenstrahlung	6
2.1.2	Reflexion und Brechung von Röntgenstrahlung	9
2.2	Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie	21
2.2.1	Absorptionsspektroskopie in Transmission	22
2.2.2	Absorptionsspektroskopie in reflektierender Geometrie.....	32
2.3	Yoneda-XAFS – RefleXAFS in der diffusen Streuung.....	35
2.3.1	Theoretische Betrachtung der diffusen Streuung und DWBA.....	35
2.3.2	Hintergrund und Besonderheiten der Yoneda-XAFS	45
3	Allgemeine experimentelle Details	49
3.1	Aufbau und Funktion des 2D-Flächen Detektors Pilatus 100K	49
3.2	Software zur Datenevaluation	53
3.3	Auswertungsschema von Yoneda-XAFS	57
4	Ortsaufgelöste Transmissionsmessungen am DELTA.....	63
4.1	Spezifische experimentelle Details.....	64

4.2	Ergebnisse und Bestimmung der Datenqualität.....	67
4.2.1	Cobalt-Metall-Referenzfolie als Beispiel homogener Probensysteme	68
4.2.2	Co ₃ O ₄ als Vertreter für inhomogene Probensysteme	75
4.2.3	Zusammenfassung und Diskussion	80
5	RefleXAFS- und Yoneda-XAFS-Messungen an ESRF und SLS	83
5.1	Spezifische experimentelle Details	84
5.1.1	Experimentaufbau an der Strahllinie BM20 der ESRF	85
5.1.2	Optimierter Experimentaufbau an der Strahllinie SuperXAS der SLS	87
5.1.3	Probenjustage	94
5.1.4	Wahl und Herstellung der verschiedenen Probensysteme.....	97
5.2	In situ Messungen an geheizten ultradünnen Goldschichten.....	102
5.2.1	Ergebnisse der RefleXAFS- und Yoneda-XAFS-Messungen.....	103
5.2.2	Diskussion der Messergebnisse und der Methodik	116
5.3	In situ Messungen an geheizten AuBi- und BiAu-Doppelschichten	119
5.3.1	Ergebnisse der AuBi-Doppelschichtmessungen.....	120
5.3.2	Ergebnisse der BiAu-Doppelschichtmessungen.....	136
5.3.3	Diskussion der Ergebnisse und der Yoneda-XAFS-Methodik.....	154
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	161
7	Literaturverzeichnis	167
	Danksagung	187

1 Einleitung

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ist etwa 120 Jahre nach der Entdeckung der Röntgenstrahlung durch Wilhelm Conrad Röntgen (1895) eine weit verbreitete Standardmethodik in der Materialforschung. Mit ihr ist es möglich, die atomare Nahordnung um das Absorberatom eines ausgewählten Elements und dessen chemische Valenz zu bestimmen. Daher eignet sie sich im Gegensatz zur Röntgenbeugung (XRD), welche sensitiv auf die atomare Fernordnung ist, nicht nur für kristalline Materialien, sondern auch für amorphe Stoffe. Sie ist somit weitestgehend unabhängig vom Aggregatzustand des untersuchten Probensystems. Nachdem bereits am Anfang des 20. Jahrhunderts die Absorptionsfeinstruktur im Bereich des Spektrums oberhalb der Absorptionskante eines kernnahen Elektrons beobachtet wurde [Bro13, Fri20], gelang erst in den 70er Jahren die theoretische Beschreibung dieses Phänomens durch Sayers, Stern und Lytle [Say71, Ste73, Ste75]. Zusammen mit der Entwicklung des Synchrotrons [Wil96] bildet dies die Grundlagen der modernen Röntgenabsorptionsspektroskopie [Gru83]. Durch den technischen Fortschritt im Bereich der Synchrotronstrahlungsquellen sowie der Detektion und Digitalisierung von Röntgenstrahlung entwickelte sich auch die Röntgenabsorptionsspektroskopie stetig weiter. Dazu gehören sowohl ganz allgemein die erweiterte Messung der Feinstruktur EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), oberflächensensitive Methoden wie SEXAFS (Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure) oder hochauflösende Emissionsmessungen HRXES (High-Resolution X-Ray Emission Spectroscopy) der Nahkantenstruktur [Kon88, Gro01]. Insbesondere neuste Weiterentwicklungen im Bereich der Monochromatoren [Mül16] und Ionisationskammern [Mül13] ermöglichen sogar zeitaufgelöste EXAFS (QEXAFS) [Fra88] Messungen von bis

zu 100 Spektren pro Sekunde. Von besonderer Signifikanz für diese Arbeit jedoch ist die Entdeckung einer feinstrukturähnlichen Oszillation in der spekulären Reflexion von Röntgenstrahlen [Bar78]. Durch die Ausnutzung der Totalreflexion bietet die Messung der sogenannten RefleXAFS bei streifendem Einfall eine vielversprechende Möglichkeit der oberflächensensitiven Bestimmung der EXAFS [Mar81]. Ist der Einfallswinkel kleiner als der kritische Winkel der Totalreflexion, beträgt die Eindringtiefe der Strahlung nur wenige Nanometer, sodass lediglich Informationen der Probenoberfläche im reflektierten Strahl enthalten sind [Par54]. Durch Variation des Einfallswinkels oberhalb der Totalreflexion dringt die Strahlung tiefer in die Probe ein, wodurch sogar eine zerstörungsfreie Tiefenprofilierung und damit die Messung von vergrabenen Schichten ermöglicht wird [Hea87]. Dies brachte deutliche Fortschritte für die Untersuchung von Vollmaterialien, dünnen Einfach- und Mehrfachbeschichtungen, Oberflächen und Adsorbaten mit EXAFS-Methoden [Hec95, Hec96, Lüt01]. Ein etwas modernerer Ansatz für EXAFS-Messungen solcher Probensysteme ist eine Kombination mit der diffusen Röntgenstreuung, die Informationen über laterale Strukturen liefert und daher insbesondere sensitiv auf Grenz- und Oberflächen ist [Sin88, Hol93, Sin94]. Daher kann die Messung des EXAFS-Signals im Bereich der diffusen Streuung Informationen über genau diese Grenz- und Oberflächenregionen liefern [Kei05b, Lüt07]. Verwendung findet dafür ein schwach ausgeprägtes Maximum im Bereich der diffusen Streuung, das erstmals von Yoneda beobachtet wurde [Yon63] und heute als Yoneda-Peak bekannt ist. Am besten zu beobachten ist dieser Peak in einer asymmetrischen Streugeometrie unter einem Ausfallswinkel im Bereich des kritischen Winkels der Totalreflexion, wenn der Einfallswinkel wenige zehntel Grad größer gewählt wird. Bei dieser sogenannten Yoneda-XAFS-Messung wird also die chemische Selektivität der Röntgenabsorptionsspektroskopie mit der räumlichen Selektivität der diffusen Röntgenstreuung verknüpft, um so bei richtiger Wahl von Ein- und Ausfallswinkel die atomare Nahordnung und chemische Valenz eines bestimmten Elements in einer bestimmten Grenz- oder Oberfläche zu messen [Kei07a, Kei07b, Kei09]. Die Realisierung dieser Messmethode mit Blendensystemen und Ionisationskammern als Detektoren ist sehr aufwendig und führt zu sehr großen Messdauern. Dies liegt zum einen darin begründet, dass selbst im Yoneda-Peak die Reflektivität nur im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-6} liegt, wodurch eine entsprechend sorgfältige Messung nötig ist. Zum anderen muss die EXAFS für die verschiedenen Streubeiträge sequenziell bestimmt werden. Hierdurch eignen

sich Yoneda-XAFS Messungen bisher lediglich zur Untersuchung von statischen Systemen. Abhilfe können hier Flächendetektoren schaffen, die die verschiedenen Streubeiträge simultan aufnehmen. Deren Anfänge liegen bereits in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts. Dort wurde erstmals ein Halbleiterdetektor entwickelt, mit dem es möglich war, Röntgenphotonen zu messen. Weiterentwicklungen auf diesem Gebiet ermöglichen heute Halbleiterdetektoren mit Energieauflösung, wie beispielsweise der Si-PIN XR-100CR Detektor von Amptek [Pan94, Amp16], oder Ortsauflösung, wie zum Beispiel der in dieser Arbeit verwendete Pixeldetektor Pilatus 100K von Dectris [Kra09, Dec14]. Besonders im Bereich der makromolekularen Strukturanalyse sowie der Kleinwinkelstreuung SAXS bzw. GISAXS fanden derartige Flächendetektoren in den letzten Jahren immer mehr Verwendung an Speicherringen [Eik03, Per10]. In Kombination mit der Absorptionsspektroskopie ist es mit ihnen sogar möglich, orts aufgelöste EXAFS-Messungen aufzunehmen, ohne dass dafür ein auf wenige Mikrometer fokussierter Strahl und eine damit verbundene, langwierige Probenrasterung notwendig ist [Lüt16]. Im Vergleich zu μ -EXAFS-Experimenten wird dabei zugunsten kürzerer Messdauern auf die höhere Ortsauflösung verzichtet [Cre14, Bor09]. Die so erzielte Zeitersparnis ermöglicht die Aufnahme eines kompletten EXAFS-Spektrums in unter einer Minute, sodass orts aufgelöste in-situ QEXAFS Experimente auf diese Weise realisierbar sind [Tan11].

Für eine genauere Evaluierung der Möglichkeiten, Flächendetektoren für die Röntgenabsorptionsspektroskopie einzusetzen, wurden in dieser Arbeit deshalb erste Experimente am Elektronenspeicherring DELTA durchgeführt [Lüt16]. Dabei wurden Co-Pulverproben auf Klebeband in Transmission mit dem Pilatus 100K Silizium Hybrid Pixeldetektor gemessen. Da Inhomogenitäten der Dicke und Zusammensetzung der Probe die Ergebnisse verfälschen können [Bri92], ist bei solchen Probensystemen schon die geringe Ortsauflösung eines Pixeldetektors im Vergleich zur konventionellen Messung mit zwei Ionisationskammern von Vorteil. Im weiteren Verlauf der Arbeit soll gezeigt werden, dass der Einsatz des Pilatus 100K auch erhebliche Vorteile bei den oben vorgestellten Yoneda-XAFS-Messungen bietet. Durch eine einfachere Justage des Flächendetektors und der damit verbundenen Aufnahme eines ausreichend großen Streubereichs wurden die Messdauern bei gleichbleibender Datenqualität signifikant verkürzt. Auf diese Weise konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals Yoneda-XAFS-Messungen in Verbindung mit in-situ Experimenten durchgeführt werden [Gas16]. Da die Wechselwirkung zweier

Materialien miteinander oder mit der Umwelt hauptsächlich in deren Grenz- bzw. Oberflächenregionen stattfindet, sind diese Regionen von besonderem industriellen Interesse. Die Selektivität von Yoneda-XAFS erlaubt einen zerstörungsfreien Einblick in genau diese Probenregionen und kann daher für ein besseres Verständnis bei Prozessen wie beispielsweise der Katalyse, der Korrosion bzw. Oxidation oder Legierungsbildung beitragen [Kei10, Stö11]. Optische, mechanische und elektrische Eigenschaften von nur wenigen Nanometer dicken Einzelschichten hängen ebenfalls wesentlich von der Beschaffenheit der Grenz- bzw. Oberflächenregionen ab und sind von großer Bedeutung für die Halbleiterindustrie und die Photovoltaikforschung [BiY16]. Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals in-situ durchgeführten Yoneda-XAFS Messungen bieten eine völlig neue Möglichkeit, Grenzflächenprozesse, wie zum Beispiel die Legierungsbildung zweier Metalle unter erhöhten Temperaturen während eines laufenden Prozesses, zu analysieren. Insgesamt wurden dafür Experimente an drei verschiedenen Probensystemen durchgeführt, um die Methodik weiter zu entwickeln und zu neuen Erkenntnissen zu gelangen. Untersucht wurden dabei dünne Goldschichten, Gold-Bismut und Nickel-Aluminium Zweischichtsysteme bei erhöhten Temperaturen unter Vakuumbedingungen. Auf letztere soll in Anbetracht der bereits sehr umfangreichen Arbeit nicht weiter eingegangen werden. Durchgeführt wurden diese Experimente an der Rossendorf Beamline der ESRF, der SuperXAS Beamline der SLS und an der BL10 des Synchrotrons DELTA. Damit ist es ein zentrales Anliegen dieser Arbeit zu zeigen, dass es sich bei Yoneda-XAFS Experimenten mit Pixeldetektoren um eine neuwertige, vielversprechende Methodik handelt, mit der eine zerstörungsfreie Grenzflächenanalytik ermöglicht wird.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die einem besseren Verständnis der in dieser Arbeit verwendeten Gerätschaften und Analysemethoden dienen. Dafür wird in Kapitel 2.1 zunächst die Wechselwirkung von harter Röntgenstrahlung mit Materie allgemein betrachtet und insbesondere auf die Absorption und Reflexion eingegangen. Im darauffolgenden Kapitel 2.2 werden die Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie sowohl in transmittierender als auch in reflektierender Geometrie beleuchtet, da ein gutes Verständnis der konventionellen EXAFS- und RefleXAFS-Methodik für die im Rahmen dieser Arbeit erfolgte Weiterentwicklungen unabdingbar ist. Schließlich enthält Kapitel 2.3 eine Einführung in die Yoneda-XAFS-Methodik und stellt den Stand der Forschung vor, der als Ausgangspunkt und Idee der vorliegenden Arbeit dient.

2.1 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

Röntgenphotonen können auf zwei verschiedene Arten mit einem Atom wechselwirken, indem sie entweder gestreut oder absorbiert werden. Eine weitere mögliche Betrachtungsweise der Wechselwirkung ist die Brechung oder Reflexion von Röntgenstrahlung an einer Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Medien. Dies vereinfacht den Umgang im Fall von Röntgenstrahlen, die auf ein dichtes Medium treffen, welches aus einer großen Anzahl von Atomen oder Molekülen besteht. Die Beschreibung der Streuung und Brechung ist dabei äquivalent. Eine Sonderrolle kommt dabei sowohl der Absorption als auch der Reflexion zu, die im Folgenden betrachtet wird.

2.1.1 Absorption von Röntgenstrahlung

Wenn Röntgenstrahlung Materie der Dicke d in x-Richtung durchdringt, wird ihre Intensität nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$I_1(E) = I_0(E) \exp \left[- \int_0^d \tilde{\mu}(E, x) dx \right] \quad (2.1)$$

abgeschwächt. Dabei ist wie in Abbildung 2-1 (a) dargestellt $I_0(E)$ die Intensität der einfallenden und $I_1(E)$ die Intensität der transmittierten Strahlung in Abhängigkeit der Energie. Im allgemeinen Fall ist die exponentielle Abschwächung gegeben durch das Integral über den Abschwächungskoeffizienten $\tilde{\mu}(E, x)$ entlang des Strahls. Im Fall eines homogenen Mediums vereinfacht sich der Exponent der Gl. (2.1) zu $-\tilde{\mu}(E) \cdot d$, da der Schwächungskoeffizient nur noch von der Photonenenergie E abhängt. Sind die beiden Größen $I_0(E)$ und $I_1(E)$ bekannt, so kann der Abschwächungskoeffizient über die Berechnung des Logarithmus des Quotienten $\frac{I_0(E)}{I_1(E)}$ bestimmt werden. Determiniert wird dieser Koeffizient im Spektralbereich der Röntgenstrahlung hauptsächlich durch die Photoionisation, die elastische Streuung, die Compton-Streuung und die Paarbildung [Fra09, Jen11]. Eine schematische Darstellung der verschiedenen Wirkungsquerschnitte σ in Abhängigkeit der Photonenenergie ist in Abbildung 2-1 (b) gezeigt. Diese addieren sich zum totalen Wirkungsquerschnitt

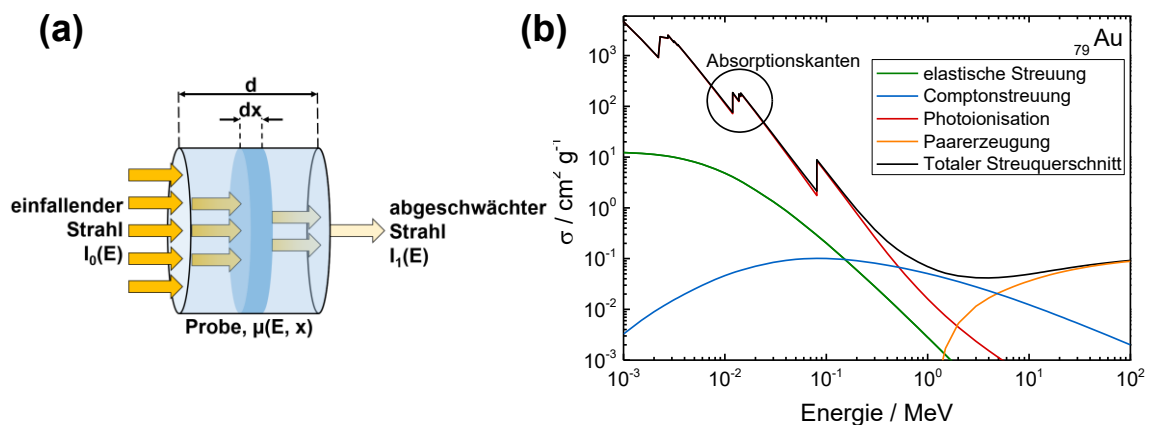


Abbildung 2-1: (a) Schematische Darstellung der Abschwächung nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz. (b) Querschnitte der Wechselwirkung von Photonen mit Gold als Funktion der Energie. Berechnungen wurden mit XCOM durchgeführt [Ber16, Sal88].

$$\sigma_{total}(E) = \sigma_{PI}(E) + \sigma_{elastisch}(E) + \sigma_{Compton}(E) + \sigma_{Paarbildung}(E) \quad (2.2)$$

und ergeben mit der Teilchenzahldichte N den Schwächungskoeffizienten zu

$$\tilde{\mu}(E) = N \cdot \sigma_{total}(E). \quad (2.3)$$

Dabei gilt für die Teilchenzahldichte

$$N = \sum_j \left(\frac{N_A \cdot \rho_j}{M_j} \right), \quad (2.4)$$

mit der Avogadrokonstanten N_A , der Massendichte ρ_j und der molaren Masse M_j der an der Absorption beteiligten Atomsorte j . Der Wechselwirkungsquerschnitt der Photoionisation σ_{PI} dominiert im Energiebereich zwischen einem und 100 keV und ist von besonderer Bedeutung für die Absorptionsspektroskopie. Diese Energien liegen noch weit unter der kritischen Energie von 1,02 MeV, welche für die Paarbildung benötigt wird. Sowohl der Querschnitt für die Compton- als auch die elastische Streuung ist in diesem Bereich mehrere Größenordnungen geringer als die Photoionisation und trägt lediglich zu einem sich mit der Energie langsam ändernden Untergrund bei. Somit gilt in diesem Energiebereich $\sigma_{total}(E) \sim \sigma_{PI}(E)$ und Gleichung (2.3) ergibt sich zu

$$\tilde{\mu}(E) \cong \mu(E) = N \cdot \sigma_{PI}(E), \quad (2.5)$$

wobei $\mu(E)$ als linearer Absorptionskoeffizient bezeichnet wird. Bei Vernachlässigung der Absorptionskanten zeigt sich, dass $\mu(E)$ eine stetig fallende, strukturlose Funktion der Energie ist. Diese wird wesentlich durch die Massendichte ρ , die atomare Masse A des Absorberatoms und dessen Ordnungszahl Z sowie durch die Photonenenergie E und zwei elementspezifische Parameter C und D beschrieben [Vic48]:

$$\mu(E) \approx \frac{\rho Z^4}{A} \left(\frac{C}{E^3} - \frac{D}{E^4} \right). \quad (2.6)$$

Diese Funktion, insbesondere die starke Z^4 -Abhängigkeit der Absorption von der Ordnungszahl, ist fundamental wichtig für bildgebende Verfahren mit Röntgenstrahlung, die auf dem Absorptionskontrast zwischen verschiedenen Elementen beruht. In der

Röntgenabsorptionsspektroskopie dient Gleichung (2.6) als eine Fitfunktion zur Bestimmung und anschließender Subtraktion des Untergrunds der Spektren. Bei genauerer Betrachtung von σ_{PI} in Abbildung 2-1 sind deutlich stufenförmige Strukturen erkennbar, die für jedes Material an charakteristischen Energien existieren. Diese sprunghaften Anstiege, auch Absorptionskanten genannt, treten auf, wenn die Energie des einfallenden Photons die Bindungsenergie eines Elektrons übersteigt, dadurch einen neuen Absorptionskanal öffnet und so die Absorptionswahrscheinlichkeit drastisch erhöht. Dabei kommt es dann durch einen Energieübertrag zur Anregung des Elektrons in einen höheren unbesetzten Zustand. In diesem Prozess geht die gesamte Energie des Photons $E_{ph} = h\nu$ abzüglich der Bindungsenergie des Elektrons E_0 in die kinetische Energie des Elektrons über. Die Bezeichnung der verschiedenen Absorptionskanten hängt von dem besetzten Zustand des absorbierenden Elektrons ab. Bei der K-Kante handelt es sich um die am stärksten gebundenen Elektronen des 1s Orbitals. Da dies der einzig mögliche Zustand für $n = 1$ ist, besitzt jedes Element auch nur eine K-Kante. Diese ist zudem die Kante mit der höchsten Energie, da die Elektronen des 1s-Niveaus als nächstes am Kern liegen und somit die höchste Bindungsenergie besitzen. Weiterführend werden die nächsten Kanten für $n = 2$ mit absteigender Energie als L₁-, L₂- und L₃-Kante bezeichnet und beziehen sich entsprechend auf die Elektronen der 2s-, 2p_{1/2}- und 2p_{3/2}-Orbitale. Die nächsten fünf Kanten für $n = 3$ werden folglich als M-Kanten bezeichnet. Im Regelfall finden jedoch nur die K- und L-Kanten für die Röntgenabsorptionsspektroskopie Verwendung. Diese findet man für fast alle Elemente von Interesse in einem Bereich von einem bis 40 keV. Nach der Absorption propagiert ein angeregtes Elektron in quantenmechanischer Betrachtung als Photoelektronenwelle. Diese wird in kondensierter Materie an den Potentialen der umliegenden Atome gestreut und kann durch Einfach- oder Mehrfachstreuprozesse zum Absorberatom zurückgestreut werden. Dort kommt es zur Interferenz der auslaufenden und zurückgestreuten Welle, wodurch die Absorptionswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Photonenenergie leicht variiert. Dies wird im Spektrum durch Oszillationen energetisch oberhalb einer Absorptionskante sichtbar, wird als Absorptionsfeinstruktur (XAFS) bezeichnet und im Kapitel 2.2 detaillierter betrachtet.

Nach der Anregung eines Elektrons bleibt jedoch ein unbesetzter Zustand in der Elektronenschale zurück. Dieses wird durch ein Elektron aus einer weiter außen liegenden Schale wieder aufgefüllt. Bei dem Übergang des Elektrons zwischen den beiden Niveaus

wird die Energiedifferenz wieder in Form eines Fluoreszenzphotons oder Auger-Elektrons emittiert. Handelt es sich dabei um kernnahe Niveaus wie beispielsweise der L- und K-Schale, so liegt die Energie des abgestrahlten Photons mit Ausnahme der leichten Elemente bis Natrium im Bereich zwischen einem und 100 keV. Diese Energie der abgestrahlten, monochromatischen Photonen der jeweiligen Übergänge ist charakteristisch für jedes Element und wird daher in der sogenannten Röntgenfluoreszenzspektroskopie zur chemischen Analyse genutzt. Da es an einer Absorptionskante zu einer stark erhöhten Absorption kommt, steigt folgerichtig auch die Röntgenfluoreszenz an einer solchen Kante schlagartig an. Daher kann auch die Messung der Fluoreszenz für die Röntgenabsorptionsspektroskopie herangezogen werden.

2.1.2 Reflexion und Brechung von Röntgenstrahlung

Trifft Röntgenstrahlung auf ein Medium, so kann es neben der Transmission oder Absorption auch zur Reflexion der Strahlung kommen. Handelt es sich dabei um harte Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge λ im Bereich von einem Å, liegt sie in der gleichen Größenordnung wie interatomare Abstände in kondensierter Materie. Besitzt diese Materie ferner eine dreidimensionale Kristallstruktur, kommt es unter bestimmten Umständen zur Beugung an diesem Kristallgitter, was zu scharfen Reflexionen führt, die Bragg-Reflexe genannt werden. Die Bedingung dafür beschreibt das Bragg'sche Gesetz

$$m\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.7)$$

mit dem Abstand d zwischen den parallelen Kristallebenen, dem Ein- bzw. Ausfallswinkel θ zur Oberfläche und dem ganzzahligen Vielfachen m der Wellenlänge λ [Bra13, War90]. Bei Röntgenbeugungsexperimenten findet diese Beziehung zur Analyse der Kristallstruktur von Festkörpern Verwendung. Für flache Einfallswinkel von einigen zehntel Grad, wie sie im Folgenden lediglich betrachtet werden sollen, liefert die dreidimensionale Periodizität des Kristallgitters jedoch keinen nennenswerten Streubeitrag mehr. Daher ist es in diesem Fall gerechtfertigt für die Beschreibung der optischen Eigenschaften von Materie die klassische, makroskopische Elektrodynamik heranzuziehen und den Brechungsindex n zur Charakterisierung dieser Eigenschaften zu nutzen [Bor70, Jam62]. Dafür kann der Brechungsindex für eine Photonenenergie von $E_{ph} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ im Bereich von

Röntgenstrahlung und für Materie bestehend aus verschiedenen Atomsorten j mit der jeweiligen Ordnungszahl Z_j beschrieben werden als

$$n = 1 - \frac{N_A}{2\pi} r_e \lambda^2 \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} f_j(E). \quad (2.8)$$

Dabei ist N_A die Avogadrokonstante, $r_e = e^2 / (mc^2) \approx 2,8181 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ der klassische Elektronenradius, ρ_j die partielle Massendichte der Atomsorte j und A_j sowie $f_j(E)$ die zugehörige relative Atommasse und der entsprechende Atomformfaktor. Letzterer beschreibt das energieabhängige Streuvermögen eines einzelnen Atoms für Röntgenstrahlung und ist fernab der Absorptionskanten hauptsächlich durch die Anzahl der streuenden Elektronen Z_j gegeben. In der Nähe der Absorptionskanten muss der Atomformfaktor jedoch sowohl um einen Beitrag für die Dispersion $f_j'(E)$ als auch für die Absorption $f_j''(E)$ ergänzt werden und wird somit zu einer komplexen Größe

$$f_j(E) = Z_j + f_j'(E) + i f_j''(E). \quad (2.9)$$

Durch die Gültigkeit von Dispersionsrelationen sind $f_j'(E)$ und $f_j''(E)$ über die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft und es gilt

$$f_j'(E) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\tilde{E} \cdot f_j''(E')}{E^2 - \tilde{E}^2} d\tilde{E} \quad (2.10)$$

sowie

$$f_j''(E) = -\frac{2E}{\pi} P \int_0^\infty \frac{f_j'(\tilde{E})}{E^2 - \tilde{E}^2} d\tilde{E}, \quad (2.11)$$

wobei P der Cauchy'sche Hauptwert des Integrals definiert ist als

$$P \int_0^\infty := \lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \left[\int_0^{E-\epsilon} + \int_{E+\epsilon}^\infty \right]. \quad (2.12)$$

Durch die Komplexität des Atomformfaktors folgt, dass auch der Brechungsindex komplex ist und in der Form

$$n(E) = 1 - \delta(E) + i\beta(E) \quad (2.13)$$

dargestellt werden kann. Der dispersive Anteil $\delta(E)$, auch Dispersion genannt, lässt sich dabei über

$$\delta(E) = \frac{N_A}{2\pi} r_e \frac{h^2 c^2}{E^2} \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} (Z_j + f_j'(E)) \quad (2.14)$$

ausdrücken, während für den absorptiven Beitrag $\beta(E)$ bzw. die Absorption

$$\beta(E) = \frac{N_A}{2\pi} r_e \frac{h^2 c^2}{E^2} \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} f_j'' \quad (2.15)$$

gilt. Dieser Absorptionsanteil $\beta(E)$ am Brechungsindex $n(E)$ ist direkt mit dem linearen Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ aus Gl. (2.5) über die Beziehung

$$\beta(E) = \frac{\mu(E)hc}{4\pi E} \quad (2.16)$$

verknüpft. Da $f_j'(E)$ und $f_j''(E)$ über die Kramers-Kronig-Transformation verknüpft sind, folgt daraus, dass auch $\delta(E)$ und $\beta(E)$ entsprechend über

$$\delta(E) = \frac{N_A r_e h^2 c^2 \rho Z}{2\pi A E^2} + \frac{2}{2\pi E^2} P \int_0^\infty \frac{\tilde{E}^3 \cdot \beta(\tilde{E})}{E^2 - \tilde{E}^2} d\tilde{E} \quad (2.17)$$

bzw.

$$\beta(E) = -\frac{2}{\pi E} P \int_0^\infty \frac{\tilde{E}^2 \cdot \delta(\tilde{E}) - \frac{1}{2\pi A} N_A r_e h^2 c^2 \rho}{E^2 - \tilde{E}^2} d\tilde{E} \quad (2.18)$$

miteinander verbunden sind. Somit ist es nachvollziehbar, dass auch $\delta(E)$ eine Feinstruktur aufweist (vgl. Abbildung 2-2) und es möglich ist, aus einem XAFS-Spektrum sowohl $\delta(E)$ als auch $\beta(E)$ zu bestimmen. Ist nur einer dieser beiden Teile bekannt, so ist außerdem nachvollziehbar, dass der jeweils andere, fehlende Teil über die Kramers-Kronig-Transformation berechnet werden kann, sofern ersterer über einen hinreichend großen Energiebereich bekannt ist.

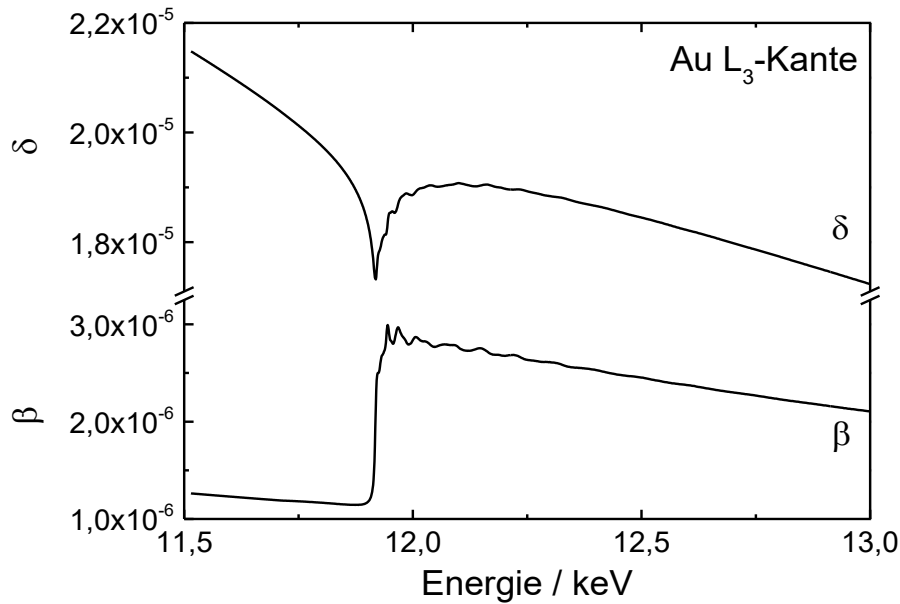


Abbildung 2-2: Die Werte der optischen Konstanten $\delta(E)$ und $\beta(E)$ für polykristallines Gold an der Gold L_3 -Kante. β wurde aus einem XAFS-Spektrum in Transmission und δ über eine Kramers-Kronig-Transformation aus β ermittelt.

Abhängig vom Material und der Photonenenergie liegen $\delta(E)$ und $\beta(E)$ für harte Röntgenstrahlung im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-8} , wobei β immer kleiner ist als δ , wie beispielhaft in Abbildung 2-2 für polykristallines Gold gezeigt wird. Der Realteil des Brechungsindex wird somit kleiner als Eins, wodurch Materie für Röntgenstrahlung optisch dünner ist als Vakuum. Dies hat zur Folge, dass eine ebene elektromagnetische Welle, die aus dem Vakuum auf Materie trifft, zum einen an der Grenzfläche reflektiert wird und zum anderen nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz

$$n_1 \cos(\alpha_i) = n_2 \cos(\alpha_t) \quad (2.19)$$

vom Lot weggebrochen wird. Hier ist n_1 der Brechungsindex des Vakuums, n_2 der Brechungsindex der Materie und α_i sowie α_t sind die Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Grenzfläche bzw. dieser Fläche und dem gebrochenen Strahl (siehe Abbildung 2-3). Folglich kommt es für Einfallswinkel unterhalb des sogenannten kritischen Winkels α_c zur Brechung in die Grenzflächenebene und somit zu einer vollständigen Reflexion der einfallenden Welle, was als „externe Totalreflexion“ bezeichnet wird. Im

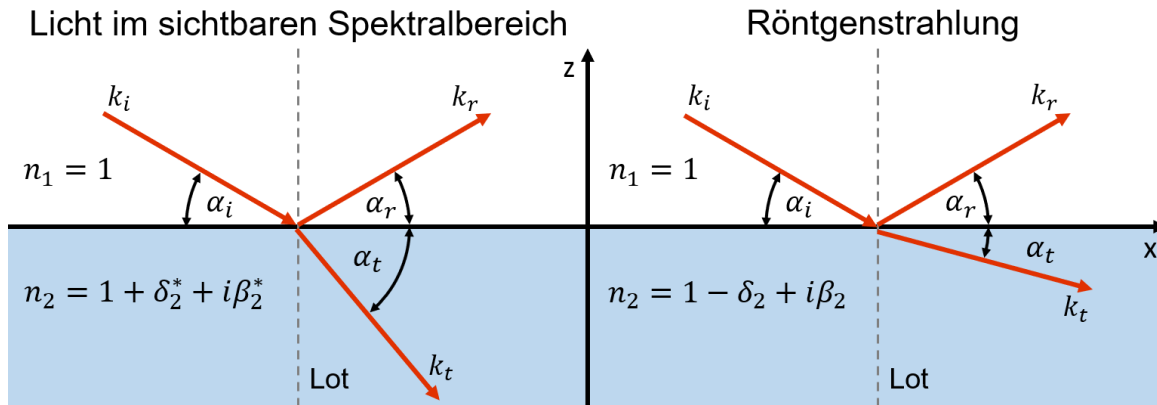


Abbildung 2-3: Brechung und Reflexion von Licht und Röntgenstrahlung an einer Grenzfläche zwischen Vakuum und einem Medium mit dem Brechungsindex n_2 . Es gilt zu beachten, dass in der Röntgenoptik, anders als im sichtbaren Spektralbereich, der sog. Glanzwinkel zwischen einfallendem Strahl und Oberfläche verwendet wird.

Vakuum mit $n_1 = 1$ und bei Vernachlässigung der Absorption ($\beta_2 = 0$) kann der kritische Winkel mit Hilfe von Gleichung (2.19) zu

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta_2} \quad (2.20)$$

abgeschätzt werden. Aus den sehr kleinen Werten für δ im harten Röntgenbereich ist ersichtlich, dass der kritische Winkel typischerweise zwischen $0,1^\circ$ und 1° liegt.

Für Einfallswinkel unterhalb dieses kritischen Winkels ($\alpha_i < \alpha_c$) tritt die Röntgenstrahlung nur wenige Nanometer in das reflektierende Material ein. Dabei bildet sich an der Grenzfläche ein evaneszentes Wellenfeld aus, welches sich in das Medium hinein ausbreitet. Die Amplitude dieses Wellenfeldes wird jedoch senkrecht zur Oberfläche mit der charakteristischen Abklinglänge

$$z_0 = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}} \cdot \left[\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta_2^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

exponentiell gedämpft. Die Strecke z_0 wird auch als Eindringtiefe bezeichnet und beschreibt die Tiefe, in der die Intensität der Röntgenstrahlung auf einen Bruchteil $\frac{1}{e}$ abgefallen ist [Par54]. Etwas anschaulicher bedeutet dies, dass die Intensität der Röntgenstrahlung in einer Tiefe von etwa $3 \cdot z_0$ bereits auf unter 1 % abgefallen ist. Die Berechnung der Eindringtiefe z_0 in Abhängigkeit des Einfallswinkels ist in Abbildung 2-4 dargestellt. Werden weiterhin

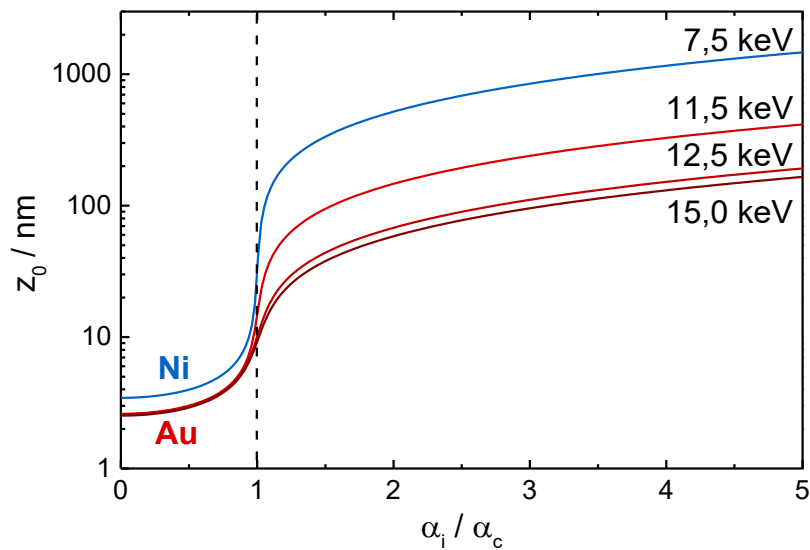


Abbildung 2-4: Berechnete Eindringtiefe z_0 für eine ideale, halb-unendlich ausgedehnte Gold- bzw. Nickelschicht im Vakuum als Funktion des Einfallswinkels α_i normiert auf den kritischen Winkel α_c . Die Berechnungen mit Gold wurden für drei verschiedene Energien durchgeführt, einmal vor, einmal nach und einmal weit entfernt von der Absorptionskante bei $E_{Au-L_3} = 11,919$ keV. Zum Vergleich wurde z_0 für Nickel bei einer weiteren Energie vor der Absorptionskante bei $E_{Ni-K} = 8,333$ keV bestimmt.

Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels α_c betrachtet, ist festzustellen, dass die Eindringtiefe nahezu unabhängig von der Photonenenergie ist und im Wesentlichen durch die Elektronendichte bestimmt wird [Dos87]. Folglich ist es unter Ausnutzung der Totalreflexion möglich, mit Röntgenmethoden, insbesondere auch der Absorptionsspektroskopie, Messungen oberflächenempfindlich durchzuführen. Im Gegensatz dazu nimmt die Eindringtiefe z_0 oberhalb des kritischen Winkels ($\alpha_i > \alpha_c$) mit steigendem Einfallswinkel immer weiter zu und ist hauptsächlich von der Absorption $\beta(E)$ des Mediums abhängig. In diesem Fall ist daher eine deutliche Abhängigkeit von der Photonenenergie zu beobachten. So ist es möglich, über die geschickte Wahl des Einfallswinkels α_i die Tiefe in einer Probe zu bestimmen, aus der Beiträge im Signal enthalten sind.

Der einfachste Fall ist die Betrachtung einer spekulären Reflexion an einem ideal glatten, homogenen, halb-unendlich ausgedehnten Medium im Vakuum. Dabei entspricht der Einfallswinkel α_i dem Ausfallswinkel α_f und die Wellenvektoren \vec{k}_i , \vec{k}_f und \vec{k}_t mit

$|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ entsprechen jeweils der einfallenden, reflektierten und transmittierten Röntgenstrahlung. Genau wie im sichtbaren Spektralbereich ist es auch im Röntgenbereich möglich, die Amplituden der reflektierten Welle r und der transmittierten Welle t rein analytisch zu berechnen. Dies funktioniert mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen und der Bedingung, dass die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes beim Übergang zwischen zwei Medien stetig sein muss. Für Brechungsindizes nahe bei eins und für kleine Winkel bei streifendem Einfall können die Fresnel'schen Formeln

$$r_F = \frac{k_{z,i} - k_{z,t}}{k_{z,i} + k_{z,t}}, \quad t_F = \frac{2k_{z,i}}{k_{z,i} + k_{z,t}} = 1 + r_F \quad (2.22)$$

für die Reflexion und Transmission unabhängig von der Polarisation der einfallenden Welle hergeleitet werden [Bor70, Par54]. Dabei beschreibt k_z die vertikale z-Komponente des jeweiligen Wellenvektors in Bezug auf die Grenzfläche. Da die Amplituden der Wellen experimentell jedoch nicht direkt zugänglich sind, werden die entsprechenden Intensitäten $R_F = |r_F|^2$ und $T_F = |t_F|^2$ betrachtet, die sich aus den Gleichungen (2.22) zu

$$R_F = \left| \frac{\alpha_i - \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta_2 - 2i\beta_2}}{\alpha_i + \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta_2 - 2i\beta_2}} \right|^2, \quad T_F = \left| \frac{2\alpha_i}{\alpha_i + \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta_2 - 2i\beta_2}} \right|^2 \quad (2.23)$$

berechnen [Par54]. Die Fresnel-Reflektivität in Abhängigkeit des Einfallswinkels ist in Abbildung 2-5 (a) zu sehen. Bei Vernachlässigung der Absorption ($\beta = 0$) fällt auf, dass im Bereich der Totalreflexion die Reflektivität exakt eins ist und für Winkel oberhalb des kritischen Winkels ($\alpha_i > \alpha_c$) sofort drastisch abfällt. Wird die Absorption jedoch berücksichtigt, so ist die Reflektivität schon im Bereich der Totalreflexion reduziert und es kommt zu einem abgerundeten Verlauf im Bereich des kritischen Winkels. In diesem Fall ist es nicht mehr eindeutig möglich, den kritischen Winkel aus der Reflexionskurve abzulesen. Im Gegensatz dazu weist in Abbildung 2-5 (b) die Intensität der transmittierten Welle T_F im Bereich des kritischen Winkels für verschwindende Absorption ein Maximum auf. Dieses entsteht, da die reflektierte Welle mit der in die Grenzfläche transmittierten Welle konstruktiv interferiert und dabei ein stehendes Wellenfeld erzeugt. Die transmittierende Welle besitzt dann im Vergleich zur einfallenden Welle eine doppelt so

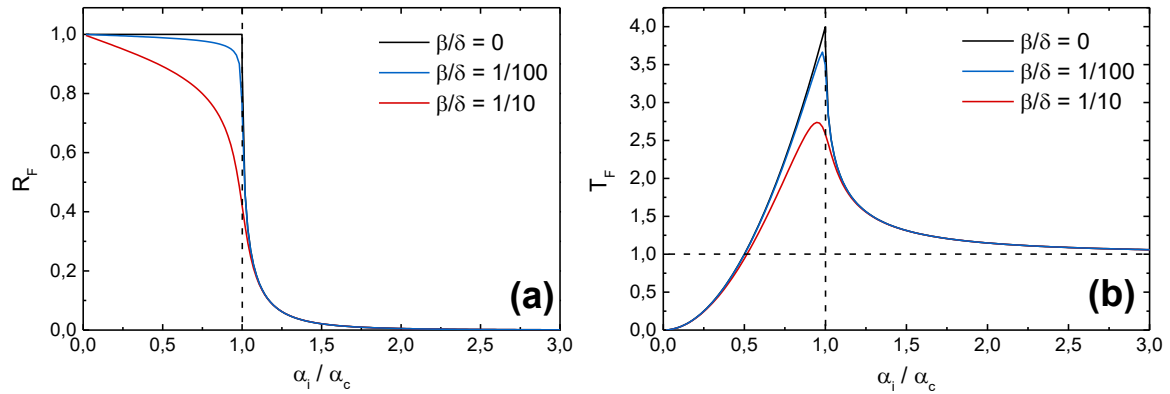


Abbildung 2-5: Berechnete Fresnel-Reflektivität R_F (a) und Fresnel-Transmittivität T_F (b) einer ideal-glaten Goldoberfläche in Abhängigkeit des Einfallswinkels α_i normiert auf den kritischen Winkel $\alpha_c \approx 0,56^\circ$ für verschiedene Werte der Absorption β . Es wurde mit einer konstanten Photonenenergie von jeweils $E = 8 \text{ keV}$ und einem festen Wert für die Dispersion von $\delta = 4,77 \cdot 10^{-5}$ gerechnet.

große Amplitude der elektrischen Feldstärke, was eine um den Faktor vier erhöhte Intensität bedeutet [Dos87]. Findet die Absorption jedoch Berücksichtigung ($\beta \neq 0$), so verschiebt sich dieses Maximum leicht zu kleineren Winkeln und wird immer stärker gedämpft. Für die diffuse Streuung, die in Kapitel 2.3 im Detail betrachtet werden soll, ist dieses Maximum von besonderer Bedeutung und wird dort nach seinem Entdecker als Yoneda-Peak bezeichnet [Yon63]. Für Einfallswinkel oberhalb des kritischen Winkels ($\alpha_i > \alpha_c$) nähert sich die Intensität der transmittierten Welle T_F asymptotisch dem Wert eins an und die Röntgenstrahlung kann ungehindert in das Medium eindringen.

Im nächsten Schritt soll nicht nur eine Grenzfläche betrachtet werden, sondern wie in der Realität üblich ein System aus mehreren übereinanderliegenden homogenen Schichten, die auf einem halb-unendlichen Substrat aufgebracht sind. Um den Formalismus entsprechend zu erweitern, ist es nötig, die verschiedenen Grenzflächen zu nummerieren. Dafür beginnt die Zählung üblicherweise an der Probenoberfläche und nimmt in Richtung des Substrats zu, vgl. [Hol93]. Dabei liegt die Schicht j zwischen den Grenzflächen z_{j-1} und z_j , hat den Brechungsindex n_j und die Dicke $d_j = z_{j-1} - z_j$. Die Röntgenstrahlung durchquert dann als erstes ein Medium $j = 1$ mit einem Brechungsindex n_1 , häufig das Vakuum, bevor es auf die Probenoberfläche z_1 trifft. Für die erste Schicht der Probe ist $j = 2$ und das Substrat wiederum erhält den Index $N + 1$. Die Reflektivität für ein solches mehrschichtiges

Probensystem kann mit Hilfe einer Rekursionsformel berechnet werden, die unter dem Namen Parratt-Algorithmus bekannt geworden ist [Par54]. Durchgeführt wird die Rekursion für das Verhältnis X_j der Amplituden der reflektierten Welle R_j und der transmittierten Welle T_j im Medium j zwischen den Grenzflächen z_j und z_{j+1} mit

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1} \exp(2ik_{z,j+1}z_j)}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1} \exp(2ik_{z,j+1}z_j)} \cdot \exp(2ik_{z,j}z_j), \quad (2.24)$$

wobei $r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}}$ die entsprechenden Fresnel-Koeffizienten sind. Außerdem ist der Betrag der z-Komponente des Wellenvektors in der Schicht j für den Fall der spekulären Reflexion ($\alpha_i = \alpha_f$) gegeben durch

$$k_{z,j} = k_1 \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \alpha_i}, \quad (2.25)$$

mit $k_1 = \frac{2\pi}{\lambda}$ als Betrag des Wellenvektors im Vakuum. Im Regelfall ist das Substrat wesentlich dicker als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, sodass keine Welle von der Unterseite des Substrats zurück reflektiert wird. Daher beginnt man die Berechnung der X_j beim Substrat mit der Bedingung $X_{N+1} = R_{N+1} = 0$ und bestimmt alle X_j iterativ, bis hin zum Fresnel-Koeffizient der Oberfläche X_1 . Die totale Reflektivität des Mehrschichtsystems ist dann gegeben durch

$$R_F = X_1 \cdot X_1^*, \quad (2.26)$$

wobei X_1^* das konjugiert Komplexe von X_1 darstellt. Sind X_1 und R_1 bekannt, können anschließend alle Amplituden R_j und T_j der N Grenzflächen von der Oberfläche ausgehend rekursiv durch

$$R_{j+1} = \frac{1}{t_{j,j+1}} [R_j \exp(-i(k_{z,j+1} - k_{z,j}) \cdot z_j) + T_j r_{j,j+1} \exp(-i(k_{z,j+1} + k_{z,j}) \cdot z_j)] \quad (2.27)$$

und

$$T_{j+1} = \frac{1}{t_{j,j+1}} [R_j r_{j,j+1} \exp(-i(k_{z,j+1} + k_{z,j}) \cdot z_j) + T_j \exp(-i(k_{z,j+1} - k_{z,j}) \cdot z_j)] \quad (2.28)$$

mit $t_{j,j+1} = 1 + r_{j,j+1} = \frac{2k_{z,j}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}}$ berechnet werden. Bei einer Messung der Röntgenreflektivität wird in jedem Fall der sogenannte Streuvektor oder Impulsübertrag $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ variiert. Für die spekuläre Reflektivität besitzt \vec{q} lediglich eine q_z -Komponente, die senkrecht auf der Oberfläche steht, während die anderen Komponenten q_x und q_y parallel zur Oberfläche verschwinden. Um eine Reflektivitätskurve zu bestimmen, wird \vec{q} bzw. q_z variiert. Dies geschieht entweder durch simultane Variation von Ein- und Ausfallswinkel bei konstanter Photonenenergie oder umgekehrt durch eine Änderung dieser Energie und konstant gehaltenen Winkeln [Met94, Wal95, Win02]. Üblicherweise findet erstere Variante aufgrund einfacherer Realisierung der festen Photonenenergien Verwendung. Im zweiten Fall müssen außerdem die sich mit der Energie ändernden Brechungsindizes aller an der Reflexion beteiligten Schichten bei einer Berechnung mit dem Parratt-Algorithmus berücksichtigt werden. Für den einfachsten Fall eines Schichtsystems, eine dünne Einzelschicht der Dicke d auf einem Substrat, wurden Berechnungen beider Varianten für Gold auf Quarz durchgeführt und sind in Abbildung 2-6 dargestellt. In beiden Fällen ist der Bereich der Totalreflexion deutlich zu beobachten. Während bei der Variation der Winkel in Abbildung 2-6 (a) die Reflektivität R_F bis zum kritischen Winkel der Totalreflexion $\alpha_c \approx 0,56^\circ$ nahezu konstant bei eins ist, bilden sich beim anschließenden Abfall der Reflektivität Oszillationen aus, die Kiessig-Oszillationen genannt werden. Liegt der Einfallswinkel oberhalb des kritischen Winkels, so kann die Röntgenstrahlung in die Goldschicht eindringen und es kommt zur Interferenz zwischen den reflektierten Wellen an der Goldoberfläche und der Gold-Quarz-Grenzfläche. Die Frequenz der Oszillationen ist dabei umgekehrt proportional zur Schichtdicke. Je dicker diese ist, umso stärker werden die Oszillationen gedämpft und umso enger rücken die Maxima zusammen. Ist die Schicht so dick, dass kein von der inneren Grenzfläche reflektiertes Signal mehr an die Oberfläche gelangt, sind entsprechend keine Oszillationen mehr nachweisbar. Ein ähnliches Verhalten ist für die zweite Variante bei festen Winkeln und variierender Photonenenergie in Abbildung 2-6 (b) zu beobachten. Ab etwa $E_{ph} = 6 \text{ keV}$ dringt die Röntgenstrahlung für einen Einfallswinkel von $\alpha_i = 0,7^\circ$ in die Goldschicht ein, die reflektierten Wellen können

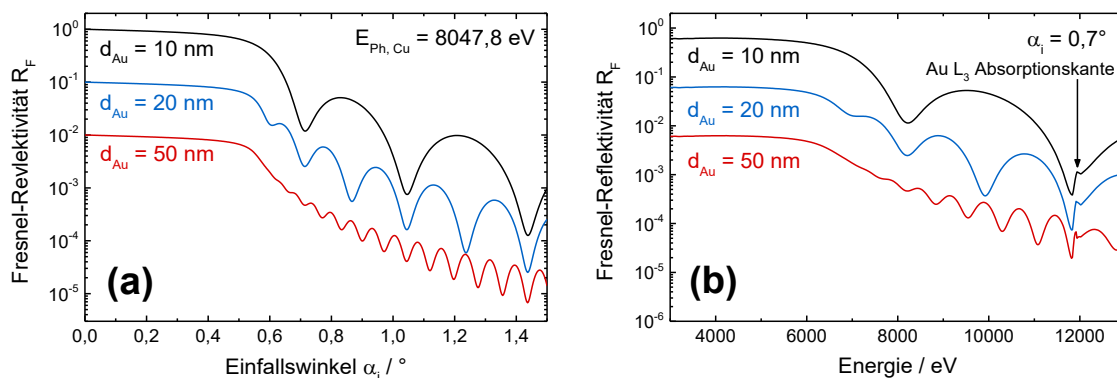


Abbildung 2-6: Fresnel-Reflektivitäten R_F für Goldschichten verschiedener Dicken d_{Au} auf einem Quarzsubstrat berechnet mit dem Parratt-Algorithmus. Die Ober- und Grenzflächen wurden als ideal glatt angenommen und die Kurven wurden zur besseren Übersicht um jeweils eine Größenordnung vertikal gegeneinander verschoben. (a) zeigt die konventionelle Methode mit simultaner Variation der Ein- und Ausfallswinkel für eine feste Photonenenergie. In (b) sind dagegen die Winkel konstant und die Energie wird variiert, wobei die damit verbundene Änderung der Brechungsindizes gemäß $n(E) = 1 - \delta(E) + i\beta(E)$ berücksichtigt werden muss.

genau wie oben interferieren und es kommt zu ähnlichen Oszillationen wie bei der konventionellen winkelabhängigen Messmethode. Für die in dieser Arbeit durchgeführten EXAFS Experimente bei streifendem Einfall ist außerdem deutlich in Abbildung 2-6 (b) zu erkennen, wie diese Schichtdickensoszillationen die Feinstruktur an einer Absorptionskante beeinflussen können. Dadurch kann unter Umständen eine detaillierte Auswertung der Röntgenabsorptionsmessung deutlich erschwert werden.

Im letzten Schritt sollen nun nicht-ideale Grenzflächen betrachtet werden, die mit einer gewissen Rauheit behaftet sind. In der Realität besitzen Ober- und Grenzflächen immer eine Rauheit, wodurch es zu einer diffusen Streuung in einen weiten Winkelbereich kommt. Daher sind experimentell bestimmte Reflektivitäten immer geringer als berechnete Fresnel-Reflektivitäten. Durch eine Anpassung im Fresnel- bzw. Parratt-Formalismus ist es jedoch möglich, Rauheiten mathematisch zu beschreiben. Dafür wird die Annahme gemacht, dass die Höhenfluktuationen einer Grenzfläche z_j nach

$$P_j(z) = \frac{1}{\sigma_j \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{(z - z_j)^2}{2\sigma_j^2} \right] \quad (2.29)$$

normalverteilt sind, so dass der Übergang durch ein Dichteprofil $\rho(z)$ dargestellt und dieses wiederum durch eine Fehlerfunktion beschrieben werden kann (vgl. Abbildung 2-7). Dabei beschreibt $z - z_j$ die Abweichung von der mittleren Grenzflächenlage. Außerdem wird angenommen, dass die Grenzflächenrauheiten viel kleiner als die Dicken der jeweiligen Schichten sind. Es ist dann möglich, die Fresnel-Koeffizienten entsprechend zu

$$r_{j,j+1} = r_{j,j+1}^{\text{Fresnel}} \exp(-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2) \quad (2.30)$$

und

$$t_{j,j+1} = t_{j,j+1}^{\text{Fresnel}} \exp\left(\frac{1}{2}(k_{z,j} - k_{z,j+1})^2 \sigma_j^2\right) \quad (2.31)$$

zu erweitern, wobei σ_j der quadratische Mittelrauheitswert der entsprechenden Grenzfläche, auch RMS-Rauheit (root-mean-square roughness) genannt, und damit die Standardabweichung der Verteilungsfunktion (2.29) ist [Név80, Pre96, Vid84, Sin88]. Sollte die Rauheit doch in der Größenordnung der Schichtdicke liegen, so gibt es die Möglichkeit, das Dichteprofil der gesamten Schicht in viele dünne, glatte Hilfsschichten zu unterteilen [Tol99]. Auf diese Weise können auch andere Verteilungen für die Rauheit außer der Normalverteilung angenähert und die Reflektivität noch komplexerer Grenzschichten mit dem Parratt-Algorithmus berechnet werden. Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung der Reflektivität bietet die Störungstheorie, die mit der Born'schen Näherung ebenfalls die exponentielle Dämpfung beschreiben kann. In diesem Fall ändert sich jedoch das Produkt $k_{z,j}k_{z,j+1}$ in der Exponentialfunktion in Gleichung (2.30) zu $k_{z,j}^2$, was zu einer leicht

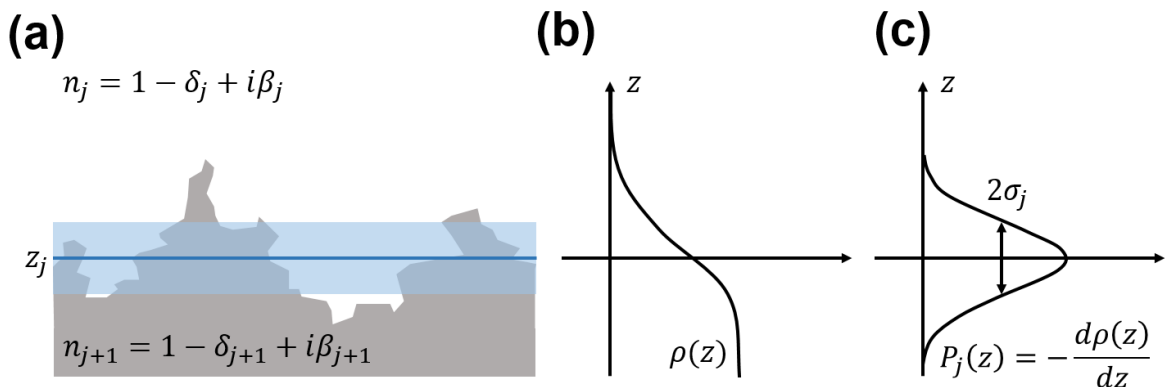


Abbildung 2-7: Darstellung einer rauen Grenzfläche zwischen zwei Medien j und $j + 1$. (a) zeigt die Topografie mit z_j als mittlere Lage der Grenzfläche, (b) die Dichteverteilung in z -Richtung und (c) die zugehörige Verteilungsfunktion der Rauheit mit der RMS-Rauheit.

veränderten k -Abhängigkeit der spekulären Reflektivität führt. Da in dem für diese Arbeit betrachteten Winkelbereich die Unterschiede der beiden Methoden nur sehr gering sind, soll an dieser Stelle lediglich auf weiterführende Literatur wie [Sin88, deB94, Tol99] verwiesen werden.

2.2 Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

Nachdem in Kapitel 2.1 die für diese Arbeit wichtigen Grundlagen zur Interaktion von Photonen mit Materie beschrieben wurden, soll im Folgenden gezeigt werden, wie diese ausgenutzt werden können, um an strukturelle Informationen eines Probensystems zu gelangen. Dafür soll zunächst auf Details der konventionellen Methodik in Transmission eingegangen und das Verständnis des Absorptionsspektrums bzw. der Feinstruktur und deren Bedeutung vertieft werden. Anschließend wird das Prinzip auf die Untersuchungen in reflektierender Geometrie bei streifendem Einfall erweitert.

Wie in Kapitel 2.1.1 gezeigt, besitzt jedes Element spezifische Absorptionskanten, die heute weitläufig bekannt sind [Tho09]. So ist es zwar möglich, über die Lage der Absorptionskanten die Komponenten eines völlig unbekanntes Probensystems zu bestimmen, andere Methoden, wie die Röntgenfluoreszenz, die Röntgen-photoelektronenspektroskopie oder Auger-Elektronenspektroskopie, sind jedoch experimentell deutlich weniger aufwendig und daher besser dazu geeignet. Sind die grundsätzlichen Komponenten eines Probensystems bekannt, so bietet die detaillierte Evaluation einer Absorptionskante, insbesondere der Feinstruktur im Rahmen der Röntgenabsorptionsspektroskopie, weiteren Aufschluss über die Probe. Dazu gehören detailliertere Informationen über die geometrische Struktur, wie zum Beispiel interatomare Abstände, Koordinationszahlen und die lokale Unordnung um das Absorberatom herum.

2.2.1 Absorptionsspektroskopie in Transmission

Zur Bestimmung eines Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektrums (XAFS-Spektrum) wird die Abschwächung der Intensität I der Röntgenstrahlung über die Strecke x durch die Probe als Funktion der Photonenenergie $E_{Ph} = h\nu$ gemessen. Dafür wird monochromatisierte Synchrotronstrahlung verwendet, deren Energie bei konventionellen EXAFS-Messungen schrittweise über den gesamten Kantenbereich erhöht [Kon88] und bei zeitaufgelösten QEXAFS-Messungen kontinuierlich durchgeführt wird [Fra88]. Exemplarisch ist in Abbildung 2-8 ein Absorptionsfeinstrukturspektrum einer Goldfolie bei 95 K an der L_3 -Kante dargestellt. Dieses gehört zur ersten der drei Absorptionskanten, die bereits in Abbildung 2-1 (b) zu erkennen sind und dort markiert wurden. Üblicherweise wird ein Absorptionsspektrum in drei Bereiche unterteilt, wovon der erste der Energiebereich unterhalb der Absorptionskante ist. Der zweite bezieht sich auf die Absorptionskante selbst

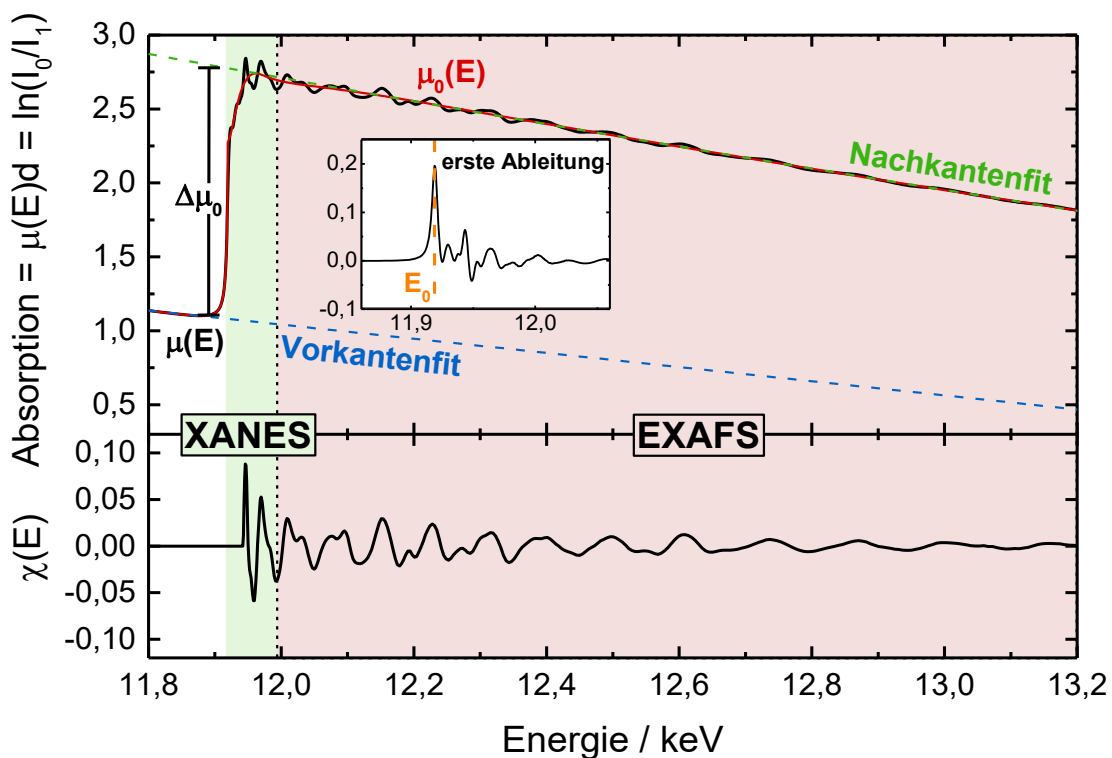


Abbildung 2-8: Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektrum einer Goldfolie bei 95 K an der L_3 -Kante. Unten ist die extrahierte Feinstruktur nach Abzug des strukturlosen Untergrunds $\mu_0(E)$ als Funktion der Photonenenergie dargestellt. Der eingefügte Graph zeigt die erste Ableitung in der Umgebung der Kante zur Bestimmung von E_0 .

und ein kurzes, etwa 50 eV breites Fenster oberhalb der Kante, in dem die Nahkantenabsorptionsfeinstruktur (XANES oder NEXAFS) zu finden ist. Der dritte Bereich schließt sich oberhalb der XANES an, reicht mehrere 100 Elektronenvolt weiter und wird erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS) genannt [Lyt65, Nis01]. Jeder dieser Bereiche enthält unterschiedliche Informationen über das Probensystem, was im Folgenden detaillierter betrachtet werden soll. Die Gesamtheit aller drei Abschnitte des Spektrums wird auch einfach als Röntgenabsorptionsfeinstruktur (XAFS) bezeichnet [Reh86].

Vorkantenbereich

Die Region, welche energetisch unterhalb der Absorptionskante liegt, wird Vorkantenbereich genannt und entsteht hauptsächlich durch den Einfluss niederenergetischer Absorptionskanten sowie den jeweiligen Aufbau des Experiments: Dabei trägt jegliches Material entlang des Strahlpfads zwischen den beiden Detektoren $I_0(E)$ und $I_1(E)$, wie z.B. Gase, Fenster oder Trägermaterialien für die eigentliche Probe, mit seinem charakteristischen Wirkungsquerschnitt zum Untergrund bei. Zur Beseitigung dieses Untergrunds wird die Vorkante angefittet und über das gesamte Spektrum interpoliert. Anschließend muss diese Fitfunktion vom Absorptionsspektrum $\mu(E)$ subtrahiert werden, bevor ein weiteres Verarbeiten des EXAFS-Signals möglich ist. Um die Feinstruktur anschließend quantitativ auswerten zu können, wird der oszillatorische Anteil $\Delta\mu(E)$ des Absorptionskoeffizienten vom im Allgemeinen strukturlosen atomaren Untergrund $\mu_0(E)$ separiert und auf ihn oder den sogenannten Kantenhub $\Delta\mu_0$ normiert. Dies führt schließlich zum XAFS-Spektrum, welches durch

$$\chi(E) = \frac{\Delta\mu(E)}{\mu_0(E)} = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad \text{oder} \quad \chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (2.32)$$

gegeben und ebenfalls in Abbildung 2-8 dargestellt ist.

Lage der Absorptionskante

Die exakte Energie der Absorptionskante ist sensitiv auf die chemische Valenz des angeregten Atoms und kann sich durch Bindungen von Atomen unterschiedlicher Elektronegativitäten verschieben. Kommt es beispielsweise zur Oxidation eines Metalls, so gibt das Atom ein Valenzelektron an die Bindung ab, wodurch die verbleibenden Elektronen näher an den Kern rücken. Als Folge ist deren Bindungsenergie, insbesondere auch die der

kernnahen Elektronen, leicht erhöht und es kommt zu einer Verschiebung der Absorptionskante um typischer Weise einige eV pro Valenz zu leicht höheren Energien. So ist es möglich, über die Kantenposition unterschiedliche Oxidationsstufen eines Probensystems zu differenzieren und deren Änderungen zu untersuchen [Len89, Che94, Res99]. Zusätzlich kann das Absorptionsspektrum im Vorkantenbereich weitere Features enthalten, wodurch eine alleinige Auswertung der Kantenlage zur Bestimmung der Bindungsenergie häufig nicht ausreichend ist. Diese sogenannten Vorkantenpeaks entstehen durch Elektronenübergänge in unbesetzte Zustände innerhalb des Potentials des absorbierenden Atoms. Die Intensität und genaue Position dieser Peaks kann schließlich Aufschluss über die Bindungsgeometrie bzw. die Bindungswinkel des untersuchten Elements geben [Dur81, Far97a, Far97b, Pil97]. Es ist im Allgemeinen daher nicht ganz eindeutig, wie die genaue Lage der Absorptionskante und damit die für die EXAFS-Auswertung wichtige Bindungsenergie E_0 definiert ist. Aus diesem Grund ist es, wie in Abbildung 2-8 gezeigt, üblich, die Position der Absorptionskante anhand des ersten Umkehrpunktes bzw. des Extrempunktes in der ersten Ableitung zu bestimmen.

XANES oder NEXAFS

Dieser Bereich des Spektrums wird sowohl von Elektronenübergängen in unbesetzte Zustände als auch der Anregung von Elektronen oberhalb des Vakuumniveaus bestimmt. Verglichen mit der EXAFS sind die kinetischen Energien dieser Photoelektronen jedoch geringer, was eine wesentlich größere mittlere freie Weglänge zur Folge hat [Reh00] und die Wahrscheinlichkeit für Seitwärtsstreuprozesse an den Nachbaratomen erhöht [Lee75]. Daher wird die XANES wesentlich durch Mehrfachstreuprozesse bestimmt [Pet87, Fug92], sodass sie einerseits sensitiv auf die geometrische Koordination und die chemische Valenz um das Absorberatom herum ist, andererseits jedoch auch die Bandstruktur im Festkörper berücksichtigt werden muss. Aus diesen Gründen sind ab initio Rechnungen, wie sie für EXAFS Auswertungen üblich sind, zur theoretischen Beschreibung der XANES wesentlich komplizierter und aufwendiger. Funktionieren die Rechnungen bei Molekülen oder Komplexen noch gut, sind sie für Festkörper und insbesondere kristalline Materialien nur noch schwer durchführbar und mitunter unzuverlässig. In der Praxis werden aufgrund dieser Komplexität und den ausgeprägten, charakteristischen Peaks XANES-Spektren häufig mit sogenannten „Finger-Print“ Methoden ausgewertet. Dabei wird das XANES-Spektrum mit einer Linearkombination aus Standardspektren mit bekannter Valenz und Kristallstruktur

angefittet, um die Bestandteile des Probensystems zu ermitteln. Detailliertere Informationen zur Auswertung der XANES mit Hilfe von Linearkombinationsfitting oder der Hauptkomponentenanalyse sind in der Literatur zu finden: [Dil84, Fay92, Fer95, Reh00].

EXAFS

Dieser Bereich des Spektrums, ab etwa 50 eV oberhalb der Kante, liefert detaillierte Informationen über die Nahordnung um das Absorberatom herum. Nach der Absorption eines Röntgenquants befindet sich dieses Atom in einem angeregten Zustand mit einem kernnahen Loch. Das so entstandene Photoelektron besitzt dann eine kinetische Energie von

$$\frac{p^2}{2m_e} = h\nu - E_0, \quad (2.33)$$

mit dem Impuls p , der Elektronenmasse m_e , dem Planck'schen Wirkungsquantum h , der Frequenz ν des Röntgenphotons und der Bindungsenergie E_0 des angeregten Elektrons. Mit Hilfe der de Broglie Beziehung $\lambda = \frac{h}{p}$ kann das Photoelektron näherungsweise als eine auslaufende Kugelwelle mit der Wellenlänge λ betrachtet werden. Diese Photoelektronenwelle kann, wie in Abbildung 2-9 schematisch dargestellt, an den

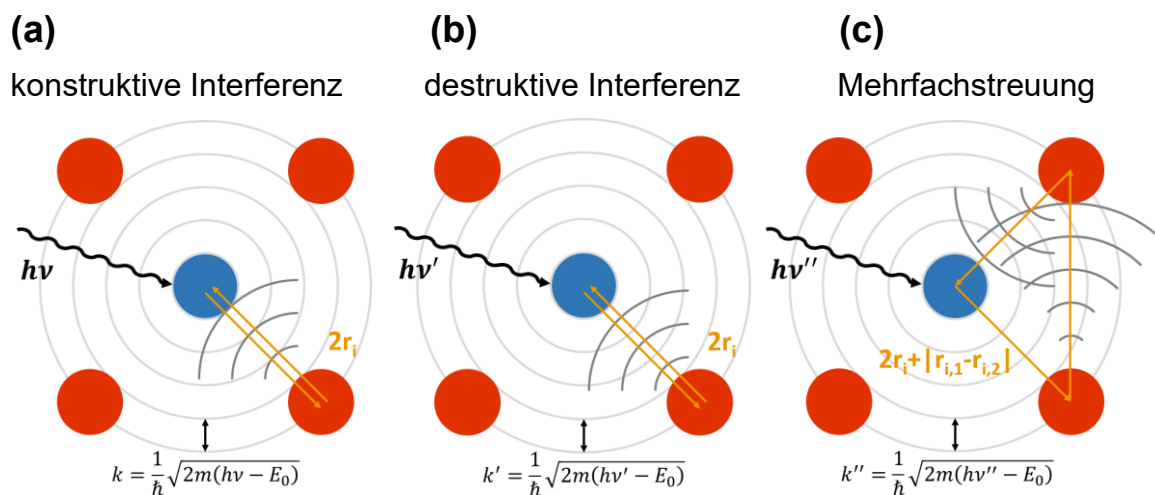


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung von der Entstehung der EXAFS: Nach der Absorption eines Röntgenphotons breitet sich das Photoelektron als Welle aus und wird von den umliegenden Atomen gestreut. Konstruktive Interferenz (a) der auslaufenden und zurückgestreuten Welle führen zu lokalen Maxima, destruktive Interferenz (b) zu lokalen Minima innerhalb der Feinstruktur. Berücksichtigung von Streubeiträgen höherer Ordnung, sowie Mehrfachstreuungsprozessen (c) führen zur gesamten Absorption.

Potentialen der umliegenden Atome gestreut werden. Ihre Amplitude am Ort des Absorberatoms und damit die absolute Absorptionswahrscheinlichkeit wird von der Superposition der auslaufenden und aller gestreuten Wellen bestimmt. Diese ist proportional zu dem in XAFS-Experimenten zugänglichen Absorptionskoeffizienten und ist sowohl von den Amplituden als auch den Phasen der auslaufenden und zurückgestreuten Wellen abhängig. Da die Wellenlänge und die Phase der Photoelektronenwellen Funktionen der Energie sind, ist auch deren Überlagerung im Absorptionsspektrum in Abhängigkeit der Photonenenergie zu beobachten. Kommt es zur konstruktiven Interferenz der auslaufenden und zurückgestreuten Wellen, entsteht ein Peak in der Absorptionsfeinstruktur. Bei einer destruktiven Interferenz hingegen resultiert dies in einem lokalen Minimum. Die Änderung der Phase mit der Wellenlänge des Photoelektrons ist abhängig vom Abstand r_i zwischen dem Absorberatom und dem rückstreuenden Atom. Die Größe der Rückstreuamplitude ist ebenfalls eine Funktion der Photoelektronenenergie und hängt vom elementspezifischen Streuvermögen des Rückstreuatoms ab. Diese Informationen sind daher über eine quantitative Analyse der EXAFS zugänglich.

Anders als bei der XANES ist die Theorie der EXAFS heute gut verstanden und kann für eine ebene Welle als Summe über alle Einzelstreupfade für eine isotrope Probe an einer K-Kante mit der sogenannten EXAFS-Formel

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 N_j \frac{|f_j(k)|}{kr_j^2} e^{-\frac{2r_j}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kr_j + \Phi_j(k)) \quad (2.34)$$

beschrieben werden [Say71, Ste73]. Dabei ist N_j die Koordinationszahl des zentralen Absorberatoms der j -ten Schale, r_j der entsprechende Abstand und $|f_j(k)|$ die Rückstreuamplitude, welche von der Art des rückstreuenden Atoms abhängt [Lee77]. Die Sinus-Terme repräsentieren die ausgehende und die gestreuten Photoelektronenwellen, die eine Phasenverschiebung $\Phi_j(k) = 2\delta(k) + \phi_j(k)$ erfahren. Diese setzt sich aus der zweifachen Phasenverschiebung $\delta(k)$ beim Aus- und Eintritt in das Potential des Zentralatoms und der Phasenverschiebung $\phi_j(k)$ der Rückstreuung zusammen. Um inelastische Wechselwirkungen des Photoelektrons bzw. Effekte der Lebensdauern angeregter Zustände zu berücksichtigen, wird in der EXAFS-Formel der Ausdruck $\exp\left(-\frac{2r_j}{\lambda(k)}\right)$ hinzu multipliziert. Es ist zu beachten, dass hierbei $\lambda(k)$ die mittlere freie

Weglänge des Photoelektrons in Abhängigkeit von k ist und nicht die Wellenlänge des Röntgenphotons. Da die Atome für Temperaturen über 0 K aufgrund von Gitterschwingungen nicht auf ihren idealen Gitterplätzen lokalisiert sind, ist auch der Abstand r_j zwischen ihnen nicht konstant, was in der EXAFS-Formel durch den sogenannten Debye-Waller-Faktor, in Anlehnung an den gleichnamigen Faktor aus der Röntgenbeugung, $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ berücksichtigt wird. Darin beschreibt σ_j^2 die mittlere quadratische Abweichung der Abstände r_j und berücksichtigt sowohl eine statische Unordnung als auch thermische Oszillationen um die Gleichgewichtslage in einem Atomgitter bei endlichen Temperaturen. Bei sehr stark ungeordneten Systemen muss jedoch eine asymmetrische Verteilungsfunktion der Abstände r_j angenommen werden, was durch eine Kumulantenentwicklung geschieht, welche die EXAFS-Formel entsprechend erweitert [Zab95, Reh00, Kei03, Yev10]. Im Faktor S_0^2 sind sowohl Relaxationsprozesse sowie Mehrfachanregungen des ionisierten Atoms zusammengefasst. Dabei handelt es sich sowohl um die Anregung eines zweiten Elektrons in ein unbesetztes, höheres Niveau (shake-up Prozess) als auch um die mögliche Emission eines zweiten Elektrons (shake-off Prozess), was in beiden Fällen zu einer Änderung des Coulomb-Potentials des Absorberatoms führt. Typische Werte für S_0^2 liegen zwischen 0,6 und 0,9 [Kon88].

Die Herleitung der EXAFS-Formel (2.34) kann unter anderem mit Hilfe von „Fermis Goldener Regel“ erfolgen, bei der die einfallenden Photonen als Störung des Hamilton-Operators der Elektronen innerhalb des absorbierenden Atoms betrachtet werden. Wird für die Photonen ein in z -Richtung polarisiertes Feld \vec{E} angenommen, kann die Störung in der semiklassischen Näherung als $eE_0 z \cos(\omega t)$ beschrieben werden, wobei E_0 die Amplitude des E-Felds und ω die Kreisfrequenz der Photonen ist. Die Übergangsrates eines Elektrons aus einem Ausgangszustand $\langle i |$ in einen Endzustand $| f \rangle$ ist dann proportional zum Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$, sodass

$$\mu(E) \propto \sum_f |\langle i | E_0 z | f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \quad (2.35)$$

gilt. Dabei sind E_0 sowie z das Dipolmatrixelement und die δ -Funktion die energiedispersive Dichte des Endzustands. Es gilt $E_f = E_i + \hbar\omega$ mit E_i der Energie des Ausgangszustands und E_f der Energie des Endzustands. Damit die Einträge der Dipolmatrix in Formel (2.35)

verschieden von null sind, darf zunächst der Ausgangszustand nicht unbesetzt sein. Im Fall der K-Schale ist der Ausgangszustand ein Elektron aus einem s-Orbital und es gilt $z = r \cos(\theta)$, somit muss $|f\rangle$ ein p-Zustand mit $l = 1$ sein. Es zeigt sich, dass $|f\rangle$ der einzige Ausdruck ist, der sich nicht einatomig annähern lässt und gleichzeitig mit der Photonenenergie variiert. Werden die Potentiale der Atome schließlich mit dem sogenannten Muffinblech-Modell angenähert, also runden, symmetrischen sowie nicht überlappenden Potentialtöpfen für jedes Atom, mit einem konstanten Mittelwert außerhalb der Potentialtöpfe, sind die grundsätzlichen Voraussetzungen für die Herleitung der EXAFS-Formel (2.34) gegeben. Unter Berücksichtigung von Zustandslebensdauern und Unordnungen ist es mit einigem Aufwand möglich, diese formal herzuleiten [Kon88, Reh00]. Bei dieser Betrachtung ist es jedoch nicht eindeutig, warum die EXAFS-Formel (2.34) auch für nicht s-artige Absorptionskanten wie z.B. der L_3 -Kante zulässig ist. Da die Elektronen an diesen Absorptionskanten aus einem p-Zustand mit $l = 1$ herrühren, besitzen sie zwei Endzustände mit s- und d-Symmetrie. Der Übergang in den s-Zustand verglichen mit dem in den d-Zustand ist jedoch vernachlässigbar, sodass der Ansatz der EXAFS-Formel (2.34) mit einer einzelnen Phasenverschiebung akzeptabel ist oder in einer leicht modifizierten Form berücksichtigt werden kann [Szm79, Ste83, Kon00]. Um schließlich aufgenommene Daten mit der EXAFS-Formel beschreiben zu können, müssen die spezifischen Rückstreuamplituden $f_j(k)$ und die Phasenverschiebungen $\phi_j(k)$ der untersuchten Probengeometrie bekannt sein. Diese können entweder zum Vergleich gemessen oder ab initio mit der Software FEFF bestimmt werden [New01], welche sowohl Mehrfachstreuprozesse als auch sphärische Elektronenwellen berücksichtigt und daher genaue Ergebnisse liefert [Reh92, Reh00]. Die Mehrfachstreuprozesse sind insbesondere für linear angeordnete Atome von großer Bedeutung, da die Mehrfachstreuungen in diesem Fall einen großen Anteil an der gesamten Rückstreuamplitude haben. In Formel (2.34) wird dies bereits durch die effektive Länge $2r_j$ des gesamten Streupfads berücksichtigt [Reh90]. Der vereinfachte Ansatz der ebenen Welle führt insbesondere für kurze Atomabstände und große Wellenlängen des Photoelektrons zu erheblichen Ungenauigkeiten, da Atome nicht punktförmig sind. Dies wird im Rahmen der Software unter Einbeziehung der „Curved Wave Multiple-Scattering Theory“ berücksichtigt und erweitert die EXAFS-Formel für sphärische Wellen [Reh86, Reh90]. Über das Fitten der gemessenen Daten mit Hilfe der berechneten Spektren können die Ergebnisse quantitativ ausgewertet werden. Dies kann

insbesondere durch die hier aufgeführten Erweiterungen sehr genaue Ergebnisse liefern und somit Aufschluss über die Bindungslänge mit Unsicherheiten von weniger als 1 % und Koordinationszahlen mit Ungenauigkeiten von etwa 10 % – 30 % bzw. im besten Fall von etwa 5 % liefern [Reh91, LiG95].

Um ein gemessenes Absorptionsspektrum mit den berechneten Amplituden und Phasen eines zugrundeliegenden Strukturmodells anfitzen und analysieren zu können, ist es notwendig, die Oszillationen der Feinstruktur aus dem Spektrum zunächst zu extrahieren und anschließend in den k -Raum zu transformieren. Hierfür wird zunächst eine Spline-Funktion für den Untergrund an das Spektrum gefittet und anschließend von diesem abgezogen (siehe Gleichung (2.32)), sodass $\chi(E)$ wie bereits in Abbildung 2-8 gezeigt, extrahiert werden kann. Mit Hilfe der Beziehung

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (2.36)$$

kann $\chi(E)$ anschließend in ein $\chi(k)$ umgerechnet werden. Hierbei ist \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum, m_e die Elektronenmasse, E die Energie des einfallenden Photons und E_0 die Ionisierungsenergie des Photoelektrons bzw. der Umkehrpunkt im Kantenanstieg. Die Stärke der Oszillationen nimmt für höhere Werte von k deutlich ab, daher wird $\chi(k)$ im Regelfall mit k^n gewichtet, wobei für n typischerweise die Werte 1, 2 oder 3 verwendet werden. Auf diese Weise kann gewährleistet werden, dass alle Features einer EXAFS bei der Analyse möglichst gleichwertig berücksichtigt werden. In Abbildung 2-10 (oben) ist das $\chi(k)$ eines metallischen Cobalt-Spektrums an der K-Kante einmal mit k^3 -Gewichtung und einmal ohne Gewichtung dargestellt. Die Betrachtung unterschiedlicher Gewichtungen von k für dieselben $\chi(k)$ erlaubt es, den Schwerpunkt der Analyse auf leichte Rückstreuatome mit kleiner Ordnungszahl Z oder auf schwerere Rückstreuer zu legen. Für leichte Atome fällt die Rückstreumplitude mit steigendem k stark ab, für schwere Atome liefert sie hingegen auch noch für größere k einen signifikanten Beitrag, sodass eine k^3 -Gewichtung schwerere Rückstreuatome deutlicher darstellt [Kon88].

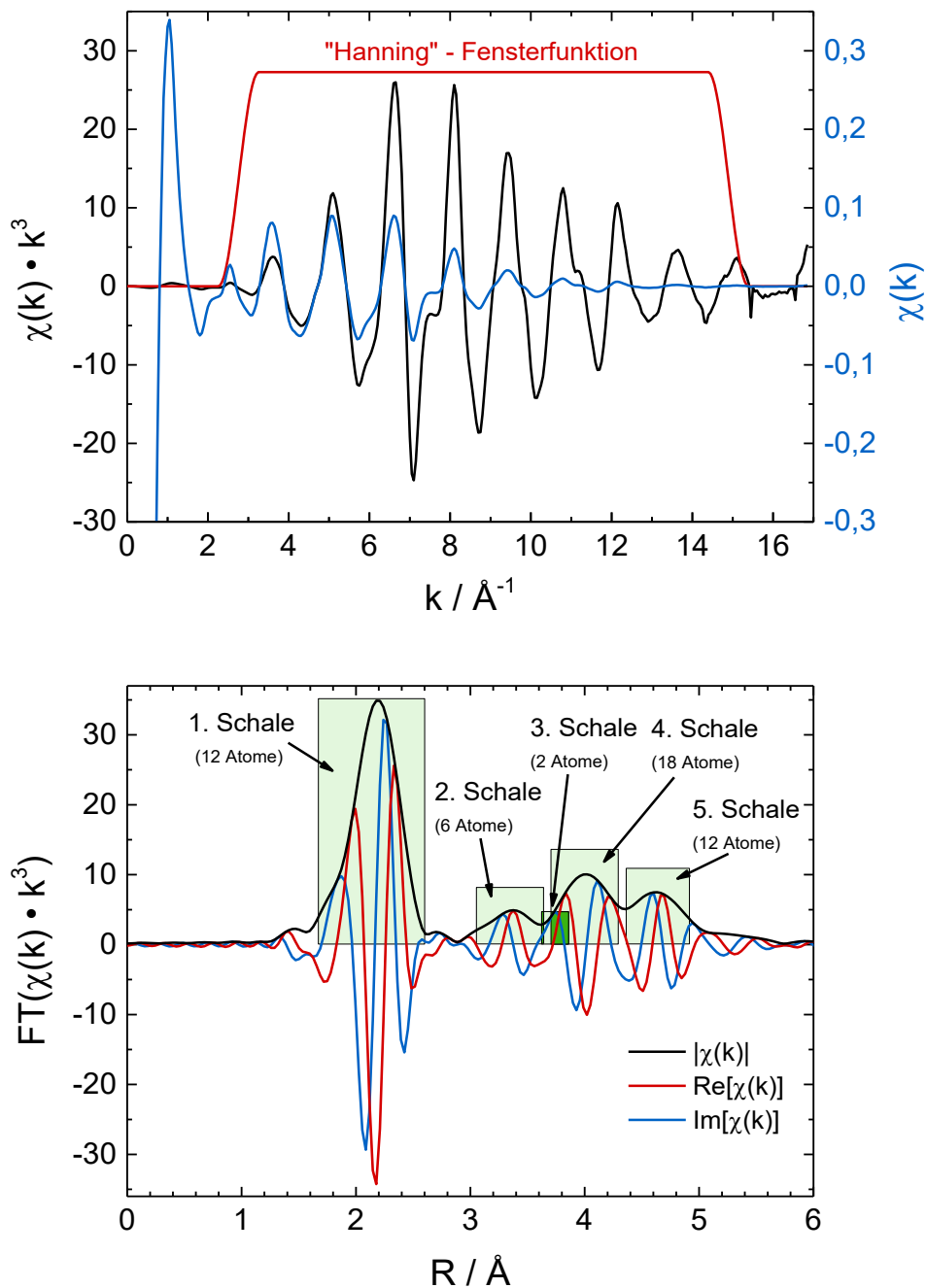


Abbildung 2-10: Das übliche Vorgehen bei der EXAFS Datenanalyse am Beispiel eines an der K-Kante gemessenen Spektrums einer metallischen Co-Folie. Zunächst werden die Feinstrukturoszillationen extrahiert und in den k -Raum transformiert (oben). Dargestellt ist sowohl das ungewichtete $\chi(k)$ (blau), wie auch das k^3 -gewichtete $\chi(k)$ (schwarz). Zusätzlich ist die Fensterfunktion dargestellt (rot), die verwendet wurde, um die Fouriertransformation des k^3 -gewichteten $\chi(k)$ (unten) zu erstellen (nicht phasenkorrigiert). Die Peaks korrespondieren mit den dargestellten Koordinationsschalen. Da es sich bei Co um eine hexagonale Kristallstruktur handelt, besteht die dritte Schale aus lediglich zwei Atomen, die keinen nennenswerten Beitrag liefern.

Da die Feinstruktur $\chi(k)$ durch eine Superposition von Sinus-Termen verschiedener Frequenzen dargestellt werden kann, ist es nützlich, die Fouriertransformation der EXAFS nach

$$FT(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} k^n h(k) \chi(k) e^{i2kR} dk \quad (2.37)$$

zu bestimmen. Die zusätzliche Fensterfunktion $h(k)$ wird dazu genutzt, die Ränder der Fouriertransformationen zu begrenzen, damit Rauschen, welches beispielsweise in höheren k -Regionen zu sehen ist, nicht wesentlich zur Transformation beiträgt. Eine typische Fensterfunktion, die im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich genutzt wurde, ist das sogenannte „Hanning“-Fenster. Dabei wird der mittlere Teil üblicherweise mit einer konstanten Funktion von 1 kombiniert, so dass für die Fensterfunktion schließlich

$$h(k) = \begin{cases} \sin^2\left(\frac{\pi(k - (k_1 - \Delta k))}{2\Delta k}\right), & k_1 - \Delta k < k < k_1 \\ 1, & k_1 < k < k_2 \\ \cos^2\left(\frac{\pi(k - k_2)}{2\Delta k}\right), & k_2 < k < k_2 + \Delta k \end{cases} \quad (2.38)$$

gilt. Über die Werte von k_1 , k_2 und Δk kann die Form des Fensters zusätzlich noch weiter angepasst werden. Die Fensterfunktion im k -Raum sowie die entsprechend berechnete Fouriertransformation im R -Raum einer Cobalt-EXAFS an der K-Kante ist in Abbildung 2-10 oben bzw. unten dargestellt. Der Betrag des Ergebnisses dieser Transformation liefert nahezu eine „radiale Verteilungsfunktion“ der Nachbaratome, die jedoch mit einer Phasenverschiebung behaftet ist und durch weitere Effekte, wie den Ramsauer-Townsend Effekt, verfälscht sein kann [Lee81, McK88, Reh94]. Dennoch ist es möglich, EXAFS-Daten auf einfache Weise, ohne die Durchführung eines Fits, zu interpretieren und so bereits wichtige Schlüsse zu ziehen. Im Fall der in Abbildung 2-10 (unten) gezeigten Fouriertransformierten EXAFS von metallischem Cobalt können die markierten Peaks unmittelbar den ersten fünf Koordinationsschalen zugeordnet werden. Durch Anpassung eines Fits an die experimentellen Daten kann die geometrische Nahordnung sogar noch weiter quantifiziert werden. Das Ergebnis liefert detaillierte Informationen über Bindungsabstände R_j , Koordniationszahlen N_j sowie die lokale Unordnung σ_j [New01]. Da die Fouriertransformation jedoch komplexe Werte liefert, müssen bei einem Fit im R -Raum

dennoch sowohl der reale als auch der imaginäre Anteil des Fits einzeln überprüft werden [Kei05a, Stö11].

2.2.2 Absorptionsspektroskopie in reflektierender Geometrie

Aufgrund der für gewöhnlich geringen Wechselwirkungswahrscheinlichkeit und damit verbundenen hohen Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in Materie ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie üblicherweise nicht sensitiv auf Oberflächen. Daher kann die konventionelle Messung der EXAFS nicht zur Untersuchung von oberflächennahen Prozessen wie beispielsweise Schichtbildung, Adsorption, Korrosion bzw. Oxidation genutzt werden. Durch Ausnutzung der in Kapitel 2.1.2 vorgestellten Reflexionseigenschaften von Röntgenstrahlung ist es jedoch möglich, die meisten analytischen Röntgenmethoden, wie beispielsweise die Röntgenfluoreszenz und insbesondere auch die Röntgenabsorptionsspektroskopie, oberflächensensitiv einzusetzen. Unterschreitet der Einfallswinkel den kritischen Winkel der Totalreflexion, beträgt die Eindringtiefe und damit auch die Informationstiefe nur noch wenige Nanometer. Die Methodik erhält häufig den Zusatz: „unter streifendem Einfall“ (GI – grazing incidence). Die sogenannte RefleXAFS bezeichnet dabei die Bestimmung der EXAFS in der spekulären Reflexion für Einfallswinkel nahe bzw. unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion und fällt unter den Oberbegriff der Röntgenabsorptionmethoden bei streifendem Einfall GIXAS (Grazing Incidence X-ray Absorption Spectroscopy). Sie liefert strukturelle Informationen der atomaren Nahordnung in einem oberflächennahen Bereich, entbehrt dabei jedoch den Nachteil von SEXAFS-Methoden, wie der Auger- oder Photoelektronenspektroskopie, zwangsläufig unter Vakuumbedingungen gemessen werden zu müssen. Im Vergleich mit Messungen in Transmission ist die Feinstruktur in der Reflexion, wie in der Theorie bereits in Kapitel 2.1.2 gezeigt, allerdings sowohl von dem realen als auch dem imaginären Teil des komplexen Brechungsindex abhängig. Aufgrund der resultierenden sehr hohen Empfindlichkeit auf den Einfallswinkel kann die RefleXAFS üblicherweise nicht ohne Weiteres mit der konventionellen EXAFS Theorie verglichen werden [Mar81, Hea87, Pou89, Bor95a, Sou09]. Für Spektren bei Einfallswinkeln unterhalb des kritischen Winkels erfolgen häufig Näherungen, welche die Feinstruktur wie ein Absorptionsspektrum in Transmission behandeln [Hea87, dAc00]. Dafür wird der Absorptionskoeffizient lediglich nach $\mu(E) \approx 1 - R(E)$ oder

$\mu(E) \approx (1 - R(E))/(1 + R(E))$ extrahiert [Piz90, dAc00, dAc02, dAc03]. Da sich die Amplitude der EXAFS jedoch selbst bei homogenen Proben stark mit dem Einfallswinkel ändert [Kei05a], sind diese Näherungen mit Vorsicht zu betrachten und liefern bestenfalls qualitative Ergebnisse. Die Anwendung dieser Näherungen auf Schicht- oder Mehrschichtsysteme ist folglich problematisch, weshalb weitere Extraktionsschemata entwickelt wurden [Bor95a, Kei05c, Kei09, Sou09]. Dabei wird im Wesentlichen zwischen zwei Fällen unterschieden:

- (1) Ist die Eindringtiefe (siehe auch Abbildung 2-4) der Röntgenstrahlung wesentlich geringer als die Schichtdicke der obersten Schicht eines Mehrschichtsystems, wobei in diesem Kontext auch Adsorbate als oberste Schicht gelten, beinhaltet der reflektierte Röntgenstrahl lediglich Informationen aus dieser obersten Schicht. In diesem Fall darf angenommen werden, dass die Schicht ein homogenes und isotropes Medium ist. Dies bedeutet, dass die EXAFS unmittelbar aus der reflektierten Feinstruktur extrahiert und der Real- sowie Imaginärteil des komplexen Brechungsindex durch die Kramers-Kronig-Transformation separiert werden kann [Bor95a, Bor95b, Lüt00].
- (2) Ist die Eindringtiefe größer als die Schichtdicke der obersten Schicht, liefert der reflektierte Röntgenstrahl sowohl Informationen aus dieser obersten Schicht als auch aus den darunterliegenden Schichten oder dem Substrat. In diesem Fall kann die EXAFS nicht mehr unmittelbar aus dem reflektierten Signal extrahiert werden, insbesondere wenn das zu untersuchende Element sowohl in der obersten als auch in einer darunterliegenden Schicht vorhanden ist, wie beispielsweise bei Metallen mit oxidierten Oberflächen. Abhilfe können in diesem Fall nur noch Modellrechnungen für die Reflektivität unter Ausnutzung der Fresnel-Theorie schaffen, die anschließend mit den gemessenen Daten verglichen und an diese angepasst werden [Par54, Bor95a, Bor95c, Hec96].

Wird der erste Fall etwas detaillierter betrachtet, besteht die Möglichkeit, die Feinstruktur analog zum Transmissionsspektrum zu extrahieren, indem die Reflektivität $R(E)$ oberhalb der Absorptionskante in einen oszillierenden Anteil $\Delta R(E)$ und einen strukturlosen Untergrund $R_0(E)$ nach

$$R(E) = R_0(E) + \Delta R(E) \quad (2.39)$$

separiert wird. Für die normalisierte Reflektivitätsfeinstruktur gilt dann

$$\chi_R(E) = \frac{R(E) - R_0(E)}{R_0(E)} = \frac{\Delta R(E)}{R_0(E)}. \quad (2.40)$$

In der Praxis wird dabei $R_0(E)$ durch eine Anpassung einer Spline-Funktion approximiert. Die experimentellen Daten können dann mit einer Linearkombination der oszillatorischen Anteile $\Delta\beta$ und $\Delta\delta$ von $\beta(E) = \beta_0(E) + \Delta\beta(E)$ sowie $\delta(E) = \delta_0(E) + \Delta\delta(E)$ des komplexen Brechungsindex angefitet werden. Demnach gilt

$$\chi_R(E) = a\Delta\beta(E) + b\Delta\delta(E), \quad (2.41)$$

wobei $\Delta\beta(E)$ und $\Delta\delta(E)$, wie bereits oben erwähnt, mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation extrahiert werden können. Auf diese Weise liefert der reflektierte Strahl den Absorptionskoeffizienten bei ausreichend dicken Schichten an der Oberfläche [Bor95b]. Dass diese Methode bei der Dünnschichtanalyse von ausreichend dicken Schichten grundsätzlich gute Ergebnisse liefert, konnte bereits anhand vieler Beispiele gezeigt werden [Hec97, Lüt00, Lüt01].

Im zweiten Fall ist eine komplexere Berechnung erforderlich. Um an Strukturinformationen über das Probensystem zu gelangen, können Modellsysteme mit Hilfe der optischen Konstanten aufgestellt werden, mit denen es möglich ist, die Spektren rechnerisch zu rekonstruieren. Auf diese Weise ist es theoretisch möglich, Reflektivitätsspektren für beliebige Mehrschichtsysteme inklusive der Berücksichtigung von Grenzflächenrauheiten zu berechnen [Kei05c, Lüt05]. Da dies mit der Auswertung von RefleXAFS-Messungen in der diffusen Streuung einhergeht, werden diese Theorie und das entsprechende Auswertungsschema in Kapitel 2.3.1 sowie in Kapitel 3.3 näher betrachtet.

2.3 Yoneda-XAFS – RefleXAFS in der diffusen Streuung

Wie bereits von Keil und Koautoren gezeigt, ist es möglich, eine Absorptionsfeinstruktur im nach dem Entdecker benannten Yoneda-Peak in der diffusen Streuung zu messen [Yon63, Kei05a, Kei05b, Lüt05]. Für die Interpretierbarkeit entsprechender Messungen sind Kenntnisse über die Herkunft des Yoneda-Peaks, der Zusammenhang der Grenzflächenrauheit sowie die Grundlagen der DWBA (Distorted Wave Born Approximation) von großem Nutzen. Daher soll in diesem Kapitel zunächst der theoretische Hintergrund erläutert und im Anschluss die experimentelle Entwicklung, welche als Grundlage für diese Arbeit dient, beleuchtet werden.

2.3.1 Theoretische Betrachtung der diffusen Streuung und DWBA

Diffuse Streuung tritt auf, wenn elektromagnetische Strahlung an rauen Grenzflächen reflektiert wird, wodurch die Intensität in der spekulären Reflexion ($\alpha_i = \alpha_f$) abnimmt und im nicht spekulären Bereich ($\alpha_i \neq \alpha_f$) sichtbar wird. Ist die spekuläre Reflektivität im Wesentlichen von der vertikalen Elektronendichteverteilung abhängig, basiert die diffuse Reflektivität hauptsächlich auf der lateralen Struktur der rauen Grenzfläche. Wird in diffusen Streuexperimenten entsprechend eine nicht-symmetrische Streugeometrie verwendet, liefern die q_x und q_y Komponenten des Streuvektors $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ im Gegensatz zur symmetrischen Streugeometrie einen Beitrag ungleich null und der Impulsübertrag hat eine zur Grenzfläche parallele Komponente $q_{\parallel} \neq 0$. Daher können derartige Experimente zur Untersuchung der lateralen Strukturen von Oberflächen genutzt werden. Im Vergleich zur vertikalen Elektronendichteverteilung an einer Grenzfläche, welche im Wesentlichen durch die RMS-Rauheit, also die Varianz σ der Konturfunktion beschrieben wird, ist die Beschreibung der lateralen Struktur einer Grenzfläche wesentlich komplizierter. Dies liegt in ihrer Komplexität und dem drastischen Unterschied der Größenordnungen zwischen realen Oberflächen und atomaren Längenskalen begründet. Eine exakte, deterministische Behandlung von rauen Grenzflächen ist daher in der Praxis nicht möglich, weshalb zur Beschreibung ein statistischer Ansatz gewählt wird. Hierbei wird ausgenutzt, dass viele Festkörperoberflächen und -grenzflächen ein selbstaffines Verhalten zeigen, d. h. sie sind selbstähnlich in Bezug auf ihre statistischen Eigenschaften und können daher als fraktale Grenzflächenmodelle beschrieben werden [Sin88, Kru97]. Basierend auf ortsaufgelösten

Rasterkraftmikroskop- (AFM) und Rastertunnelmikroskopuntersuchungen (STM) an verschiedenen Oberflächen von Dünnschichtsystemen liefert eine Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion der Art

$$C_j(R) = \sigma_j^2 \exp\left(-\left(\frac{R}{\xi_j}\right)^{2h_j}\right) \quad (2.42)$$

eine gute Möglichkeit zur Modellierung rauer Oberflächen [Yag87, Sin88, Pal94a, Mea98, Zha00, Pal02]. Diese Funktion ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit einen Punkt derselben Höhe im Abstand R in der Grenzfläche zu finden. Die raue Grenzfläche j wird somit vollständig durch die vertikale Rauheit σ_j , die laterale Korrelationslänge ξ_j und den Rauheitsexponenten h_j , auch Hurst-Parameter genannt, beschrieben. ξ_j beschreibt somit die laterale Längenskala, unterhalb der selbstaffines, fraktales Verhalten beobachtbar ist. Ist $R \ll \xi_j$, erscheint die Oberfläche rau, ist $R \gg \xi_j$, erscheint sie hingegen glatt. Die laterale Korrelationslänge ist somit ein Maß für die größte signifikante Längenskala innerhalb einer Grenzfläche und kann beispielsweise im Falle von polykristallinen Dünnschichten identisch zur lateralen Kristallitgröße sein. Der Rauheitsexponent h_j hingegen beschreibt das Skalenverhalten der selbstaffinen Grenzfläche, ist auf das Intervall $0 < h_j < 1$ beschränkt und liefert die Kontur der Grenzfläche [Sin88]. Während größere Werte von $h_j \approx 1$ eine eher glatte, flache Grenzfläche darstellen, gehen kleine Werte von h_j mit stark zerklüfteten Grenzflächen einher. Dieser Ansatz kann jedoch nicht alle möglichen Arten von Grenz- und Oberflächen beschreiben, sodass weitere mathematische Funktionen zur Beschreibung von selbstaffinen Festkörpergrenzflächen existieren, die in weiterführender Literatur diskutiert werden [Pal93a, Pal93b, Pal94b]. Weiterhin sind einzelne Korrelationsfunktionen pro Grenzschicht häufig nicht ausreichend um ein Mehrschichtsystem, wie beispielsweise eine oxidbedeckte Metalloberfläche, mathematisch zu beschreiben. Wird die Kontur einer Grenzfläche teilweise oder vollständig von der Kontur einer darunterliegenden Grenzfläche bestimmt, wird dies als korrelierte oder konforme Rauheit bezeichnet. In diesem Fall muss die Korrelation zwischen den verschiedenen Grenzflächen mathematische Berücksichtigung finden, was durch Kreuzkorrelationsfunktionen $C_{jk}(\vec{R}) = \langle z_j(\vec{r}_{||}) z_k(\vec{r}_{||} + \vec{R}) \rangle_{\vec{r}_{||}}$ der Form

$$C_{jk}(R) = \frac{\sigma_j \sigma_k}{2} \left(\exp \left[- \left(\frac{R}{\xi_j} \right)^{2h_j} \right] + \exp \left[- \left(\frac{R}{\xi_k} \right)^{2h_k} \right] \right) \cdot \exp \left(- \frac{|z_j - z_k|}{\xi_{\perp}} \right) \quad (2.43)$$

geschehen kann [Sch95, Nit96]. Hierbei sind z_j und z_k die mittleren Höhen der jeweiligen Grenzflächen j bzw. k . ξ_{\perp} ist die vertikale Korrelationslänge, welche diejenige Länge in Richtung der Oberflächennormalen angibt, innerhalb der die Korrelation zwischen den beiden Grenzflächen um den Faktor $1/e$ abgenommen hat. Ist ξ_{\perp} sehr viel größer als der Abstand $|z_j - z_k|$ zwischen den beiden Grenzflächen, liegt eine hohe Korrelation vor. Für $\xi_{\perp} = 0$ hingegen liegt keine Korrelation zwischen den Grenzflächen vor. Die Rauheiten können als nicht korrelierte Rauheiten betrachtet werden und einzelne Korrelationsfunktionen für jede Grenzschicht reichen zur Beschreibung aus [Pal93a, Pal93b, Pal94b].

Für die Berechnung der diffusen Streuung im Bereich der Totalreflexion müssen dynamische Effekte wie Extinktion, Brechung und Absorption von Röntgenstrahlung berücksichtigt werden. Solche Berechnungen können nicht ohne entsprechende mathematische Näherungen durchgeführt werden, welche in der DWBA (Distorted Wave Born Approximation) Anwendung finden. Sie kombiniert die klassische Fresnel-Theorie mit der Störungstheorie zur Beschreibung der Röntgenstreuung an lateralen Inhomogenitäten. Das Eindringen von Röntgenstrahlung in Materie wird in diesem Fall mit Hilfe der dynamischen Theorie beschrieben, wobei das Medium als homogen und mit einer glatten Oberfläche angenommen wird. Laterale Inhomogenitäten wie Grenzflächenrauheiten werden als Störung des Systems betrachtet und die an ihnen gestreute Röntgenstrahlung wird kinematisch berechnet. Schließlich wird die gestreute Welle, die von der wieder als glatt angenommenen Probenoberfläche austritt, erneut dynamisch betrachtet. Obwohl die DWBA ursprünglich für die mathematische Beschreibung von Streuprozessen in der Kern- und Teilchenphysik entwickelt wurde, konnte sie anschließend auch auf die Streuung von Röntgenstrahlen an Oberflächen übertragen werden. Später gelang sogar die Erweiterung der Theorie auf die Bestimmung von Dünnschichten auf Substraten sowie von Mehrschichtsystemen [Sch68, Mes76, Sin88, Fit93, Hol93, Hol94]. Im Wesentlichen stellt die DWBA eine zeitunabhängige Störungsrechnung erster Ordnung dar [Mes76]. Das ungestörte System wird dabei vom homogenen Schichtsystem mit ideal glatten Grenzflächen repräsentiert. Die Eigenlösung des Probensystems sowie die einfallende Welle $\langle \Psi \rangle$ und die

unter $\alpha_i = \alpha_f$ spekulär reflektierte Welle $|\Psi\rangle$ können mit Hilfe der Fresnel-Theorie (siehe Kapitel 2.1.2) bestimmt werden. Kommt es durch Grenzflächenrauheiten zur Störung dieses Systems, nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Eigenzuständen des Systems auch für $\alpha_i \neq \alpha_f$ von 0 verschiedene Werte an und es kommt zur diffusen Streuung. Durch die Näherungen, die im Rahmen der DWBA erfolgen, ist es erforderlich, dass jede Grenzschicht j die Bedingung

$$|q_{z,j} \cdot \sigma_j| \ll 1 \quad (2.44)$$

erfüllt [Sin88, Hol93]. Dies hat zur Folge, dass die DWBA nur für ausreichend geringe Oberflächen- und Grenzflächenrauheiten anwendbar ist. Für die in dieser Arbeit untersuchten Probensysteme ist dies bis etwa $\sigma_j \approx 15 \text{ \AA}$ gegeben. Um nun die spekuläre oder diffuse Streuung von Röntgenstrahlung an einer rauen Grenzfläche zu berechnen, muss zunächst die stationäre Wellengleichung

$$(\Delta + k_1^2)|\Psi\rangle = V(\vec{r})|\Psi\rangle \quad (2.45)$$

der Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ mit dem Streupotential $V(\vec{r})$ des Mehrschichtsystems gelöst werden [Sin88, Hol93]. Für kleine Winkel α_i und α_r bei streifendem Einfall ist dieses Streupotential durch

$$V(\vec{r}) = k_1^2(1 - n^2(\vec{r})) = V^0(\vec{r}) + V^1(\vec{r}) \quad (2.46)$$

gegeben, wobei k_1 den Wellenvektor im Vakuum und $n(\vec{r})$ den ortsabhängigen Brechungsindex beschreibt. Der grundlegende Ansatz der DWBA ist dieses Streupotential $V(\vec{r})$ in einen ersten Anteil $V^0(\vec{r})$, welcher den Streuanteil der ideal glatten Ober- bzw. Grenzflächen beschreibt, und einen zweiten Anteil $V^1(\vec{r})$, welcher die Störung durch Ober- und Grenzflächenrauheiten abbildet, zu unterteilen. Das Störpotential $V^1(\vec{r})$ kann dann als Summe der Rauheiten der jeweiligen Grenzflächen

$$V^1(\vec{r}) = k_1^2 \sum_{j=1}^N (n_j^2 - n_{j+1}^2) P_j(\vec{r}) \quad (2.47)$$

mit der Verteilung

$$P_j(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{für } z_j < z < z_j + u_j(\vec{r}) \text{ und } u_j(\vec{r}) > 0 \\ -1 & \text{für } z_j + u_j(\vec{r}) < z < z_j \text{ und } u_j(\vec{r}) < 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.48)$$

dargestellt werden. Hierbei bezeichnet $u_j(\vec{r})$ die Abweichung der j -ten Grenzfläche von der mittleren Lage dieser Grenzfläche j . Der Streuprozess einer Welle im Anfangszustand $|i\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ kann durch das Transfermatrixelement

$$V_{if} = \langle f|V|i\rangle = \langle \Psi_f|V^0|\Phi_i\rangle + \langle \Psi_f|V^1|X\rangle \approx \underbrace{\langle \Psi_f|V^0|\Phi_i\rangle}_{V_{if}^0} + \underbrace{\langle \Psi_f|V^1|\Psi_i\rangle}_{V_{if}^1} \quad (2.49)$$

beschrieben werden [Mes76, Sin88, Hol93]. Die einfallende, ebene Welle wird dabei als $|\Phi_i\rangle$ mit $\Phi_i = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ bezeichnet, während $|X\rangle$ einen unbekanntem Eigenzustand des gestörten Systems repräsentiert. $|\Psi_i\rangle$ und $|\Psi_f\rangle$ sind zwei Eigenzustände

$$\Psi_i = T_i(z) \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) + R_i(z)(i\vec{k}'_i \cdot \vec{r}) \quad (2.50)$$

und

$$\Psi_f = T_f^*(z) \exp(i\vec{k}_f^* \cdot \vec{r}) + R_f^*(z)(i\vec{k}'_f^* \cdot \vec{r}) \quad (2.51)$$

des ungestörten Systems, wobei letzterer zeitumgekehrt ist, weshalb in Gleichung (2.51) die konjugiert komplexen Größen Verwendung finden. Für eine bessere Übersicht sind alle Wellenvektoren schematisch in Abbildung 2-11 dargestellt. Unter Verwendung des Parratt-Algorithmus können die Amplituden der transmittierten und reflektierten Welle T_f bzw. R_f für jede einzelne Schicht berechnet werden. Eine wesentliche Näherung der DWBA ist schließlich das Ersetzen des unbekanntem Eigenzustands $|X\rangle$ des gestörten Systems durch einen bekannten Eigenzustand $|\Psi_i\rangle$ des ungestörten Systems (siehe Gleichung (2.49)). Damit ist es möglich, das Übergangsmatrixelement V_{if} zu berechnen, falls alle zur Streuung beitragenden Grenzflächen die Gleichung (2.44) erfüllen.

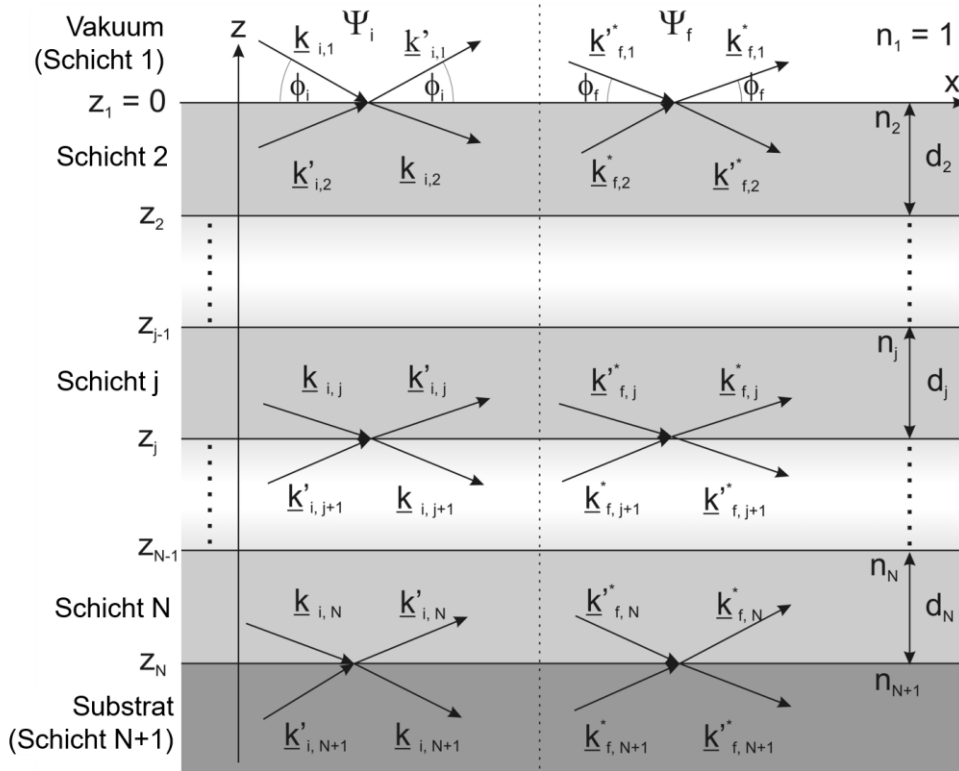


Abbildung 2-11: Definition der Wellenvektoren der einfallenden und auslaufenden elektromagnetischen Welle in einem Mehrschichtsystem. Dabei bezeichnet Schicht 1 das Vakuum, Schicht $N+1$ das Substrat und z_j die untere Grenzfläche der Schicht j [Kei05a].

Die in den gesamten Raumwinkel $d\Omega$ gestreute Intensität ist proportional zum differentiellen Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$, welcher sich nach „Fermis Goldener Regel“

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{16\pi^2} \langle |V_{if}|^2 \rangle \stackrel{DWBA}{\approx} \frac{1}{16\pi^2} \langle |V_{if}^0 + V_{if}^1|^2 \rangle \quad (2.52)$$

als Ensemblemittelung, dargestellt durch die spitzen Klammern, über das gesamte System ergibt [Mes76]. Schließlich kann dieser differentielle Streuquerschnitt nach

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{spekulär}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{diffus}} \quad (2.53)$$

in einen spekulären und einen diffusen Beitrag aufgeteilt werden, wobei für

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{spekulär}} = \frac{1}{16\pi^2} |V_{if}^0 + \langle V_{if}^1 \rangle|^2 \quad (2.54)$$

und

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{diffus} = \frac{1}{16\pi^2} \left(\langle |V_{if}^1|^2 \rangle - \langle |V_{if}^1| \rangle^2 \right) \quad (2.55)$$

gilt. Die von einem Detektor gemessene, gestreute Intensität I kann dann aus der eingestrahlten Intensität I_0 durch Integration über den vom Detektor abgedeckten Raumwinkel $\Delta\Omega$ mit

$$I = I_0 \int_{\Delta\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) d\Omega \quad (2.56)$$

berechnet werden. In Röntgenstreuexperimenten werden üblicherweise Blenden genutzt, die einen horizontalen, zur Probenoberfläche parallelen Linienstrahl erzeugen, der insbesondere in der Vertikalen möglichst klein ist. Aufgrund dieser Geometrie wird für die Berechnung des Streuquerschnitts über die parallele Komponente des Wellenvektorübertrags integriert. Der diffuse Streuquerschnitt ergibt sich mit der Summation über alle zur Streuung beitragenden Grenzflächen zu

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{diffus} &= \frac{A \cdot k_1^2}{8\pi^2} \sum_{j,k=1}^N (n_j^2 - n_{j+1}^2) \cdot (n_k^2 - n_{k+1}^2)^* \cdot \\ &\sum_{m,n=0}^3 \tilde{G}_j^m \tilde{G}_k^{n*} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left[(\sigma_j q_{z,j}^m)^2 + (\sigma_k q_{z,k}^n)^2 \right]\right\} S_{j,k}^{m,n}(q_x, q_{z,j}^m, q_{z,k}^n) \end{aligned} \quad (2.57)$$

mit der beleuchteten Fläche A und dem Strukturfaktor S

$$\begin{aligned} S_{j,k}^{m,n}(q_x, q_{z,j}^m, q_{z,k}^n) \\ = \frac{1}{q_{z,j}^m \cdot q_{z,k}^n} \int_0^\infty \left[\exp\left(q_{z,j}^m \cdot q_{z,k}^n \cdot C_{j,k}(x)\right) - 1 \right] \cdot \cos(q_x \cdot x) dx \end{aligned} \quad (2.58)$$

[Hol93, Hol94, Pre96, Ste96]. Im Strukturfaktor werden sowohl die laterale Struktur der Grenzflächen mit Hilfe der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktionen $C_j(x) := C_{j,j}(x)$ als auch die korrelierten Rauheiten der Grenzflächen durch die Kreuzkorrelationsfunktion $C_{j,k}(x) (j \neq k)$ berücksichtigt (siehe Gleichungen (2.42) und (2.43)). In der Praxis ist eine

exakt mathematische Lösung der Gleichungen (2.57) und (2.58) jedoch nicht möglich, weshalb die auf eine Grenzfläche j einfallende Welle auf der anderen Seite der Grenzfläche durch die Funktionen

$$\tilde{G}_j^m = G_j^m \exp(-i \cdot q_{z,j}^m z_j); \quad m = 0, \dots, 3 \quad (2.59)$$

stetig analytisch fortgesetzt wird. Diese Funktionen beschreiben hauptsächlich den Einfluss dynamischer Effekte auf den diffusen Streuprozess. Der Fehler, der durch diese Näherung entsteht, ist gering, solange die Störpotentiale klein sind und somit Gleichung (2.44) erfüllt ist [Sin88]. Es existieren zwei unterschiedliche analytische Fortsetzungen der \tilde{G}_j^m -Funktionen (siehe Tabelle 2-1), die das Reziprozitätstheorem der Optik erfüllen und vollständig äquivalent sind [Pre96, Ste96]. Simulationen haben gezeigt, dass die Wahl der analytischen Fortsetzung im Rahmen der Messgenauigkeit keinen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse der berechneten diffusen Streuintensität hat [Pre96]. Die Fortsetzung I in Tabelle 2-1 fand bereits erfolgreich bei Holý et al. Verwendung [Hol93]. Im Fall der Röntgenstreuung an einer einzelnen Grenzfläche ($j = k = 1$) stimmt das Ergebnis mit dem von Sinha et al. überein [Sin88]. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher Ansatz I (vgl. Tabelle 2-1) verwendet. Die Berechnung des Strukturfaktors S bzw. die numerische Lösung des Integrals in Gleichung (2.58) ist aufgrund der Korrelationsfunktionen (siehe

Tabelle 2-1: Zwei verschiedene stetige analytische Fortsetzungen der Wellenfunktion an den Grenzflächen j , deren Amplituden sowie die zugehörigen vertikalen Impulsüberträge. Die Amplituden der transmittierten und reflektierten Wellen T_j und R_j können jeweils nach dem rekursiven Parratt-Algorithmus (vgl. Gleichung (2.27) bzw. (2.28)) berechnet werden. Beide Fortsetzungen erfüllen das Reziprozitätstheorem der Optik, d.h. sie sind invariant gegenüber einer Zeitumkehr [Pre96, Ste96].

I	II
$G_j^0 = T_{j+1}^i T_{j+1}^f ; \quad q_{z,j}^0 = k_{z,j+1}^i + k_{z,j+1}^f$	$G_j^0 = T_j^i T_j^f ; \quad q_{z,j}^0 = k_{z,j}^i + k_{z,j}^f$
$G_j^1 = T_{j+1}^i R_{j+1}^f ; \quad q_{z,j}^1 = k_{z,j+1}^i - k_{z,j+1}^f$	$G_j^1 = T_j^i R_j^f ; \quad q_{z,j}^1 = k_{z,j}^i - k_{z,j}^f$
$G_j^2 = R_{j+1}^i T_{j+1}^f ; \quad q_{z,j}^2 = -q_{z,j}^1$	$G_j^2 = R_j^i T_j^f ; \quad q_{z,j}^2 = -q_{z,j}^1$
$G_j^3 = R_{j+1}^i R_{j+1}^f ; \quad q_{z,j}^3 = -q_{z,j}^0$	$G_j^3 = R_j^i R_j^f ; \quad q_{z,j}^3 = -q_{z,j}^0$

Gleichung (2.43)) im Exponenten des Integranden nahezu unmöglich. Daher existieren eine Reihe unterschiedlicher Näherungen für die Berechnung von S , welche im Wesentlichen auf einer Taylor-Entwicklung des Strukturfaktors für kleine Ein- und Ausfallswinkel (α_i bzw. α_f) beruht [Sin94, Die95, Ste96].

Im Allgemeinen besteht die diffuse Streuung aus zwei Beiträgen. Der erste Beitrag leitet sich aus den strukturellen Eigenschaften der untersuchten Grenzfläche ab, was durch die Korrelationsfunktionen ausgedrückt wird. Der zweite Beitrag basiert auf dynamischen Effekten. Dies betrifft insbesondere die Entstehung des bereits erwähnten Yoneda-Peaks, welcher sichtbar wird, wenn entweder der Einfallswinkel α_i oder der Ausfallswinkel α_f den Wert des kritischen Winkels α_c annimmt [Yon63, Hol94]. Die Entstehung des Yoneda-Peaks kann daher ohne Weiteres durch große Werte ≥ 1 der Transmissionsfunktionen T_{j+1}^i und T_{j+1}^f aus Gleichung (2.59) im Bereich des kritischen Winkels erklärt werden. Die Form des Yoneda-Peaks hingegen wird ebenfalls von den Korrelationsfunktionen und somit von der Struktur der untersuchten Grenzfläche beeinflusst. Im Fall eines Mehrschichtsystems sind nicht immer die Yoneda-Peaks aller Grenzflächen beobachtbar. Besitzt die Deckschicht eines Probensystems beispielsweise eine größere Elektronendichte als die darunter liegende Schicht, fällt der kritische Winkel der Deckschicht größer aus als der kritische Winkel der unteren Schicht. Für kleinere Winkeleinstellungen als den kritischen Winkel der Deckschicht wird der Strahl bereits an dieser Deckschicht total reflektiert und dringt nicht mehr in diese ein. Daher sind der kritische Winkel der Grenzschicht und somit der zugehörige Yoneda-Peak nicht mehr zugänglich. In der diffusen Streuung können weitere charakteristische Effekte auftreten, falls die Grenzflächenrauheiten teilweise oder vollständig korreliert sind. Diese Grenzflächen sind dann der Ursprung für charakteristische, periodische Modulationen der diffusen Streuung, die insbesondere bei der Variation des vertikalen Impulsübertrags sichtbar und als resonant diffuse Streuung (RDS) bezeichnet werden [HB94]. Bei ausreichend dicken Schichten können neben der RDS aufgrund von Interferenzeffekten zwischen den Schichten mit korrelierter Rauheit zusätzlich Oszillationen der gestreuten Intensitäten in der Nähe des Yoneda-Peaks auftreten. Sie entstehen aufgrund von periodischen Modulationen der transmittierten und reflektierten Teilwellen T_j^i , R_j^i , T_j^f und R_j^f , werden als Bragg-like (BL) Peaks bezeichnet und haben, eine bestimmte Schichtdicke vorausgesetzt, die halbe Periodenlänge der RDS [Hol94]. Dies bedeutet, dass

beide Modulationen unterscheidbar sind und Oszillationen in der diffusen Streuung (BL) auch ohne Korrelation der Grenzflächenrauheiten ($\xi_{\perp} = 0$) auftreten können [Mül09]. Bei Mehrschichtsystemen können weiterhin Modulationen mit unterschiedlichen Periodenlängen auftreten, deren Amplituden zusätzlich von der vertikalen Korrelation der beteiligten Schichten abhängen. In weiterführender Literatur wurde der Einfluss der verschiedenen Rauheitsparameter auf die diffuse Röntgenstreuung sowie die Form des Strukturfaktors bereits detaillierter diskutiert [Web92, Kön95, Sal95]. Im Rahmen der DWBA wird nicht nur die Berechnung der diffusen Streuung, sondern auch die der spekulären Reflexion ermöglicht. Basierend auf dem differentiellen Streuquerschnitt (siehe Gleichung (2.54)) wurde die Amplitude der spekulär reflektierten Welle

$$R_{DWBA} = R_1 + \frac{k_0^2}{q_z} \sum_{j=1}^N (n_j^2 - n_{j+1}^2) \cdot \left[\frac{T_j^2 U_j^+ - R_j^2 (U_j^+)^*}{q_{z,j}} + \frac{T_{j+1}^2 U_j^- - R_{j+1}^2 (U_j^-)^*}{q_{z,j+1}} - 1i\mu \cdot (T_j R_j + T_{j+1} R_{j+1}) \right] \quad (2.60)$$

von Holý und Baumbach berechnet, wobei

$$U_j^{\pm} = -\frac{1}{2} + \int_{-\infty}^{\infty} P_j(z) \exp(-iq_{z,j}z) H(\pm z) dz \quad (2.61)$$

sowie

$$\mu_j = \int_{-\infty}^{\infty} P_j(z) z H(z) dz \quad (2.62)$$

gilt. Dabei stellt $P_j(z)$ die Oberflächenfunktion (2.29) und $H(z)$ die Heavyside Funktion ($H(z) = 1$ für $z \geq 0$ und $H(z) = 0$ für $z < 0$) dar. Da die spekuläre Reflexion bereits in Kapitel 2.1.2 abgehandelt wurde, soll auf Gleichung (2.60) nicht weiter im Detail eingegangen, sondern auf die Literatur verwiesen werden [Hol93, deB94, Sin94, deB95, deB96]. Schließlich konnte noch gezeigt werden, dass unter Berücksichtigung einer selbstkonsistenten Berechnung der DWBA zweiter Ordnung der spekuläre Anteil des differentiellen Streuquerschnitts in das Nèvot-Croce-Modell (siehe Gleichungen (2.30) und (2.31)) übergeht [Sin88, deB95, deB96, Kei05a]. Daher ist es häufig ausreichend,

dynamische Effekte wie Mehrfachstreuung, Brechung oder Absorption zu vernachlässigen, ausschließlich die kinematische Theorie zu verwenden und aufwendigere Berechnungen unter Verwendung der DWBA lediglich dann zu nutzen, wenn der kinematische Ansatz fehlschlägt.

2.3.2 Hintergrund und Besonderheiten der Yoneda-XAFS

Für ein vollständiges Verständnis der Eigenschaften von Oberflächen, dünnen Schichten oder Mehrschichtsystemen reichen RefleXAFS-Messungen allein häufig nicht aus, auch wenn diese eine gute Übersicht der atomaren Nahordnung und Informationen der chemischen Valenz eines ausgewählten Elements in der Probe liefern. Da der Austausch einer Schicht mit der Umgebung jedoch hauptsächlich an der Oberfläche stattfindet, hat auch die Struktur der Oberfläche einen wesentlichen Einfluss auf die Schichteigenschaften. Ist die Oberfläche beispielsweise sehr glatt, hat dies Nachteile für deren katalytische Eigenschaften, die im Regelfall von einer großen Oberfläche mit vielen möglichen Reaktionsplätzen profitieren. Zu diesem Zweck wurden in der Vergangenheit zusätzlich zu RefleXAFS-Messungen an dünnen Schichten häufig Röntgenstreuexperimente durchgeführt. Dazu gehören Messungen der spekulären Röntgenreflektivität (X-ray reflectivity – XRR), welche Informationen über die senkrechten Strukturen der Probe wie Ober- und Grenzflächenrauheiten, Schichtdicken und Materialdichte liefern, sowie die nicht spekuläre oder diffuse Röntgenstreuung, mit der die lateralen Strukturen der gemessenen Grenzschichten bestimmt werden können [Lüt00, Kei05b, Lüt07]. Um an Informationen von vergrabenen Schichten bzw. Mehrschichtsystemen zu gelangen, wurde schließlich eine Kombination der diffusen Röntgenstreuung und der Absorptionsspektroskopie entwickelt [Kei05a, Kei05b, Lüt07, Kei10]. Dabei wurde erstmals gezeigt, dass trotz der geringen Intensitäten in der diffusen Streuung grundsätzlich eine Feinstruktur im Yoneda-Peak bestimmt werden kann. So ist es möglich, aufgrund der Abhängigkeit des Streuwinkels des Yoneda-Peaks von der Elektronendichte zwischen Grenzflächen zu selektieren und sensitiv auf diese zu messen. Auf diese Weise kann durch die Messung der Absorptionsfeinstruktur im Yoneda-Peak, also für wohldefinierte Einfallswinkel und Ausfallswinkel, die atomare Nahordnung und die chemische Valenz eines Elements in einer ausgewählten Grenzschicht eines Mehrschichtsystems bestimmt werden [Lüt07]. Die Durchführung solcher Yoneda-XAFS-Experimente unter der Verwendung von präzise einstellbaren

Blendensystemen und Ionisationskammern ist sehr aufwendig und kompliziert. Dies liegt hauptsächlich an den folgenden Faktoren [Kei05a, Kei05b, Kei05d, Kei07a, Lüt07, Kei09, Kei10]:

- (1) Wie alle EXAFS-Experimente erfordern auch Yoneda-XAFS-Messungen eine mit einem Monochromator bestückte Synchrotronstrahlungsquelle.
- (2) Zur Durchführung von Yoneda-XAFS-Experimenten ist eine sehr genaue Probenmanipulation im tausendstel Grad Bereich erforderlich, um die Probenposition ausreichend genau einstellen zu können.
- (3) Vor der eigentlichen Messung muss die Probe schließlich mit der gleichen Genauigkeit von wenigen tausendstel Grad im Röntgenstrahl justiert werden.
- (4) Für eine optimierte Messung werden kleine Blendensysteme verwendet. Dies dient zum einen der Begrenzung des Strahlprofils, insbesondere in der Vertikalen, auf $100\ \mu\text{m}$ oder ähnlich geringe Werte, bevor der Strahl auf die Probe trifft. Zum anderen wird hiermit sichergestellt, dass nur die gewünschte Strahlung und keine weitere Streustrahlung in die Ionisationskammer fällt.
- (5) Die gemessenen Intensitäten sind sehr gering. Dies liegt hauptsächlich an der schwachen Reflektivität der diffusen Streuung, die etwa zwei Größenordnungen unter der spekulären Reflektivität liegt und selbst im Yoneda-Peak lediglich Werte von etwa $< 10^{-4}$ der Primärintensität annimmt. Die notwendige Verwendung kleiner Blendenöffnungen verringert die Intensität zusätzlich.
- (6) Für eine aussagekräftige Messung des XAFS-Signals ist eine Genauigkeit von mindestens 0,1 % erforderlich, sodass das Signal im Yoneda-Peak mit einer absoluten Genauigkeit von etwa 10^{-5} bis 10^{-6} gemessen werden muss.
- (7) Die Messdauern von Yoneda-XAFS-Experimenten sind sehr lang und können für eine einzelne Probe selbst bei neuen, hochintensiven Synchrotronstrahlungsquellen von mehreren Stunden bis hin zu wenigen Tagen reichen. Dies liegt zum einen an den Punkten 5) und 6), zum anderen trägt auch die Verwendung von Ionisationskammern zu den langen Messdauern bei, da die unterschiedlichen Streubeiträge verschiedener Grenzflächen zeitlich nacheinander aufgenommen werden müssen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun evaluiert, wie der Einsatz neuer und verbesserter Flächen- bzw. Pixeldetektoren wie dem Pilatus 100K die Yoneda-XAFS-Methodik

weiterentwickeln und verbessern kann. Durch die Aufnahme des gesamten Streubilds für jeden Energieschritt ist es möglich, die verschiedenen Streubeiträge, inklusive des spekulären Reflexes, simultan zu messen. Auf diese Weise könnte es realisierbar sein, die Messdauern bei gleichbleibender Datenqualität deutlich zu verringern. Weiterhin wird untersucht, ob der Einsatz von Pixeldetektoren der Yoneda-XAFS-Methodik aufgrund der folgenden Punkte zu weiterer Praktikabilität verhilft:

- (1) Vereinfachte Handhabung durch ein weniger komplexes Blendensystem
- (2) Unkompliziertere Probenjustage im Röntgenstrahl
- (3) Weitere Reduzierung der Messdauern durch eine ausreichend gute Genauigkeit des Detektors auch bei geringer Intensität
- (4) Erstmalige Möglichkeit der Kombination von Yoneda-XAFS mit in situ Messungen

Die Messung des kompletten Spektrums über das gesamte Streubild in einem großen Winkelbereich besitzt potentiell weitere Vorteile, die ebenfalls in Teilen in dieser Arbeit diskutiert werden. Erste Ergebnisse zu diesen Experimenten wurden bereits veröffentlicht [Gas16, Lüt16].

3 Allgemeine experimentelle Details

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Evaluation der Nutzung von Flächen- bzw. Pixeldetektoren bei EXAFS-Experimenten in transmittierender und reflektierender Geometrie. Dafür werden im folgenden Kapitel allgemeine experimentelle Details vorgestellt, die für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen von Bedeutung sind. Zunächst werden Aufbau und Funktionsweise des genutzten Detektors Pilatus 100K erläutert. Ferner soll die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte Software vorgestellt werden, die eine Weiterverarbeitung der aufgenommenen 2d-Daten ermöglicht und in allen Experimenten zum Einsatz kommt. Schließlich wird näher auf das Auswertungsschema von Yoneda-XAFS-Daten eingegangen.

3.1 Aufbau und Funktion des 2D-Flächen Detektors Pilatus 100K

Alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem Pilatus 100K von Dectris durchgeführt. Dieser sogenannte Hybrid-Pixel-Detektor wurde am Paul-Scherrer-Institut (Villigen, Schweiz) speziell für die Detektion von Röntgenstrahlung und den Einsatz an Synchrotronstrahlungsquellen entwickelt. Im Wesentlichen besteht er aus zwei Komponenten. Erstere ist ein 320 μm dicker Silizium Sensor, welcher aus einer Matrix von pn-Dioden in einem isolierenden Medium, ebenfalls aus Silizium, aufgebaut ist und von einer 50 μm dicken, aluminisierten Mylar-Folie geschützt wird. Die zweite Komponente ist ein Array aus zwei mal acht speziell gefertigten Ausleseschaltungen (ASICs), die jedem

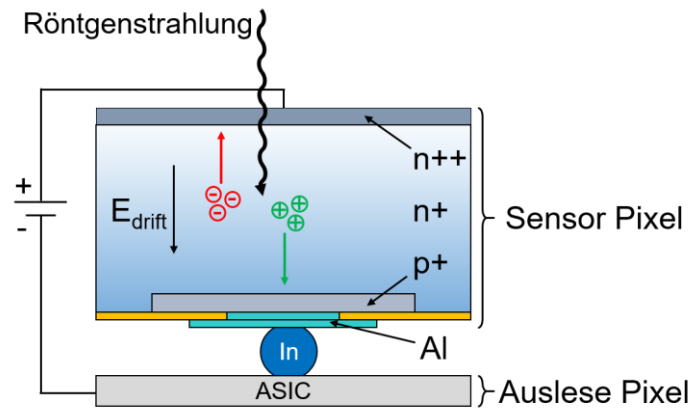


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau eines einzelnen Hybrid-Pixels des Pilatus 100K von Dectris [Dec07, Dec17].

Pixel einen eigenen Auslesekanal zur Verfügung stellt. Wie in Abbildung 3-1 dargestellt, ist jedes Pixel des Siliziumsensors über ein spezielles Verfahren, das „Bump-Bonding“, mit einem der Auslesekanäle des CMOS Chips über einen $18\ \mu\text{m}$ kleinen sphärischen Indiumkontakt verbunden. So besteht jedes Pixel aus einem Sensorpixel und einem separaten Auslesepixel, was namensgebend für die Hybrid-Pixel-Technologie ist. Auf diese Weise kann die Röntgenstrahlung im Silizium sofort in Ladungsträger umgewandelt werden und muss nicht erst, wie bei anderen Röntgendetektoren, beispielsweise CCD-Chips, in ein optisches Signal umgerechnet werden. Die entstandenen Ladungsträger werden nach ihrer Polarität getrennt und anschließend im Auslesechip mit einer einstellbaren Vorspannung verstärkt. Wird dort ein vorher eingestellter Energiegrenzwert überschritten, wird das Ereignis anschließend digitalisiert und gezählt. Auf diese Weise ist es möglich, einzelne Röntgenquanten zu zählen (Single-Photon-Counting). Ausleserauschen sowie Dunkelströme sind bei diesem Aufbau nicht vorhanden, wodurch der Detektor ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis besitzt. Jedes der 94965 Pixel ist auf diese Weise aufgebaut, wodurch eine sehr scharfe Punktspreizfunktion (engl. „point spread function“, kurz PSF) erreicht wird [Don13]. Über die Distanz von einem Pixel beträgt der Abfall dieser Funktion etwa drei Größenordnungen. Bei Betrachtung der Halbwertsbreite liegt diese somit innerhalb des gleichen Pixels. Beim Übergang zwischen zwei benachbarten Pixeln ist die Detektoreffizienz kontinuierlich und hat nahezu keine Auswirkungen auf die gemessene Gesamtintensität, wodurch der Pilatus-Detektor eine fast ideale Charakteristik für einen Pixeldetektor zeigt [Don13, Dec17].

Tabelle 3-1: Herstellerangaben der grundlegenden technischen Spezifikationen des Röntgendetektors Pilatus 100K der Firma Dectris. Die Sensordicke variiert je nach Modell zwischen 320 μm , 450 μm und 1000 μm [Dec07].

Pixelzahl	487 (h) x 195 (v) = 94965 Pixel
Pixelgröße	172 x 172 μm^2
Sensorgröße	83,8 x 33,5 mm^2
Zählrate	$> 2 \times 10^6$ Counts/s/Pixel
Dynamikumfang	20 Bit (1048576) pro Pixel
Energiebereich	3 – 30 keV
Auslesezeit	$< 2,7$ ms
Aufnahmerate	> 200 Hz

Eine Übersicht der grundlegenden Parameter des Pilatus 100K ist in Tabelle 3-1 dargestellt. Unter anderem fällt hier der Dynamikumfang von 20 Bit pro Pixel auf, der für einen guten Kontrast innerhalb einer Aufnahme sorgt. Durch diese Eigenschaften ist es möglich, selbst schwache Signale noch gut von benachbarten starken Signalen zu trennen, was insbesondere für die Differenzierung der verschiedenen Yoneda-XAFS Beiträge von Bedeutung ist (siehe Kapitel 2.3). Ein weiteres positives und besonderes Merkmal ist der große Energiebereich von 3 bis 30 keV, in dem der Detektor noch sinnvoll operieren kann, auch wenn die Ränder dieses Energieintervalls nicht mehr optimal nutzbar sind. Zu sehen ist dies in Abbildung 3-2, in der sowohl die gemessene, als auch berechnete Quanteneffizienz der unterschiedlich dicken Sensoren dargestellt ist. Zunächst ist festzuhalten, dass Theorie und Experiment hier sehr gut übereinstimmen und mit steigender Dicke des Sensors auch eine höhere Quanteneffizienz bei höheren Energie erreicht wird. Mit einer Quanteneffizienz von über 50 % im Bereich zwischen etwa 3 keV bis 15 keV liefert selbst der dünnste Sensor beste Voraussetzungen für den Einsatz an Synchrotronstrahlungsquellen. Während die größeren Modelle der Pilatus-Reihe für den Einsatz eine Wasserkühlung benötigen, reicht dem Pilatus 100K schon eine einfache Lufkühlung, ohne dass die Leistung darunter leidet. Dadurch zeichnet er sich gegenüber anderen Detektoren durch seine hohe Mobilität sowie durch einen

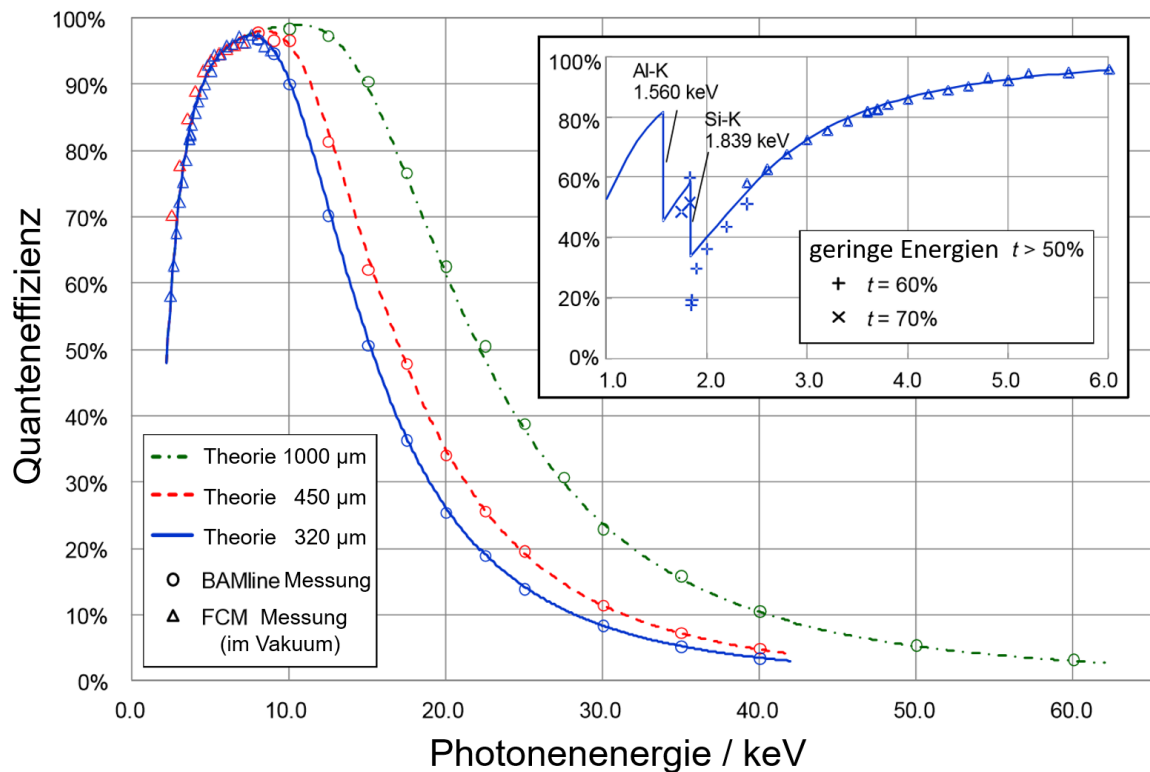


Abbildung 3-2: Gemessene und berechnete Quanteneffizienzen für die drei Pilatus Detektormodule mit 1000 μm , 450 μm und 320 μm Sensordicke als Funktion der Photonenergie. Die Messungen wurden jeweils mit einem Grenzwert-Photonenergie-Verhältnis $t = E_{\text{Grenz}}/E_{\text{Ph}} = 50\%$ durchgeführt. Im kleinen Inlay-Fenster sind die Messungen für geringe Energien dargestellt, die mit einem anderen Verhältnis t gemessen werden mussten [Don13].

unkomplizierten Aufbau und Anschluss aus. Bei dem Betrieb von Flächendetektoren an Synchrotronstrahlungsquellen sind Strahlenschäden in Detektoren häufig von großer Bedeutung. Dank des intelligenten Designs der Pilatus-Detektormodule weisen diese eine exzellente Strahlenhärte auf und zeigen bis zu einer absorbierten Dosis von 30 Mrad keine signifikante Degradation. Dies lässt Lebensdauern von bis zu 40 Tagen bei konstanter Bestrahlung mit einer Zählrate von $10^6 \frac{\text{Photonen}}{\text{s}}$ pro individuellem Pixel vermuten [Sob09]. Ferner zeigt der Pilatus eine hervorragende Punktspreizfunktion und ist in der Lage Einzelphotonen nachzuweisen. Die schnelle Datenaufnahme von mehr als 200 Hz pro Streubild ermöglichte bereits erste Messungen mit einer geringen Zeitauflösung von bis zu 10 s pro Spektrum [Tan11]. Gerade im Vergleich mit anderen Pixeldetektoren sticht der Pilatus dank der Kombination all dieser Eigenschaften heraus und ist einer der besten Detektoren für moderne Streuexperimente mit Synchrotronstrahlung, insbesondere im

Bereich der diffusen Streuung [Web08, Kra09, Tru12, Don13]. Daher war der Pilatus 100K auch für den Einsatz der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zum Zeitpunkt der Durchführung eine sehr gute Wahl. Die inzwischen verfügbaren Nachfolgemodelle des Pilatus 100K von Dectris mit einem erweiterten Funktionsumfang würden sich noch besser für entsprechende Experimente eignen.

3.2 Software zur Datenevaluation

Das Hauptanwendungsgebiet des im vorangehenden Kapitel beschriebenen Flächendetektors Pilatus 100K ist die Aufnahme einzelner Streubilder, die beispielsweise bei der Kleinwinkelstreuung oder der Röntgenbeugung Verwendung findet. Im Gegensatz dazu ist es für eine EXAFS-Messung erforderlich, für jede Energie in einem Scan ein separates Bild zu erhalten. Die Weiterverarbeitung der durch den Pilatus aufgenommenen Bilder pro Energieschritt ist daher nicht ohne weiteres möglich, da dies zum Zeitpunkt der Arbeit von keiner konventionellen Software unterstützt wurde. Zusätzlich ist die sorgfältige Wahl der zu betrachtenden Bereiche, auch Regionen von Interesse (ROI) genannt, ausschlaggebend für die Extraktion der EXAFS sowie für die Datenqualität. Daraus resultierend ergeben sich folgende Anforderungen an eine Software zur Datenevaluation:

- Öffnen und Einlesen aller Streubilder des Pilatus 100K für ein Spektrum in verschiedenen Dateiformaten
- Einlesen der SPEC-Datei (.spec) zum Auslesen der energieabhängigen Primärintensität $I_0(E)$ und die Möglichkeit, die Bilder der entsprechenden Energie zuzuordnen
- Unkomplizierte Durchsicht („Scrollen“) aller Streubilder eines Spektrums
- Übersichtliche Falschfarbendarstellung der Streubilder mit der Möglichkeit, die Farben zu skalieren, um sorgfältig ROIs definieren zu können
- Definition mehrerer ROIs innerhalb eines Streubilds
- Integration der ROIs über eine einstellbare Anzahl an Bildern eines Spektrums
- Direkte, visuelle Darstellung des Spektrums zur unkomplizierten Überprüfung der Lage der ROIs sowie zu deren Optimierung
- Exportieren und Abspeichern der Spektren für eine anschließende, weiterführende Datenanalyse

Sinnvolle Ergänzungen zu diesen Anforderungen sind Funktionen zur Weiterverarbeitung der Daten:

- Bildung des Quotienten zwischen zwei Spektren für eine mögliche Untergrundnormalisierung
- Schneiden der Spektren
- Import und Darstellung bereits erstellter Spektren

Zusätzlichen Nutzen bietet darüber hinaus eine Funktion, mit der „Schnitte“ durch einzelne Streubilder gelegt werden können. Auf diese Weise lässt sich die Lage der Peaks oft deutlicher darstellen und auch Kleinwinkelstreuungsdaten lassen sich extrahieren.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm in C# erstellt, mit dem aus den rohen Bilddateien des Pilatus 100K die entsprechenden Absorptions- und Reflexionsdaten extrahiert werden können. Das Programm verarbeitet dabei alle zu einem Spektrum gehörenden Bilddateien, die zunächst manuell eingelesen werden. Sofern für eine sorgfältige Datenevaluation erforderlich, können auch SPEC-Dateien im üblichen Format des UNIX-Softwarepakets SPEC geladen werden. Viele Strahllinien, wie auch die BL10 am DELTA, greifen bei der Steuerung und der Datenaufnahme auf SPEC zurück [Spe89, Cer17].

Das Kernelement der Software bildet die visuelle Darstellung der Streubilder und Plots (siehe Abbildung 3-3 (d), (e)). Daneben sind alle Bedienelemente übersichtlich gegliedert auf drei Reitern zu finden. Die eingelesenen Bilddateien werden jederzeit oben rechts visuell dargestellt (siehe Abbildung 3-3 (d)). Zur Ansicht sowie gezielten Auswahl der Bilder des Spektrums stehen ein Schieberegler sowie ein Eingabefeld für die Bildnummer zur Verfügung. Liegt der Mauszeiger innerhalb der Streubilddarstellung, wird an diesem die jeweilige Pixelkoordinate und der zugehörige Intensitätswert angezeigt. Zur leichteren Differenzierung der Pixel kann ein Bildbereich vergrößert werden, indem dieser mit der Maus markiert wird. Unterhalb der Spektren werden die geplotteten Daten angezeigt, sobald diese mittels der im linken Reiter getätigten Einstellungen berechnet wurden. Für das Plotten der Daten wird die Open-Source Klassenbibliothek ZedGraph genutzt, mit der auch eine Zoomfunktion zur Detailansicht der geplotteten Spektren sowie Informationen über die Werte der einzelnen Datenpunkte zur Verfügung stehen [Cha12]. Die Hauptbedienelemente zur Steuerung des Programms sind im ersten Reiter „Heatmap Options“ zu finden (siehe

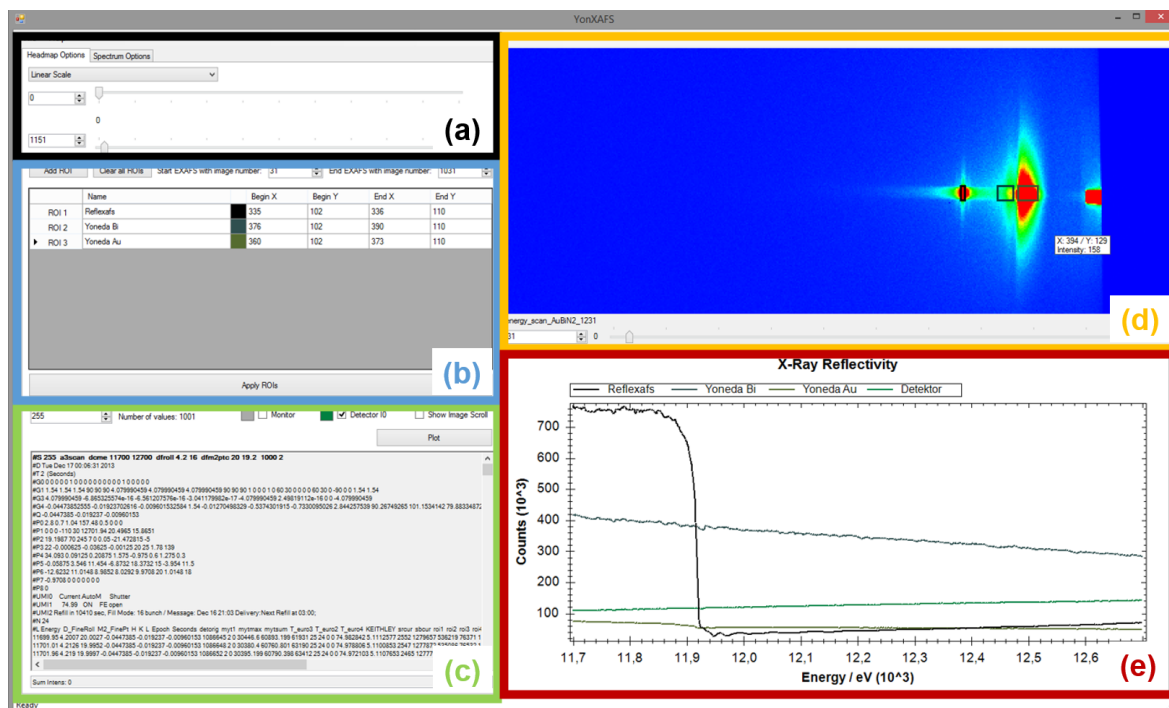


Abbildung 3-3: Darstellung des Hauptfensters und der wichtigsten Bedienelemente der erstellten C# Software zur Datenevaluation der Pilatus 100K Streubilder und Extraktion der Absorptionsspektren.

Abbildung 3-3 (links)). Zur Trennung der verschiedenen Transmissions- oder Streubeiträge finden sich oben links Einstellungsmöglichkeiten zur Skalierung der Falschfarbendarstellung (vgl. Abbildung 3-3 (a)). Es kann zwischen einer linearen, einer logarithmischen und einer exponentiellen Farbverteilung gewählt werden. Weiterhin kann das Farbspektrum mit dem jeweiligen Regler unten oder oben begrenzt werden. Im mittleren Teil erfolgt eine pixelgenaue Definition sowie eine Namensgebung der verschiedenen Regionen von Interesse (ROI) (siehe Abbildung 3-3 (b)). Im unteren linken Bereich (siehe Abbildung 3-3 (c)) ist die Darstellung der SPEC-Datei zu finden. Hier kann nach dem gewünschten Spektrum gesucht und bestimmt werden, ob I_0 mit in den Datensatz geschrieben werden soll. Die „Plot“-Schaltfläche startet schließlich die Integration der Intensitäten innerhalb der definierten ROIs pro Streubild und plottet diese gegen die Bildnummer oder, bei vorhandener SPEC-Datei, direkt gegen die Energie. Die unmittelbare Sichtung der Ergebnisse ermöglicht es, Fehler beim Setzen der Regionen von Interesse ausfindig zu machen, die ROIs neu anzupassen bzw. zu optimieren und die Spektren erneut zu plotten. Sind die so extrahierten Spektren zufriedenstellend, erfolgt die Weiterverarbeitung der Daten im Reiter „spectrum options“ (siehe Abbildung 3-4). Auf diesem Reiter kann das Spektrum

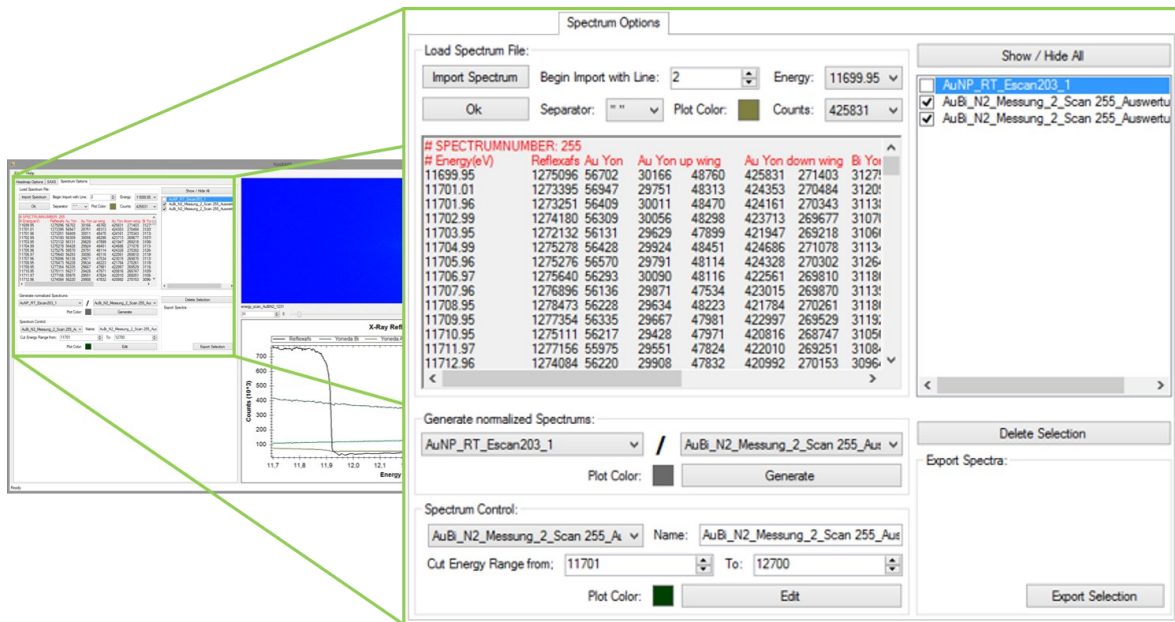


Abbildung 3-4: Optionen zur Weiterverarbeitung und zum Export der extrahierten Spektren in der Datenevaluationssoftware.

auf I_0 normiert oder ein gewünschter Bereich am Beginn und am Ende des Spektrums abgeschnitten werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, früher erstellte Spektren erneut zu importieren und auszuwählen, welche Spektren im Plotfenster rechts unten dargestellt werden. Zu diesem Zeitpunkt können die ROIs weiterhin angepasst werden. Sind die Ergebnisse zufriedenstellend, können die gewünschten Spektren ausgewählt und in eine Textdatei exportiert werden, deren Spalten mit Tabulatoren getrennt sind. Diese Datei kann schließlich für eine weitere Datenauswertung von allen gängigen Programmen eingelesen werden. Der dritte Reiter (siehe Abbildung 3-5) dient der Bestimmung von Schnitten durch einzelne Streubilder. Dafür werden, ähnlich wie bei der Definition der ROIs zur Erstellung des Absorptionsspektrums, die Pixelkoordinaten des Schnitts in die Tabelle links oben eingetragen. In einem zweiten Plotfenster links unten werden die Schnitte dann als Intensität gegen die Pixelkoordinate dargestellt. Dies ermöglicht unter Umständen, insbesondere bei Messungen in reflektierender Geometrie, eine einfachere Differenzierung der verschiedenen Peaks bzw. Streubeiträge. Weiterhin kann eine Querschnittsdarstellung Aufschluss über die reale Winkellage liefern, die bei einer Reflektivitätsmessung von großer Bedeutung ist. Selbst bei großer Sorgfalt ist die sehr anspruchsvolle Justage der Probe im Röntgenstrahl nicht immer fehlerlos (siehe Kapitel 5.1.3 sowie 5.2.1) und kann auf diese Weise überprüft werden. Die Möglichkeit, Schnitte durch einzelne Streubilder zu legen, bietet einen

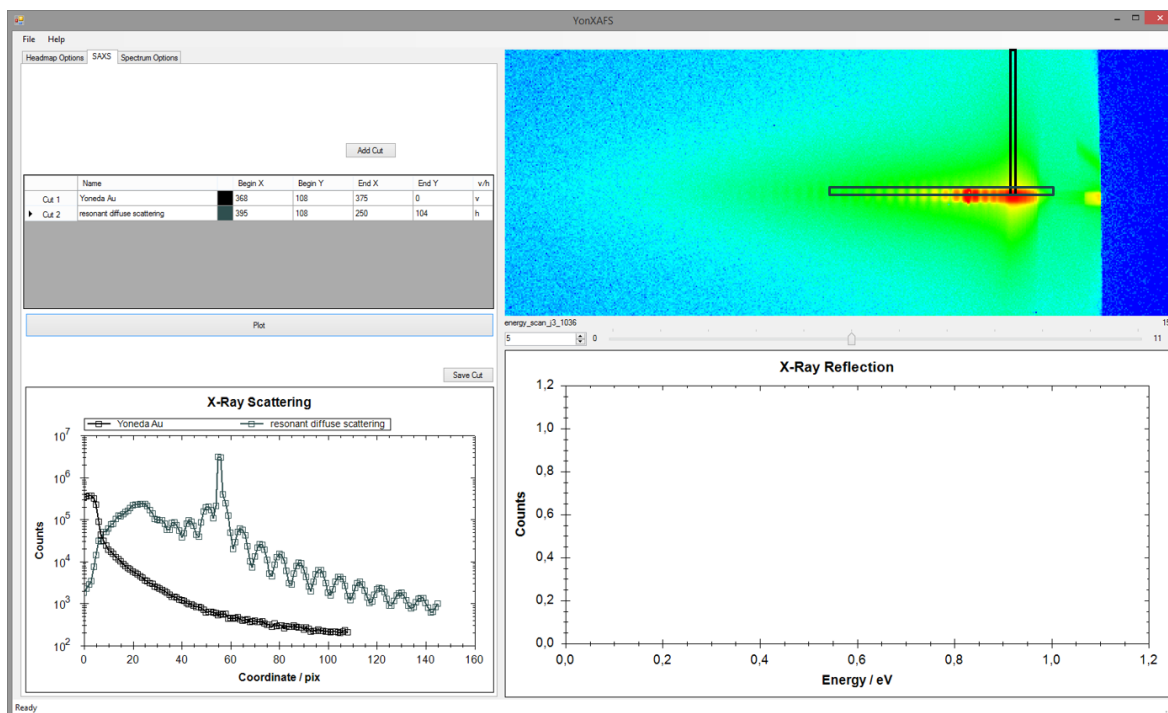


Abbildung 3-5: Optionsfenster, um vertikale und horizontale Schnitte durch einzelne Streubilder zu legen.

interessanten Mehrwert der Software, da diese Funktion somit auch für Kleinwinkelstreuexperimente unter streifendem Einfall (GISAXS) Verwendung finden kann. Da diese jedoch nicht Gegenstand der Arbeit sind, soll im weiteren Verlauf nicht weiter darauf eingegangen werden.

3.3 Auswertungsschema von Yoneda-XAFS

Sowohl für orts aufgelöste Messung in Transmission als auch für die Bestimmung der Yoneda-XAFS-Daten ist eine sorgfältige Evaluation der Streubilder und eine anschließende umsichtige Definition der ROIs von besonderer Bedeutung. Dank der in Kapitel 3.2 vorgestellten Software kann die EXAFS auch zeitlich nach der Durchführung des Experiments aus den Streubildern extrahiert und die Evaluation der Daten von der begrenzten Zeit an der Synchrotronstrahlungsquelle separiert werden. Gleichzeitig bietet die Software auch während des laufenden Experiments einen ausreichend guten Einblick in die Daten, um die Qualität der Messung abschätzen zu können. Liegen die rohen Bilddaten vor, ist das generelle Vorgehen mit der beschriebenen Software in Abbildung 3-6 schematisch

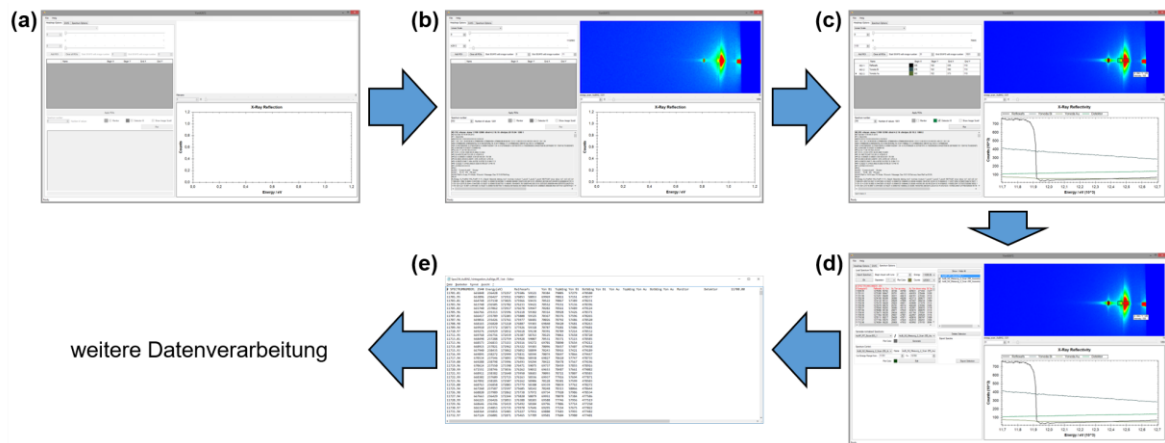


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung des Bearbeitungsschemas zur Extraktion von Absorptions- oder Reflexionsdaten aus einer Reihe von Pilatus 100K Aufnahmen mit der in Kapitel 3.2 vorgestellten Datenevaluationssoftware.

dargestellt. Nach dem Start der Software müssen zunächst alle Pilatus 100K Bilddateien eines Spektrums und bei Bedarf auch die zugehörige SPEC-Datei in die Software geladen werden (Abbildung 3-6 (a), (b)). Nach einer sorgfältigen Definition der Regionen von Interesse wird das Spektrum extrahiert und unmittelbar geplottet. Sind die so erzeugten Absorptions- bzw. Reflexionsdaten nicht zufriedenstellend, können die ROIs bei Bedarf neu angepasst und erneut geplottet werden (Abbildung 3-6 (c)). Ist eine erste Weiterverarbeitung der Daten z.B. eine Normierung auf I_0 erfolgt (Abbildung 3-6 (d)), werden die gewünschten Spektren schließlich in eine Textdatei (.txt) exportiert, welche dann je nach Art der Messung unterschiedlichen Auswertungen dient (Abbildung 3-6 (e)). Insbesondere bei den Messungen in reflektierender Geometrie können die verschiedenen Streubeiträge der unterschiedlichen Ausfallswinkel auf diese Weise getrennt und extrahiert werden. Eine einzige Messung liefert im besten Fall Spektren aus dem spekulären Reflex, den unterschiedlichen Yoneda-Peaks, weiteren diffusen Streubeiträgen und sogar teilweise der Fluoreszenz.

Für die in Transmission gemessenen, ortsaufgelösten Absorptionsdaten folgt die weitere Datenanalyse mit dem Softwarepaket Demeter, das unter anderem aus den Programmen Athena zur weiteren Datenverarbeitung und Artemis zum Fitten der Daten besteht [Rav05]. Die weitere Datenauswertung der Reflexionsspektren ist im Gegensatz dazu weniger linear. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 gezeigt, hängt das weitere Vorgehen bei der Auswertung von Reflexionsdaten stark von der Eindringtiefe der einfallenden Röntgenstrahlung ab. Wie

beschrieben werden Probensysteme, deren Dicke größer als die Informationstiefe ist, die etwa der dreifache Eindringtiefe entspricht, als halbumendlich ausgedehntes Medium oder homogenes, isotropes Medium betrachtet. Die weiteren Analyseschritte zur Bestimmung der Feinstruktur sowie eine anschließende, quantitative Auswertung ist dann, wie in Kapitel 2.2.2 vorgestellt, relativ gradlinig. Anders verhält es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Yoneda-XAFS-Messungen. Der Yoneda-Peak entsteht in diesem Fall an den Grenz- und Oberflächen eines Mehrschichtsystems und insbesondere die dortige Feinstruktur ist für diese Arbeit von Interesse. Um an die Reflexionssignale der tiefer liegenden Schichten zu gelangen, erfolgt die Messung bei Einfallswinkeln oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion, wodurch die Eindringtiefen bei Yoneda-XAFS-Messungen deutlich größer als die Dicke einzelner Deckschichten des Probensystems sind. Somit kann die Probe, mit Ausnahme des Substrats, nicht mehr als homogenes, halbumendlich ausgedehntes Medium betrachtet werden. Die in Kapitel 2.2.2 vorgestellte Auswertung für RefleXAFS-Messungen ist nicht mehr zulässig, da sich abhängig vom Einfallswinkel die gesamte Reflektivität aus allen an der Reflexion beteiligten Schichten zusammensetzt. Um dennoch an die Strukturinformationen eines entsprechend untersuchten Mehrschichtprobensystems zu gelangen, müssen die gemessenen Spektren per Simulation rekonstruiert werden. Dazu finden neben der Fresnel-Theorie auch die in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Erweiterungen, wie der Parratt-Algorithmus, das Névot-Croce-Rauheitsmodell sowie die Distorted Wave Born Approximation (DWBA) Verwendung. Damit ist es in der Theorie möglich, die Reflektivitätsspektren unter Berücksichtigung der Grenzflächenrauheiten für beliebige Mehrschichtsysteme zu berechnen [Kei05a, Kei05c, Lüt05].

Um in der Praxis die RefleXAFS eines Mehrschichtsystems auswerten zu können, müssen zunächst die optischen Konstanten $\delta(E)$ und $\beta(E)$ aller Schichten des Probensystems bestimmt werden. Außerdem müssen die Strukturen des Probensystems, wie die Schichtreihenfolge, die Schichtdicken, deren Dichten und die entsprechenden Grenzflächenrauheiten bekannt sein. Es gibt zwei grundlegende Möglichkeiten, um an diese Werte zu gelangen.

(1) Der experimentelle Weg:

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben, können die optischen Konstanten aller Schichten und des Substrats mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation aus den

experimentell ermittelten Absorptionskoeffizienten von wohldefinierten Referenzsubstanzen bestimmt werden. Die Ermittlung der oben genannten Parameter der Struktur des Mehrschichtsystems erfolgt über winkeldispersive Röntgenreflektivitätsmessungen bei einer konstanten Photonenenergie. Diese liefert Ober- und Grenzflächenrauheiten sowie die verschiedenen Dichten und Dicken der jeweiligen Schichten. Um an die letztgenannten Werte zu gelangen, wird bei der Auswertung einer Reflektivitätsmessung ein Schichtmodell angenommen, weshalb eine grundlegende Kenntnis des Probensystems nötig ist.

(2) Die ab initio Bestimmung:

Die optischen Konstanten können ebenso über eine ab initio Berechnung der Feinstruktur im Absorptionskoeffizienten bestimmt werden. Eine grundlegende Kenntnis über den Aufbau des Mehrschichtsystems ist auch in diesem Fall erforderlich, da für die Berechnung zunächst ein mögliches Schichtmodell der Probe erstellt werden muss. Für jede Teilschicht wird anschließend eine hypothetische atomare Struktur zugrunde gelegt und die entsprechende Feinstruktur im Absorptionskoeffizienten berechnet. Aus dieser simulierten Absorptionsfeinstruktur werden $\delta(E)$ und $\beta(E)$ erneut auf dem bekannten Weg generiert, so dass anschließend die optischen Konstanten der jeweiligen Schichten im Modellsystem bekannt sind. Für die Parameter der Struktur des Mehrschichtsystems, wie beispielsweise die Schichtdicken, werden Annahmen getroffen, die unmittelbar in die Simulation des Spektrums eingehen.

Ist das Schichtsystem durch die optischen Konstanten jeder Teilschicht, ihrer jeweils zugehörigen Dichte, Dicke und Grenzflächenrauheit sowie der festgelegten Schichtreihenfolge vollständig definiert, kann die Reflektivität in Abhängigkeit der Energie für verschiedene Winkeleinstellungen berechnet werden. Um an die Feinstruktur der gemessenen und simulierten RefleXAFS-Spektren zu gelangen, entspricht das Vorgehen beim spekulären RefleXAFS-Spektrum sowie beim Yoneda-XAFS-Spektrum in der diffusen Reflexion den Messungen in Transmission bzw. Reflexion mit geringer Eindringtiefe (siehe Kapitel 2.2.1 bzw. 2.2.2). Demnach wird die gestreute Intensität $R(E)$ sowie insbesondere die diffus gestreute Intensität $R_{diff}(E)$ oberhalb der Absorptionskante

in einen strukturlosen Untergrund $R_0(E)$ und einen oszillierenden Anteil $\Delta R_{diff}(E)$ bzw. $\Delta R(E)$ aufgespalten, sodass

$$R_{diff}(E) = R_0(E) + \Delta R_{diff}(E) \quad (3.1)$$

bzw. entsprechendes für $R(E)$ gilt. Analog wird ebenfalls die normalisierte Feinstruktur aus Yoneda-XAFS Messungen als

$$\chi_Y(E) = \frac{R_{diff}(E) - R_0(E)}{R_0(E)} = \frac{\Delta R_{diff}(E)}{R_0(E)} \quad (3.2)$$

definiert [Kei05c, Kei05d]. Da der strukturlose Untergrund in der Regel unbekannt ist, wird dieser in der Praxis ebenfalls über eine Spline-Funktion approximiert. Anschließend können die Fouriertransformierten der verschiedenen Reflektivitätsfeinstrukturen der simulierten und der gemessenen Spektren erzeugt und verglichen werden. Die Eingangsparameter der Simulationen, wie beispielsweise die Schichtdicke, die Rauheit oder die atomaren Strukturparameter müssen schließlich so lange variiert werden, bis die beiden Datensätze eine hinreichend gute Übereinstimmung zeigen. Da bei der ab initio Bestimmung sogar die zugehörige Feinstruktur simuliert wird, ist es möglich, deren Eingangsparameter so anzupassen, dass das simulierte Endergebnis das gemessene Spektrum ausreichend gut abbildet. Auf diese Weise können sogar detaillierte Informationen über die grenz- oder oberflächennahe Nahordnungsstruktur, wie beispielsweise Bindungsabstände, Koordinationszahlen und Unordnungsparameter, gewonnen werden.

Dieses allgemeine Auswertungsschema ist am Beispiel einer Goldschicht auf einem Quarz-Substrat in Abbildung 3-7 dargestellt. Bereits für einfache Probensysteme, wie einzelne dünne Schichten auf einem Substrat, kann die Anzahl der freien Strukturparameter so groß werden, dass keine eindeutigen Strukturaussagen mehr möglich sind. Im Allgemeinen wird die Anzahl der freien Strukturparameter daher so weit wie möglich begrenzt. Hierzu werden zum Beispiel gewisse Teilbereiche des Probensystems, wie beispielsweise die Struktur des Substrats, als bekannt vorausgesetzt oder es wird gänzlich auf die Berücksichtigung von Grenzflächenrauheiten verzichtet.

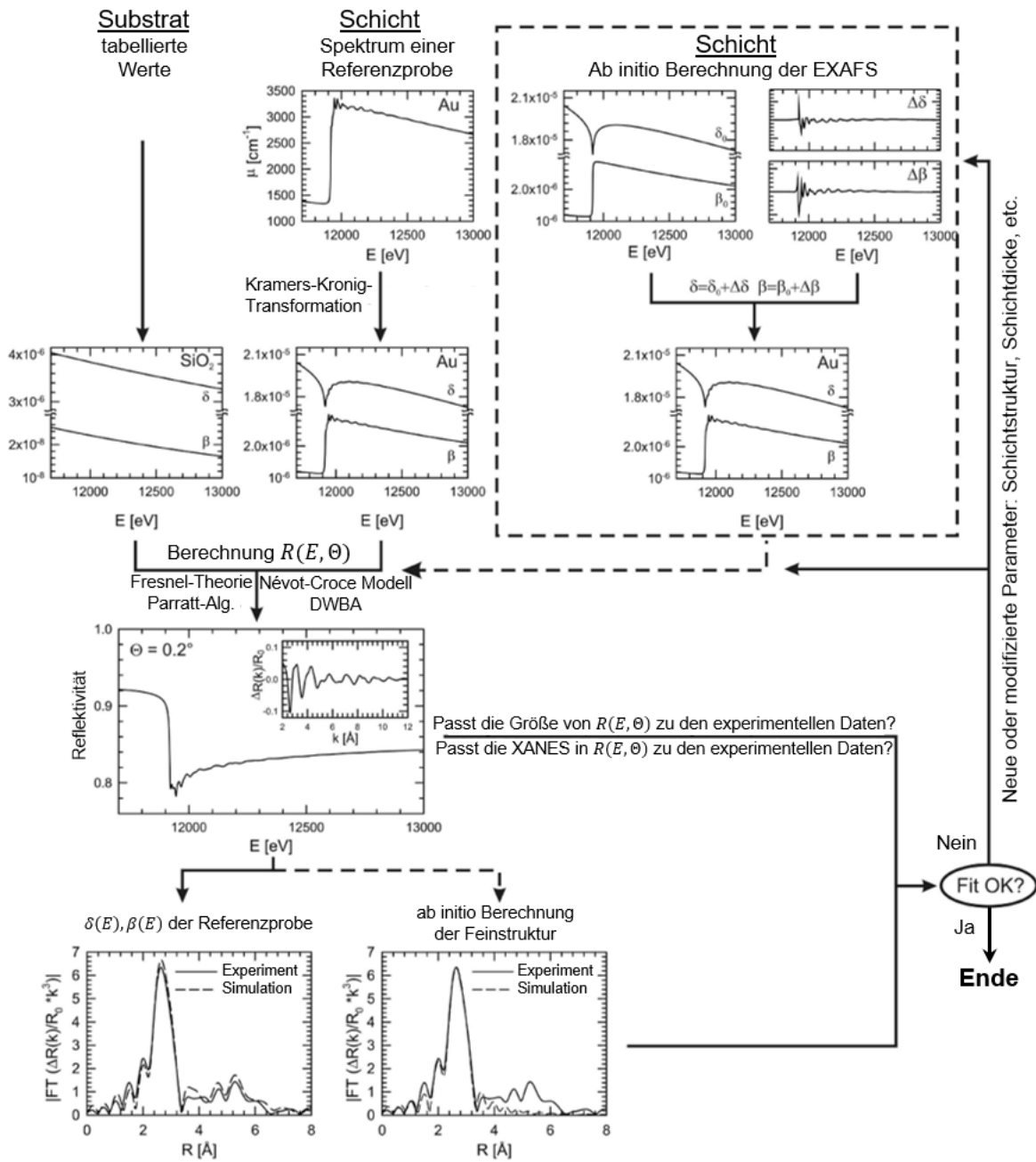


Abbildung 3-7: Auswertungs- bzw. Simulationsschema für RefleXAFS-Spektren im spekulären und diffusen Bereich am Beispiel der EXAFS der Au L_3 -Kante einer dünnen Goldschicht auf einem Quarzglassubstrat [Kei09].

4 Ortsaufgelöste Transmissionsmessungen am DELTA

Um die weiterführenden Experimente dieser Arbeit besser einordnen zu können, wurde zunächst das Potential des Pilatus 100K Detektors evaluiert. Dazu wurden Messungen mit Modellprobensystemen zur Bestimmung der Datenqualität durchgeführt. Allgemein hängt die Qualität einer EXAFS-Messung von der Homogenität der Probe ab. Weist diese an der beleuchteten Stelle Inhomogenitäten wie variierende Dicke, Löcher oder verschiedene chemische Zusammensetzungen auf, kommt es zu einer Störung der EXAFS. Im Vergleich mit einer idealen Probe können die EXAFS-Amplituden gedämpft werden und die daraus bestimmten Koordinationszahlen und Debye-Waller-Faktoren sind fehlerhaft [Ste81, Bri92]. Bei ex situ Experimenten kann eine sorgfältige und optimierte Probenpräparation diese Fehler minimieren. Bei in situ Experimenten, bei denen es zu Änderungen der Probe kommt, wie beispielsweise bei der Untersuchung von aktiven Katalysatoren [Sch13] oder dem Ladungsträgertransfer in Batteriematerialien [Tan11], ist dies jedoch nicht möglich. Die oben beschriebenen Effekte verfälschen dann insbesondere bei Messungen mit Ionisationskammern das Ergebnis, da diese immer die mittlere Absorption über den ganzen bestrahlten Bereich messen. Im Gegensatz dazu bietet ein Pixeldetektor die Möglichkeit, die EXAFS lokal, d.h. ortsaufgelöst entsprechend der Größe der einzelnen Pixel, in der Probe zu bestimmen. Daher wurde untersucht, wie gut sich der Pilatus 100K für ortsaufgelöste Messungen eignet.

4.1 Spezifische experimentelle Details

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste Messungen mit dem Pilatus 100K Hybridpixeldetektor an der Strahllinie 10 (BL10) der Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage (DELTA) durchgeführt. Der generelle Aufbau einer Strahllinie besteht hauptsächlich aus einem sogenannten „Insertion Device“, verschiedenen Blenden-, Absorber- und Shutter-Systemen, einem Monochromator sowie der Experimentierhütte einschließlich Probenmanipulation und Detektoren. Da detailliertere Informationen dazu in der Literatur ausreichend vorhanden sind (siehe z.B. [Mar02]), sollen im Folgenden die spezifischen Eigenschaften der BL10 betrachtet werden. Das dort verwendete Insertion Device ist ein supraleitender-asymmetrischer Wiggler (SAW), der die Strahllinien acht bis zehn mit Synchrotronstrahlung versorgt. Die weiteren Details sind in Abbildung 4-1 zu sehen. Im Wesentlichen besteht die etwa 30 m lange Strahllinie aus einem Splitter, der die Strahlung auf die oben genannten Strahllinien verteilt, zwei Absorbermasken sowie einem Shutter und

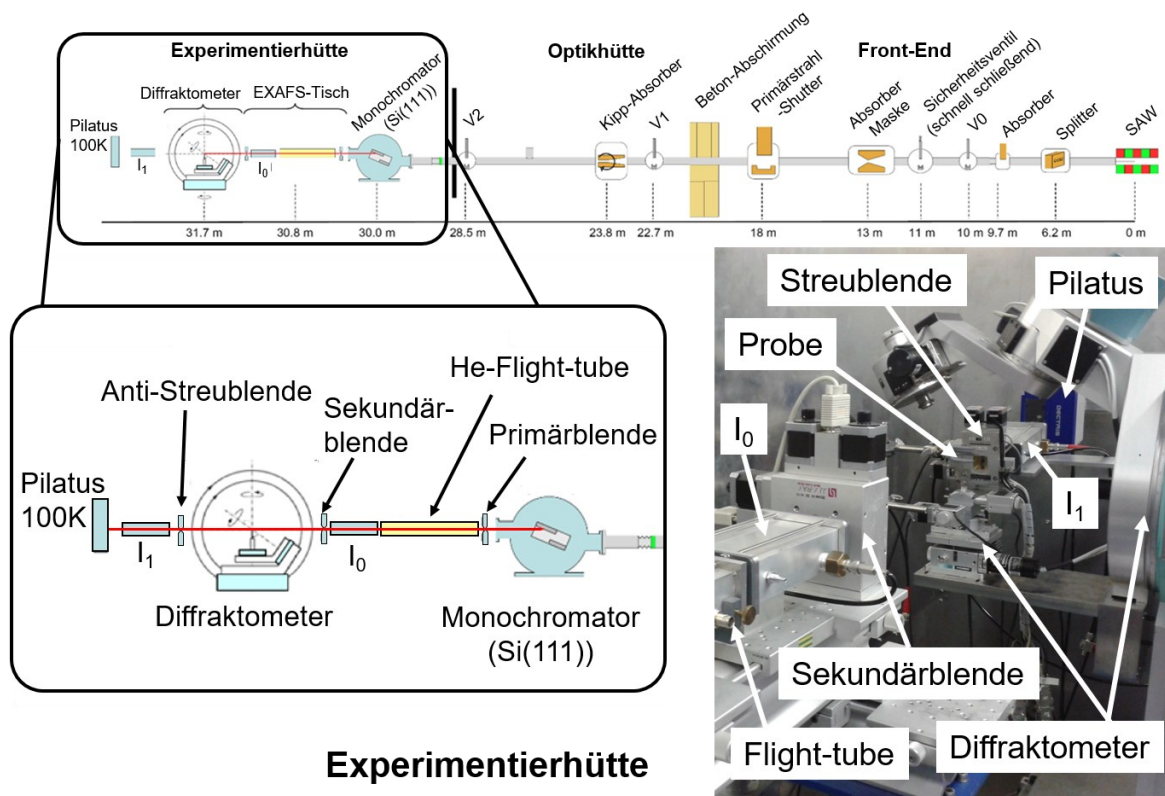


Abbildung 4-1: Schematischer Aufbau der kompletten BL-10 am DELTA und detaillierterer Ausschnitt der Experimentierhütte [Lüt14]. Unten rechts ist der reale Aufbau des Experiments auf einem Foto dargestellt.

Sicherheitsventilen für das Vakuum. Es befinden sich keine weiteren Optiken, wie z.B. Spiegelsysteme, im Strahl [Lüt14]. Der Aufbau der Messhütte und des Experiments ist in der Vergrößerung und im Foto der Abbildung 4-1 nochmals detaillierter dargestellt. Aus der weißen Synchrotronstrahlung wird im Monochromator mit einem Si(111)-Channel-Cut-Kristall die monochromatische Röntgenstrahlung herausgefiltert. Anschließend folgt eine Primärblende, die den Strahlquerschnitt für die Experimente bestimmt. Danach schließen sich unmittelbar eine mit Helium gefüllte Flight-Tube, die erste Ionisationskammer I_0 und eine Sekundärblende an. Letztere wird etwa auf die doppelte Öffnung der ersten Blende gestellt, um Streustrahlung zu unterdrücken. Ein Diffraktometer dient zur Probenmanipulation im Strahl. Zuletzt folgt noch eine zweite Streublende, die zweite Ionisationskammer I_1 und der hier hochkant aufgestellte Pilatus 100K. Die Ionisationskammern wurden beide mit einer Stickstofffüllung bei einem Druck von etwa 1 bar betrieben. Ein großer Vorteil für diese Art von Experimenten ist es, dass der Strahl an der BL10 am DELTA unfokussiert auf die Probe geleitet wird. So ist der Strahlquerschnitt mit einem vertikalen Maximum von etwa 1 mm und einem horizontalen Maximum von etwa 8 mm verhältnismäßig groß und besitzt für die durchgeführten Experimente sowie im Vergleich mit anderen Strahllinien eine ausreichend gute, homogene Intensitätsverteilung im gesamten verwendeten Energiebereich. Während der hier durchgeführten Messungen wurde der Strahlquerschnitt durch die Primärblende auf $1 \times 7 \text{ mm}^2$ eingestellt, was etwa einem beleuchteten Bereich von 6×40 Pixeln auf dem Pilatus 100K entspricht (siehe auch Abbildung 4-2).

Für die am DELTA durchgeführten Messungen wurden zwei verschiedene Proben verwendet. Die ersten Referenzmessungen zur Bestimmung der Datenqualität wurden mit einer Cobalt-Metall-Referenzfolie ($5 \mu\text{m}$ Dicke) durchgeführt. Die zweite Probe bestand aus dem Cobaltoxid Co_3O_4 in Pulverform, welches zur Messvorbereitung manuell fein gemörsert und anschließend möglichst homogen auf ein Kaptonklebeband aufgebracht wurde. Beide Proben wurden vertikal im Strahl justiert, so dass sichergestellt wurde, dass der Strahlquerschnitt die Probe vollständig trifft. Die Integrationszeit belief sich bei den Messungen auf eine Sekunde pro Datenpunkt. Pro Spektrum wurden 1500 äquidistante Datenpunkte in einem Energiebereich von 7600 eV bis 8800 eV aufgenommen, was einer Messdauer von etwa 30 Minuten und einem Energiebereich von 1200 eV entspricht. Die Abbildung 4-2 zeigt, dass die Integrationszeit bei der Messung mit dem Pilatus 100K eine

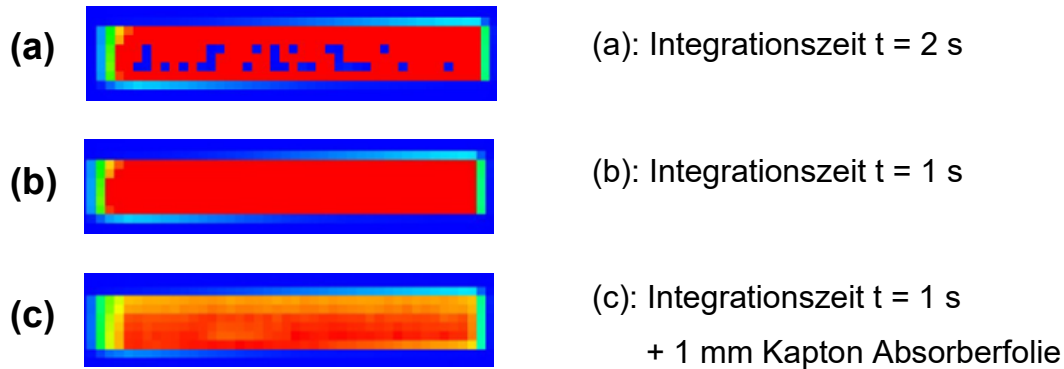


Abbildung 4-2: Gemessene Strahlprofile in Transmission mit einer Co-Metall Referenzfolie bei einer Energie von 7600 eV. Die Bilder wurden mit dem Pilatus aufgenommen, um den ankommenden Photonfluss für die Messung zu optimieren.

wichtige Rolle spielt. In Abbildung 4-2 (a) ist zu sehen, dass der 20-Bit Counter einiger Pixel bei einer Pilatus-Aufnahme mit zwei Sekunden Integrationszeit bereits überläuft. Diese Pixel sind dann hier im Strahlprofil wieder als blaue Pixel mit scheinbar geringerer Intensität sichtbar und können nicht mehr zur Bestimmung der EXAFS herangezogen werden. Eine einfache Korrektur ist nicht möglich. Zum einen ist der Überlauf einzelner Pixel nicht immer deutlich in der Aufnahme sichtbar, zum anderen ist der Überlauf auch nicht eindeutig, da es durchaus zu mehrfachen Überläufen des Counters kommen kann. In beiden Fällen ist die EXAFS nicht mehr bestimmbar, solange die überlaufenen Pixel nicht ausgeschlossen werden können. In Intensitätsbereichen, in denen der Counter schnell überläuft, sollte mit höchster Vorsicht vorgegangen werden, da eine überhöhte Strahlenexposition die Lebensdauer des Detektors verringert und ihn im schlimmsten Fall direkt zerstört. Zuerst ist daher sicher zu stellen, dass die Intensität, die den Detektor erreicht, nicht in einem kritischen Bereich liegt. Des Weiteren kann ein Überlauf durch eine Reduzierung der Integrationszeit verhindert werden. Auf diese Weise wird der Counter ausgelesen, bevor es zum Überlauf kommt. In Abbildung 4-2 (b) ist zu sehen, dass der Überlauf durch die Reduzierung der Integrationszeit von zwei auf eine Sekunde verschwindet. Dennoch ist keine Intensitätsverteilung innerhalb des Profils erkennbar, da noch zu viele Photonen registriert werden. Erst durch das Einbringen einer 1 mm dicken Kaptonfolie vor dem Pilatus 100K als Abschwächer gelang es, die Intensität für die Aufnahmen mit dem Pilatus zu optimieren. In Abbildung 4-2 (c) ist das optimierte Strahlprofil zu sehen, in dem es nicht mehr zum Überlauf kommt und sogar eine Intensitätsverteilung sichtbar ist. Am Rand der beleuchteten

Fläche ist außerdem an der Intensitätsänderung der Pixel zu erkennen, dass die Spalten und der Pilatus 100K leicht gegeneinander verkippt sind. Dies liegt jedoch im möglichen Rahmen der Justage, wird bei der Datenevaluation berücksichtigt und hat daher keinen weiteren Einfluss auf die Qualität der Messungen. Die beschriebene Optimierung sollte knapp unterhalb der Absorptionskante durchgeführt werden, da dort die gemessenen Intensitäten üblicherweise am höchsten sind. Es ist jedoch zu beachten, dass ein Überlauf auch im weiteren Verlauf des Spektrums auftreten kann, da z.B. je nach Energieintervall mit steigender Energie die Intensität der Quelle zunehmen kann oder die Abschwächung in Absorberfiltern abnimmt. Daher ist es im letzten Schritt notwendig, die Optimierung für den ganzen Energiebereich zu überprüfen und einen Überlauf auszuschließen. Es zeigt sich, dass die moderaten Intensitäten am DELTA kein Nachteil sein müssen. Neuere Speicherringe mit „High Flux“-Beamlines besitzen einen so hohen Photonenfluss, dass in der hier gezeigten Anordnung der Strahl noch erheblich stärker abgeschwächt werden müsste, bevor er mit dem Pilatus gemessen werden kann. Die Anzahl der Photonen pro Pixel würde weit über $2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ liegen, was zu erheblichen Detektortotzeiten oder Überläufen führt. Während der Messung wird für jeden Datenpunkt ein Bild mit dem Pilatus 100K aufgenommen. Im Anschluss werden die Bilder dann mit der in Kapitel 3.3 vorgestellten Software geöffnet und sorgfältig die Bereiche von Interesse ausgewählt. Aus den bei diesen Messungen entstandenen 1500 Bildern pro Spektrum wird dann die EXAFS extrahiert und die Energieachse an der Messung der aufgenommenen Monochromatorenergie ausgerichtet.

4.2 Ergebnisse und Bestimmung der Datenqualität

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente dienen im Wesentlichen der Evaluation der Datenqualität des Pilatus 100K. Um die Eigenschaften des Pixeldetektors an gut verstandenen Systemen zu überprüfen und sich mit ihnen vertraut zu machen, wurden die im Kapitel 4.1 vorgestellten Setups genutzt. Eine homogene Cobalt-Metall-Referenzfolie diente als erstes Probensystem. Viele Probleme bei XAFS-Messungen, die bei realen Proben durch die Probenpräparation oder während in situ Experimenten zustande kommen, können bei einer Referenzfolie ausgeschlossen werden. Daher eignet sich die Messung einer solchen Referenzfolie sehr gut, um die Eigenschaften des Pilatus 100K zu bestimmen. Anschließend wurde Cobaltoxidpulver auf einem Klebeband als zweites Probensystem gemessen. Dieses

zeigt ein realistischeres Bild einer echten Probe, die auch bei sehr sorgfältiger Präparation im Regelfall Inhomogenitäten in Dicke und Material aufweist. Gleichzeitig wurde ausgelotet, wie gut sich der beschriebene Messaufbau für ortsaufgelöste EXAFS-Messungen eignet und welche Vorteile sich daraus ergeben.

4.2.1 Cobalt-Metall-Referenzfolie als Beispiel homogener Probensysteme

Zunächst sollen die rohen Absorptionsdaten der Cobalt-Referenzfolie betrachtet werden. In Abbildung 4-3 sind die absoluten Intensitäten der Messung auf dem Pilatus 100K in Abhängigkeit der Energie dargestellt. Im unteren Teil der Darstellung sind die zugehörigen Bilder des Strahlprofils zu finden. Wie erwartet, ist unterhalb der Absorptionskante von Cobalt bei 7709 eV deutlich eine hohe Intensität zu erkennen, die von den Pixeln in roter Farbe repräsentiert wird. Oberhalb der Kante nimmt die Intensität durch die Absorption ab, wodurch alle Pixel nun innerhalb der Farbskalierung liegen und eine Intensitätsverteilung im Strahlprofil sichtbar wird. Durch eine geschickte Wahl der Skalierung sind hinter der Kante sogar optisch die Feinstrukturoszillationen bei Änderung der Energie in den Bildern

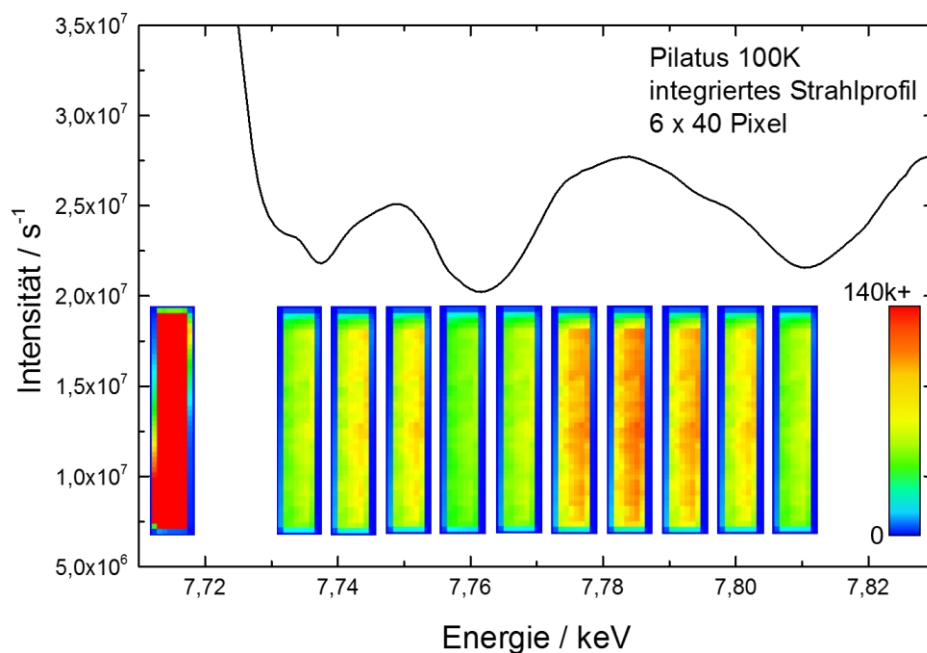


Abbildung 4-3: Darstellung der Intensität einer Co-Metall Referenzfolie in Abhängigkeit der Photonenenergie am Pixeldetektor. Die Strahlprofile liegen jeweils 8 eV auseinander und wurden jeweils entsprechend an der Energieachse ausgerichtet. Ausgenommen davon ist das erste Profil, welches die Intensität unterhalb der Absorptionskante zeigt. Die lineare Farbskalierung ist rechts dargestellt und zeigt alle Pixel mit mehr als 140.000 Ereignissen als rot an.

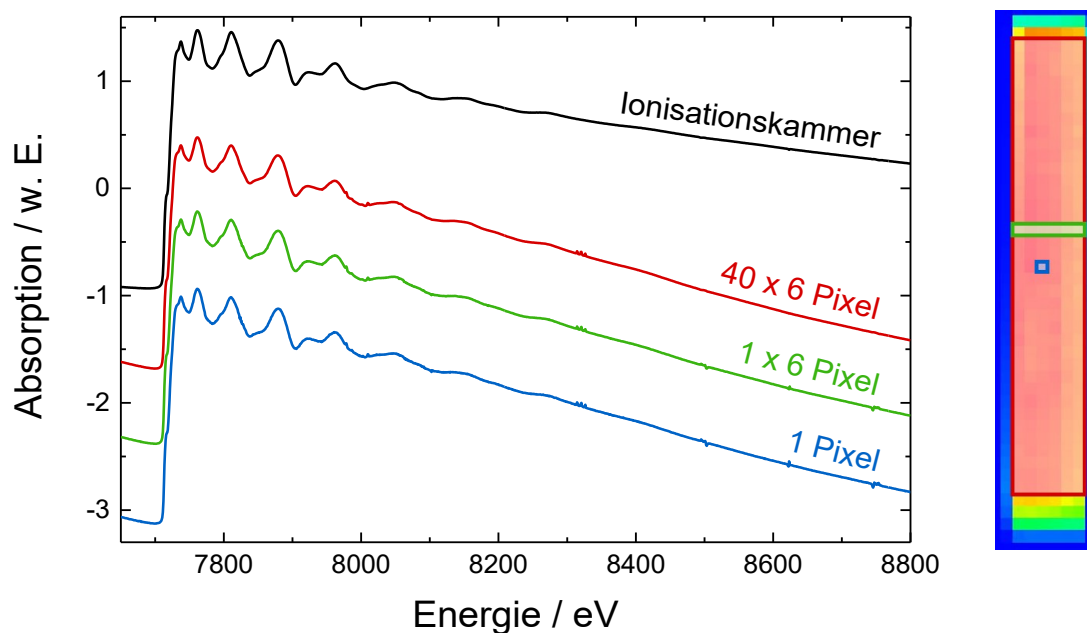


Abbildung 4-4: Absorptionsmessung einer Co-Metall Referenzfolie, einmal aufgenommen mit einer Ionisationskammer und dreimal aus den drei eingezeichneten Bereichen des Strahlprofils am Pilatus 100K. Zur besseren Übersicht wurden die Spektren vertikal gegeneinander verschoben.

erkennbar. Deutlich wird dies durch die Schwankung der Pixelfarben in der Falschfarbendarstellung. Für die weitere Datenauswertung wurden im Wesentlichen drei Bereiche in der beleuchteten Fläche des Pilatus 100K ausgewählt, die im Strahlprofil in Abbildung 4-4 kenntlich gemacht wurden. Den ersten Bereich bildet ein einzelnes Pixel, der zweite Bereich besteht aus einem vertikalen Schnitt durch den Strahl mit insgesamt sechs Pixeln und der dritte Bereich deckt die gesamte, direkt beleuchtete Fläche ab, die sich auf 40×6 Pixel beläuft. Die Intensitäten aller Pixel innerhalb der jeweils betrachteten Regionen wurden pro Bild integriert und die daraus entstandenen Intensitäten zu einem EXAFS-Spektrum zusammengefügt. Aus den so bestimmten Intensitätsdaten des Pixeldetektors und der Ionisationskammer I_1 wurden schließlich mit der Eingangsintensität I_0 die Absorptionsdaten generiert, welche in Abbildung 4-4 gegen die Energie aufgetragen sind. Werden zunächst die Oszillationen der EXAFS betrachtet, so fällt deutlich auf, dass die Daten eines einzelnen Pixels im Vergleich zu der Ionisationskammer bereits eine sehr gute Datenqualität liefern. Alle Features der EXAFS werden sowohl nahe der Absorptionskante als auch fern der Kante deutlich abgebildet. Weiterhin lässt sich feststellen, dass sich die

Datenqualität der Rohdaten leicht verbessert, wenn die Pixellinie aus 6 Pixeln betrachtet wird. Wird der komplette beleuchtete Bereich begutachtet, so steigt die Datenqualität aufgrund noch besserer Statistik nochmals weiter an und lässt sich qualitativ kaum noch von der Datenqualität der Ionisationskammer unterscheiden. Im Fall einer sehr homogenen Probe, wie der Cobalt-Referenzfolie, entspricht es den Erwartungen, dass eine bessere Statistik zu einer besseren Datenqualität führt. Als zweites ist zu sehen, dass die Spektren des Pixeldetektors steiler mit der Energie abfallen als die Spektren der Ionisationskammer. Dies hängt mit der in Kapitel 3.1 gezeigten Abbildung 3-2, welche die energieabhängige Quanteneffizienz des Detektors darstellt, zusammen. Dort ist festzustellen, dass die Effizienz im gemessenen Energiebereich stärker abfällt als die Effizienz der Ionisationskammern. Schließlich fallen noch kleine sogenannte Glitches in den Spektren des Pixeldetektors auf, die sich nicht vollständig durch die Normierung auf I_0 aufheben. Dabei handelt es sich um Unregelmäßigkeiten in der Intensität bzw. der Absorption, welche beispielsweise durch Defekte im Monochromatorkristall verursacht werden. Am Ende des Kapitels soll auf diesen Sachverhalt nochmals detaillierter eingegangen werden. In Abbildung 4-5 ist die Feinstruktur $\chi(k)$ der vier Spektren mit einer k^3 -Gewichtung dargestellt. Zwei der

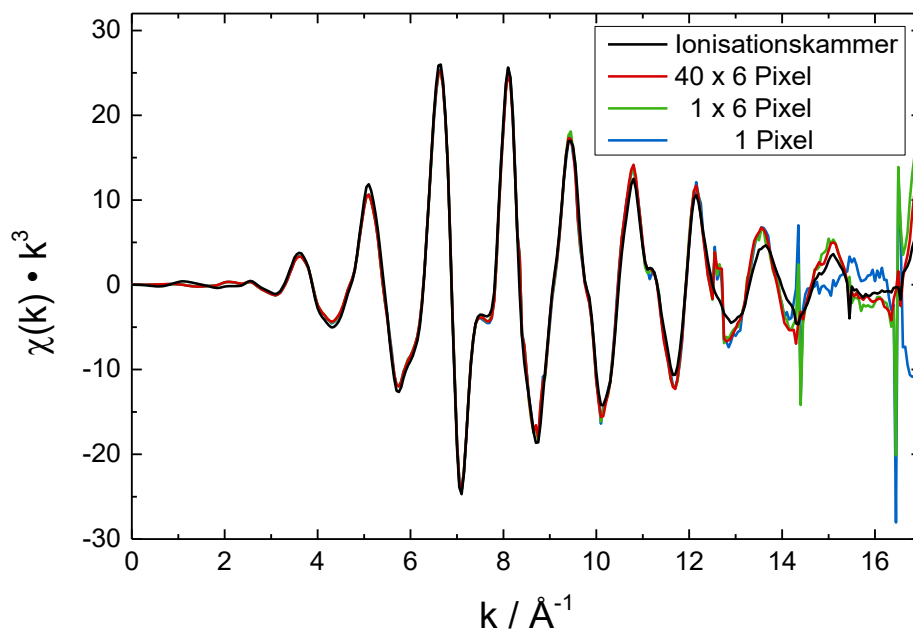


Abbildung 4-5: Die k^3 -gewichteten Feinstrukturen $\chi(k)$ der vier Absorptionsspektren aus Abbildung 4-4.

beschriebenen Glitches sind hier ebenfalls, bei etwa $14,4 \text{ \AA}^{-1}$ und $16,4 \text{ \AA}^{-1}$ sichtbar und erschweren bzw. verhindern eine quantitative Datenauswertung über diese Werte hinaus. Bei der allgemeinen Datenqualität jedoch zeigt sich für alle drei Bereiche wieder eine sehr gute Übereinstimmung zu den Daten der Ionisationskammer bis hin zu etwa 12 \AA^{-1} . Darüber hinaus nimmt das Rauschen in den Pixeldaten und die Abweichung zur Ionisationskammer weiter zu, sodass die Glitches aufgrund ihrer Lage vernachlässigt werden können. Deutlich zu erkennen ist nun auch, dass das einzelne Pixel aufgrund des Rauschens als erstes die Oszillationen bei höheren Werten von k nicht mehr richtig darstellen kann, also die schlechteste Datenqualität liefert. Für die vier verschiedenen Spektren wurden folgend die Fouriertransformationen von $\chi(k) \cdot k^3$ gebildet und jeweils die erste Koordinationsschale angefittet. Exemplarisch ist dies in Abbildung 4-6 für die Daten des einzelnen Pixels dargestellt. Der Fit der ersten Koordinationsschale (auch First-Shell-Fitting) reproduziert die Messwerte sehr gut. Im Einschub, in dem die Rücktransformation

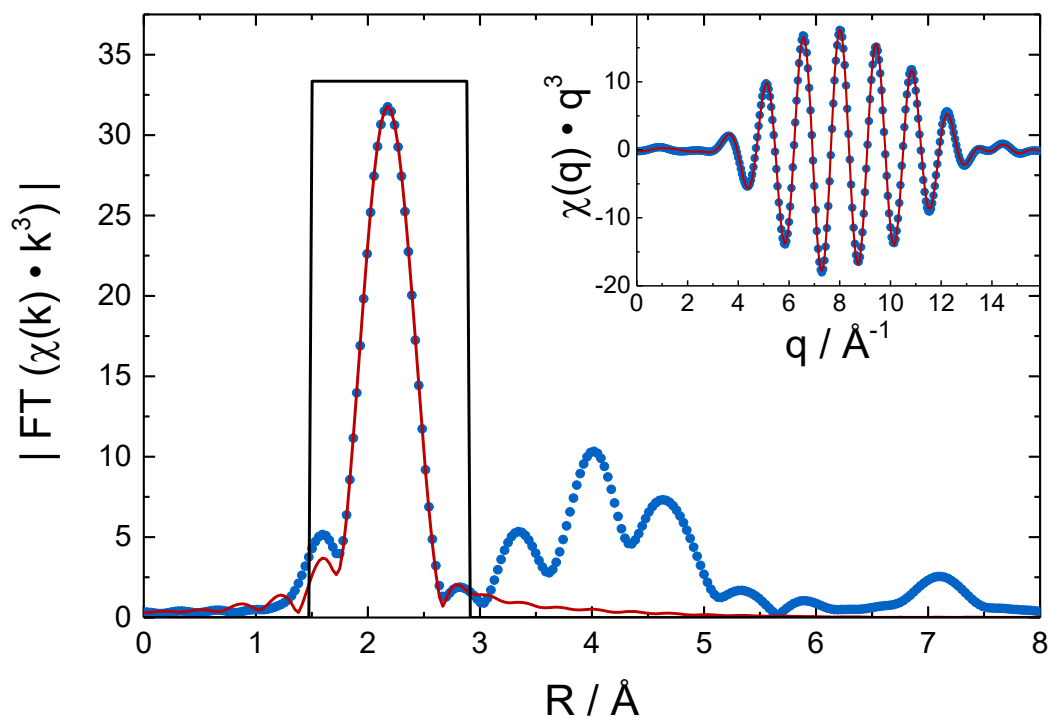


Abbildung 4-6: Betrag der fouriertransformierten Feinstruktur aus Abbildung 4-5 für den Datensatz des einzelnen Pixels und zugehörigem Fit der ersten Koordinationsschale. Im Inset ist zudem die Rücktransformation des eingezeichneten Fensters in den q -Raum dargestellt.

Tabelle 4-1: Vergleich der Güte der Fits, die zu den jeweiligen Daten der verschiedenen Pixeldetektorbereiche und den Ionisationskammern gehören.

	1 Pixel	1 x 6 Pixel	40 x 6 Pixel	Ionisationskammer
R-Faktor	0,00268	0,00197	0,00298	0,00153
Messunsicherheit (k)	0,0005745	0,0005794	0,0005013	0,0001164
Messunsicherheit (R)	0,1315228	0,1315241	0,1157274	0,0500352
Anzahl unabhängiger Datenpunkte N_{idp}	8,217	8,218	9,379	10,590
Reduziertes χ^2	42,305	31,394	50,635	147,832

dargestellt ist, wird die Qualität des Fits nochmal deutlicher hervorgehoben. Die quantitativen Ergebnisse des First-Shell-Fittings der betrachteten Bereiche auf dem Pilatus und der Ionisationskammer sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Als erstes sollen die Fiteigenschaften zur Evaluation des Fits betrachtet werden. Dort fällt auf, dass alle R-Faktoren zufriedenstellende Werte annehmen. Die Fits der Pixeldaten zeigen eine nur marginal größere Abweichung von den Messwerten als der Fit der Ionisationskammerdaten, der den kleinsten R-Faktor besitzt. Insbesondere weicht kein Fit mehr als 0,3 % von den Messwerten ab. Festzuhalten ist außerdem, dass die vertikale Linie aus sechs Pixeln den kleinsten R-Faktor der Pixeldaten aufweist, der Wert für die gesamte Pixelfläche entgegen der Erwartung jedoch wieder steigt und sogar der größte ist. Dies könnte auf die Intensitätsschwankungen der Pixel im Randbereich zurückzuführen sein, was aufgrund der hohen Qualität jedoch vernachlässigt werden kann. Werden die Messunsicherheiten betrachtet, schließen die Daten des Pixeldetektors im Vergleich mit der Ionisationskammer grundsätzlich mit leicht höheren Unsicherheiten ab. Die Anzahl der unabhängigen Datenpunkte des Pixeldetektors liegen im Bereich von 8 bis 9 und sind im Vergleich mit den Ionisationskammerdaten bei 10.5 geringfügig kleiner. Für ein Fit mit vier unabhängigen Variablen, wie er bei dieser Datenauswertung durchgeführt wurde, ist dies jedoch absolut ausreichend. Daher ist auch nachvollziehbar, dass das reduzierte χ^2 bei den Ionisationskammerdaten einen deutlich höheren Wert annimmt, obwohl die Güte der Fits

Tabelle 4-2: Ergebnisse des First-Shell-Fittings der drei verschiedenen Datensätze des Pilatus 100K und der Ionisationskammer.

	1 Pixel	1 x 6 Pixel	40 x 6 Pixel	Ionisationskammer
Amplitude	0,624 ± 0,040	0,620 ± 0,035	0,615 ± 0,037	0,712 ± 0,025
R₁ / Å	2,4910 ± 0,0037	2,4907 ± 0,0032	2,4912 ± 0,0034	2,4929 ± 0,0020
σ₁² / Å²	0,0055 ± 0,0004	0,0054 ± 0,0004	0,0053 ± 0,0004	0,0063 ± 0,0002
ΔE₀ / eV	7,278 ± 0,797	7,174 ± 0,688	7,222 ± 0,742	7,365 ± 0,445

bemessen am R-Faktor sehr nahe beieinanderliegt. In Tabelle 4-2 werden weiterhin die Ergebnisse des First-Shell-Fittings verglichen. Als wichtigstes Ergebnis lässt sich feststellen, dass die Werte des Pilatus 100K für den Abstand R der ersten Schale im Rahmen der Messungenauigkeiten mit dem aus den Ionisationskammern bestimmten Wert übereinstimmen. Damit liegen alle Abstände sehr nahe an dem theoretischen Abstand des nächsten Nachbaratoms von 2,507 Å für metallisches Cobalt. Es zeigt sich jedoch, dass die Werte der Pixeldaten im Trend etwas geringer ausfallen. Dies spiegelt sich auch in den Amplituden wider, die bei den Pixeldetektordaten jedes Mal leicht kleiner sind. Im Debye-Waller-Faktor σ^2 pflanzt sich dieser Trend konsistent fort, was aufgrund der starken Korrelation von Amplitude (S_0^2) und Debye-Waller-Faktor in der Fit-Software zu erwarten war. Eine mögliche Erklärung dafür wird im Folgenden bei der Diskussion der inhomogenen Cobaltoxidprobe geliefert, bei der dieser Trend teilweise deutlicher zu beobachten ist.

Monochromator-Glitches mit dem Pilatus 100K

Üblicherweise wird ein Absorptionsspektrum mit zwei Ionisationskammern I_1 und I_0 bestimmt. Sind diese mit dem gleichen Gas befüllt, bietet dies den Vorteil, dass Kristalldefekte im Monochromatorkristall, die als sogenannte Glitches im Spektrum zu sehen sind, in vielen Fällen herausnormiert werden. Für einen Pixeldetektor ist es aufgrund der verschiedenen Effizienzen nicht selbstverständlich, dass eine Normierung auf I_0 zu

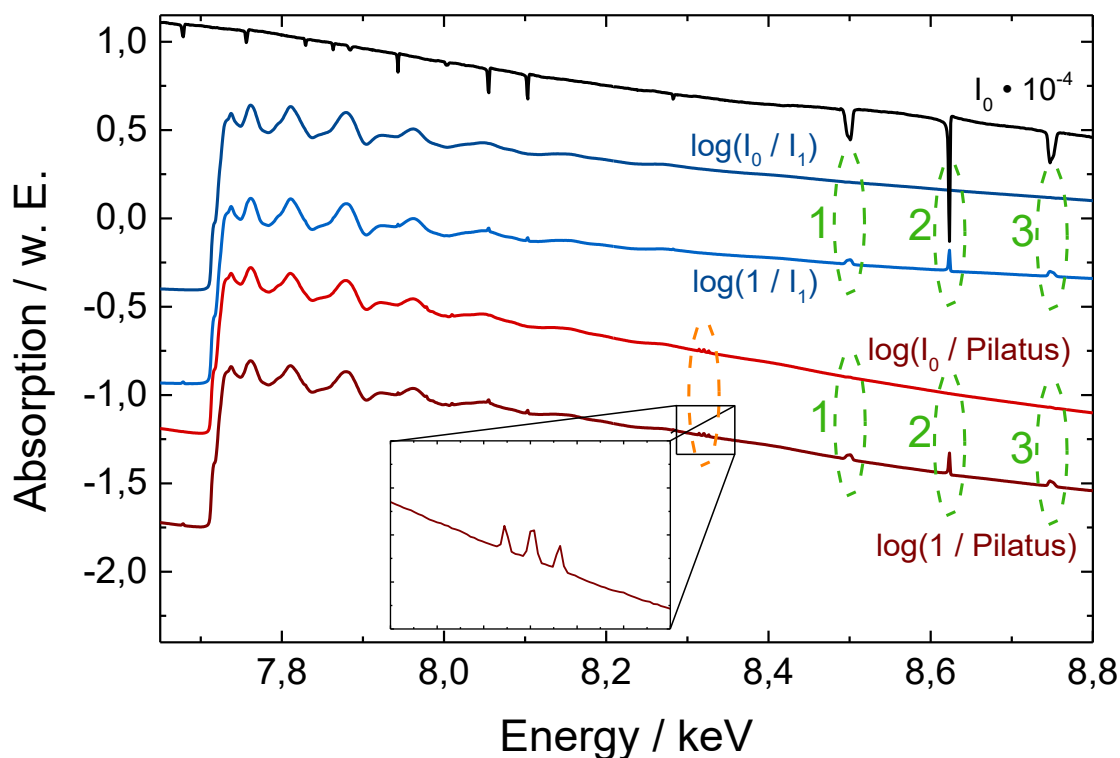


Abbildung 4-7: Vergleich desselben Absorptionsspektrums gemessen mit der Ionisationskammer und dem Pilatus 100K (6 x 40 Pixel) jeweils einmal auf 1 und einmal auf die Eingangintensität I_0 normiert. Das Inset zeigt eine Vergrößerung der nicht auslöschbaren Glitches.

demselben Ergebnis führt. Als weiterer Faktor für die Entstehung von Glitches muss auch die Kaptonfolie vor dem Pilatus 100K berücksichtigt werden. Sie führt zusätzlich dazu, dass die Normierung mit I_0 die Glitches nicht vollständig unterdrücken kann [Bri92, LiG94]. In Abbildung 4-7 ist dasselbe Spektrum vier Mal abgebildet. Die beiden oberen, blauen Spektren gehören zu den Ionisationskammerdaten, die einmal auf 1 und einmal auf I_0 normiert wurden. Die beiden unteren, roten Spektren wurden aus dem Bereich von 6 x 40 Pixeln des Pilatus extrahiert und ebenfalls einmal auf 1 und einmal auf I_0 normiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Normierung auf I_0 die größeren, grün markierten Glitches stark unterdrückt und teilweise sogar nahezu auslöscht. Die in Abbildung 4-5 in $\chi(k) \cdot k^3$ zu sehenden Glitches bei etwa $14,4 \text{ \AA}^{-1}$ und $16,4 \text{ \AA}^{-1}$ korrespondieren beispielsweise mit den Glitches Nr. 1 und 3. Diese lassen sich für die Datensätze aus dem einzelnen Pixel oder der Pixelreihe nicht vollständig entfernen. Glitch Nr. 2 dagegen wird genauso gut unterdrückt wie in den Ionisationskammerdaten. Die orange markierten Glitches lassen sich

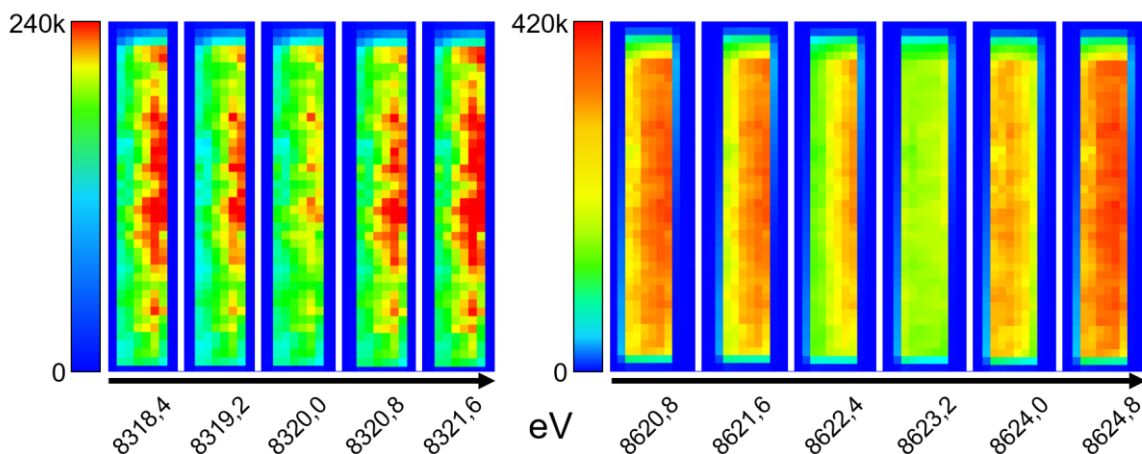


Abbildung 4-8: Transmissionsbilder des orange markierten Glitches (links) und des Glitches Nr. 2 (rechts) aus Abbildung 4-7 mit der jeweils zugehörigen Farbskalierung.

jedoch gar nicht eliminieren und sind in den Ionisationskammerdaten gar nicht zu finden. Die Transmissionsbilder in Abbildung 4-8 des Pilatus geben darüber weiteren Aufschluss. Die einzelnen Aufnahmen liegen jeweils etwa $0,8 \text{ eV}$ auseinander und zeigen die Intensitäten des mittleren, orange markierten Glitches in exponentieller Farbskalierung (links) und die Intensitäten des Glitches Nr. 2 in linearer Farbskalierung (rechts). Es wird deutlich, dass im Fall von Glitch 2 die Intensität innerhalb von $3,2 \text{ eV}$ komplett aus dem Strahlquerschnitt heraus- und wieder hineinläuft. Diese starke Schwankung wird auch von beiden Ionisationskammern registriert und kann weitestgehend gefiltert werden. Anders ist es bei den orangenen Glitches. Zwar ist hier ebenfalls zu erkennen, dass innerhalb von $2,4 \text{ eV}$ die Intensität teilweise nach unten aus der Blendenöffnung hinausläuft (*hier*: rechts), jedoch sind die Schwankungen nicht so stark ausgeprägt und nur lokal sichtbar, betreffen also nicht den kompletten Strahlquerschnitt. Diese Glitches werden also erst durch den Einzelphotonennachweis des Pilatus sichtbar und werden nicht in den Ionisationskammern registriert. Aus diesem Grund bleiben die Glitches auch nach der Normierung bestehen. Da sie jedoch nur mit geringen Schwankungen einhergehen und die Datenqualität nicht wesentlich beeinflussen, können sie in der weiterführenden Datenanalyse, wie oben gezeigt, vernachlässigt werden.

4.2.2 Co_3O_4 als Vertreter für inhomogene Probensysteme

Als nächstes wurde die in Kapitel 4.1 beschriebene Cobaltoxid-Probe gemessen. In Abbildung 4-9 kann erneut der Verlauf der Intensität auf dem Pilatus-Detektor in

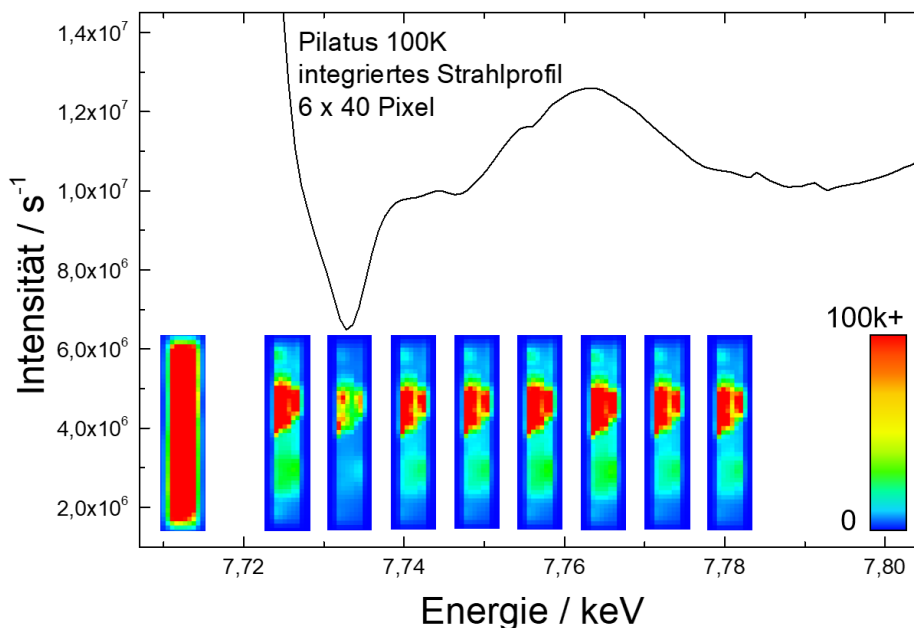


Abbildung 4-9: Darstellung der Intensität einer Co_3O_4 -Pulverprobe auf Kaptonklebeband in Abhängigkeit der Energie auf dem Pixeldetektor. Die Strahlprofile liegen jeweils 8 eV auseinander und wurden jeweils entsprechend an der Energieachse ausgerichtet. Ausgenommen davon ist das erste Profil, welches die Intensität vor der Absorptionskante zeigt. Die lineare Farbskalierung ist rechts dargestellt und zeigt alle Pixel mit mehr als 100.000 Ereignissen als rot an.

Abhängigkeit der Energie beobachtet werden. Ebenfalls ist hier zu sehen, wie die Intensität unterhalb der Kante deutlich abnimmt und aufgrund der EXAFS-Oszillationen schwankt. Trotz der sorgfältigen Probenherstellung sind deutliche Inhomogenitäten in der Probendicke auszumachen. Besonders fällt ein Bereich geringerer Dicke ins Auge, der an den höheren Intensitäten (rot) erkennbar ist. Aufgrund dieser Inhomogenitäten wurden bei dieser Probe hauptsächlich einzelne Pixel und verschiedene vertikale Schnitte durch das Strahlprofil extrahiert. Die zugehörigen Ergebnisse im Nahkantenbereich sind in Abbildung 4-10 (links) sichtbar, in der sowohl alle einzelnen Pixel als auch die Ionisationskammer gegen die Energie aufgetragen wurden. Die vertikalen Extraktionsbereiche sind farblich in Abbildung 4-10 (rechts) markiert und die dazugehörigen Spektren jeweils gleich eingefärbt. Die Pixelreihen 29 bis 32 wurden so gelegt, dass sie den Rand des Bereichs geringerer Probendicke abdecken. Die Pixelreihe 23 dagegen wurde davon entfernt in einen möglichst homogenen Intensitätsbereich gelegt. In dem kleinen Bereich der geringsten Intensität, der sich nicht am Rand befindet und ebenfalls eine gute Homogenität aufweist, wurde

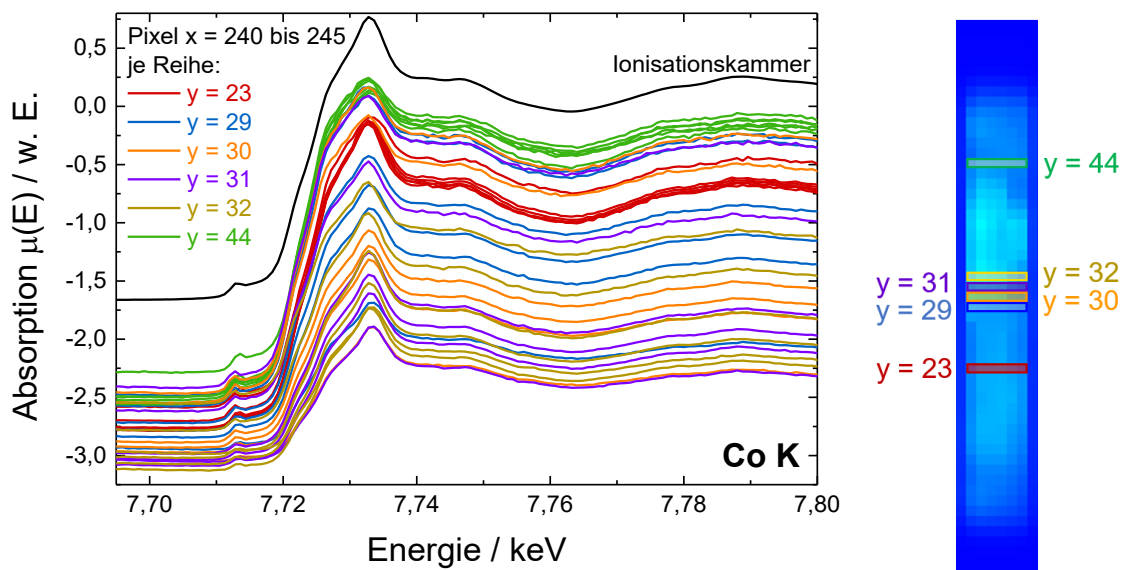


Abbildung 4-10: XANES-Spektren der inhomogenen Cobaltoxidprobe an der Co K-Kante aus einzelnen Pixeln des Pilatus 100 K und der Ionisationskammer (links). Für jede Reihe wurden die Pixel einzeln extrahiert und jeweils gleich eingefärbt. Strahlquerschnitt durch die Probe bei 7600 eV auf dem Pixeldetektor mit den entsprechend eingefärbten Pixelreihen (rechts).

schließlich Reihe 44 definiert. In der Abbildung 4-10 (links) ist zu erkennen, dass die Spektren einzelner Pixel der Reihen 23 und 44 jeweils deutlich näher beieinanderliegen. Zudem variieren sie weniger stark im Kantenhub sowie der Ausprägung der Oszillationen als die Pixel der Reihen 29 bis 32, was vor Allem der homogenen Probendicke an diesen Stellen geschuldet ist. Dadurch lassen sich diese beiden Reihen gut miteinander vergleichen. Es fällt im Vergleich zu den Spektren der Reihe 23 auf, dass die der Reihe 44 mehr rauschen und die XAFS-Features weniger stark ausgeprägt sind. Wird der höhere Kantenhub ebenfalls berücksichtigt, wird deutlich, dass die Probe an der Stelle 44 zu dick ist. Dadurch werden oberhalb der Kante zu viele Photonen absorbiert, was sich in einer geringeren Amplitude der EXAFS-Oszillationen und in einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis bemerkbar macht. Auch andersherum wird dieses Verhalten bei der Betrachtung zweier einzelner Pixel, wie in Abbildung 4-11 dargestellt, deutlich. In diesem Fall ist die Probe an der Stelle höherer Intensität zu dünn, was sich durch den im Vergleich wesentlich geringeren Kantenhub bemerkbar macht und ebenfalls die Datenqualität mindert (vgl. Einzelpixel (b)). Das Spektrum aus dem einzelnen Pixel, der aus dem homogenen Bereich guter Dicke extrahiert

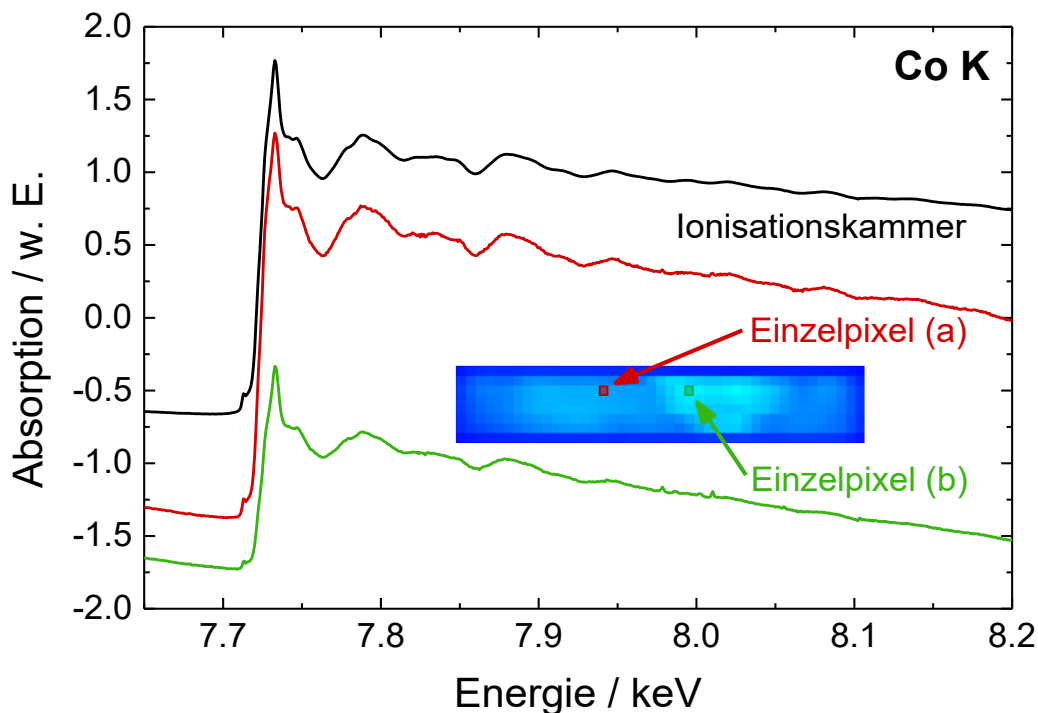


Abbildung 4-11: Vergleich der Absorption zweier Einzelpixel und der Ionisationskammer an der Cobalt K-Kante der inhomogenen Cobaltprobe. Pixel (a) wurde aus einem Bereich geringerer Intensität bzw. stärkerer Absorption extrahiert, während Pixel (b) aus dem Bereich höherer Intensität bzw. schwächerer Absorption stammt.

wurde, deckt sich gut mit den Spektren der Ionisationskammer (vgl. Einzelpixel (a)). Zur weiteren Betrachtung wurden die Pixel der Reihe 44 genauer ausgewertet, da deren Intensitäten nah beieinander liegen. Dafür sind die $\chi(k) \cdot k^3$ der einzelnen Pixel, des Mittels der Reihe 44 und der Ionisationskammer in Abbildung 4-13 dargestellt. Auch hier ist nochmals erkennbar, dass ein Einzelpixel auch bei der inhomogenen Probe die EXAFS-Features noch bis etwa 12 \AA^{-1} gut nachbildet. Insbesondere für größere k weicht die Amplitude der Oszillationen verglichen mit denen der Ionisationskammer nach oben hin ab, was bedeutet, dass die Oszillationen der Pixeldaten stärker ausgeprägt sind. Dieser Trend ist ebenfalls in Abbildung 4-12, sowie in abgeschwächter Form schon in den Daten der Referenzfolie erkennbar. Auch in den Amplituden der Fouriertransformierten fällt die Höhe der Peaks der Ionisationskammerdaten geringer aus.

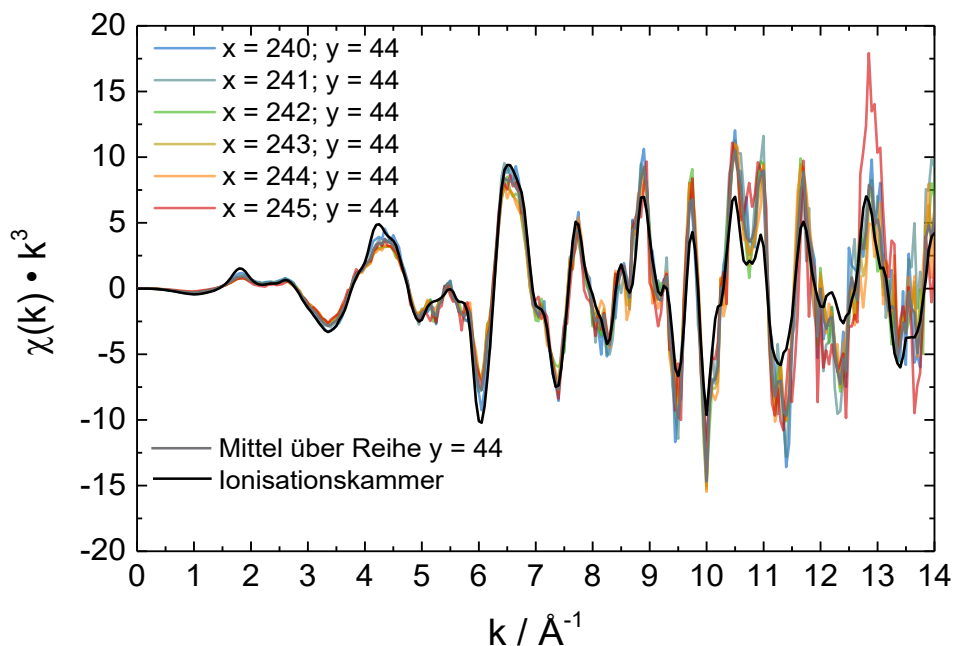


Abbildung 4-13: k^3 -gewichteten $\chi(k)$ der Cobaltoxidprobe aller Einzelpixel aus Reihe 44, dem Mittel der Reihe 44 und der Ionisationskammer.

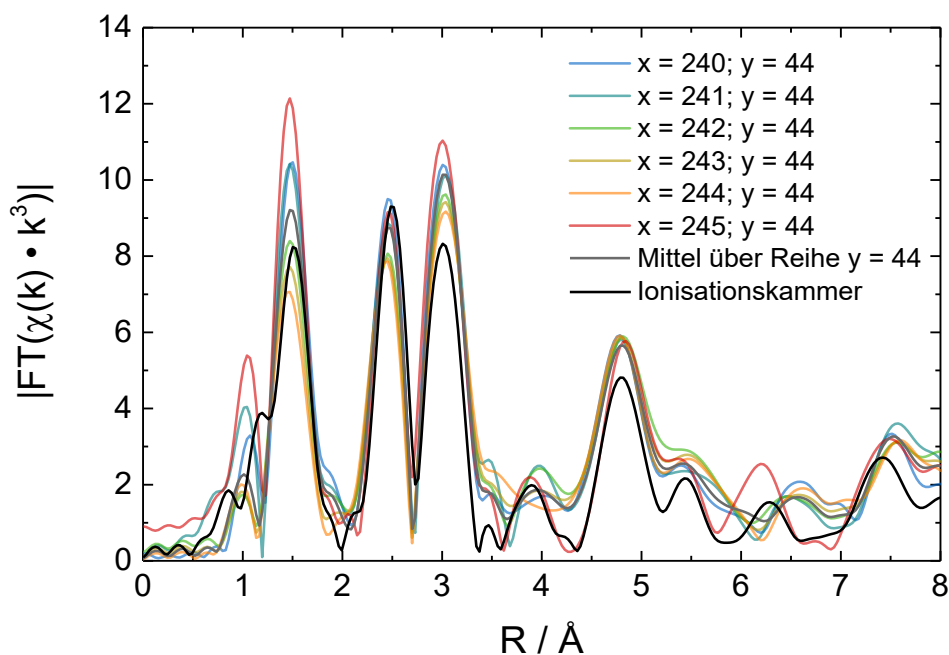


Abbildung 4-12: Die fouriertransformierten, k^3 -gewichteten $\chi(k)$ der Co_3O_4 -Probe extrahiert aus den Einzelpixeln der Reihe 44, dem Mittel aus dieser Reihe und der Ionisationskammer.

4.2.3 Zusammenfassung und Diskussion

Zunächst lässt sich festhalten, dass ortsaufgelöste Messungen mit dem Pilatus 100K an der BL10 am DELTA möglich sind und zu zufriedenstellenden Ergebnissen führen. Durch Eigenschaften, wie das große Strahlprofil und den moderaten Photonenfluss eignet sich die Strahllinie gut für derartige Experimente. Die Ortsauflösung liegt an der BL 10 am DELTA im Bereich der Pixelgröße des Pilatus von etwa $200 \mu\text{m}^2$, da ein Spektrum aus einem einzelnen Pixel bereits alle EXAFS-Features ausreichend gut abbildet. Insgesamt liefert die Datenqualität eines einzelnen Pixels im Vergleich mit den Ionisationskammerdaten schon eine überraschend gute Qualität, so dass ortsaufgelöste Messungen an realen Proben auf diesen Größenskalen möglich werden. Auf Kosten der Ortsauflösung kann die Datenqualität beim Zusammenschluss mehrerer Pixel nochmals verbessert werden.

Zur weiteren Evaluation der Datenqualität wurden die Spektren der metallischen Cobalt-Referenzfolie weiterverarbeitet und die Ergebnisse eines First-Shell-Fittings quantitativ verglichen. Alle bestimmten Werte liegen mit einer realistischen Abweichung nahe beieinander und liefern sehr gute Ergebnisse. Insbesondere bei der Bestimmung des Abstands und des Amplitudenfaktors der ersten Koordinationsschale, wobei letzterer im Wesentlichen der Koordinationszahl entspricht, stimmen die verschiedenen Werte der Fits im Rahmen des Fehlers überein und die Abstände liegen sehr nah am theoretischen Wert.

Ein weiteres positives Merkmal ist, dass große Monochromator-Glitches durch eine Normierung auf I_0 nahezu ausgelöscht werden können, was aufgrund der verschiedenen Detektionsverfahren nicht selbstverständlich ist. Es konnte jedoch auch gezeigt werden, dass kleinere Monochromator-Glitches, die aus kleinen Intensitätsschwankungen innerhalb des Strahlprofils resultieren, durch den Einzelphotonennachweis des Pilatus erst sichtbar werden. Folglich lassen sich diese auch nicht durch die Normierung mit einer Ionisationskammer eliminieren, was die Datenqualität negativ beeinflussen kann.

Die Betrachtung der inhomogenen Co_3O_4 -Pulverprobe zeigt, wo die Vorteile der Ortsauflösung bei Transmissionsmessungen liegen. Zwar ist die Datenqualität in den meisten Pixeln immer noch ausreichend gut, jedoch kommt es zu starken Abweichungen zwischen den Pixeln. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich Inhomogenitäten in der Probendicke auf den Kantenhub und die EXAFS-Amplitude in den verschiedenen Pixeln auswirken. Ionisationskammern bieten diese laterale Differenzierung der Probe jedoch nicht,

sondern mitteln über das gesamte Strahlprofil. Dieses beinhaltet sowohl die guten als auch die schlechten Bereiche. Wie gezeigt führt dies dazu, dass die EXAFS-Amplitude in den Ionisationskammerdaten, insbesondere für höhere Werte von k , zu geringeren Amplituden hin abweicht. In abgeschwächter Form ist dies sogar in den Ergebnissen der Cobalt-Referenzfolie zu sehen, wird jedoch bei der inhomogenen Probe noch deutlicher. Der Effekt, dass dickere inhomogene Proben zu einer Reduzierung der EXAFS-Amplitude führen, wurde bereits von Stern und Kim ausführlich beleuchtet [Ste81]. So ist es klar, dass auch lokale Variationen in der Probendicke zu einem solchen Effekt führen, wenn Ionisationskammern als Detektoren verwendet werden. Letztlich führen die gedämpften EXAFS-Amplituden bei der quantitativen Analyse zu fehlerhaften Werten für N und σ^2 und können bei inhomogenen Proben nicht korrigiert werden. Eine orts aufgelöste Messung kann hier also helfen, den negativen Effekt durch Variation der Dicke oder Zusammensetzung einer Probe zu mindern.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Datenqualität des Pilatus 100K für EXAFS-Messungen in Transmission sehr zufriedenstellend ist. Er eignet sich gut für weitere Anwendungen auf diesem Gebiet und kann bei inhomogenen Proben, die in Dicke oder Zusammensetzung variieren, die Ortsauflösung als wesentlichen Vorteil ausspielen, zum Beispiel bei Messungen an Katalysatoren [Gru10].

5 RefleXAFS- und Yoneda-XAFS- Messungen an ESRF und SLS

Konventionelle EXAFS-Messungen in Transmission messen immer die mittlere Absorption durch die gesamte Probendicke. Da die Wechselwirkung eines Körpers oder Werkstücks mit der Umgebung jedoch wesentlich über seine Oberfläche geschieht, ist es in manchen Fällen von besonderer Bedeutung, die EXAFS in einem oberflächennahen Bereich zu messen. Wie schon in Kapitel 2.2 und 2.3 vorgestellt, führt die Messung der EXAFS in reflektierender Geometrie zu dem gewünschten Ergebnis von oberflächenempfindlichen Messungen. Dabei können die Eindringtiefe und damit die Informationstiefe über die Einstellung des Einfallswinkels bestimmt werden. Auf diese Weise werden Informationen entweder aus der Oberfläche oder aus dem Volumen des Vollmaterial gewonnen. Aufgrund der herausfordernden Probenjustage, die in Kapitel 5.1.3 vorgestellt wird, sind Experimente in Reflexion im Vergleich mit Transmissionsmessungen bereits sehr aufwendig. Soll zusätzlich noch die EXAFS in der diffusen Streuung bzw. dem Yoneda-Peak gemessen werden, muss dies beim konventionellen Messaufbau mit Ionisationskammern und feinen Blendensystemen sequenziell geschehen [Kei05b, Kei07a, Kei07b, Lüt07, Kei10]. Dadurch sind die entsprechenden Messungen zeitlich sehr aufwendig. Die Nutzung eines Pixeldetektors statt einer zweiten Ionisationskammer kann, ähnlich wie bei den orts aufgelösten Messungen von inhomogenen Proben, zu einer Optimierung der Messmethodik führen. Durch die Aufnahme des gesamten Streubilds für jeden Energieschritt werden der spekuläre Reflex und die unterschiedlichen diffusen Streubeiträge inklusive des Yoneda-Peaks innerhalb einer einzelnen Messung aufgenommen, was die

Messdauer im Vergleich zu früheren Yoneda-XAFS-Messungen bei vergleichbarer Datenqualität drastisch reduziert. Dadurch ist es erstmals gelungen Yoneda-XAFS-Experimente auch in situ durchzuführen [Gas16, Lüt16]. Dafür wurden verschiedene Probensysteme untersucht, die während der Messungen wärmebehandelt wurden. Zum einen handelt es sich um ultradünne Goldschichten, zum anderen um Gold und Bismut Doppelschichten sowie um Nickel-Aluminium Doppelschichten. Diese wurden jeweils schrittweise unter Vakuumbedingungen geheizt. Zwischen den einzelnen Heizschritten wurde jedes Mal eine Absorptionsmessung an mindestens einer Absorptionskante bei konstanter Temperatur aufgenommen. Insbesondere die Yoneda-XAFS-Messungen der Probensysteme liefern Potential herauszufinden, was an den Grenzflächen bei einer Wärmebehandlung passiert. Die ersten Experimente dazu wurden an der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle (ESRF) an Gold-Bismut Doppelschichten durchgeführt und boten einen ersten Einblick in die Möglichkeiten von Yoneda-XAFS-Messungen mit Pixeldetektoren [Gas16, Lüt16]. Im nächsten Schritt wurde der experimentelle Aufbau weiter optimiert und Folgeexperimente an allen drei genannten Probensystemen an der Schweizer Synchrotronquelle (SLS) am Paul-Scherrer-Institut (PSI) in der Schweiz durchgeführt. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden die experimentellen Details inklusive der Versuchsaufbauten und der Probensysteme näher erläutert. Anschließend werden die Ergebnisse der Messungen an den Goldschichten sowie den Gold-Bismut Doppelschichten vorgestellt und diskutiert. Eine Betrachtung der Messungen der Nickel-Aluminium Doppelschichten würde den Rahmen dieser Arbeit zu weit fassen und findet daher im Folgenden keine weitere Berücksichtigung.

5.1 Spezifische experimentelle Details

Da die Intensitäten im Yoneda-Peak bzw. in der gesamten diffusen Streuung im Regelfall extrem gering sind, wurden die hier vorgestellten Experimente nicht am DELTA in Dortmund, sondern aufgrund der höheren Intensitäten an der ESRF und an der SLS durchgeführt. Die Möglichkeit an den dortigen Strahllinien den Strahl zu fokussieren, ist insbesondere für Messungen in reflektierender Geometrie von großer Bedeutung und ein weiterer Vorteil gegenüber der Strahllinie BL10 in Dortmund. Im Folgenden soll zunächst der Aufbau der Experimente an der ESRF dargestellt werden. Anschließend soll das

Experiment an der SLS beschrieben werden, dessen gesamter Aufbau im Rahmen dieser Arbeit entstand und im Vergleich zur ESRF optimiert wurde. Da insbesondere für Messungen in Reflexion die Probenjustage eine wichtige Rolle spielt, soll außerdem der Justageprozess in der Theorie dargelegt und weiterhin auf die Probleme, die in der Praxis am Experiment entstehen, eingegangen werden. Schließlich werden am Ende des Kapitels die Details zur Herstellung der Probensysteme mit Hilfe physikalischer Gasphasenabscheidungsverfahren erläutert.

5.1.1 Experimentaufbau an der Strahllinie BM20 der ESRF

Die allerersten in situ EXAFS-Experimente in reflektierender Geometrie mit einem Pixeldetektor wurden an der Rossendorf-Strahllinie BM20 an der ESRF durchgeführt [Mat99]. In Abbildung 5-1 ist der schematische Aufbau der Strahllinie dargestellt. Nach der Erzeugung der Synchrotronstrahlung mit einem Ablenkmagneten und dem Durchqueren eines Blendensystems trifft die Strahlung auf einen wassergekühlten Kollimatorspiegel. Dieser besteht aus einem Siliziumeinkristall, welcher auf einer Seite parallel mit Silizium und Platin beschichtet ist und die Möglichkeit bietet, zwischen den Beschichtungen zu wechseln. Die Siliziumschicht dient zur Fokussierung der Synchrotronstrahlung von etwa 5 keV bis etwa 12 keV und die Platinbeschichtung für die Energien von 12 keV bis etwa 35 keV. Nach einem weiteren Blendensystem folgt als nächstes ein sogenannter „fixed-exit“ Doppelkristallmonochromator, der mit zwei Si(111)-Kristallen betrieben wird. Alternativ stehen zusätzlich auch noch zwei Si(311)-Kristalle für die höheren Energiebereiche zur

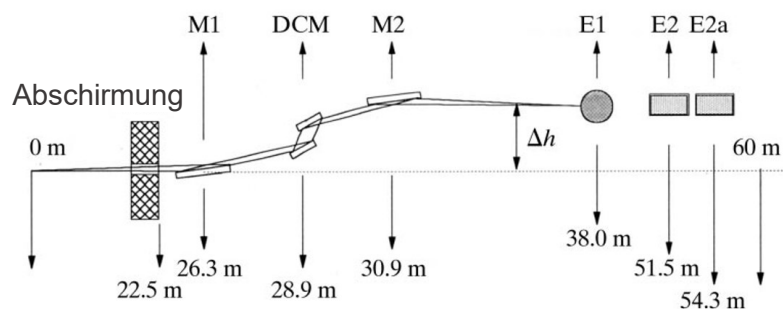


Abbildung 5-1: Schematischer Aufbau der BM20 Rossendorfstrahllinie an der ESRF. M1 ist der Kollimatorspiegel und M2 der fokussierende Spiegel. DCM repräsentiert den „fixed-exit“ Doppelkristallmonochromator und E1, E2 sowie E2a entsprechen den verschiedenen Experimentaufbauten [Mat99].

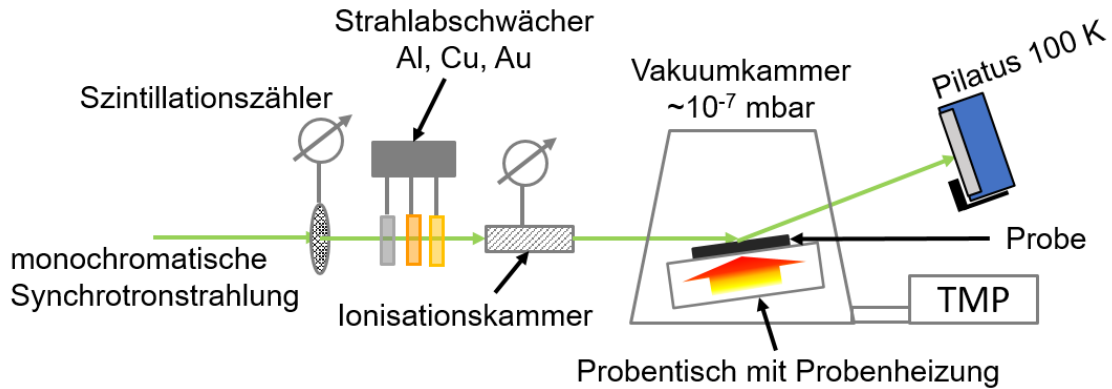


Abbildung 5-2: Schematischer Aufbau des *in situ* RefleXAFS Experiments mit dem Pilatus 100K an der Rossendorf Strahllinie BM20 der ESRF. Als TMP wird die Turbomolekularpumpe bezeichnet.

Verfügung. Im darauffolgenden, analog beschichteten zweiten Spiegel wird der Strahl vertikal fokussiert und anschließend zu den Experimentierplätzen geleitet, wo der über den Strahlquerschnitt integrierte, monochromatische Photonenfluss im Bereich von etwa 10^{11} Photonen pro Sekunde liegt. Der Strahl kann in zwei unterschiedliche Experimentierhütten geleitet werden. In der ersten Hütte befindet sich ein Messplatz für Radiochemie und in der zweiten Hütte ein Messplatz zur Materialforschung inklusive eines 6-Kreis-Goniometers sowie weiterer Platz für individuelle Experimentaufbauten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Goniometer in der Materialforschungshütte genutzt. Der detaillierte Versuchsaufbau in

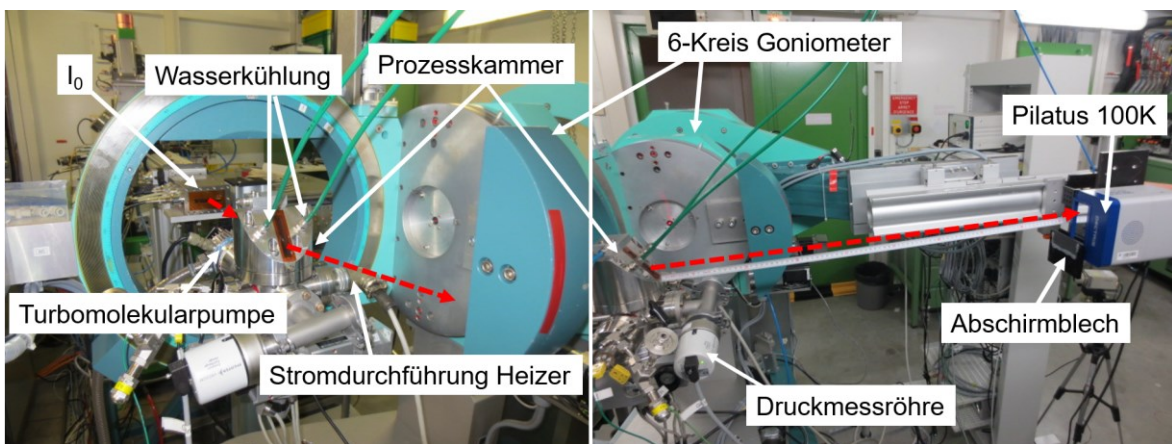


Abbildung 5-3: Aufbau des *in situ* RefleXAFS Experiments mit dem Pilatus 100K in der Praxis an der BM20 Rossendorf Strahllinie der ESRF. In rot sind die Richtung und der Verlauf des Strahls skizziert.

der Experimentierhütte ist schematisch in Abbildung 5-2 und in Abbildung 5-3 zu sehen. Die Eingangintensität des bereits monochromatisierten Strahls wird zunächst mit einem Szintillationszähler an einer Streufolie und einer stickstoffgefüllten Ionisationskammer erfasst. Dazwischen befindet sich eine Batterie aus Absorberfolien aus den Materialien Aluminium, Kupfer und Gold in unterschiedlichen Dicken, die zur Strahlabschwächung dienen können. Der reflektierte Strahl wird mit einem senkrecht gestellten Pilatus 100k in etwa 1 m Abstand hinter der Probe gemessen. Sowohl der Pixeldetektor als auch die Vakuumkammer sind auf dem 6-Kreis-Goniometer befestigt, wodurch die Probenjustage und die Einstellung einer definierten Streugeometrie ermöglicht wird.

Sowohl die Messung selbst als auch die Temperaturbehandlung der Proben wurden unter Vakuumbedingungen bei einem Druck von etwa 10^{-7} mbar durchgeführt. Gemessen wurde bei den Experimenten an der ESRF lediglich an Bismut-Gold-Doppelschichtsystemen. Das gesamte Streubild wurde für jeden 1 eV großen Energieschritt innerhalb einer EXAFS-Messung aufgenommen. Sowohl bei Raumtemperatur als auch während der Wärmebehandlung bei etwa 120° C wurden jeweils Spektren an der Gold L₃-Kante bei 11919 eV sowie an der Bismut L₃-Kante bei 13419 eV gemessen. Bei allen Experimenten an der ESRF wurde ein Einfallswinkel von $\Phi = 0,7^\circ$ gewählt, was etwa dem doppelten kritischen Winkel von Gold entspricht und eine gute Intensitätsverteilung zwischen dem spekulären Reflex und dem Yoneda-Peak liefert. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.3 vorgestellt.

5.1.2 Optimierter Experimentaufbau an der Strahllinie SuperXAS der SLS

Die weiteren Experimente wurden an der SuperXAS Strahllinie X10DA an der SLS durchgeführt. Der generelle Aufbau der optischen Komponenten der Strahllinie ist in Abbildung 5-4 schematisch dargestellt. Der „Superbend“ Ablenkmagnet besitzt eine kritische Energie von 11,1 keV, speist die Strahllinie mit Synchrotronstrahlung über einen Spektralbereich von 4 keV bis 32 keV und liefert etwa 10^{11} bis 10^{12} Photonen pro Sekunde im monochromatischen Strahl. Der niederenergetische Bereich des Spektrums kann durch einen optional wählbaren Graphitfilter in unterschiedlichen Dicken unterdrückt werden. Anschließend folgen ein Blendensystem und ein Kollimatorspiegel. Dieser dient dazu, die vertikale Divergenz des Strahls zu eliminieren und den hochenergetischen Bereich

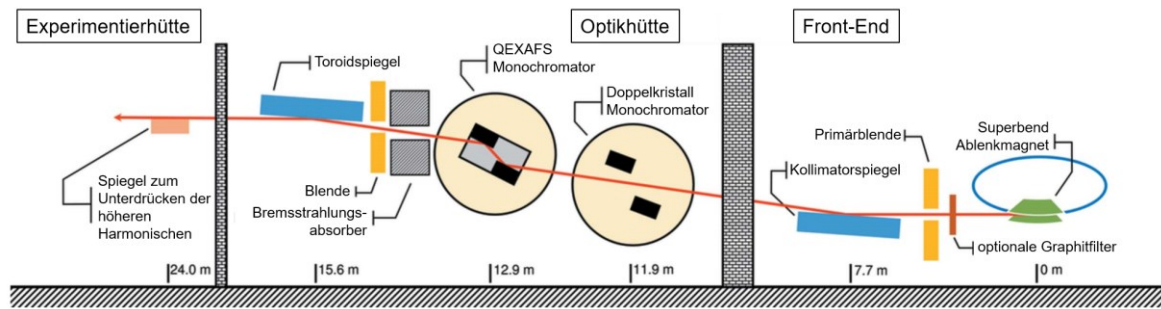


Abbildung 5-4: Schematischer Aufbau der SuperXAS Strahllinie XI0DA an der SLS am PSI.

des Spektrums abzuschneiden und damit einen Teil der höheren Harmonischen zu unterdrücken. Im nächsten Schritt durchquert der Strahl einen konventionellen Doppelkristallmonochromator, an den sich ein QEXAFS-Monochromator anschließt [Mül16]. Dieser ist mit zwei Channelcut-Kristallen, Si(111) und Si(311), ausgestattet und wurde für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen im konventionellen Schrittbetrieb genutzt. Weiterhin schließen sich ein zweites Blendensystem und ein darauffolgender Toroidspiegel an, welcher die Strahlung am Probenort auf einen Querschnitt von etwa $100 \mu\text{m} \cdot 100 \mu\text{m}$ fokussieren kann. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde der Strahl horizontal auf 2 bzw. 3,3 mm und vertikal auf etwa 0,1 mm fokussiert. Außerdem sorgt der Spiegel für den Erhalt der Strahlposition innerhalb einer Toleranz von etwa $50 \mu\text{m}$, da der QEXAFS-Monochromator aufgrund der Channelcut-Kristalle nicht im „fixed exit“-Modus betrieben werden kann. Sowohl der Kollimator- als auch der Toroidspiegel sind mit einer Platin- sowie Rhodiumschicht ausgestattet, die je nach gewünschtem Spektralbereich gewählt werden können. Der Kollimatorspiegel besitzt zusätzlich noch die Möglichkeit, poliertes Silizium als Reflexionsfläche zu wählen. In der Experimentierhütte befindet sich ein dritter Spiegel, der bei Bedarf dazu genutzt werden kann, die höheren Harmonischen noch weiter zu unterdrücken.

Die Experimentierhütte an der ESRF ist grundsätzlich für Experimente unter Nutzung streifenden Einfalls, wie beispielsweise Röntgenbeugungsmessungen (GIXRD) oder konventionelle RefleXAFS-Messungen, ausgelegt. Daher waren für dortige in situ Yoneda-XAFS Messungen mit dem Pilatus 100K nur geringfügige Umbauten erforderlich. Mit den dort gewonnenen Erfahrungen und aufgrund der Tatsache, dass an der SuperXAS Strahllinie bis auf die Ionisationskammern und den Pilatus 100K die Infrastruktur für Reflexionsexperimente fehlte, entstand im Rahmen dieser Arbeit ein neuer und im Vergleich

zur ESRF optimierter Versuchsaufbau. Der schematische Aufbau dieses aufwendigen Experiments ist in Abbildung 5-5 dargestellt und Fotos des praktischen Aufbaus sind in Abbildung 5-6 zu sehen. Das Herzstück des Experimentaufbaus ist eine vitongedichtete Prozesskammer aus Edelstahl, die mit drei Kaptonfenstern bestückt ist, je eins für den einfallenden und den reflektierten Strahl sowie zur Beobachtung der Röntgenfluoreszenz. Der Probenhalter inklusive der Heizung besteht aus einem Kupferblock, der mit einer Schleife aus Wolframheizdraht durchzogen ist und die Probe unter Vakuumbedingungen auf etwa 300°C aufheizen kann. Um den Probenhalter herum ist ein Hitzeschutzblech angebracht, das die Kammerwand und die Vitondichtungen vor zu starkem Aufheizen schützt. Der Aufbau des Probenhalters ermöglicht die Vorbereitung der Probe außerhalb der Kammer. Dazu wird ein Pt100 Widerstandsthermometer auf die Oberfläche aufgebracht und die Probe sowie die Drähte des Pt100 auf einem Träger aus Kupfer befestigt. Anschließend kann diese Halterung dann unkompliziert in einer dafür vorgesehenen Einlassung auf dem Kupferblock mit Schrauben befestigt und das Pt100 an eine Durchführung vakuumseitig in der Kammer angeschlossen werden. Ein zweites Pt100 ist zusätzlich seitlich am Kupferblock

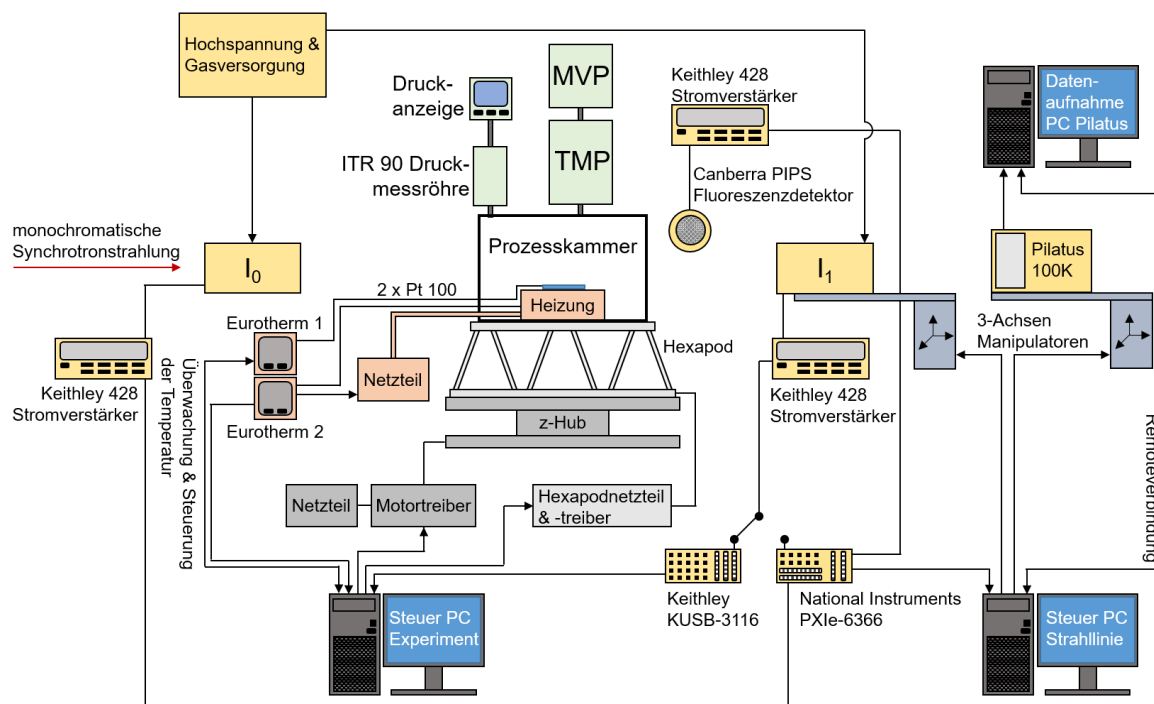


Abbildung 5-5: Schematischer Aufbau des gesamten Experiments zur in situ Messung von RefleXAFS und Yoneda-XAFS Spektren mit dem Pilatus 100K an Einschicht- und Doppelschichtsystemen während der Wärmebehandlung.

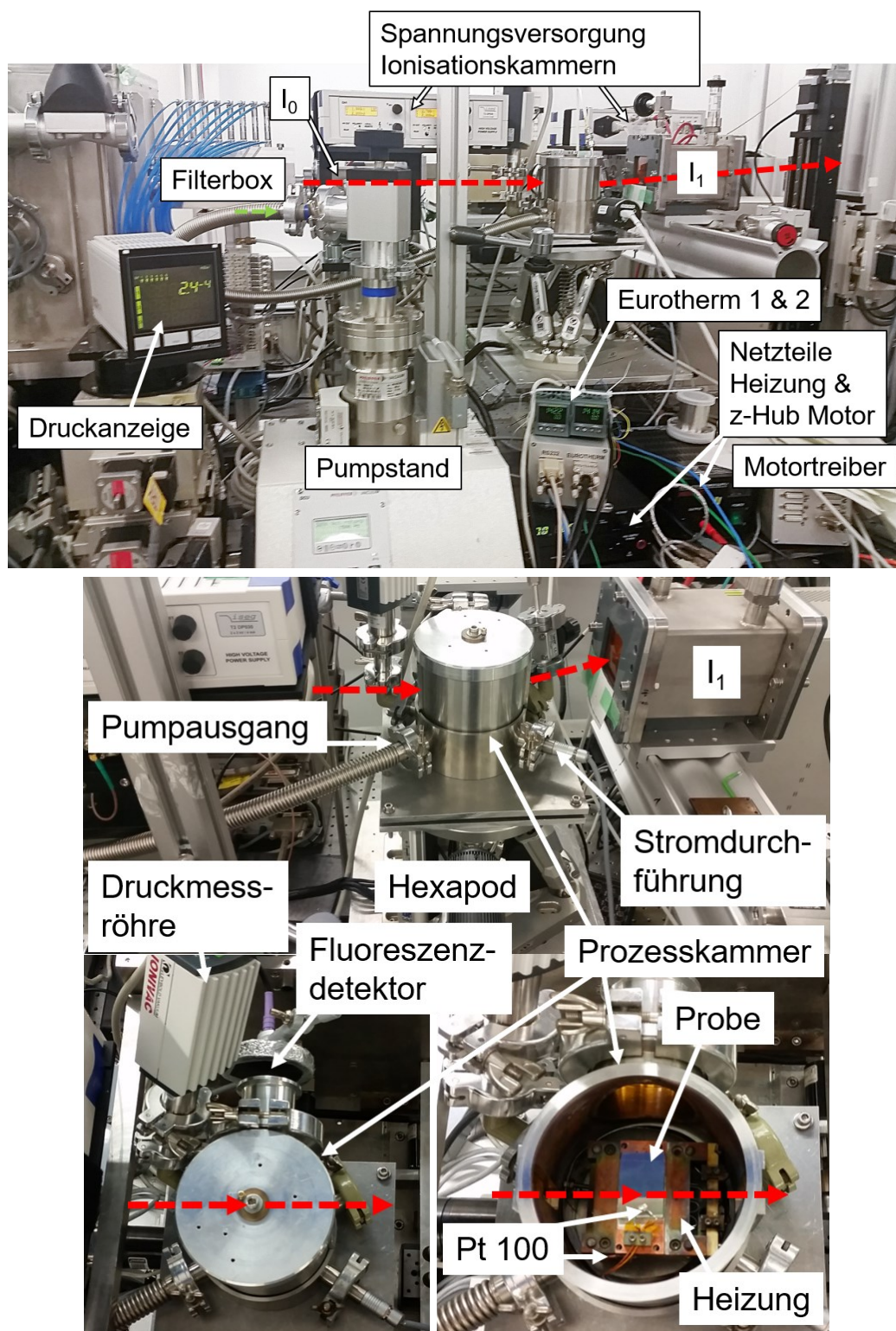


Abbildung 5-6: Aufbau des gesamten in situ RefleXAFS bzw. Yoneda-XAFS Experiments an der SuperXAS der SLS (oben). Detaillierterer Aufbau des Setups und der Prozesskammer (unten). In rot ist der Verlauf des Synchrotronstrahls eingezeichnet.

angebracht und misst die Temperatur des Heizers. Sowohl zwischen dem Heizer und dem Kupferträger, zwischen dem Träger und der Probenrückseite als auch an den Kontaktstellen beider Pt100 gewährleistet aufgetragener Silberleitlack eine verbesserte Wärmeleitfähigkeit zwischen den Komponenten. Über die Vakuumdurchführung werden schließlich alle Anschlüsse, jeweils zwei pro Pt100 und weitere zwei für den Heizdraht, nach außen verlegt. Die Temperaturbestimmung mit Hilfe der PT100 und die Regelung des Heizstroms werden mit zwei Eurotherm PID Programmreglern der Firma Schneider Electric realisiert. Die aktuellen Temperaturen können mittels einer selbst geschriebenen Software eingestellt, überprüft und mitgeschrieben werden. Für die Regelung wird die Temperatur am Heizer verwendet, dessen zugehöriger Eurotherm einen Regelungsstrom an das Netzteil für die Heizung ausgibt, welches wiederum einen proportionalen Heizstrom auf den Wolframdraht leitet. Das zweite Eurotherm dient lediglich der Temperatureaufnahme und -überwachung an der Probenoberfläche.

Ein Pumpstand mit einer Turbomolekularpumpe und einer Membranvorpumpe der Firma Pfeiffer wird genutzt, um die Kammer auf einen minimalen Basisdruck von etwa 10^{-5} mbar zu evakuieren. Dieser wird mit einer Ionivac ITR 90 Druckmessröhre der Firma Oerlikon Leybold Vakuum, die das Pirani- und Bayard-Alpert-Prinzip kombiniert, gemessen und auf dem dazugehörigen Auslesegerät angezeigt.

Um die Kammer richtig im Strahl zu positionieren, ist sie auf einem Hexapod HXP100 der Firma Newport befestigt, welcher die maximale Anzahl von Freiheitsgraden bei der Probenjustage liefert. Da der HXP100 in vertikaler Richtung auf eine maximale Auslenkung von lediglich ± 14 mm beschränkt ist, wird der Hexapod wiederum auf einem z-Hubtisch von Huber befestigt. Dieser ermöglicht eine grobe Vorjustage der Kammer in der Höhe und garantiert somit die Ausnutzung des gesamten Bewegungsspektrums des Hexapods. Dadurch wird eine optimale Ausrichtung der Kammer im Strahl erreicht. Ein weiteres Vorteil des Hexapods liegt in der freien Verschiebbarkeit der Drehachsen. Ist der Abstand zwischen Probenoberfläche und Hexapodoberfläche bekannt, ist es möglich, die Drehachse in der Hexapodsoftware auf die Probenoberfläche zu legen. Bei einem konventionellen Goniometer ist die Lage der Drehachse durch dessen Geometrie festgelegt und kann nicht verändert werden. Die Prozesskammer bzw. Probenhalterung muss dann entsprechend für das Goniometer ausgelegt sein. Ist dies nicht der Fall oder variieren die Proben zu stark in

der Höhe, stimmen Probenoberfläche und Drehachse üblicherweise nicht überein und der eingestellte Winkel entspricht nicht dem Streuwinkel.

Die Ionisationskammer I_1 zur Messung der reflektierten Intensität ist mit einem 50 mm hohen, quadratischen Fenster ausgestattet. Der Plattenabstand in der Ionisationskammer wird mit 55 mm leicht größer als das Fenster und viel größer als sonst üblich gewählt. Dies dient dazu, die gesamte gestreute Intensität durchzulassen, um sie weiter hinten auf dem Pilatus 100K messen zu können. Das Signal aus I_1 wird anschließend durch einen Keithley 428 Stromverstärker verstärkt und per Schalter entweder auf das Datenaufnahmesystem der Strahllinie oder auf ein Keithley KUSB-3116 geleitet. Mithilfe eines Steuer-PCs können schließlich mittels einer selbstgeschriebenen Software die Eurotherms ausgelesen und eingestellt und der z-Hubtisch sowie der Hexapod verfahren bzw. gescannt werden. Zusätzlich werden die Intensitäten aus der Ionisationskammer I_1 mit dem KUSB ausgelesen, wodurch die Möglichkeit eröffnet wird, die Intensität hinter der Probe in Abhängigkeit der Probenposition bzw. des Probenwinkels zu bestimmen. Auf diese Weise kann die Probe im Strahl justiert werden und es können Reflektivitätsscans bei einer festen Energie aufgenommen werden. Für die Aufnahme eines EXAFS-Spektrums werden die gemessenen Intensitäten der Ionisationskammern I_0 und I_1 sowie des Fluoreszenzdetektors wie vorgesehen mit dem Datenaufnahmesystem der Strahllinie über ein 16 Bit ADC (National Instruments PXIe-6366) aufgenommen und auf dem Steuer-PC der Strahllinie gespeichert. Zusätzlich dient dieser PC der generellen Steuerung der Strahllinie und kann unter anderem auch die beiden 3-Achsen-Manipulatoren, auf denen I_1 und der Pilatus 100K befestigt sind, steuern. Die Datenaufnahme des Pilatus 100K wiederum geschieht über einen eigenen, dedizierten PC, auf den über eine Remote-Verbindung vom PC der Strahllinie aus zugegriffen werden kann. Die aufgenommenen Streubilder und die restlichen Messdaten werden schließlich mit der in Kapitel 3.2 vorgestellte Software zusammengebracht. In Abbildung 5-7 sind die Messmethodik und die wesentliche Idee des Aufbaus nochmals vereinfacht schematisch dargestellt. Sofern nicht anders beschrieben, wurde die Ionisationskammer I_0 zur Bestimmung der Eingangintensität mit 600 mbar Stickstoff betrieben. Nachdem der Strahl die Probe getroffen hat, kann die Feinstruktur auf drei unterschiedliche Arten gemessen werden. Zunächst wird die Fluoreszenz in einem 90° Winkel zur Strahlrichtung und einem etwa 90° Winkel zur Probenoberfläche gemessen (vgl. Abbildung 5-6). Die reflektierte Intensität wird in der speziellen Ionisationskammer I_1 mit

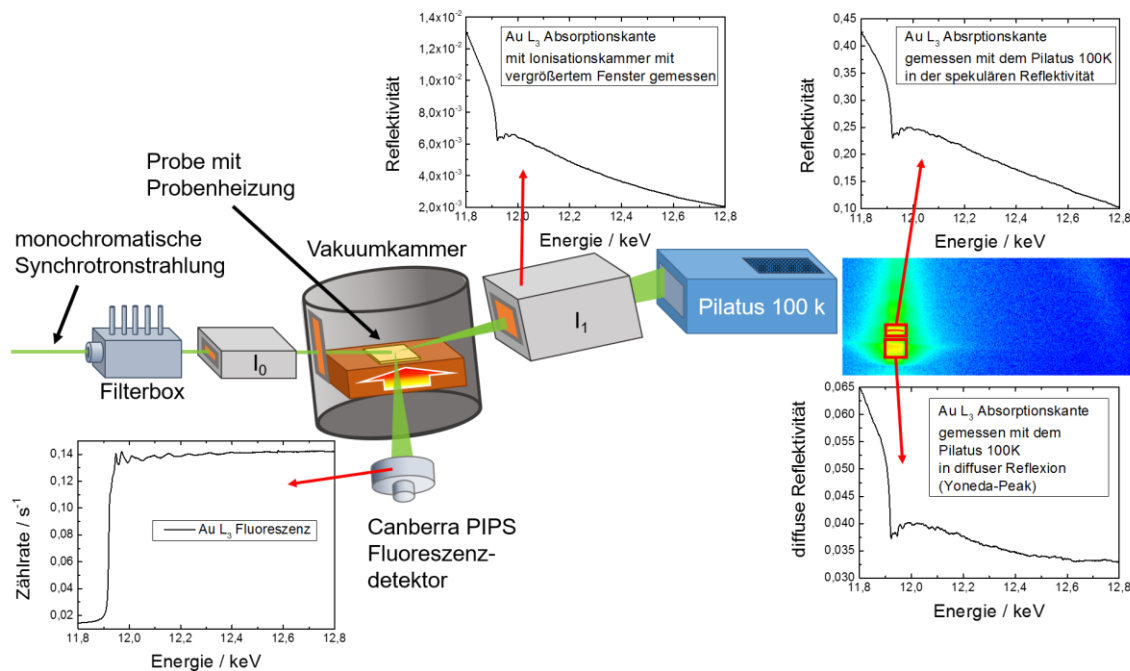


Abbildung 5-7: Schematische Darstellung des grundlegenden Experimentaufbaus an der SuperXAS der SLS und der verschiedenen Messsignale.

vergrößertem Fenster und Plattenabstand bestimmt. I₁ wurde dabei, sofern nicht anders aufgeführt, mit 1 *bar* Stickstoff betrieben. In I₁ wird somit die integrale Reflektivität, bestehend aus den spekulären und den diffusen Streubeiträgen, gemessen. Ein Blendensystem zur Differenzierung der einzelnen Beiträge kann nicht genutzt werden, da der Pixeldetektor das gesamte Streubild aufnehmen soll. Die Feinstruktur aus den verschiedenen Beiträgen kann im Pilatus 100K extrahiert werden, weswegen ein Blendensystem nicht notwendig ist. Für den Abstand zwischen der Probe und dem Pilatus 100K sowie dessen Lage wurden zwei verschiedene Aufbauten gewählt. Im ersten Aufbau wurde der Pilatus in horizontaler Lage und mit einem Abstand von etwa einem Meter hinter der Probe verwendet. Im zweiten Aufbau stand der Pixeldetektor mit etwa 3,2 *m* Abstand weiter von der Probe entfernt und in einer vertikalen Position. Der zweite Aufbau bietet den Vorteil, dass die einzelnen vertikalen Streubeiträge bzw. Yoneda-Peaks besser differenzierbar sind und räumlich getrennt detektiert werden können. Außerdem kann die Eingangsintensität falls möglich höher gewählt werden, ohne dass die Intensität am Pilatus 100K zu groß wird, da der im Vergleich längere Luftweg die Intensität je nach Photonenenergie abschwächt. Insgesamt können auf diese Weise mit nur einem EXAFS-Scan möglichst viele Informationen über das Probensystem gewonnen werden. Die

Ergebnisse sowie die spezifischen Details der Messung, wie beispielsweise der Einfallswinkel, der Scanbereich oder die Integrationszeiten der einzelnen Messung, werden in den jeweiligen folgenden Kapiteln vorgestellt.

5.1.3 Probenjustage

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 gezeigt, hängt die Reflektivität einer Probe insbesondere im Bereich des kritischen Winkels stark vom Einfallswinkel ab. Daher ist eine sorgfältige Probenjustage unerlässlich, um sicher zu stellen, dass die Probe unter einem definierten Winkel bestrahlt wird. Üblicherweise werden die folgenden Schritte durchgeführt, um eine Probe im Strahl zu justieren. Zunächst wird die gesamte Prozesskammer inklusive eingebauter Probe nach unten gefahren. Damit wird sichergestellt, dass der Strahl nicht mehr auf die Probe trifft, sondern ohne Hindernis darüber hinweg verläuft. Außerdem wird die Ionisationskammer I_1 auf einen Ausfallswinkel von $2\theta = 0^\circ$ bzw. auf die mittlere Strahlhöhe gefahren. So kann die maximale Intensität bestimmt werden. Im nächsten Schritt wird ein sogenannter z-Scan durchgeführt, bei dem die Kammer entlang der vertikalen z-Achse nach oben gefahren wird, während die Intensität in I_1 in Abhängigkeit der

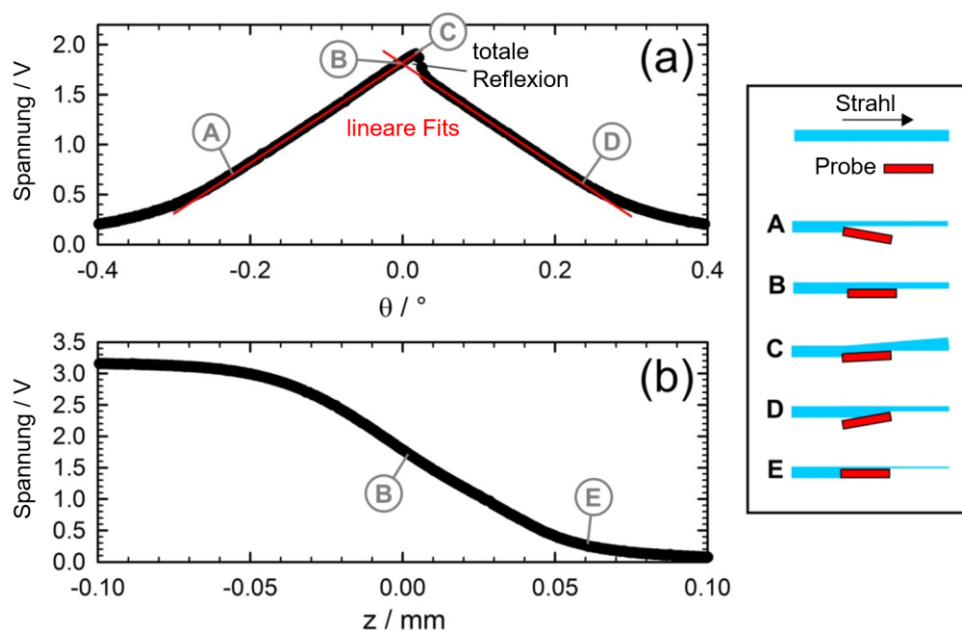


Abbildung 5-8: Durch eine iterative Wiederholung des Rocking-Scan (a) und z-Scan (b) wird die Probe bei konstanter Energie im Strahl justiert, bis sie unter einem definierten Winkel bestrahlt werden kann. Die zu den Scans korrespondierenden Probenpositionen (A-E) sind rechts schematisch dargestellt [Stö11].

Kammerposition aufgenommen wird. In Abbildung 5-8 (b) ist das Ergebnis eines solchen z-Scans exemplarisch dargestellt [Stö11]. Nach dem z-Scan wird die Probe aus dem Strahl herausgefahren, bis die Intensität in I_1 der Hälfte der maximalen Intensität entspricht. Das bedeutet, dass die Probe den Strahl zur Hälfte abschattet. Im nächsten Schritt wird an dieser Position ein sogenannter Rocking-Scan durchgeführt, der die Intensität in Abhängigkeit des Winkels θ , dem Winkel zwischen Probenoberfläche und Strahlachse, aufnimmt. In Abbildung 5-8 (a) ist exemplarisch das Ergebnis eines solchen Rocking-Scans dargestellt, welches aufgrund seiner Form auch als Abschattungs-dreieck bezeichnet wird. Der lineare Anstieg und der lineare Abfall können jeweils der Abschattung des Strahls durch die Probe zugeordnet werden. In einem idealen Fall, unter Vernachlässigung der Totalreflexion, würde das Maximum des Dreiecks mit der Probenposition zusammenfallen, bei der die Probenoberfläche parallel zur Strahlachse liegt. Damit ist an dieser Position der Winkel $\theta = 0^\circ$. Für kleine Winkel von θ ist jedoch im Regelfall eine Totalreflexion zu beobachten. Es kann daher zu Asymmetrien des Abschattungs-dreiecks kommen, wenn durch die Totalreflexion die Strahlung nicht abgeschattet, sondern in den Detektor reflektiert wird. Die richtige $\theta = 0^\circ$ Position entspricht deshalb nicht zwangsläufig dem Maximum des Dreiecks, sondern liegt leicht zu kleineren Winkeln hin verschoben. Mithilfe zweier linearer Fits durch die Schenkel des Dreiecks kann jedoch die richtige Position, bei der die Probenoberfläche parallel zur Strahlachse liegt, bestimmt werden. Nun wird die Kammer auf diese Position eingestellt und überprüft, ob die Intensität immer noch der Hälfte der maximalen Intensität entspricht. Ist dies nicht der Fall, werden der oben beschriebene z-Scan und der anschließende Rocking-Scan so lange iterativ wiederholt, bis ein präzises Ergebnis erhalten wird. Schließlich sollte die Probenoberfläche an diesem Punkt bei einem definierten Winkel von $\theta = 0^\circ$ parallel zur Strahlachse liegen. Ein weiterer Schritt für zukünftige Experimente wäre die automatisierte Justierung der Probe im Strahl.

In der Praxis ist diese Probenjustage jedoch häufig mit Schwierigkeiten verbunden. Einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität des Justagescans hat beispielsweise die Blendenöffnung der Ionisationskammer I_1 . Eine zu große Blendenöffnung führt unter Umständen zu einer weniger deutlich ausgeprägten Form des Dreiecks, wodurch die Bestimmung der $\theta = 0^\circ$ Lage mit größeren Unsicherheiten behaftet ist. In Abbildung 5-10 sind beispielhaft zwei Justagescans dargestellt, die mit dem in Kapitel 5.1.2 vorgestellten Aufbau durchgeführt wurden. Der z-Scan zur Ermittlung der Probenhöhe entspricht den

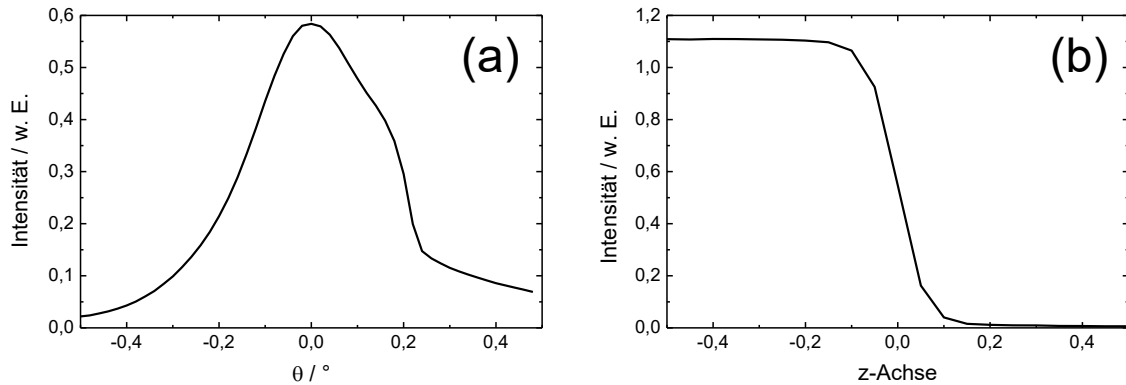


Abbildung 5-10: Gemessener Rocking-Scan (a) und z-Scan (b) in der Praxis. Die Abweichung zu einem idealen Abschattungsrechteck erschwert die Probenjustage deutlich. Der z-Scan ist davon nicht betroffen.

Erwartungen. Bei der Aufnahme des Abschattungsrechtecks ist die Form allerdings nur schwer wiederzuerkennen. Die Ermittlung von $\theta = 0^\circ$ ist daher nicht ganz eindeutig. Die Verwendung des Pilatus 100K führt jedoch grundsätzlich zu einer Vereinfachung der Probenjustage. Ist es möglich, auf dem Pixeldetektor sowohl den direkten Strahl als auch den reflektierten Strahl auszumachen, so kann der richtige Streuwinkel θ mithilfe einfacher Trigonometrie berechnet und eingestellt werden (vgl. Abbildung 5-9). Der

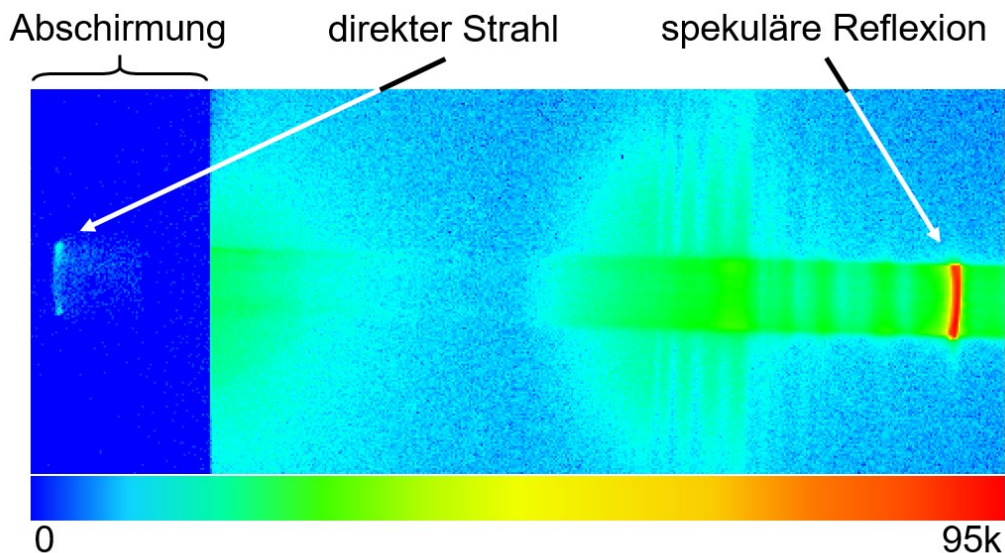


Abbildung 5-9: Spekulärer Reflex und direkter Strahl auf einer Pilatus 100K Aufnahme, mit der über eine trigonometrische Berechnung der Einfallswinkel bestimmt werden kann und der Justageprozess in manchen Fällen vereinfacht wird.

vorangegangene Justageprozess wird dadurch jedoch nicht vollständig obsolet, da immer noch sichergestellt werden muss, dass die Probe den Strahl bei $\theta = 0^\circ$ zur Hälfte abschattet. Ist dies nicht garantiert, kann der Strahl bei einer Änderung des Winkels θ die Probenoberfläche verfehlen. Je nach Messung ist es außerdem nicht immer möglich, sowohl den direkten Strahl als auch den spekulären Reflex auf dem Streubild abzubilden.

5.1.4 Wahl und Herstellung der verschiedenen Probensysteme

Für die EXAFS-Messungen in reflektierender Geometrie wurden verschiedene Einzel- und Doppelschichtsysteme hergestellt. Dabei wurde darauf Wert gelegt, dass die Systeme nicht zu komplex und gut verstanden sind, damit die Ergebnisse besser in einen Kontext gesetzt werden können und das Potential von RefleXAFS- bzw. Yoneda-XAFS-Messungen mit Pixeldetektoren evaluiert werden kann. Da Informationen von Grenzflächen oder vergrabenen Schichten, auf die insbesondere Yoneda-XAFS-Messungen abzielen, bisher nur sehr schwer und häufig lediglich ex situ zugänglich sind, können die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente im Rahmen der Grundlagenforschung trotz Verwendung bekannter Probensysteme interessante, neue Ergebnisse liefern. Dafür wurden vier verschiedene Modellprobensysteme gewählt. Die erste Probe besteht aus einer einfachen dünnen Goldschicht, die dazu dient, die Reflexionsmessungen mit dem Pilatus 100K und Oberflächenveränderung während der Wärmebehandlung bis hin zu einer möglichen Nanopartikelbildung grundsätzlich zu evaluieren. Das zweite Probensystem ist eine Doppelschicht aus Gold und Bismut auf einem Floatglas-Substrat (Substrat/Au/Bi). Die Auswahl der beiden Materialien erfolgte aufgrund der Nähe der beiden Absorptionskanten von Gold (11919 eV) und Bismut (13419 eV) zueinander sowie den stark unterschiedlichen Dichten von $\rho_{\text{Au}} = 19,32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ bzw. $\rho_{\text{Bi}} = 9,78 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Dies ermöglicht einerseits eine unkomplizierte Messung beider Kanten ohne aufwendige Änderungen am Setup der Strahllinie, wie beispielsweise an den Gasfüllungen der Ionisationskammern oder der Spiegelbeschichtung, vornehmen zu müssen. Andererseits liefert der deutliche Unterschied der Dichte zwei gut differenzierbare Yoneda-Peaks, an denen die potentiellen Vorteile dieser Methodik gut zu evaluieren sind. Zur Überprüfung und für ein besseres Verständnis der Ergebnisse wurde das dritte Probensystem aus den gleichen Materialien hergestellt, jedoch der Aufbau invertiert (Substrat/Bi/Au). Als viertes Probensystem wurde eine Doppelschicht aus Nickel und Aluminium gewählt (Substrat/Ni/Al). Auch bei diesem System

unterscheiden sich die Dichten von $\rho_{Ni} = 8,91 \frac{g}{cm^3}$ und $\rho_{Al} = 2,71 \frac{g}{cm^3}$ deutlich. Aufgrund der Absorptionskantenlage von Aluminium bei $1559,6 \text{ eV}$ kann mit dem bestehenden Versuchsaufbau allerdings nur die Nickel K-Kante bei 8333 eV untersucht werden. Da Nickel und Aluminium an der Grenzfläche bei entsprechender Probenpräparation metallisch vorliegen, zeigt die Probe ein reaktionsfreudiges Verhalten, was sie so zu einem weiteren interessanten Probensystem macht. Das schwache Absorptionsvermögen der Aluminiumdeckschicht bietet weiterhin optimale Bedingungen für in situ Yoneda-XAFS-Messungen mit Pixeldetektoren. Wie bereits erwähnt, wird auf eine Auswertung der erfolgten Messungen dieses Probensystems in der vorliegenden Arbeit nicht weiter eingegangen.

Vorbereitung der Substrate

Alle Proben wurden mithilfe von physikalischen Gasphasenabscheidungsverfahren hergestellt, entweder über thermisches Verdampfen, Kathodenzerstäubung oder eine Kombination aus beidem. Als Substrat wurde in allen Fällen „Floatglas“ verwendet, welches sich durch Ebenheit und geringe Rauheit auszeichnet. Vor dem Beschichtungsprozess wurde es wie im Folgenden beschrieben vorbereitet. Zunächst wurden die Substrate auf eine Größe von $24 \times 33 \text{ mm}$ zurechtgeschnitten. In einem Ultraschallbad wurden die Glassubstrate dann für etwa zehn Minuten mit Wasser und Spülmittel und anschließend für etwa weitere zehn Minuten mit destilliertem Wasser gereinigt. Danach wurden die Substrate getrocknet und ein letztes Mal erneut für zehn Minuten in ein Ultraschallbad mit Isopropanol gelegt. Bis zu dem Beschichtungsprozess lagerten die Substrate schließlich in Isopropanol. Erst kurz vor dem Einbau in die Beschichtungskammer wurden die Substrate aus dem Isopropanol entfernt und vorsichtig mit fusselfreien Tüchern abgetupft und getrocknet. Unmittelbar vor dem Einbau sorgte eine gründliche Behandlung mit einem sogenannten „Snowjet“, einem druckvollen Strahl aus Kohlenstoffdioxidgas inklusive kleiner CO_2 -Eiskristalle, für die Entfernung der letzten Rückstände sowie kleiner Schmutzpartikel aus der Umgebungsluft. Danach wurde die Kammer geschlossen und abgepumpt. Der Beschichtungsprozess selbst unterscheidet sich leicht bei den unterschiedlichen Probensystemen, folgt aber dennoch immer dem gleichen Schema, welches im Folgenden mit der jeweiligen Beschichtungstechnik vorgestellt wird.

Kathodenzerstäubung

Bei der Kathodenzerstäubung, auch Sputtern genannt, handelt es sich um einen Prozess, bei dem energiereiche Ionen eines Sputtergases auf ein sogenanntes Target beschleunigt werden, welches aus dem Beschichtungsmaterial besteht (siehe Abbildung 5-11). Dort kommt es zu einem Impulsübertrag und die Atome des Targets können herausgeschlagen werden. Diese kondensieren schließlich sowohl an den Kammerwänden als auch auf dem Substrat, welches üblicherweise wenige Zentimeter von dem Target entfernt angebracht ist. Damit dieser Prozess ablaufen kann, muss er unter Vakuumbedingungen stattfinden, sodass die Elektronen und Ionen eine genügend große mittlere freie Weglänge besitzen. Sind die Parameter Sputtergasdruck und Elektrodenspannung richtig gewählt, zündet ein Plasma und startet damit den Beschichtungsprozess. Wird zusätzlich noch ein speziell geformter Magnet hinter dem Target eingebaut, ändert dieser die Trajektorien der Ionen und Elektronen, steigert die Plasmadichte direkt vor dem Target und erhöht somit die Sputterausbeute. Eine detailliertere Betrachtung und weiterführende Informationen zum Kathodenzerstäuben können in entsprechender Fachliteratur gefunden werden, z.B. [Ohr02].

Die Kathodenzerstäubung wurde verwendet, um die Einzelschicht aus Gold und auch die vergrabene Goldschicht der Gold-Bismut-Proben herzustellen. Nach dem Einbau des Substrats in die Sputterkammer wurde diese mit einem Pumpstand, bestehend aus Vor- und Turbomolekularpumpe, auf einen Druck von etwa 10^{-4} mbar evakuiert. Anschließend wurde das Kammervolumen mindestens zweimal mit Argon 5.0, was auch als Sputtergas

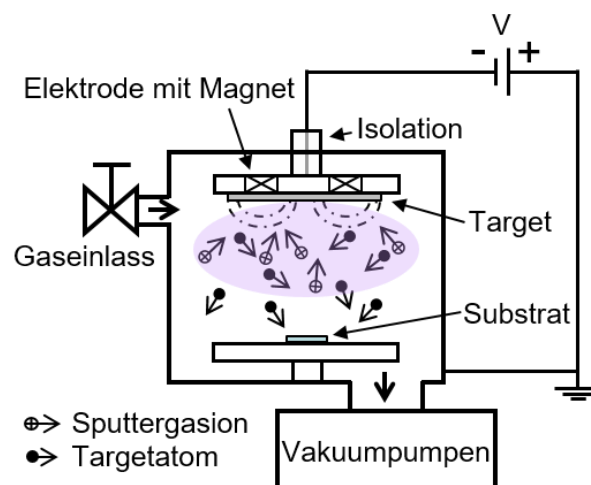


Abbildung 5-11: Schematische Darstellung des Magnetronsputterns.

diente, gespült, um die Anzahl von Restgasatomen weiter zu verringern. Nachdem die Kammer schließlich nochmals auf etwa 10^{-4} mbar abgepumpt wurde, konnte der Prozess bei einem Argondruck von etwa $6 \cdot 10^{-2}$ mbar, was in einem Strom von etwa 25 mA resultierte, gestartet werden. Die Einzelschicht aus Gold wurde in nur wenigen Sekunden gesputtert, was in einer abgeschätzten Schichtdicke von etwa 16 nm resultiert. Schichten dieser Dicke sind in der Regel gerade zusammenhängend [Hec94]. Die Goldlage der Gold-Bismut-Proben wurde jeweils 180 Sekunden lang beschichtet, wodurch eine etwa 200 nm dicke Goldschicht entsteht, die verhindert, dass das Substrat in den Reflexionsmessungen noch ein Signal liefert. Da Gold ein Edelmetall ist, stellt weder der Beschichtungsprozess selbst noch der Kontakt mit Laborluft ein Problem dar. Auch wenn keine Gefahr einer Oxidation besteht, ist ein zügiger Einbau in die nächste Beschichtungskammer dennoch empfehlenswert, damit vor der Beschichtung mit Bismut keine Verunreinigungen auf die Probenoberfläche gelangen können. Daher wurden die Proben nach der Entnahme aus der Sputterkammer unmittelbar in die Vakuumkammer zum thermischen Verdampfen eingebaut und diese evakuiert.

Thermisches Verdampfen

Alle weiteren Beschichtungen wurden mithilfe des thermischen Verdampfens hergestellt. Dabei wird das aufzutragende Schichtmaterial im Hochvakuum bis zum Siedepunkt erhitzt. Dies kann induktiv in einem Keramikschnmelztiegel oder, wie im vorliegenden Fall, resistiv in einem Wolframschiffchen geschehen. Durch das Schiffchen mit Verdampfergut wird ein Strom von etwa 100 A bis 200 A geleitet, wodurch es sich stark erhitzt und Material in das

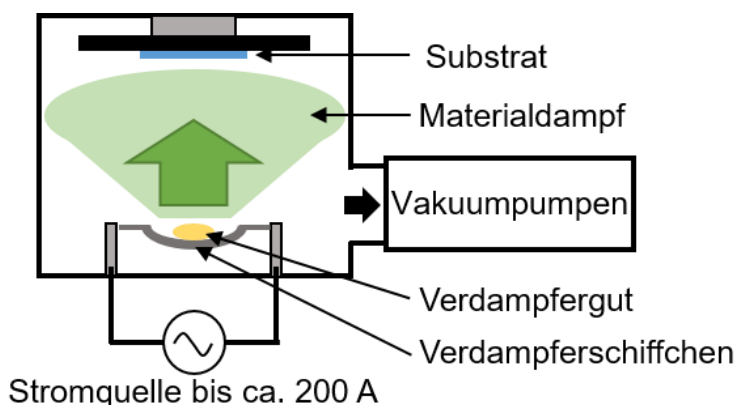


Abbildung 5-12: Schematische Darstellung des thermischen Verdampfens.

Vakuum verdampft. Diese freien Atome kondensieren an den Reaktorwänden und auf dem gegenüberliegend angebrachten Substrat und bilden dort eine dünne Schicht (vgl. Abbildung 5-12). Da dieser Beschichtungsprozess kein Sputtergas benötigt und die mittlere freie Weglänge der Atome größer sein muss als der Abstand von der Verdampferquelle zur Probe, werden bei diesem Prozess wesentlich geringere Drücke von etwa 10^{-6} mbar bis 10^{-8} mbar benötigt. Im Vergleich zum Kathodenzerstäuben bietet das Verdampfen daher die Möglichkeit, auch Beschichtungen aus reaktiven Materialien, wie beispielsweise Aluminium, herzustellen. Die Reinheit der Schicht wird lediglich durch die Reinheit des Ausgangsmaterials und den Vakuumdruck bestimmt. Für weiterführende Informationen zum thermischen Verdampfen und weiteren physikalischen Gasabscheideverfahren gibt es ebenfalls eine Vielzahl an Fachliteratur, wie beispielsweise [Ohr02].

Das thermische Verdampfen wurde zur Herstellung der Bismut-, Nickel- und Aluminiumschichten genutzt. Alle Proben wurden nach dem gleichen Schema beschichtet. Nach dem Einbau der Substrate wurde die Kammer bis in einen Bereich von 10^{-6} mbar evakuiert. Anschließend wurden die Wolframschiffchen mit einer geringen Stromstärke leicht erhitzt, um sowohl die Schiffchen als auch das Schichtmaterial durch das Ausgasen von Verunreinigungen zu befreien. Vor und nach der Reinigung wurde die Kammer jeweils mindestens einmal mit Stickstoff gespült, bevor schließlich der Beschichtungsprozess durchgeführt wurde. Da die Beschichtungskammer zwei unabhängige Verdampferquellen besitzt, konnten die Nickel-Aluminium- (Substrat/Ni/Al) und die inversen Gold-Bismut-Schichten (Substrat/Bi/Au) jeweils unmittelbar nacheinander aufgedampft werden, ohne das Vakuum zwischen den einzelnen Beschichtungen brechen zu müssen. Es wurde immer das vollständige Schichtmaterial pro Beschichtungsvorgang verdampft. Dadurch ist es möglich, über eine definierte, vorher eingewogene Menge des Verdampferguts eine Abschätzung der Schichtdicke vorzunehmen. Dafür wurde in Näherung angenommen, dass sich das Material gleichmäßig auf einer Halbkugeloberfläche verteilt und die übliche \cos^2 -Verteilung vernachlässigt. Es ist dann möglich, über

$$d = \frac{M}{2\pi r^2 \cdot \rho} \quad (5.1)$$

mit der Einwiegemasse M , der Materialdichte ρ und dem Abstand r zwischen Verdampferquelle und Substrat, die Dicke der einzelnen Schichten abzuschätzen. Die

detaillierten Informationen zu den Proben, wie beispielsweise die in der Regel aus Röntgenreflektivitätsmessungen bestimmte Schichtdicke, sind bei der jeweiligen Auswertung entsprechend angegeben.

5.2 In situ Messungen an geheizten ultradünnen Goldschichten

Um die in dieser Arbeit vorgestellten neuen Wege in der Methodik von RefleXAFS- und Yoneda-XAFS-Messungen zu untersuchen, wurden zunächst Goldschichten verwendet, welche ein gut verstandenes Modellsystem darstellen. Aufgrund seiner einzigartigen optoelektronischen, elektronischen oder katalytischen Eigenschaften ist Gold, insbesondere nanostrukturiertes Gold, von großem wissenschaftlichen bzw. technischen Interesse. In der Form von dünnen Goldschichten oder Nanopartikeln findet es heutzutage in einer großen Bandbreite als Beschichtung auf nichtmetallischen Oberflächen Verwendung, zum Beispiel bei mikroelektromechanischen Systemen wie Beschleunigungssensoren, Nanoelektromechanischen Systemen, Sensoren, elektronischen Textilien, im Bioengineering oder zur Erzeugung von Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften [Kea09, XuX04]. Weiterhin ist bekannt, dass eine thermische Behandlung von dünnen Goldschichten, die beispielsweise mithilfe der Sputterdeposition oder des thermischen Verdampfens hergestellt wurden, zu einer Partikel- oder Clusterbildung führt [Gra77, Sch131, Wor12, Svo11]. Diese Formation von Goldnanopartikeln aus einer kontinuierlichen Goldschicht geschieht über eine Minimierung der Oberflächenenergie und wird unter anderem als Festkörperentzerrung bezeichnet. Ebenfalls von großem Interesse für die Grundlagenforschung sind die vielfachen chemischen Eigenschaften von Goldclusteransammlungen, welche ein großes Potential für Anwendungen im Bereich von Solarzellen, Biosensoren, Reflex- bzw. Antireflexbeschichtungen und insbesondere für die heterogene Katalyse aufweisen [Sch132, Che06, Hos97].

Im Folgenden sollen die Ergebnisse des in dieser Arbeit vorgestellten Experiments an einer 16 nm dicken gesputterten Goldschicht auf einem Glassubstrat vorgestellt werden, die unter Vakuumbedingungen schrittweise bis etwa 300° C geheizt wurde. Bei jedem Schritt wurden

dabei erstmals *in situ* RefleXAFS- bzw. Yoneda-XAFS-Messungen mit dem Flächendetektor Pilatus 100K an der SuperXAS der SLS durchgeführt. Zusätzlich wurden simultan Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Der gesamte Aufbau des Experiments wurde bereits in Kapitel 5.1.2 ausführlich erläutert. Gemessen wurde jeweils von 11800 bis 12800 eV mit einer Schrittweite von 1 eV und einer Integrationszeit von 1 s pro Datenpunkt bzw. Streubild. Als Einfallswinkel wurde $0,6^\circ$ gewählt, was im entsprechenden Energiebereich deutlich über dem kritischen Winkel von etwa $0,36^\circ$ für Gold liegt, sodass der Yoneda-Peak deutlich vom spekulären Reflex getrennt ist. Für die Messungen wurde I_0 mit 1 bar Stickstoff und I_1 mit 1 bar Argon befüllt. Eine hohe Absorption in der zweiten Ionisationskammer ist bei diesem Experiment wünschenswert, da die Intensitäten im spekulären Reflex am Pilatus trotz Abschwächungsfilter im Primärstrahl immer noch zum Überlauf einzelner Pixel führen kann.

5.2.1 Ergebnisse der RefleXAFS- und Yoneda-XAFS-Messungen

In Abbildung 5-13 sind die Streubilder der verschiedenen Messungen mit unterschiedlichen Temperaturen bei einer Photonenenergie von 11,8 keV und 11,95 keV dargestellt. Zudem sind die Regionen von Interesse (ROIs), aus denen die jeweiligen Spektren extrahiert wurden, eingezeichnet. Sowohl vor als auch nach der Wärmebehandlung sind der spekuläre Reflex und der Yoneda-Peak auf den Streubildern deutlich sichtbar und voneinander zu unterscheiden. Da es sich um eine Einzelschicht handelt und der Ausfallswinkel des Yoneda-Peaks im Bereich des kritischen Winkels von Gold liegt, können die Reflexe eindeutig zugeordnet werden. Während der Yoneda-Peak in diesem Fall mit der Gold-Vakuum-Grenzfläche korrespondiert, beinhaltet der spekuläre Reflex zusätzlich ein Signal aus dem Vollmaterial und unter Umständen sogar aus dem Glassubstrat. Es ist außerdem bereits in den Streubildern festzustellen, dass die Intensität des Untergrunds, welche im Wesentlichen von der Fluoreszenzstrahlung herrührt, mit fortschreitender Wärmebehandlung und jeweils energetisch oberhalb der Absorptionskante ansteigt. Erwartungsgemäß ist die Intensität in den Reflexen oberhalb der Absorptionskante jeweils geringer. Außerdem ist zu erkennen, dass die vor dem Heizen schwach erkennbare Resonant-Diffuse-Streuung (RDS) für Winkel oberhalb des spekulären Reflexes verschwindet.

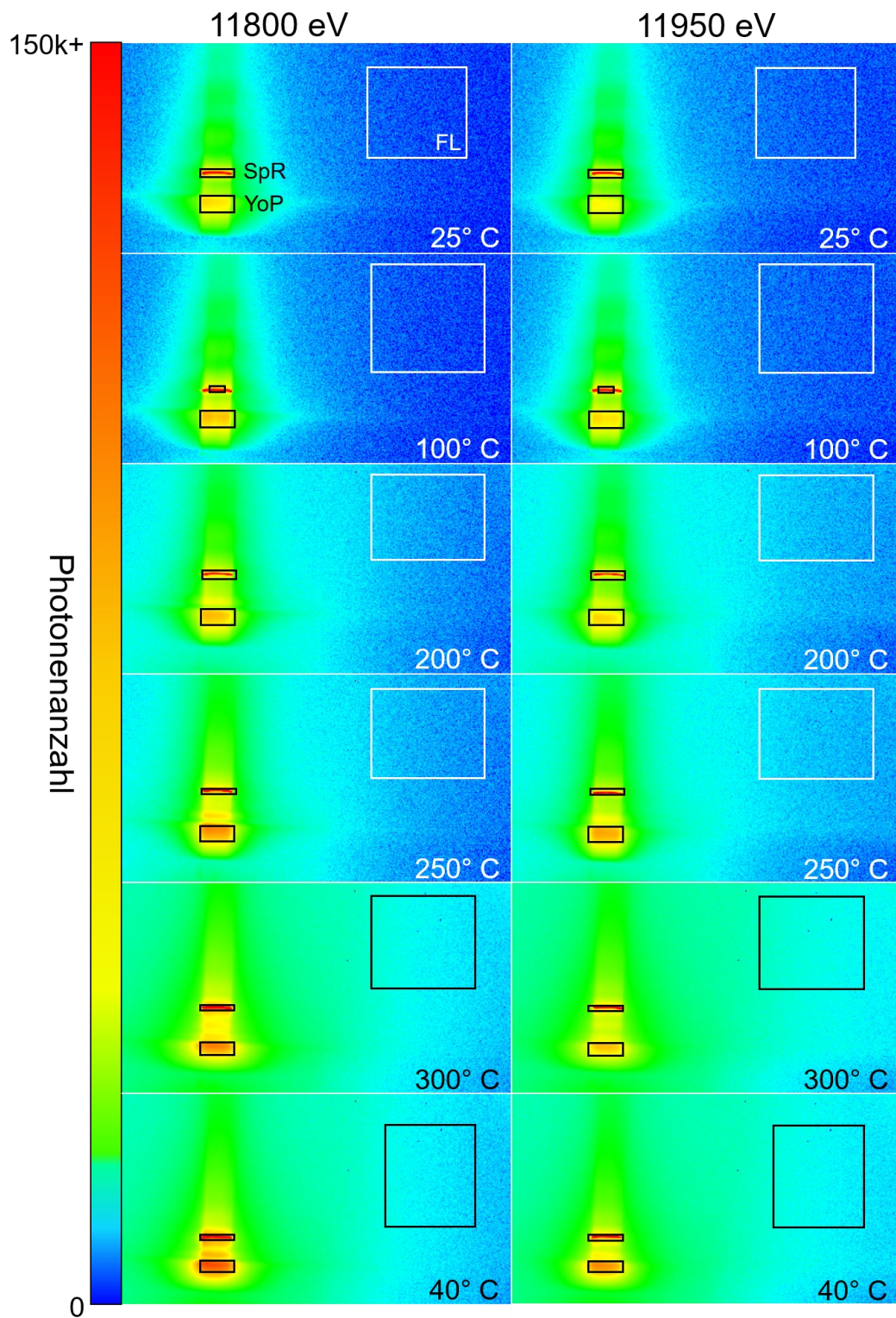


Abbildung 5-13: Streubilder der Einzelgoldschicht vor (links) und oberhalb (rechts) der Absorptionskante bei 11919 eV bei den jeweiligen Temperaturen in logarithmischer Farbdarstellung. Eingezeichnet sind die ROIs des spekulären Reflexes (SpR), des Yoneda-Peaks (YoP) und der Fluoreszenz (FL).

Die ROI des spekulären Reflexes bei 100° C wurde bewusst kleiner gewählt, um überlaufende Pixel an den Rändern auszuschließen. Damit dies im Vergleich mit den anderen Spektren nicht zu Problemen führt, ist eine sorgfältige Normierung der Daten, wie sie im Folgenden erläutert werden soll, besonders wichtig.

Normierung der Daten

Um sowohl im diffusen als auch im spekulären Bereich an die absoluten Reflektivitäten zu gelangen, müssen die Daten nach dem Extrahieren richtig normiert werden. Für konventionelle RefleXAFS-Messungen mit zwei Ionisationskammern wird das Spektrum, anders als bei Messungen in Transmission, berechnet, indem die Intensität aus I_1 durch die Eingangsintensität I_0 dividiert wird. Für RefleXAFS-Messungen ist die Aufnahme eines sogenannten Leerspektrums, bei dem ein komplettes Spektrum $(I_1^*)/(I_0^*)$ mit dem direkten Strahl und ohne Probe aufgenommen wird, von großer Bedeutung. Um daraufhin die richtigen Reflektivitäten $R(E)$ mit Werten zwischen 0 und 1 zu erhalten, müssen alle gemessenen Spektren im selben Energiebereich auf das Leerspektrum entsprechend

$$R(E) = \left(\frac{I_1(E)}{I_0(E)} \right) / \left(\frac{I_1^*(E)}{I_0^*(E)} \right) \quad (5.2)$$

normalisiert werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Aufnahme des Leerspektrums und die eigentliche Messung unter den gleichen Bedingungen erfolgen. Dazu gehören unter anderem Experimentaufbau, Gasfüllungen sowie Verstärkungen der Ionisationskammern. Muss beispielsweise eine durch das Fehlen der Probe zu hohe Signalstärke in I_1 durch das Verringern der Verstärkung angepasst werden, ist dies bei der Normierung zusätzlich zu berücksichtigen, um die richtigen Reflektivitäten zu bestimmen.

Darüber hinaus führen die in Kapitel 3.1 vorgestellten Eigenschaften des Pilatus 100K in Verbindung mit dem in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Versuchsaufbau zu mehreren Herausforderungen, die bei der Normierung der Daten zu beachten sind und im Folgenden erläutert werden. Zunächst ist der Flächendetektor nicht darauf ausgelegt, den direkten, monochromatischen Strahl einer Synchrotronquelle zu messen. Bei der Messung des Leerspektrums muss dieser daher entsprechend abgeschwächt werden. Um die Messung so wenig wie möglich zu verfälschen und den Eingriff in Experimentaufbau und Datenauswertung zu minimieren, erfolgt dies idealerweise mittels Absorptionsfiltern vor I_0 .

Gegebenenfalls muss dies über eine Erhöhung der Verstärkung in I_0 kompensiert werden. Erfordert der Pilatus 100K eine so starke Strahlabschwächung, dass die Signalstärke selbst bei größter Verstärkung in I_0 für die Bestimmung der Eingangsintensität nicht ausreicht, kann ein zweiter Absorptionsfilter Abhilfe schaffen. Bei den Experimenten an der SuperXAS wurde daher für die Messung des Leerspektrums ein zweiter Absorptionsfilter aus Aluminium zwischen Ionisationskammer I_1 und den Pilatus-Detektor eingebaut. Neben diesem Absorber muss auch die höhere Verstärkung in I_0 bei der Normierung berücksichtigt werden, was weiter unten erläutert wird. Eine Alternative zur Bestimmung des Leerspektrums ist in diesem Fall die Variation des Ionisationskammerdrucks oder -gases, was jedoch zu einer deutlich komplizierteren Berechnung der Normierung führt. Eine weitere Herausforderung entsteht bei der Datenextraktion aus den Streubildern. Bei der Bestimmung der richtigen Reflektivitäten muss die unterschiedliche Größe der definierten ROIs berücksichtigt werden, welche sich bei den verschiedenen Messungen in der Anzahl der Pixel unterscheiden. Außerdem verfälscht die beim Pilatus 100K als Untergrund ankommende Fluoreszenzstrahlung die eigentlichen Zählraten. Sie muss daher entsprechend bestimmt und vom eigentlichen Signal abgezogen werden. In Abbildung 5-13 ist zu sehen, in welchem Bereich des Streubildes die Fluoreszenz bestimmt wurde. Die ROI wurde dafür aus Gründen der Zählstatistik möglichst groß gewählt und so gelegt, dass keine Reflexe innerhalb des Bereichs liegen. Somit wird möglichst keine gestreute Primärstrahlung als Fluoreszenz gezählt. Auf diese Weise kann der mittlere Fluoreszenzuntergrund im Bereich der Reflexe ermittelt und anschließend zur Bereinigung der Zählraten abgezogen werden. Diese fluoreszenzbereinigte Intensität am Pilatus $I_{Pila}(E)$ wird schließlich nach

$$I_{Pila}(E) = \left(\frac{I'_p(E)}{N_{PPix}} - \frac{I_F(E)}{N_{FPix}} \right) \quad (5.3)$$

bestimmt, wobei $I'_p(E)$ die unbereinigte Intensität des Peaks, $I_F(E)$ die Intensität der Fluoreszenz und N_{PPix} bzw. N_{FPix} die Anzahl der Pixel in der entsprechenden ROI sind. Um nun an die eigentlichen Reflektivitäten zu gelangen, müssen diese Intensitäten analog zu Gleichung (5.2) normiert werden. Dabei gilt es, wie oben erwähnt, die unterschiedliche Verstärkung von I_0 bei Experiment und Leerspektrum zu berücksichtigen und den linearen Absorber zwischen Ionisationskammer und Pilatus herauszurechnen. Damit die Anzahl der Pixel in den Reflexen und im Leerspektrum keinen oder einen nur noch sehr geringen

Einfluss auf $R(E)$ haben, muss die Normierung mit der Anzahl der Pixel im Leerspektrum multipliziert werden. Unter der Berücksichtigung aller beschriebenen Einflüsse lässt sich die korrekt normierte Reflektivität schließlich mit

$$R(E) = \frac{I_{Pila}(E)}{I_{Pila}^*(E)} \cdot \frac{I_0^*(E)}{I_0(E)} \cdot \frac{V_{I_0}}{V_{I_0}^*} \cdot N_{Pix}^* , \quad (5.4)$$

berechnen, wobei V_{I_0} und $V_{I_0}^*$ die Verstärkungen der Ionisationskammer I_0 während der Messung bzw. während der Aufnahme des Leerspektrums beschreiben. Ferner ist

$$I_{Pila}^*(E) = \frac{I'_{Pila}(E)}{N_{Pix}^* \cdot T_{AbsFilter}(E)} \quad (5.5)$$

die korrigierte Intensität am Pilatus im Leerspektrum, $I'_{Pila}(E)$ die gemessene, unbereinigte Zählrate, N_{Pix}^* die zugehörige Anzahl der Pixel in der ROI des direkten Strahls und $T_{AbsFilter}(E)$ die Transmission des Absorptionsfilters zwischen I_0 und dem Pilatus. Für das hier bestimmte Leerspektrum wurde eine 1,8 mm dicke Acrylglasplatte (Polymethylmethacrylat) als zusätzlicher Absorptionsfilter genutzt.

Datenauswertung

Als nächstes sollen die vertikalen Schnitte durch die Streubilder betrachtet werden. In Abbildung 5-14 sind die Schnitte der Messungen bei verschiedenen Temperaturen bei einer Energie von 11,8 keV dargestellt. Auffällig ist der deutlich variierende Abstand zwischen dem spekulären Reflex und dem Yoneda-Peak, welche beide in dieser Darstellung gut zu erkennen sind. Der Grund für diese Verkippung der Probe ist eine inhomogene Ausdehnung des Probenhalters beim Heizen und die anspruchsvolle Probenjustage, die, wie bereits in Kapitel 5.1.3 gezeigt, mit größeren Unsicherheiten behaftet ist. Werden die vertikalen Schnitte am Yoneda-Peak, welcher jeweils unter dem gleichen Winkel erscheint, ausgerichtet, kann auf diese Weise der richtige Einfallswinkel bestimmt werden. Dieser entspricht dem Winkel des spekulären Reflexes. Dies ist insbesondere für die weiteren Simulationen, die richtige Bestimmung der Reflektivität und die Interpretation der Daten von großer Bedeutung. Damit die Peaks eindeutig zugeordnet werden können, ist außerdem beispielhaft eine Simulationsrechnung gezeigt, welche die entsprechenden Winkellagen

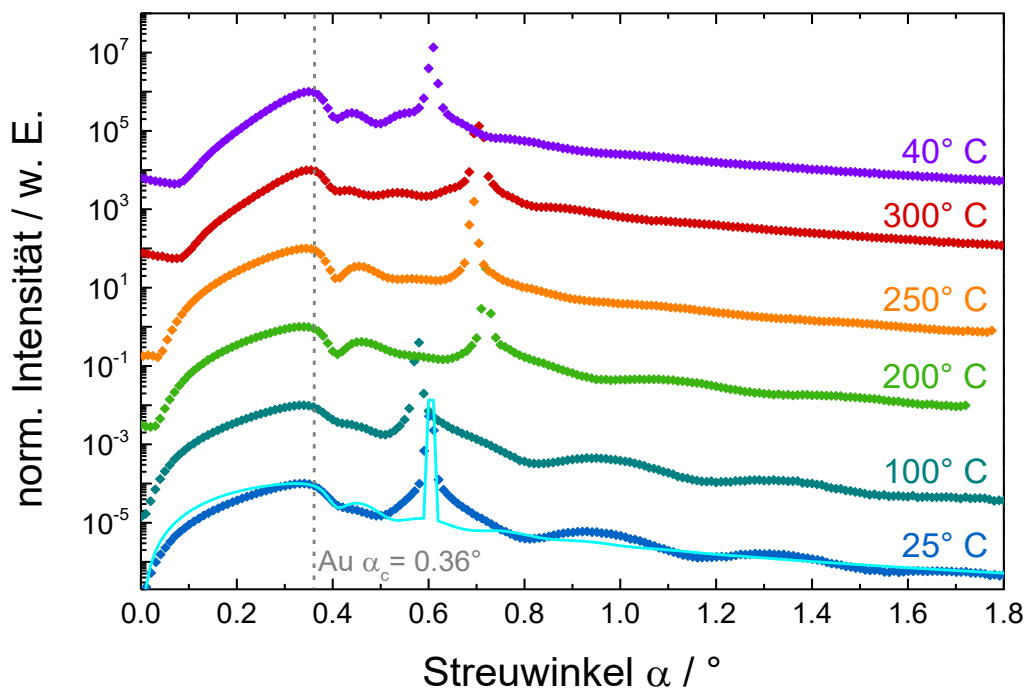


Abbildung 5-14: Logarithmische Darstellung der vertikalen Schnitte durch die Streubilder bei 11,8 keV innerhalb der Streuebene für jede Messung bei unterschiedlicher Temperatur. Die Schnitte sind zur besseren Übersicht normiert, vertikal gegeneinander verschoben und horizontal am Yoneda-Peak beim kritischen Winkel für Gold bei $\alpha_c = 0,36^\circ$ ausgerichtet (graue Linie). Exemplarisch ist für die Messung bei 25°C die simulierte Streuung zur Bestimmung des richtigen Einfallswinkels eingezeichnet (hellblaue Linie).

bestätigt. Um auszuschließen, dass die Änderungen in den Winkeln bzw. in der Lage des Yoneda-Peaks von einer Dichteänderung in der Goldschicht aufgrund von thermischer Ausdehnung herrührt, wurde das Maß einer möglichen Ausdehnung wie folgt abgeschätzt. Im Allgemeinen gilt für eine Änderung der Dichte mit der Temperatur:

$$\rho(T) = \rho_0(T_0) \cdot e^{-\int_{T_0}^T \gamma(T) dT} \quad (5.6)$$

Dabei beschreiben $\rho(T)$ und $\rho_0(T)$ die Dichte bei den zugehörigen Temperaturen T und T_0 und $\gamma(T)$ den Volumenausdehnungskoeffizienten. Die maximale Heiztemperatur bei diesem Experiment beträgt etwa 300°C . Dies ist ausreichend weit vom Schmelzpunkt von Gold bei $T_{\text{Au-Schmelz}} = 1064,18^\circ\text{C}$ entfernt, sodass der Volumenausdehnungskoeffizient näherungsweise unabhängig von der Temperatur ist. Folglich gilt $\gamma(T) = \gamma = 42,6 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{K}}$ für Gold. Für eine Temperaturänderung von 275°C ändert sich demnach die Dichte um

– 1,6 %, was einer Verringerung um 0,02 entspricht. Eine Simulation mit dieser verringerten Dichte wirkt sich nicht signifikant auf die Lage des Yoneda-Peaks aus. Eine Dichteänderung aufgrund thermischer Ausdehnung der Goldschicht hat demnach keinen Einfluss auf die Winkellagen und kann somit als Ursache ausgeschlossen werden. Damit bleiben die Unsicherheiten des Justageprozesses als einzige Fehlerquelle. Diese kann bei der Datenanalyse mithilfe des vertikalen Schnitts bestimmt und entsprechend berücksichtigt werden.

Ist in den vertikalen Schnitten außerdem die Resonant Diffuse Streuung (RDS) sichtbar, wie beispielsweise in den Messungen bei 25° C und 100° C, ist dies ein Zeichen für eine teilweise oder vollständig korrelierte Rauheit der an der Streuung beteiligten Grenzflächen. Korreliert die Rauheit zweier Grenzflächen nicht miteinander, streuen diese die Strahlung unabhängig voneinander und es treten lediglich Yoneda-Peaks in Erscheinung. Mithilfe der eindimensionalen Bragg-Bedingung kann über den Abstand Δq zwischen zwei Peaks aus der RDS die Schichtdicke d nach

$$d = \frac{2\pi}{q_z} \quad (5.7)$$

bestimmt werden. Dabei ist q_z die z-Koordinate des Wellenvektors der gestreuten Welle, für den

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} [\sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_r)] \quad (5.8)$$

mit der Wellenlänge λ sowie dem Ein- und Ausfallswinkel α_i bzw. α_r gilt. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass dies nur für große Werte von q_z und nicht in der näheren Umgebung des Yoneda-Peaks zulässig ist, da weitere dynamische Streueffekte das Ergebnis verfälschen [Mül09]. Auf diese Weise wurde die Schichtdicke bei Raumtemperatur und bei 100 Grad Celsius bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 5-1 zu sehen. Der Mittelwert von etwa $16 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ mit einer großzügigen Fehlerabschätzung aus verschiedenen Simulationen zeigt eine gute Übereinstimmung mit der erwarteten, aus der Depositionszeit abgeschätzten Schichtdicke von ebenfalls etwa 16 nm .

Tabelle 5-1: Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung der Gold-Einfachschicht aus der Resonant Diffusen Streuung der Messungen bei 25° C (oben) und 100° C (unten).

$\Delta q_z / \text{\AA}^{-1}$	Schichtdicke d / nm	Mittelwert Schichtdicke / nm
0,0397	15,85	16,06
0,0386	16,27	

In Abbildung 5-15 sind schließlich die Spektren der verschiedenen Messungen aus den verschiedenen Quellen dargestellt. Allgemein zeigt sich, dass die Reflektivitäten sehr gering ausfallen, was hauptsächlich an dem großen Einfallswinkel oberhalb des kritischen Winkels liegt. Mit Ausnahme des Spektrums bei 100° C wird eine abnehmende Reflektivität der

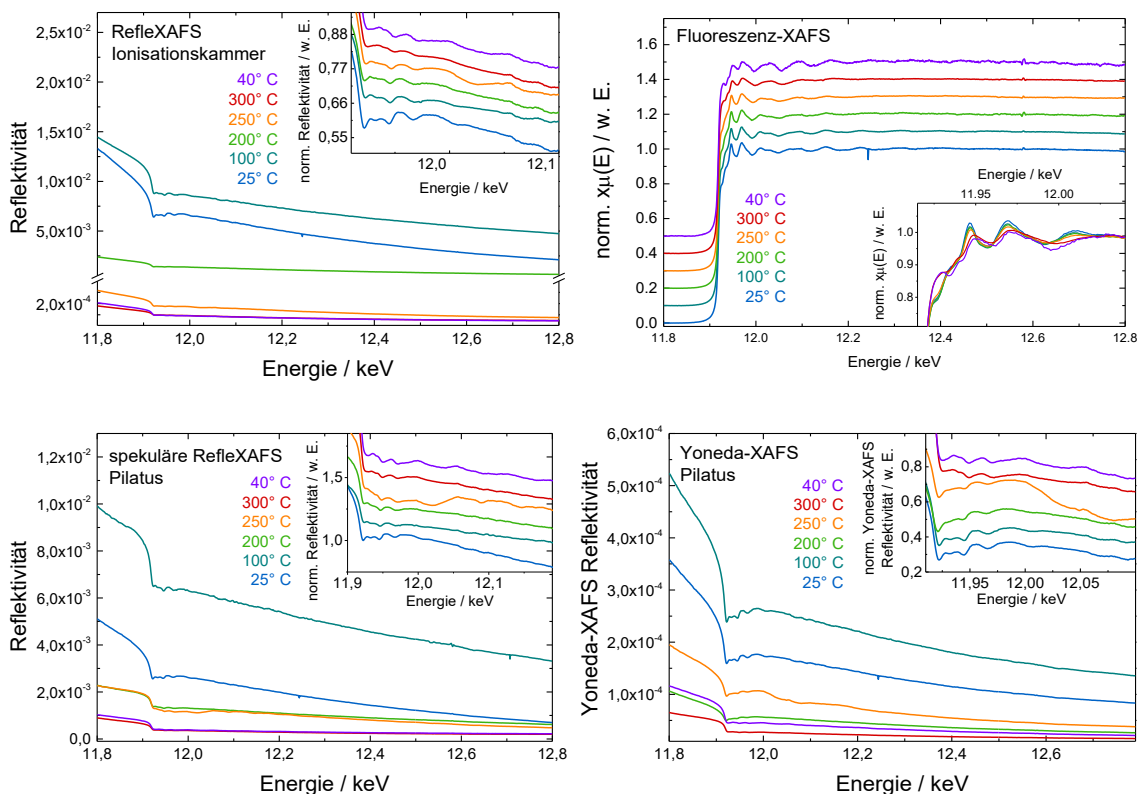


Abbildung 5-15: EXAFS- und XANES-Spektren aus der Reflexion mit der Ionisationskammer, aus der spekulären sowie diffusen Reflexion bzw. dem Yoneda-Peak mit dem Pilatus 100K und aus der Fluoreszenz gemessen. Die unterschiedlichen Farben markieren die verschiedenen Messungen bei der jeweiligen Temperatur. Die eingefügten XANES-Spektren sind jeweils normiert und mit Ausnahme der Fluoreszenzspektren zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben.

Goldschicht mit steigender Temperatur deutlich, die nach dem Abkühlen weiterhin gering bleibt. Dies ist ein Zeichen für eine strukturelle Veränderung der Oberfläche der Schicht, die aufgrund der Wärmeeinwirkung zu einer schlechteren Reflektivität führt und nach dem Erkalten niedrig bleibt. Wird zunächst die spekuläre Reflektivität auf dem Pilatus und die gesamte Reflektivität in der Ionisationskammer verglichen, zeigt sich, dass die am Pilatus gemessene Intensität leicht geringer ist, jedoch beide in der gleichen Größenordnung liegen. Dies ist durch die unterschiedlichen Messinhalte zu erklären, die am Pilatus lediglich den spekulären Reflex, in der Ionisationskammer jedoch zusätzlich die diffuse Streuung umfassen. Da die meiste Intensität im spekulären Reflex liegt, fällt der Unterschied gering aus. Auch die Größenordnung der diffusen Reflektivitäten liegt in einem Bereich, der den Erwartungen entspricht. Der Vergleich der Beträge der Reflektivitäten aller Quellen verdeutlicht die Notwendigkeit der oben vorgestellten Normierung, um konsistente Ergebnisse zu erhalten. Trotz der geringen Signalstärke, insbesondere im Yoneda-Peak, weisen die deutlich erkennbaren Feinstrukturosillationen in allen Fällen auf eine ausreichend gute Datenqualität hin.

In Abbildung 5-16 sind die k^2 -gewichteten $\chi(k)$ aller Spektren der jeweiligen Messmethode abgebildet. Es ist zu sehen, dass eine Datenanalyse bis etwa acht inversen Angström sinnvoll ist. Darüber hinaus erschwert das stark zunehmende Rauschen eine zuverlässige Datenauswertung. Bei einem qualitativen Vergleich der Feinstrukturosillationen ist die Datenqualität ausreichend gut, um Änderungen, die während der Wärmebehandlung auftreten, darzustellen. Die Messungen bei 300° C zeigen eine deutliche Dämpfung der Feinstruktur, von der die diffuse Reflektivität am geringsten betroffen ist. Die Änderung der Feinstrukturosillationen mit der Wärmebehandlung ist ebenfalls deutlich in der Fluoreszenzmessung auszumachen. Die Selbstabsorption wurde bei Berechnung der Fluoreszenzspektren nicht berücksichtigt, da der Detektor in einem Winkel von etwa 90° zur Oberfläche (grazing exit geometry) aufgestellt wurde und dadurch sensitiv auf Photonen aus einem oberflächennahen Bereich ist. Mit dem Fortschreiten der Wärmebehandlung zeigen die Daten des Fluoreszenzdetektors das gleiche Verhalten. Ein systematischer Fehler bei den RefleXAFS-Messungen mit dem Pilatus 100K kann daher an dieser Stelle ausgeschlossen werden. Die Konsistenz der Ergebnisse zeigt das Potential eines Flächendetektors bei RefleXAFS- bzw. Yoneda-XAFS-Messungen.

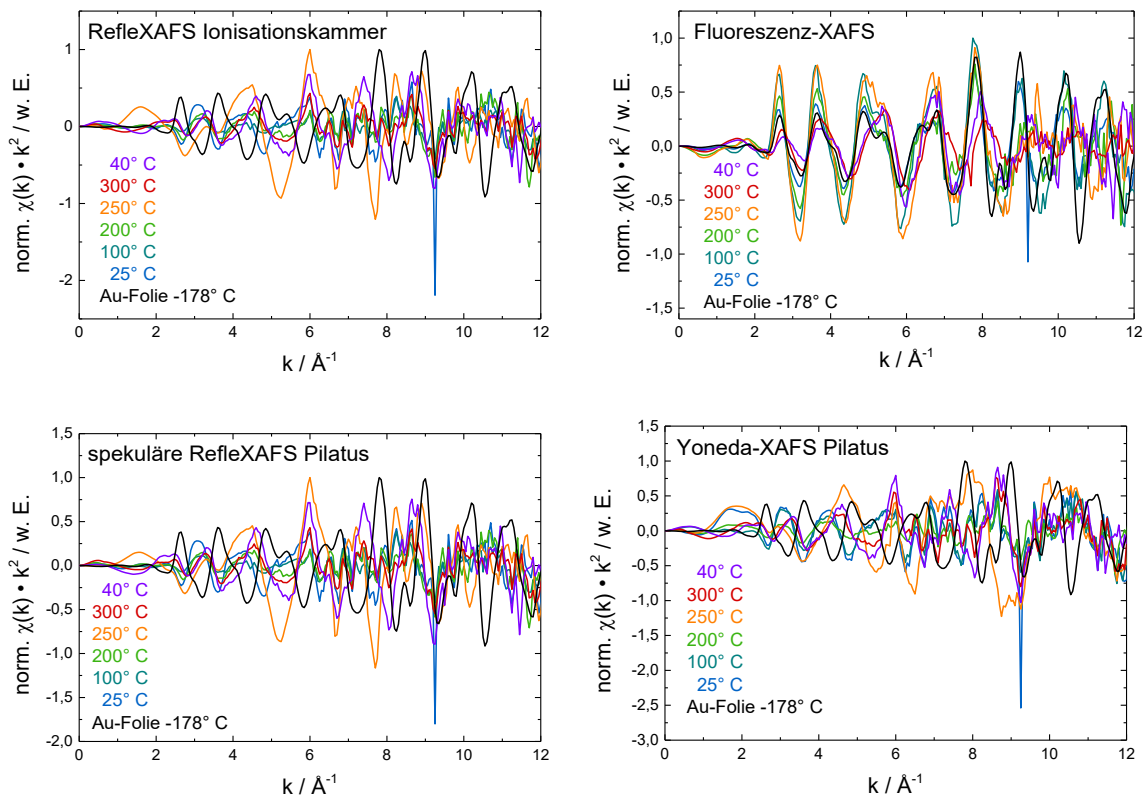


Abbildung 5-16: Die normalisierten und k^2 -gewichteten $\chi(k)$ der in Abbildung 5-15 dargestellten RefleXAFS-, Yoneda-XAFS- und Fluoreszenzspektren sowie einer Goldfolienreferenz. Die Datenqualität nimmt bei den meisten Spektren spätestens oberhalb von 8 \AA^{-1} stark ab.

Besonders deutlich lassen sich die Änderungen in der Feinstruktur im Vergleich der Beträge der Fouriertransformierten der k^2 -gewichteten $\chi(k)$ in Abbildung 5-17 darstellen. Wird zunächst der spekuläre Reflex auf dem Pilatus mit den RefleXAFS-Daten aus der Ionisationskammer verglichen, fällt eine sehr gute qualitative Übereinstimmung der Daten auf. Obwohl die Ionisationskammer die gesamte reflektierte Strahlung detektiert, wird die Feinstruktur hauptsächlich vom spekulären Reflex bestimmt. Auch die Daten in der diffusen Reflexion deuten im Vergleich mit den RefleXAFS-Messungen qualitativ auf ein ähnliches Verhalten hin. Der deutlichste Unterschied ist bei den Messungen ab 200° C auszumachen, was andeutet, dass die EXAFS im Yoneda-Peak empfindlicher auf die Wärmebehandlung reagiert. Bei allen drei Messungen der Reflektivität liefert die 250° C Messung scheinbar keine sinnvollen Ergebnisse. Wird die Fluoreszenzmessung jedoch mit einbezogen, ist festzustellen, dass insbesondere im Bereich zwischen 200° C und 300° C eine starke

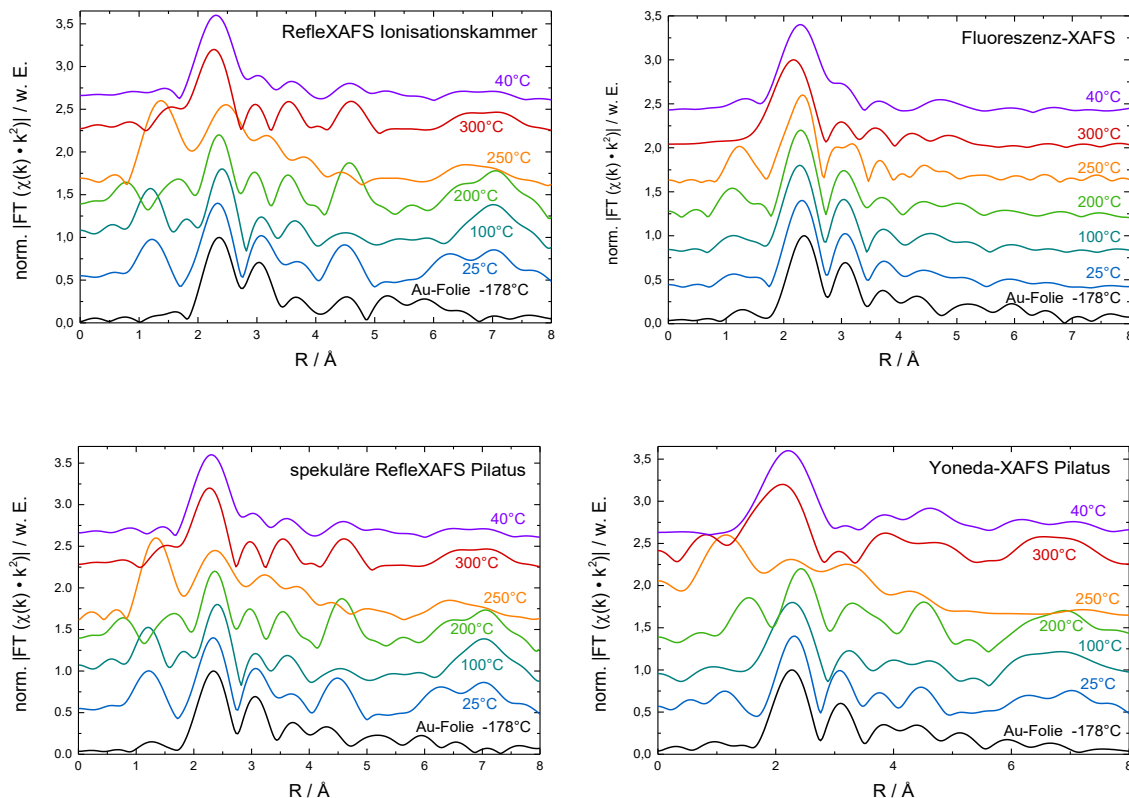


Abbildung 5-17: Vergleich der Fourier-Transformierten k^2 -gewichteten Feinstrukturdaten der in Abbildung 5-15 dargestellten RefleXAFS-, Yoneda-XAFS- und Fluoreszenzspektren sowie einer Goldfolienreferenz (nicht phasenkorrigiert). Die Transformation wurde im Bereich $2,6 \text{ \AA}^{-1} < k < 8,9 \text{ \AA}^{-1}$ mit einer Hanning-Fensterfunktion durchgeführt. Zur besseren Übersicht wurden die Daten normiert und vertikal gegeneinander verschoben.

Umstrukturierung der Probe auftritt. Bei dem Vergleich zur Goldreferenzfolie ist dies rein qualitativ deutlich erkennbar. Die Messungen bei Raumtemperatur sowie bei 100°C unterscheiden sich nur sehr gering von der Referenz, während der Unterschied sowohl bei 300°C als auch bei 40°C nach dem Abkühlen der Probe deutlich sichtbar ist. Die Peaks bei etwa $2,3 \text{ \AA}$ und $3,1 \text{ \AA}$ gehören gemeinsam zur ersten Au-Au-Koordinationsschale. Dabei handelt es sich um den für Gold und fcc-Metalle charakteristischen Doppelpeak, welcher aufgrund der Form der Rückstreuamplitude entsteht (Ramsauer-Townsend-Effekts) und in der Fouriertransformation deutlich wird [Lee81, McK88, Reh94]. Bei den oben genannten Temperaturen wird aus diesem Doppelpeak ein einzelner Peak, dessen Lage leicht zu kleineren R verschoben ist und auch nach der Abkühlung auf 40°C erhalten bleibt. Diese Änderung ist am deutlichsten in den Yoneda-XAFS-Daten erkennbar, was auf eine

Änderung vor allem an der Oberfläche der Goldschicht hindeutet. Eine Erklärung ist das Aufbrechen der Goldschicht an der Oberfläche und damit einhergehend die beginnende Nanopartikelbildung bzw. Entnetzung der Oberfläche. Bestätigt wird dies durch die in Abbildung 5-18 gezeigten ex situ SEM Aufnahmen der Goldschicht. Vor der Wärmebehandlung wurde absichtlich ein Bildausschnitt gewählt, der eine Verunreinigung enthält, da andernfalls keinerlei Struktur auf der Oberfläche zu erkennen gewesen wäre. Nach dem Heizen ist deutlich zu sehen, dass die Goldschicht aufgebrochen ist und sich das Gold zu kleinen Clustern zusammengezogen hat. Eine vollständige Nanopartikelbildung ist auf diesen Bildern nicht zu erkennen und wird auch durch die Streubilder nicht bestätigt. In einer weiteren ex situ XRD Messung unter streifendem Einfall ist außerdem eine Verschiebung der Beugungspeaks der geheizten Goldschicht festzustellen (siehe Abbildung 5-19). Um eine Abschätzung für die Größenordnung dieser Änderung zu bekommen, wurden

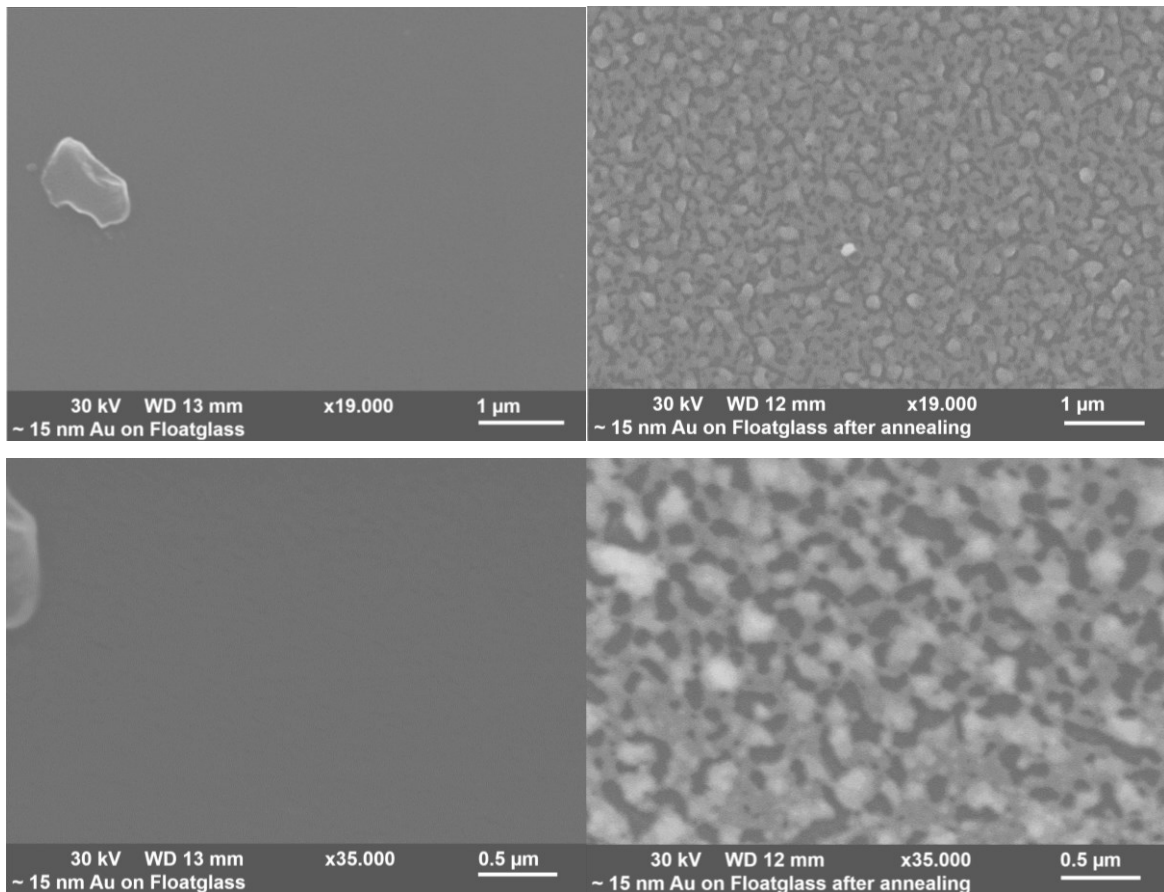


Abbildung 5-18: SEM-Aufnahmen der 16 nm dicken Goldschicht auf Glas vor (links) und nach (rechts) der Wärmebehandlung bei einer 19000-fachen Vergrößerung (oben) und einer 35000-fachen Vergrößerung (unten).

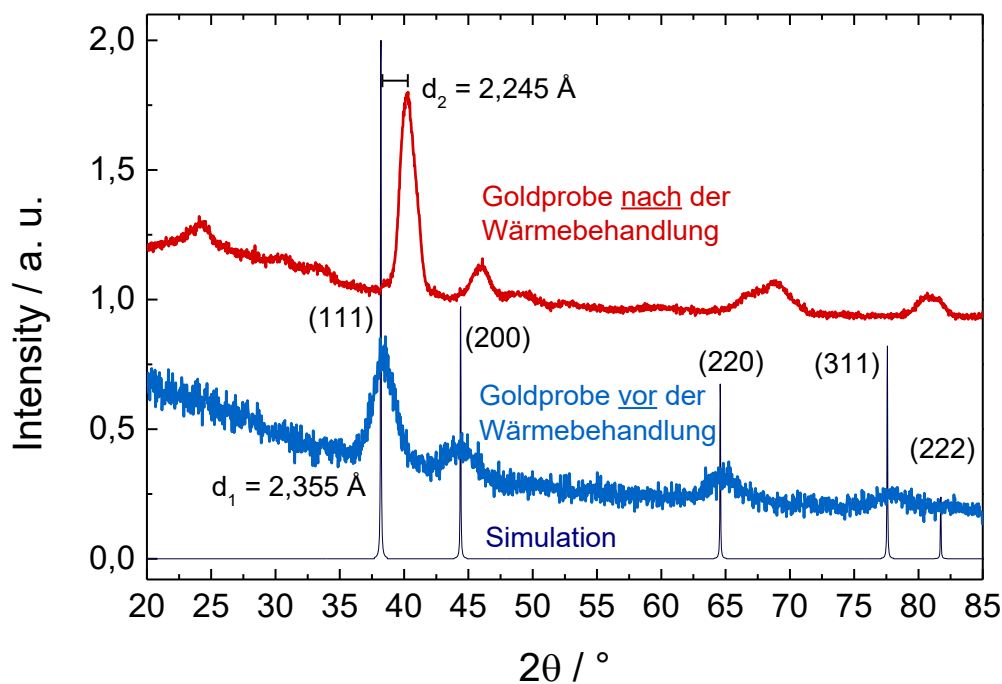


Abbildung 5-19: Röntgendiffraktogramme der 16 nm Goldschicht auf Glas bei streifendem Einfall vor und nach der Wärmebehandlung.

die Gitterparameter ermittelt und auf der Basis der Länge der fcc-Einheitszelle abgeschätzt. Mit etwa $3,88 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ist diese im Vergleich zum Literaturwert von $4,08 \text{ \AA}$ wesentlich kleiner. Auch wenn eine Änderung zu kleineren Abständen bei der Nanopartikelbildung erwartet wird, zeigt der Vergleich mit anderen Arbeiten zunächst, dass diese strukturelle Kompression nicht so stark ausfallen sollte [Jia01, Ben01]. Im Vergleich mit der Veröffentlichung von Miller et al. aus dem Jahr 2006 ist jedoch eine Kontraktion von bis zu $0,15 \text{ \AA}$ in Abhängigkeit der Partikelgröße möglich [Mil06]. Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten liegen die ermittelten Änderungen also durchaus in einem realistischen Rahmen. Basierend auf der Verbreiterung der Peaks wurden zusätzlich die Clustergrößen mithilfe der Scherrer-Gleichung vor sowie nach der Wärmebehandlung auf $5,14 \text{ nm}$ bzw. $7,52 \text{ nm}$ abgeschätzt. Sie liegen damit etwa in einem Bereich von $1/3$ bis halber Schichtdicke und wachsen erwartungsgemäß mit der Wärmebehandlung. Diese Nachbetrachtung bestätigt qualitativ die gemessenen EXAFS-Daten.

5.2.2 Diskussion der Messergebnisse und der Methodik

Die ersten RefleXAFS- bzw. Yoneda-XAFS-Messungen mit einem Flächendetektor und der Aufnahme eines gesamten Streubildes pro Datenpunkt führen zu einer deutlichen Verringerung der Messzeiten im Vergleich zu bisherigen Yoneda-XAFS-Messungen, da die unterschiedlichen Streubeiträge nicht seriell aufgenommen werden müssen. Auf diese Weise ist es erstmals möglich, diese Methodik simultan mit einer Wärmebehandlung zu kombinieren und damit erstmals Yoneda-XAFS-Messungen unter echten in situ Bedingungen durchzuführen. Eine Herausforderung im Vergleich zur Messung mit Ionisationskammern stellt die Normierung dar. Wie jedoch gezeigt werden konnte, ist es durchaus möglich, aus den Daten des Pilatus 100K Reflektivitäten zu bestimmen, die glaubwürdig und zum Rest des Experiments konsistent sind, auch wenn dieser Prozess vergleichsweise aufwendig ist. Die hier vorgestellte und durchgeführte Methode zur Normierung der Daten verdeutlicht jedoch auch größere Unsicherheiten, mit denen die Daten eines Pixeldetektors bei EXAFS Messungen behaftet sind. Es ist daher besonders wichtig bei der Definition der ROIs sorgfältig vorzugehen und für eine richtige Normierung auch die Größe der verschiedenen ROIs zu berücksichtigen. Da die genaue Wahl einer ROI dennoch subjektiv ist und sich der Einfluss der Größe der ROI nicht vollständig eliminieren lässt, muss ein quantitatives Ergebnis der Reflektivität immer mit einer gewissen Vorsicht betrachtet werden. Insgesamt wurde jedoch gezeigt, dass die entsprechend berechneten Intensitäten den realen Reflektivitäten sehr nahekommen. Die erstmalige, simultane Messung der Reflektivität mit einer zweiten Ionisationskammer konnte dies zusätzlich bestätigen.

Ein unmittelbarer Vorteil der Nutzung eines Flächendetektors wie dem Pilatus 100K wird beim Einbeziehen der Streubilder sofort sichtbar. Durch eine rein qualitative Betrachtung der Streubilder und darin gegebenenfalls enthaltener struktureller Veränderungen der Streuung kann hier mit steigender Temperatur das Verschwinden der Resonant Diffusen Streuung (RDS) beobachtet werden. Damit geht einher, dass eine Korrelation der Rauheit der Grenz- und Oberfläche ebenfalls verschwindet. Eine Entstehung von Nebenpeaks kann wiederum beispielsweise auf eine Nanopartikelbildung hindeuten [Sch132]. Durch einen vertikalen Schnitt in der Streuebene ist es bei sichtbarer RDS dank der in Kapitel 3.2 vorgestellten Software auf einfache Art und Weise möglich, die Schichtdicke der Probe zu bestimmen. In diesem Fall konnte die Goldschicht auf $16 \pm 4 \text{ nm}$ bestimmt werden, was

sehr gut mit der Schichtdickenabschätzung durch die Beschichtungszeit übereinstimmt. Mit nur wenigen Anpassungen des Experimentaufbaus wäre es außerdem möglich, die hier vorgestellten Messungen zusätzlich noch mit der Kleinwinkelstreuung (GISAXS) zu kombinieren, um noch mehr strukturelle Informationen über die Probe zu erhalten [Als11, Mül09]. Dafür müsste jedoch der Bereich nahe der Streuebene besser aufgelöst werden, was auf zwei verschiedene Arten möglich wäre. Entweder wird der Detektor weiter von der Probe entfernt, wodurch jedoch auch Teile des gesamten Streubilds abgeschnitten werden, oder es wird ein Detektor mit kleineren Pixeln bzw. größerer Fläche genutzt. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur der Pilatus 100K zur Verfügung stand, wurde darauf verzichtet, das Experiment zusätzlich noch für Kleinwinkelstreuungen zu optimieren.

Ein weiterer großer Vorteil des Flächendetektors ist die Möglichkeit, Fehler in der Probenjustage zu erkennen und auch zu einem späteren Zeitpunkt noch berücksichtigen zu können. Trotz eines sorgfältigen Justageprozesses während des Experiments ist die Lage der Probe gemäß den Daten fehleranfälliger als angenommen. Die Unsicherheiten der Probenlage können gemäß Auswertung der Schnitte zu Abweichung von bis zu $0,1^\circ$ führen. Bei einer konventionellen RefleXAFS-Messung mit zwei Ionisationskammern ist eine vollständig verlässliche Qualität der Justage jedoch unabdingbar, da im Nachhinein keine Möglichkeit besteht, einen potentiellen Justagefehler in der Datenanalyse berücksichtigen zu können. Da Reflektivitäten insbesondere im Bereich des kritischen Winkels sehr stark vom Einfallswinkel abhängen, ist die Kenntnis der richtigen und exakten Probenlage von essentieller Bedeutung. Ein Flächendetektor bei RefleXAFS-Messungen kann daher in den meisten Fällen zu einer Optimierung des Justageprozesses führen und mehr Sicherheit bei der Datenanalyse liefern. Dennoch muss auch die erstmalige Verwendung eines Hexapods als Reflektometer als Ursache für Justagefehler näher betrachtet werden, worauf in Kapitel 5.3.3 detaillierter eingegangen wird.

Die Ergebnisse der EXAFS-Spektren zeigen ein konsistentes Bild. Die Daten stimmen gut überein und zeigen qualitativ keine größeren Abweichungen. Insbesondere ist dabei hervorzuheben, dass die RefleXAFS-Daten aus der Ionisationskammer und vom spekulären Reflex am Pilatus qualitativ sehr gut übereinstimmen. Die Datenqualität ist bis etwa 8 \AA^{-1} ausreichend gut und es fällt positiv auf, dass selbst die Yoneda-XAFS-Daten trotz der geringen Signalstärke eine gute und vergleichbare Datenqualität liefern. Dies ist ein erstaunliches Ergebnis und resultiert im Wesentlichen aus den optimalen Eigenschaften des

Pilatus 100K. Insgesamt ist die Qualität der Daten jedoch nicht mit dem Niveau von optimierten Absorptionsmessungen in Transmission vergleichbar, die insgesamt weniger fehleranfällig sind. Im Vergleich zu konventionellen RefleXAFS-Daten schneidet die Datenqualität ebenfalls leicht schlechter ab. Der Einfallswinkel für Yoneda-XAFS-Messungen muss größer sein als der kritische Winkel, was im Regelfall zu einer Verringerung der Reflexion, folglich der Verschlechterung der Zählstatistik und daher letztlich der Datenqualität führt. Außerdem gilt es zu berücksichtigen, dass die Messung der Yoneda-XAFS Daten in der diffusen Streuung, deren Intensität üblicherweise eine bis drei Größenordnungen unter der spekulären Reflexion liegt, insgesamt eine geringe Zählstatistik aufweisen.

Die Wärmebehandlung der Goldschicht führt bei $100^{\circ} C$ zunächst zu einer Erhöhung der Reflektivität, welche im Wesentlichen durch den unbeabsichtigt zu klein eingestellten Einfallswinkel zustande kommt. Diese Erkenntnis konnte erst durch die oben erwähnten, vertikalen Schnitte gewonnen werden und verdeutlicht erneut, dass die Kenntnis der genauen Winkellage von großer Bedeutung ist. Erst durch diese Gesamtbetrachtung wird ausgeschlossen, dass es bereits beim Heizen auf $100^{\circ} C$ zu wesentlichen Änderungen in der Goldschicht kommt. Die problematische Messung bei $250^{\circ} C$ hängt vermutlich mit einer nachträglichen Ausdehnung des Probenhalters zusammen, wodurch sich die Winkellage während der Messung verschoben hat. Hier muss darauf geachtet werden, dass sich das System nach einem Heizschritt und vor dem Start der anschließenden Messung in Ruhe befindet. Ebenfalls sind die richtigen Einstellungen des PID-Reglers wichtig, da schon kleine Unterschiede bei der Heizleistung zur Ausdehnung oder Kontraktion des Probenhalters führen, die im Regelfall nicht gleichmäßig und parallel zur Probenoberfläche sind. Die sich dadurch ändernde Lage der Probe führt mitunter zu sehr starken Schwankungen in den gemessenen Daten.

Die Änderung der Feinstruktur beim Heizen zeigt sowohl am Fluoreszenzdetektor als auch in der Ionisationskammer sowie im spekulären Reflex und im Yoneda-Peak am Pilatus das gleiche Verhalten, was die Konsistenz der Messergebnisse widerspiegelt. Durch das Heizen der Probe kommt es zu einer strukturellen Veränderung in der Goldschicht. Es lässt sich zeigen, dass die Umstrukturierungen von der Oberfläche ausgehen, da sie am deutlichsten in der Feinstruktur des Yoneda-Peaks zu erkennen sind. Dies ist zu erwarten, da es durch das Heizen der Probe zu einer sogenannten Entnetzung der Oberfläche kommt, die bei einer

weiteren Wärmebehandlung zu einer Nanopartikelbildung führen kann. Bestätigt werden diese Ergebnisse ebenfalls durch begleitende *ex situ* Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop sowie durch Röntgenbeugungsdaten.

Insgesamt kann an diesem einfachen Probensystem eindrucksvoll gezeigt werden, welches Potential ein Flächendetektor auch bei Messungen in reflektierender Geometrie bietet. Der große Mehrwert der gesamten Datenmenge, die über die Streubilder aufgenommen wird, führt zu:

- einer Verringerung der Messdauer bei gleichbleibender Datenqualität im Vergleich zu bisherigen Yoneda-XAFS-Messungen durch eine simultane Aufnahme der spekulären RefleXAFS und der Yoneda-XAFS
- einer Verringerung der Fehleranfälligkeit des Experiments und nachträglicher Berücksichtigung von Justageunsicherheiten
- einer unkomplizierten Möglichkeit der Schichtdickenbestimmung.

Die Bestimmung der absoluten Reflektivität ist dabei die größte Schwierigkeit und hängt stark von einer sorgfältigen und durchdachten Normierung ab. Soll sich nicht allein auf die Reflektivitäten des Pilatus verlassen werden, kann mithilfe einer zweiten Ionisationskammer, wie sie im Rahmen dieser Arbeit erstmals zum Einsatz kommt, Abhilfe geschaffen werden. Die positiven Aspekte überwiegen jedoch deutlich. Zusammenfassend hat sich herausgestellt, dass der Einsatz eines zusätzlichen Flächendetektors bei RefleXAFS-Messungen grundsätzlich angestrebt werden sollte.

5.3 In situ Messungen an geheizten AuBi- und BiAu-Doppelschichten

Die Messungen der Gold Einzelschichten auf Glas in Kapitel 5.2 zeigen bereits, welches Potential die Messungen der Yoneda-XAFS und RefleXAFS mit Flächendetektoren haben und liefern wichtige Erkenntnisse für deren Verwendung bei EXAFS-Experimenten in reflektierender Geometrie. Eine noch größere Bedeutung könnte die Verwendung dieser Methodik bei der Untersuchung von Mehrschicht- bzw. Doppelschichtsystemen zeigen. In diesen Fällen prägt sich für jede erreichbare Grenzschicht mit ausreichend großer Dichtedifferenz ein Yoneda-Peak aus, der in bisherigen Yoneda-XAFS-Experimenten

jeweils sequenziell aufgenommen werden musste. Die sequenzielle Aufnahme führt zu erheblichen Messdauern und macht in situ Experimente nur wenig praktikabel (vgl. Kapitel 2.3.2) [Kei05a, Kei07a, Kei07b, Kei10]. Da die Verwendung von Flächendetektoren durch die Aufnahme des gesamten Streubildes viel Zeit bei den Messungen einspart und darüber hinaus unabhängig von der Anzahl der zu betrachtenden Yoneda-Peaks ist, soll anhand der Gold-Bismut-Doppelschichten untersucht werden, welche Möglichkeiten der Einsatz eines Flächendetektors insbesondere für Yoneda-XAFS-Experimente liefert. Die ersten Experimente an dem Doppelschichtsystem fanden an der ESRF statt und wurden später an der SLS wiederholt, um die Ergebnisse zu verifizieren und die Methodik besser zu verstehen. Zum gleichen Zweck wurde die Doppelschicht zusätzlich invertiert hergestellt und ebenfalls bei den Experimenten an der SLS vermessen.

5.3.1 Ergebnisse der AuBi-Doppelschichtmessungen

Wie bereits in Kapitel 5.1.4 erläutert, ist die Wahl der Materialien des Doppelschichtsystems durch die beieinander liegenden Absorptionskanten (Au L₃ 11919 eV und Bi L₃ 13419 eV) und der stark unterschiedlichen Dichte begründet. Die daraus resultierenden kritischen Winkel bei 11800 eV von Gold $\alpha_c = 0,361^\circ$ und Bismut $\alpha_c = 0,265^\circ$ bzw. bei 13300 eV von Gold $\alpha_c = 0,329^\circ$ und Bismut $\alpha_c = 0,220^\circ$ können durch ihre Lage gut voneinander getrennt werden. Das erste Experiment wurde an der ESRF (siehe Kapitel 5.1.1) durchgeführt. Die Probe für die Messungen an der ESRF wurde komplett per thermischer Gasabscheidung hergestellt, wobei die Schichtdicken der Goldlage $d_{Au} = 200 \text{ nm}$ und die der Bismutlage $d_{Bi} = 20 \text{ nm}$ betrug. Die Spektren wurden jeweils an der Gold L₃- und der Bismut L₃-Kante in einem Energieintervall von 11,7 - 12,8 keV bzw. 13,3 - 13,8 keV aufgenommen. Das Energieintervall bei den Messungen an der Bismutkante fällt etwas kleiner aus, da der Bereich durch die Gold L₂-Kante bei 13734 eV begrenzt wird. Das kleinere Energieintervall stellt aufgrund der typischerweise geringen Ausprägung der Feinstruktur von Bismut jedoch kein signifikantes Problem dar. Während der Messungen befand sich die Probe unter Vakuum bei einem Druck von etwa 10^{-7} mbar und wurde im Laufe des in situ Experiments auf etwa 120° C geheizt. Das gleiche Probensystem wurde ebenfalls an der SLS (siehe Kapitel 5.1.2) untersucht. Die Ergebnisse dieser Experimente werden im Folgenden vorgestellt.

Erste Messung der AuBi-Doppelschicht an der ESRF

Die Messungen an der AuBi-Doppelschicht an der ESRF waren die ersten Yoneda-XAFS Messungen mit einem Flächendetektor an einem Mehrschichtsystem. Daher wurden sie vorrangig durchgeführt, um zu eruieren, wie gut die Methodik in Verbindung mit einem Mehrschichtsystem funktioniert und ob sie das erwartete Potential besitzt, neue Erkenntnisse über ein entsprechendes Probensystem zu erlangen. In Abbildung 5-20 sind exemplarisch drei Streubilder der Messungen dargestellt. Das linke Streubild wurde bei 11,7 keV unterhalb der Gold L_3 -Kante, das mittlere bei 12,1 keV zwischen der Gold- und der Bismut L_3 -Kante und das rechte bei 13,6 keV oberhalb der Bismutkante aufgenommen. Während der spekuläre Reflex (SpR) eindeutig von den anderen Peaks zu trennen ist, fällt der Unterschied der beiden Yoneda-Peaks wesentlich geringer aus, obwohl sich die errechneten Winkel deutlich voneinander unterscheiden. Durch eine sorgfältige Datenanalyse im Anschluss an die Experimente ist eine Differenzierung dennoch möglich. Die Spektren lassen sich aus den ebenfalls in Abbildung 5-20 dargestellten ROIs extrahieren. Dass es sich bei den Peaks um zwei verschiedene Yoneda-Peaks handelt, ist bereits beim Vergleich der drei Streubilder bei den unterschiedlichen Energien erkennbar. Während oberhalb der Goldkante vor allem der zweite Yoneda-Peak (YoP2) erkennbar an Intensität verliert, bleibt der erste (YoP1) fast gleich. Erst beim Überschreiten der Bi-Kante verliert auch der erste Yoneda-Peak (YoP1) deutlich an Intensität. Dies ist bereits ein klarer Hinweis darauf, dass

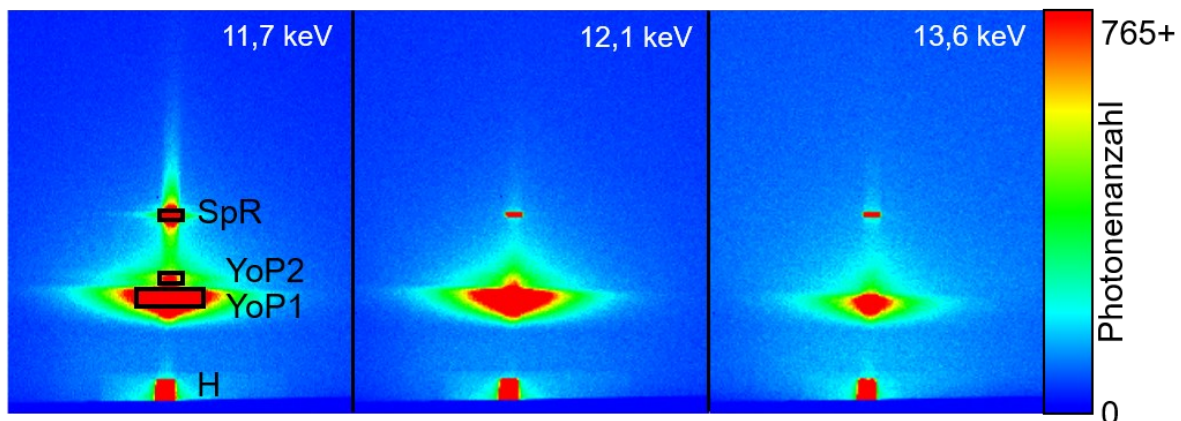


Abbildung 5-20: Ausgewählte Streubilder der AuBi-Doppelschicht bei verschiedenen Photonenenergien, einem Einfallswinkel von etwa $0,7^\circ$ und bei Raumtemperatur aufgenommen. Zum besseren Verständnis sind die ROIs exemplarisch dargestellt. (H) bezeichnet dabei den Halo des direkten Strahls, (YoP1) den ersten Yoneda-Peak, der mit der Bi-Vakuum Grenzfläche korrespondiert und (YoP2) den zweiten Yoneda-Peak, der in der Au-Bi Grenzfläche entsteht. (SpR) bezeichnet den spekulären Reflex.

die unterschiedlichen Streubeiträge bzw. Yoneda-Peaks Signale aus unterschiedlichen Bereichen der Probe liefern, da sie sich beim Überschreiten der verschiedenen Absorptionskanten unterschiedlich verhalten. Zusätzlich nimmt der Fluoreszenzstrahlungsuntergrund oberhalb jeder Absorptionskante erkennbar zu, zeigt jedoch eine deutlich größere Steigerung nach der Bi-Kante, was daran liegt, dass Bismut die obere Schicht ist. Auffällig bei der Betrachtung der Streubilder ist das Fehlen der Resonant Diffusen Streuung (RDS), die auf den Streubildern der Goldeinzelschicht aus Kapitel 5.2 zu sehen war. Daraus lässt sich unmittelbar folgern, dass die Grenz- und Oberflächenrauheiten der Probe wenig bis gar nicht korrelieren. Besonders prägnant ist der Unterschied zwischen den zwei potentiellen Yoneda-Peaks in den extrahierten Spektren in Abbildung 5-21. Das rot eingefärbte Spektrum entspricht den aus YoP1 extrahierten Daten, während das blau eingefärbte Spektrum aus der mit YoP2 bezeichneten ROI stammt. Im Spektrum von YoP2 bildet sich eine klare Absorptionskante bei der Energie der Gold L_3 -Kante aus, während im Spektrum aus YoP1 nicht im Ansatz die Ausbildung einer Absorptionskante zu erkennen ist

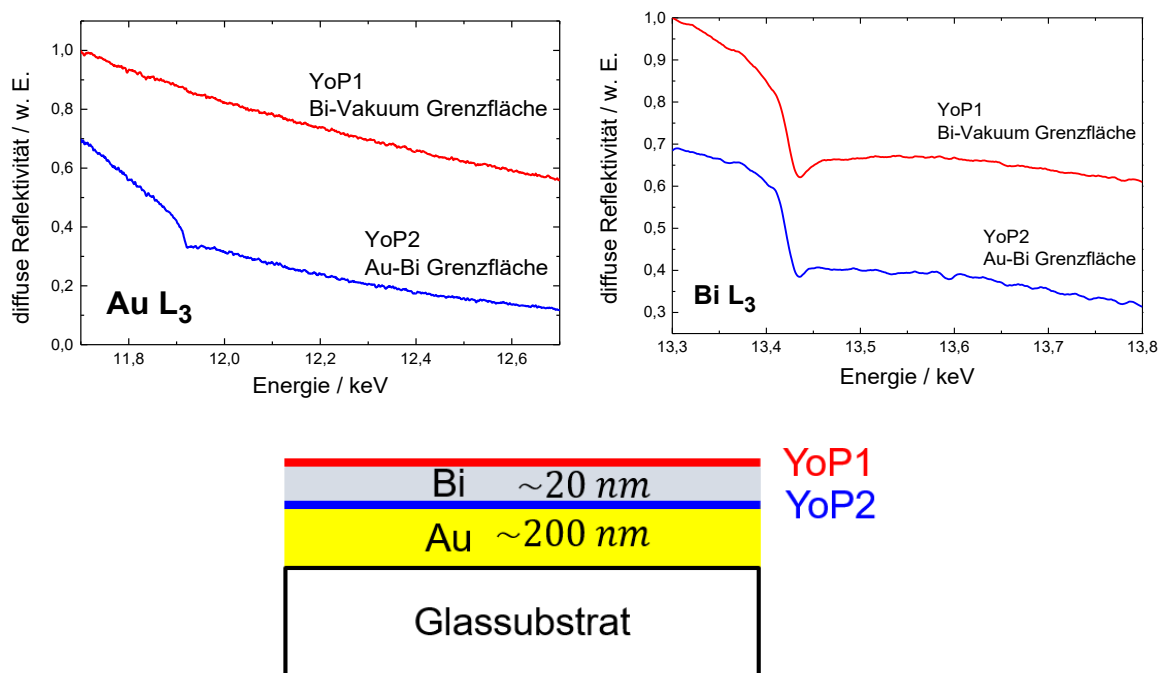


Abbildung 5-21: Yoneda-XAFS Spektren aus den zwei verschiedenen Yoneda-Peaks der Au-Bi Doppelschicht (Abbildung 5-20) an der Gold L_3 -Kante (links) und der Bi L_3 -Kante (rechts) bei Raumtemperatur und einem Einfallswinkel von $\alpha_i \approx 0,7^\circ$. Die Spektren sind normiert und zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben. Schematische Darstellung der Probe und der zu den Yoneda-Peaks korrespondierenden Grenzschichten (unten).

(siehe Abbildung 5-21 links). Zunächst ist dies ein sicherer Beweis dafür, dass es sich bei YoP1 und YoP2 um zwei verschiedene Streubeiträge bzw. Yoneda-Peaks handelt. Zusätzlich wird eine Korrelation der beiden Peaks mit den zwei verschiedenen Grenzflächen deutlich. Der erste Yoneda-Peak YoP1 entsteht unter einem kleineren Streuwinkel (vgl. $\alpha_{c,Bi} \approx 0,22^\circ$). Das Spektrum zeigt keinerlei Absorption an der Gold L_3 -Kante, da an der Bi-Vakuum-Grenzfläche auch kein Gold vorhanden ist. Der zweite Yoneda-Peak ist unter einem größeren Streuwinkel zu finden (vgl. $\alpha_{c,Au} \approx 0,36^\circ$). Er zeigt eine ausgeprägte Goldabsorption, die nur bei Anwesenheit von Gold entsteht und sich daher mit der Au-Bi-Grenzfläche in Verbindung bringen lässt. Bei Betrachtung der Bismut L_3 Absorptionskante (siehe Abbildung 5-21 rechts) ist in beiden Yoneda-Peaks eine eindeutige Absorptionskante festzustellen. Dies entspricht den Erwartungen und bestätigt, dass die Signale aus den zugeordneten Grenzflächen herrühren, da Bismut sowohl an der Bi-Vakuum Grenzfläche als auch an der Au-Bi-Grenzfläche vorhanden ist.

Nach den ersten Messungen bei Raumtemperatur wurde die Probe auf $120^\circ C$ geheizt und die Messung bei dieser Temperatur wiederholt. Das Ergebnis und eine direkte Gegenüberstellung vor und während der Wärmebehandlung sind in Abbildung 5-22 zu sehen. An der Gold L_3 -Kante (links) ist während des Heizprozesses eine deutliche Änderung der Spektren zu erkennen. Wird zunächst der Yoneda-Peak YoP2 der Au-Bi-Grenzfläche betrachtet, fällt eine wesentlich stärkere Ausprägung der Kante bei $120^\circ C$ auf. Dies kann

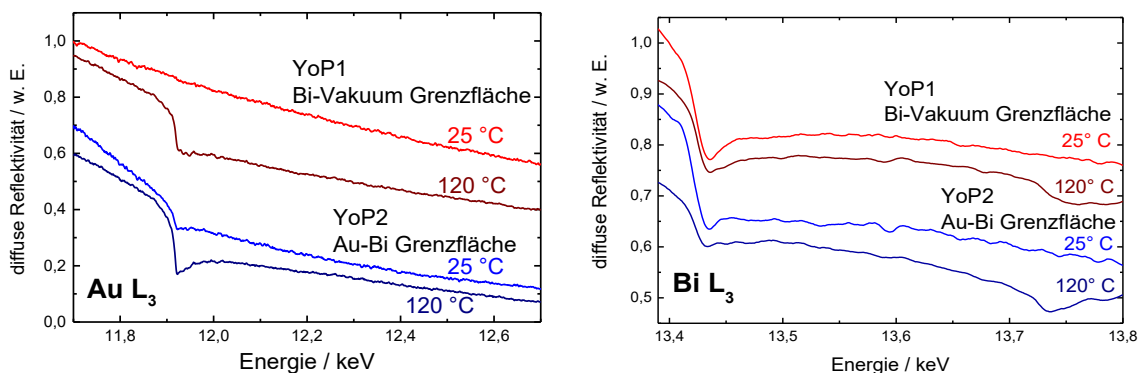


Abbildung 5-22: Vergleich der Yoneda-XAFS Spektren an der Gold (links) und Bismut (rechts) L_3 -Kante vor und während der Wärmebehandlung. Der Einfallswinkel während der Wärmebehandlung liegt bei $\alpha_i \approx 0,7^\circ$. In der Darstellung sind die Spektren normiert und vertikal gegeneinander verschoben.

nur der Fall sein, wenn die Konzentration von Gold in der entsprechenden Probenregion angestiegen ist. Im ersten Yoneda-Peak YoP1, der mit der Bismut-Vakuum Grenzfläche korreliert, ist der Unterschied der Spektren bei Raumtemperatur und bei 120° C dramatisch. Durch die Wärmebehandlung prägt sich hier eine Gold-Absorptionskante aus, die nur entsteht, wenn Gold an der äußeren Vakuumgrenzfläche vorhanden ist. Es muss entweder zu einer Diffusion von Goldatomen hin zur Oberfläche oder zu einer Diffusion der Bismutatome in die Goldschicht hinein gekommen sein. Wird nun die Auswertung der Bismut L₃-Kanten als Vergleich hinzugezogen (siehe Abbildung 5-22 rechts), bestätigt die gering ausgeprägte Absorption bei der Wärmebehandlung in YoP2, dass die Bismutkonzentration an der Grenzfläche geringer geworden ist. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen an der Goldkante. Die Gold L₂-Kante bei 13734 eV, die vor der Wärmebehandlung noch nicht beobachtbar war, wird ebenfalls sichtbar, was zusätzlich auf die erhöhte Goldkonzentration in der Grenzschicht hindeutet. Das Bismut an der Oberfläche wurde jedoch nicht vollständig durch das Gold verdrängt. Die Gold L₂-Kante ist zwar auch in Ansätzen in der Bismut-Vakuum-Grenzfläche erkennbar, dennoch bildet das Bismut auch während der Wärmebehandlung den überwiegenden Anteil der Schicht.

In Abbildung 5-23 sind zusätzlich die simultan aufgenommenen Spektren aus dem spekulären Reflex dargestellt. Sie liefern hauptsächlich Informationen über das jeweilige Volumenmaterial. Bis auf eine Dämpfung der Feinstrukturosillationen bei 120° C aufgrund

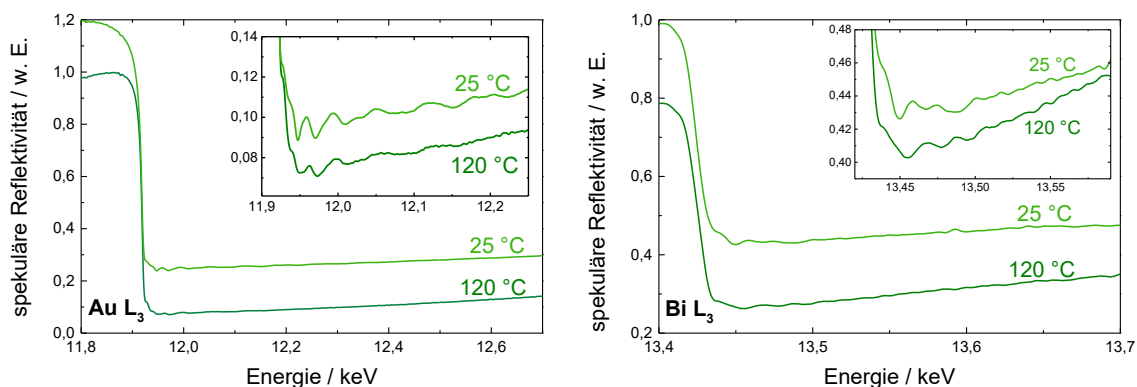


Abbildung 5-23: Vergleich der spekulären RefleXAFS-Spektren vor und während der Wärmebehandlung, die simultan mit den gezeigten Yoneda-XAFS-Spektren aufgenommen wurden. In den Einschüben ist die XANES der Spektren vergrößert dargestellt. Alle Spektren sind normiert und zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben.

der erhöhten Temperatur ist jedoch kaum eine Änderung in den Spektren oder der XANES feststellbar. Dies weist darauf hin, dass es trotz der erhöhten Temperatur und eines Diffusionsprozesses nicht zu einer Legierungsbildung zwischen Gold und Bismut kommt. Leider führen die an der ESRF durchgeführten Messungen nicht zu einer Datenqualität, die eine zuverlässige Aussage über die Feinstruktur bzw. die Änderung der Feinstruktur während der Wärmebehandlung zulässt. Um an zuverlässigere Aussagen zu gelangen, muss die Datenqualität mit Hilfe von Folgeexperimenten jedoch optimiert werden.

Weiterführende Messungen der AuBi-Doppelschicht an der SLS

Zum besseren Verständnis wurden weitere Messungen an den AuBi-Doppelschichten an der SuperXAS Strahlline der SLS mit dem in Kapitel 5.1.2 gezeigten, optimierten Versuchsaufbau durchgeführt. Die etwa 200 nm dicke Goldschicht der hier verwendeten AuBi-Proben wurde zunächst durch Sputterdeposition hergestellt, während die etwa 20 nm dicke Bismutschicht im Anschluss durch thermisches Verdampfen aufgetragen wurde. Dabei wurde die Probe zum Umbau kurz an Luft transportiert. Der Pilatus 100K wurde für die folgenden Messungen in einem Abstand von $3,15 \pm 0,05$ m hinter der Probe senkrecht aufgestellt, um die beiden verschiedenen Yoneda-Peaks im Vergleich zu den Messungen an der ESRF besser unterscheiden zu können. Die Spektren wurden in einem Intervall von 11,8 - 12,8 keV bzw. 13,2 - 14,0 keV aufgenommen.

Die Streubilder dieses Aufbaus sind in Abbildung 5-24 zu sehen. Im Streubild der Messung bei 25° C und 11,8 keV wurden exemplarisch die Regionen von Interesse für den spekulären Reflex und die beiden Yoneda-Peaks eingezeichnet. Diese können bei allen Messungen bis 100° C deutlich voneinander unterschieden werden. Bei der weiteren Betrachtung der Streubilder fällt insgesamt auf, dass der spekuläre Reflex lediglich bei den Messungen an der Gold L₃-Kante für die Temperaturen von 20° C, 50° C sowie 40° C (nach der Wärmebehandlung) zu sehen ist. Daher können nicht für alle Temperaturen Spektren aus dem spekulären Reflex am Pilatus 100K extrahiert werden, weshalb auf eine detailliertere Betrachtung verzichtet wird. Auffällig ist das Verschwinden der einzelnen Yoneda-Peaks im Verlauf der Wärmebehandlung. Diese scheinen zu einem einzelnen Yoneda-Peak zu verschmelzen. Dieses Verhalten konnte an der ESRF nicht beobachtet werden. Dort wurde die Probe jedoch lediglich bis 120° C geheizt. Diese prägnante Veränderung in den Streubildern zeugt von einer drastischen Änderung des Doppelschichtsystems während der

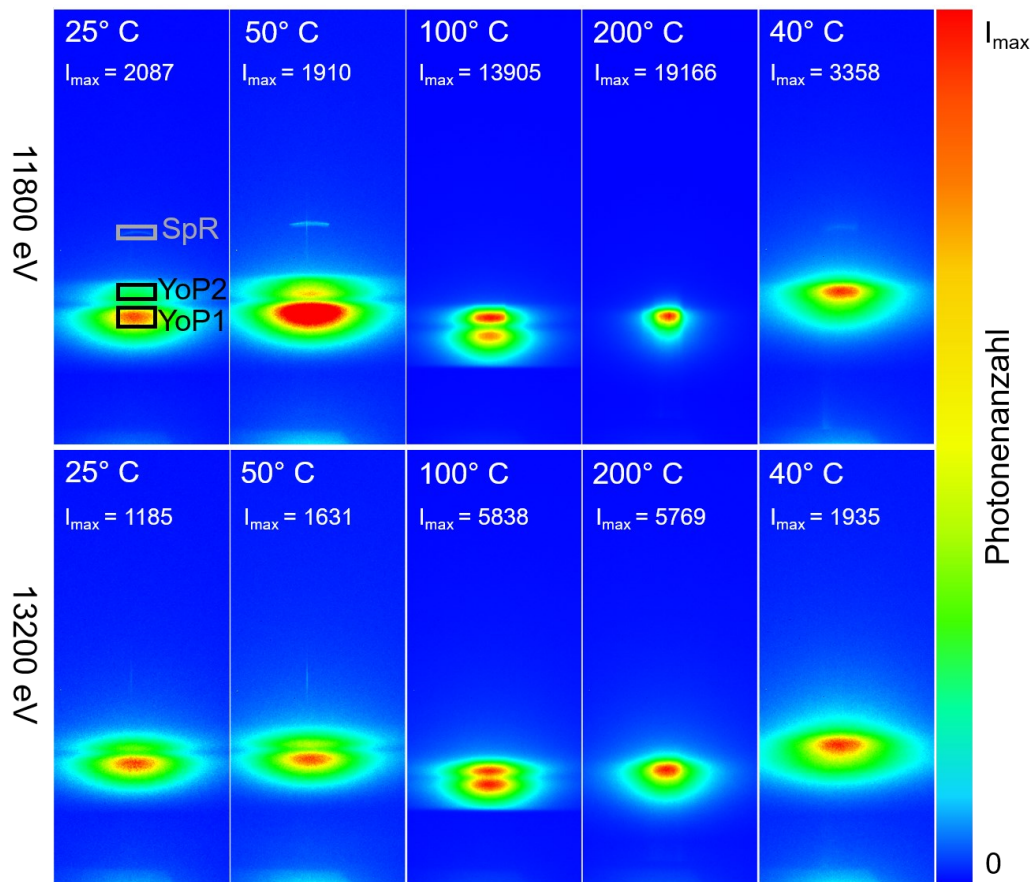


Abbildung 5-24: Streubilder der AuBi-Doppelschicht jeweils unterhalb der Absorptionskanten von Gold und Bismut bei 11800 eV (oben) und zwischen den Kanten bei 13200 eV (unten). Von links nach rechts sind jeweils die Streubilder bei den verschiedenen Temperaturen der Wärmebehandlung gezeigt und die maximale Photonenzahl der Farbskalierung eingetragen. Zusätzlich sind die ROIs des spekulären Reflexes (SpR) und der beiden Yoneda-Peaks (YoP1 und YoP2) dargestellt.

Wärmebehandlung. Ferner legt die Beobachtung die Annahme nahe, dass es sich während bzw. nach dem Heizprozess nicht mehr um eine Doppelschicht handelt. Mögliche Erklärungen sind die Reaktion des gesamten Bismuts mit dem darunterliegenden Gold zu einer Legierung oder eine vollständige Diffusion des Bismuts in die Goldschicht bzw. umgekehrt. Die Streubilder bei 11,8 keV zeigen im Verlauf der Wärmebehandlung bei 100° C und 200° C einen wesentlich drastischeren Anstieg der maximalen Intensität als die korrespondierenden Streubilder bei 13,2 keV. Dies könnte ein weiterer Hinweis darauf sein, dass durch die Wärmebehandlung Gold an die Oberfläche gelangt.

Das erneute Fehlen der Resonant Diffusen Streuung in den Streubildern lässt auch bei dieser Probe unmittelbar den Schluss zu, dass die Grenz- und Oberflächenrauheiten des Doppelschichtsystems nicht miteinander korrelieren. In Abbildung 5-25 wurde das reflektierte Spektrum aus der Ionisationskammer I_1 bestimmt. Wie exemplarisch an den ersten beiden Messungen zu sehen ist, zeigen die Intensitäten statt eines RefleXAFS-Spektrums einen Verlauf, der einer Absorptionskante ähnelt. Dabei handelt es sich um die Fluoreszenzstrahlung der Probe, die aufgrund ihrer hohen Intensität die gestreuten Reflektivitäten völlig überlagert. Die gemessenen Daten sind dadurch unbrauchbar. Bei konventionellen RefleXAFS-Experimenten wird mit sehr kleinen Blendenöffnungen gearbeitet, die lediglich die gewünschte Streuung bzw. den Reflex durchlassen. Die Fluoreszenzstrahlung kann daher nur in geringem Maße in die Ionisationskammer gelangen. Beim verwendeten Aufbau soll jedoch der gesamte gestreute Bereich hinter der Kammer mit dem Flächendetektor aufgenommen werden, wodurch die Verwendung einer solchen Blende nicht möglich ist. Der hier beschriebene Sachverhalt macht die zweite Ionisationskammer bei dieser Messung unbrauchbar. Die Experimente an der Goldeinzelschicht aus Kapitel 5.2 zeigen jedoch, dass die zweite Ionisationskammer je nach Probensystem und -beschaffenheit von Vorteil sein kann, wenn sie ein weiteres Signal liefert, das eine Bestätigung der Messung

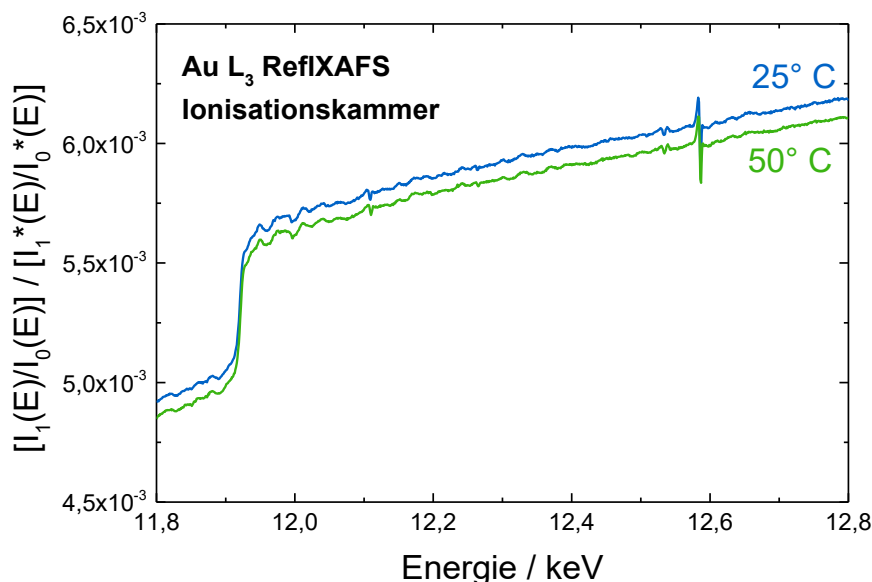


Abbildung 5-25: RefleXAFS-Messung mit der Ionisationskammer I_1 mit großem Fenster. Aufgrund der hohen Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung, die in die Kammer eindringt, ist kein RefleXAFS-Spektrum erkennbar.

ermöglicht. Zudem ist zu berücksichtigen, dass es bisher keine systematischen Studien gibt, die den Einfluss der Fluoreszenzstrahlung auf ein konventionell gemessenes RefleXAFS-Spektrum detailliert untersuchen. Bei Proben, die im Vergleich zur Intensität des reflektierten Strahls eine ausgeprägte Fluoreszenz aufweisen, kann selbst bei einer sehr kleinen Blende nicht ausgeschlossen werden, dass die Fluoreszenz zum gemessenen Signal beiträgt und die Amplitude der Feinstruktur beeinflusst. Dies gilt insbesondere, da die zweite Ionisationskammer üblicherweise nahe hinter der Probe aufgestellt wird, wo das Verhältnis der Intensitäten aufgrund der unterschiedlichen Abstrahlcharakteristik zwischen Fluoreszenzstrahlung und reflektiertem Strahl am geringsten ausfällt. Erst der Einsatz des Pilatus 100K ermöglicht es, die Intensität der Fluoreszenz simultan zu bestimmen und das Signal des gemessenen Strahls durch Abzug der Fluoreszenz zu korrigieren.

Wie bereits zur Auswertung der Messungen an der ESRF wurden für die weitere Datenauswertung erneut vertikale Schnitte durch die Streubilder gelegt (siehe Abbildung 5-26). Obwohl bei der Durchführung der Messungen immer ein Einfallswinkel von $\alpha_i = 0,5^\circ$ gewählt wurde, weicht der eigentliche Einfallswinkel in einem Bereich von etwa $0,1^\circ$ vom erwarteten Winkel ab. Dank der Darstellung der vertikalen Schnitte ist es jedoch erneut möglich, den richtigen Einfallswinkel zu bestimmen bzw. für die Messungen bei

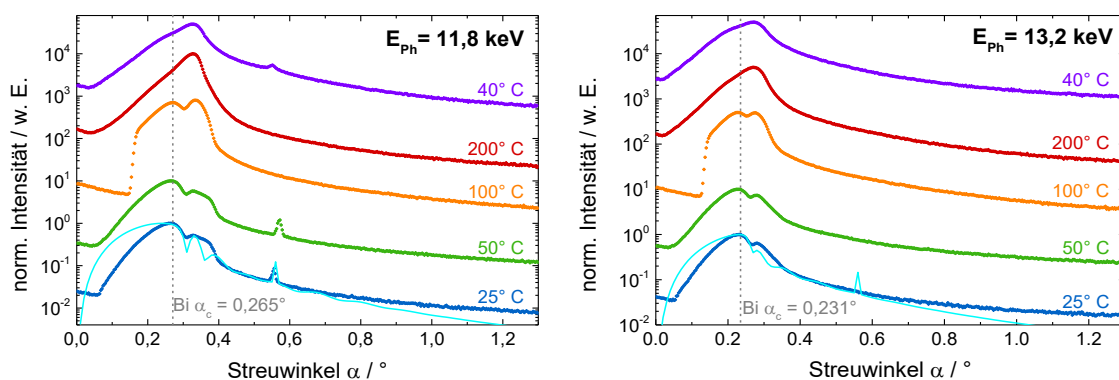


Abbildung 5-26: Logarithmische Darstellung der vertikalen Schnitte durch die Streubilder bei 11,8 keV und bei 13,2 keV innerhalb der Streuebene für jede Messung bei der jeweiligen Temperatur. Die Schnitte sind zur besseren Übersicht normiert, vertikal gegeneinander verschoben und horizontal am Yoneda-Peak beim kritischen Winkel von Bismut bei $\alpha_{c,11,8\text{ keV}} = 0,265^\circ$ bzw. $\alpha_{c,13,2\text{ keV}} = 0,231^\circ$ ausgerichtet (graue Linie). Exemplarisch ist für die Messung bei 25° C die simulierte Streuung zur Bestimmung des richtigen Einfallswinkels eingezeichnet (hellblaue Linie).

100° C und 200° C abzuschätzen. Aufgrund der korrigierten Ausrichtung der Streuwinkel ist nun erkennbar, dass es sich nicht um eine Verschmelzung der beiden Yoneda-Peaks handelt. Durch die Wärmebehandlung nimmt der zweite Yoneda-Peak YoP2, welcher mit der Gold-Bismut-Grenzfläche korreliert, stark an Intensität zu und bleibt schließlich als einzelner Peak übrig. Dies unterstreicht die Vermutung, dass sich durch den Heizprozess nun eine signifikante Menge Gold an der Oberfläche befindet. Für die Messungen bei Raumtemperatur zeigt Abbildung 5-26 exemplarisch die am besten zu den Messdaten passenden Simulationen zur Bestimmung des Einfallswinkels. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst. Die Dicke der Bismutschicht entspricht der Schichtdickenabschätzung aus der Menge des verdampften Materials. Die Schichtdicke des Goldes wurde für die Simulationen als unendlich dick angenommen, so dass kein Signal mehr aus der Gold-Substrat Grenzfläche herrührt. Die Schichtrauheiten liegen in einem realistischen Bereich und die vertikale Höhenkorrelation entspricht dem geringsten simulierbaren Wert, was die Annahme einer unkorrelierten Ober- und Grenzflächenrauheit bestätigt. Der richtige Einfallswinkel für die Messungen bei 25° C wurde auf $\alpha_c = 0,56^\circ \pm 0,01^\circ$ bestimmt, was einer Abweichung von 0,06° vom eingestellten Einfallswinkel entspricht und bei den anderen Messungen entsprechend berücksichtigt wurde. Der zweite Yoneda-Peak YoP2 liegt nicht an der Position des kritischen Winkels von Gold, sondern ist zu kleineren Winkeln hin verschoben. Dies liegt daran, dass der Yoneda-Peak in der inneren Grenzfläche entsteht und Bismut demzufolge ebenfalls an der Streuung beteiligt ist. Hierdurch ändert sich die Dichtedifferenz der an der Streuung beteiligten Medien, sodass der kritische Winkel zu kleineren Winkeln verschoben wird. Gezeigt wird

Tabelle 5-2: Zusammengefasste Ergebnisse der Simulationen des vertikalen Schnitts bei 11,8 keV und 13,2 keV sowie 25° C. Die Schichtdicke des Goldes wird für die Simulation als unendlich angenommen, da kein Signal vom Glassubstrat zu erwarten ist.

Schichtrauheit Bismut σ_{Bi}	Schichtdicke Bismut d_{Bi}	Schichtrauheit Gold σ_{Au}	Hurst- Parameter h	Vertikale Korrelation ζ	Einfallswinkel α_i
$2,6 \pm 0,3 \text{ nm}$	$22 \pm 2 \text{ nm}$	$2,4 \pm 0,2 \text{ nm}$	$0,6 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$0,56 \pm 0,01^\circ$

dies auch in den Spektren der folgenden Auswertung. Die vertikalen Schnitte zeigen bei keiner Temperatur eine Resonant Diffuse Streuung. Dies bestätigt ebenfalls die Annahme, dass die Grenzflächenrauheit und die Oberflächenrauheit bei dieser Probe nicht miteinander korrelieren.

Als nächstes sollen die Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen betrachtet werden, die in Abbildung 5-27 dargestellt sind. Die absoluten Fluoreszenzspektren (Abbildung 5-27 oben) zeigen insgesamt an beiden Kanten ein deutliches Signal für Gold bzw. Bismut. Im Vergleich der Spektren bei verschiedenen Temperaturen zeigt die 200° C-Messung die geringste Fluoreszenz und liefert die schlechteste Datenqualität. Weiterhin fällt auf, dass die Fluoreszenz an der Gold L₃-Kante vor der Wärmebehandlung insgesamt geringer ausfällt als nach der Wärmebehandlung. Die Fluoreszenz an der Bismut L₃-Kante verhält sich hingegen umgekehrt. Werden die bisherigen Ergebnisse mit in die Betrachtung einbezogen, ist dies dadurch zu erklären, dass das Gold aufgrund der Wärmebehandlung an die Oberfläche gelangt, was die Intensität der Gold-Fluoreszenz steigen lässt. Gleichzeitig nimmt dadurch der Anteil des Bismuts und damit die Stärke der Fluoreszenz des Bismuts leicht ab. Bei dem Vergleich der XANES sind scheinbar keine Änderungen der Nahkantenstruktur über den Verlauf der Wärmebehandlung auszumachen. Auch bei der Betrachtung der k²-gewichteten $\chi(k)$ der verschiedenen Temperaturen der jeweiligen Kante untereinander ist festzustellen, dass die Wärmebehandlung wenig bis keine Auswirkung auf eine Änderung der Feinstruktur hat (Abbildung 5-27 Mitte). Die jeweiligen $\chi(k)$ der verschiedenen Temperaturen stimmen gut miteinander überein. Eine Ausnahme bildet das Spektrum bei 200° C (rot), dessen Datenqualität schnell wesentlich schlechter wird als die der restlichen Messungen. Während die $\chi(k)$ an der Goldkante bis etwa 12 Å⁻¹ noch eine gute Auswertbarkeit zeigen, ist an der Bismutkante spätestens oberhalb von 8 Å⁻¹ keine zuverlässige Aussage mehr möglich. Zum einen reicht die Datenqualität nicht mehr aus, zum anderen schließt sich die Gold L₂-Kante an, die eine weitere Auswertung verhindert.

Als letztes sollen noch die Fouriertransformierten der k²-gewichteten $\chi(k)$ einbezogen werden, die jeweils mit entsprechenden Referenzen im unteren Teil von Abbildung 5-27 zu finden sind. An der Gold L₃-Kante ist festzustellen, dass sich die Struktur nicht wesentlich mit der Wärmebehandlung ändert. Mit Ausnahme des Spektrums bei 200° C entsprechen die gemessenen Daten in guter Übereinstimmung den Daten einer Goldreferenzfolie, die bei

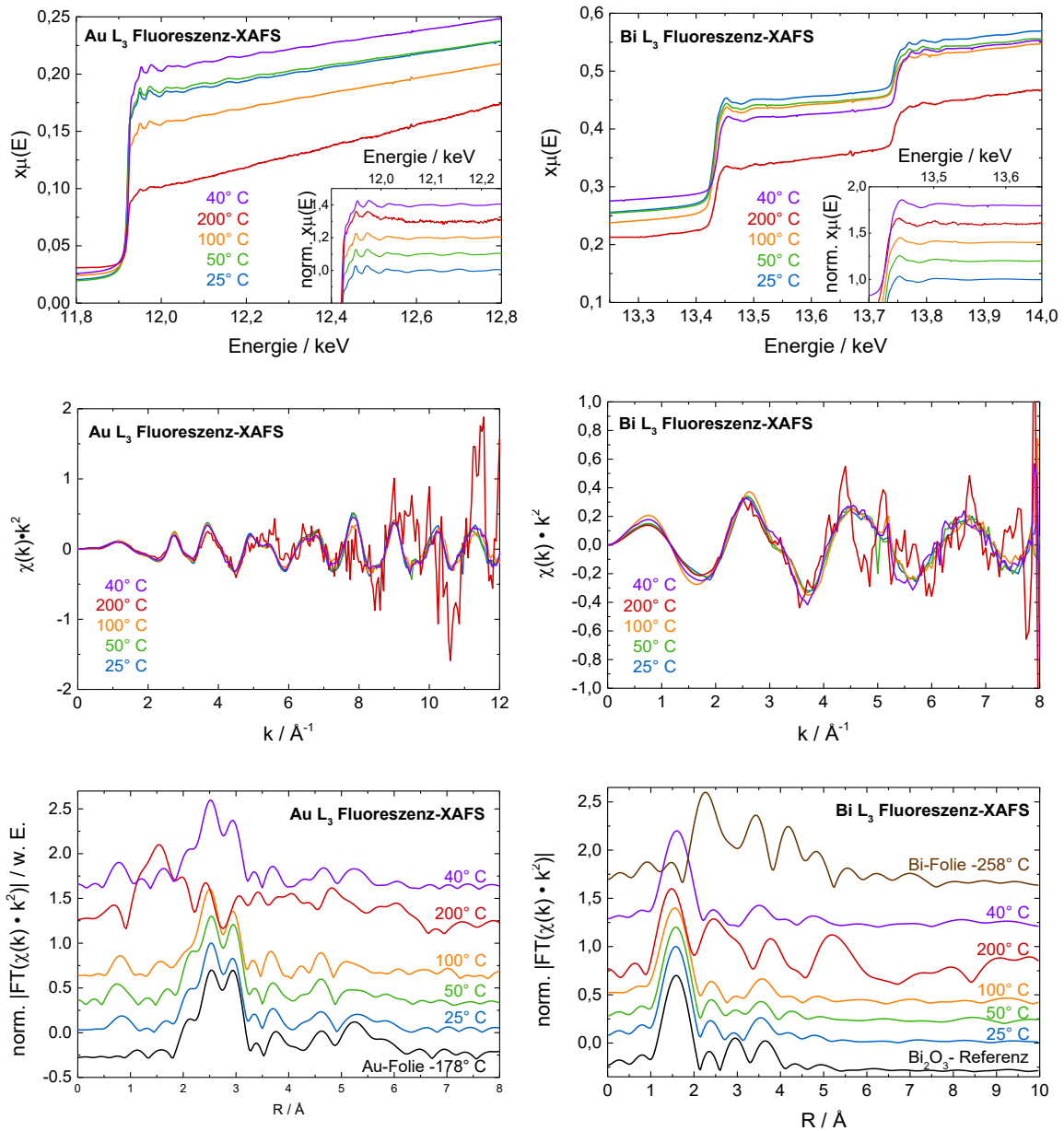


Abbildung 5-27: EXAFS- und XANES-Fluoreszenzspektren des AuBi-Doppelschichtsystems simultan mit den Yoneda-XAFS-Messungen jeweils an der Au L₃- und der Bi L₃-Kante aufgenommen (oben). Die Farben entsprechen den jeweiligen Temperaturen der Wärmebehandlung während der Messungen. Die XANES-Spektren sind normiert und zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben. Ferner sind die k^2 -gewichteten $\chi(k)$ der obigen Spektren (Mitte) und die entsprechenden Fouriertransformierten der $\chi(k)$ mit jeweiliger Referenz (unten) aufgetragen. Letztere sind wiederum normiert und vertikal verschoben sowie nicht phasenkorrigiert.

–178° C gemessen wurde. Insbesondere nach der Wärmebehandlung bei 40° C ist die Struktur von metallischem Gold weiterhin deutlich sichtbar. Die Messung bei 200° C zeigt zwar ebenso einen Doppelpick bei etwa 2,5 Å bzw. 2,9 Å, unterscheidet sich jedoch signifikant von den anderen Spektren, insbesondere durch einen stark ausgeprägten Peak bei etwa 1,5 Å. Während der Doppelpick mit der Au-Au-Koordination korrespondiert, entspricht der Peak bei 1,5 Å einer Au-O-Koordination [Mil06, SiR12]. Auch an der Bismut L₃-Kante sind mit Ausnahme der Messung bei 200° C kaum Unterschiede der Spektren erkennbar, welche gut mit der Bismutoxidreferenz für Bi₂O₃ übereinstimmen. Der Vergleich mit einer Referenzfolie aus metallischem Bismut bei –258° C zeigt hingegen keine Übereinstimmung, sodass die Schicht wesentlich aus Bismut(III)-oxid aufgebaut sein muss. Auch hier sind bei der Messung bei 200° C wieder deutliche Unterschiede feststellbar, die zumindest in Teilen an die metallische Bismutreferenz erinnern. Vor allem der Peak bei etwa 2,3 Å, welcher zu der ersten Bi-Bi-Koordination gehört, ist hier wesentlich ausgeprägter als bei den anderen Messungen. Dies ist ein Indiz für eine teilweise Reduktion des Bismuts einhergehend mit freiwerdendem Sauerstoff, der wiederum mit dem vorhandenen Gold reagieren kann. Insgesamt lässt sich so die Vermutung aufstellen, dass es während der Wärmebehandlung zu einer teilweisen Umlagerung des Sauerstoffs an das Gold und somit einer zeitweisen Bildung von Goldoxid in der Probe kommt. Dieser Effekt ist jedoch aufgrund des edlen Charakters von Gold nach dem Abkühlen der Probe wieder verschwunden.

Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse der Messungen der diffusen Reflexion mit dem Pilatus 100K vorgestellt werden. Die aufgenommenen Spektren der Yoneda-XAFS Messungen an der Au L₃- und Bi L₃-Kante sind in Abbildung 5-28 dargestellt. Die Spektren des ersten und des zweiten Yoneda-Peaks, YoP1 und YoP2, unterscheiden sich erneut deutlich voneinander. Erwartungsgemäß zeigt die Au L₃-Kante vor der Wärmebehandlung keine Goldabsorption im YoP1, sehr wohl aber in YoP2 (Abbildung 5-28 links). Erst ab 100° C bildet sich eine schwach sichtbare Gold-Absorptionskante aus. Diese ist bei 200° C stärker ausgeprägt, was eindeutig darauf schließen lässt, dass zu diesem Zeitpunkt Gold an der äußeren Grenzfläche vorhanden ist. Wie erwartet, weisen die Spektren des zweiten Yoneda-Peaks hingegen sowohl vor als auch während bzw. nach der Wärmebehandlung Gold auf. Aus Abbildung 5-24 wird deutlich, dass für Temperaturen oberhalb von 200° C nicht mehr eindeutig zwei verschiedenen Peaks zu erkennen sind. Die Aussagekraft der

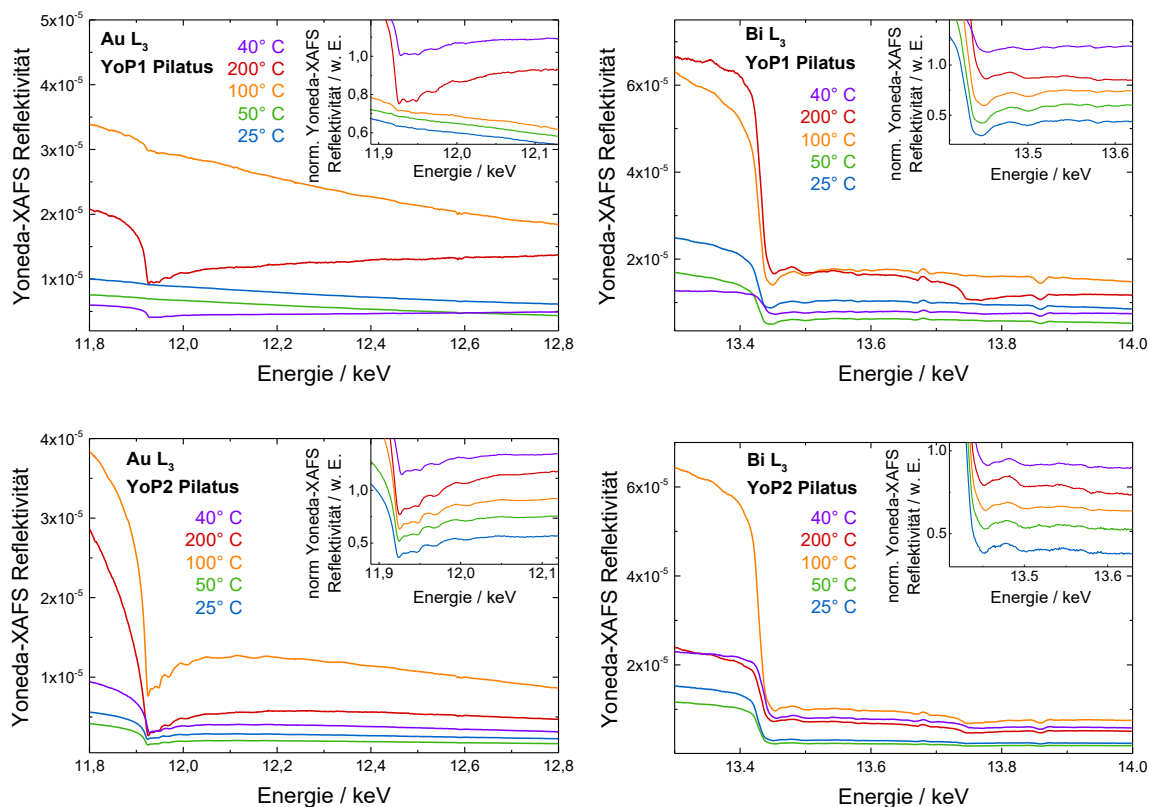


Abbildung 5-28: EXAFS- und XANES-Spektren aus der diffusen Reflexion aus den jeweiligen Yoneda-Peaks YoP1 (oben) und YoP2 (unten) korrespondierend mit der Bi-Vakuum Oberfläche bzw. der Au-Bi-Grenzfläche, gemessen jeweils an der Au L_3 -Kante und der Bi L_3 -Kante mit dem Pilatus 100K. Die verschiedenen Farben der Spektren entsprechen den jeweiligen Temperaturen der Messungen. Die XANES-Spektren sind jeweils normiert und zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben.

absoluten Reflektivitäten ab dieser Messung ist daher weniger zuverlässig. Um die Konsistenz zu wahren, wurden die zwei ROIs jeweils in den Bereichen angelegt, in denen die zwei Peaks vermutet werden (vgl. Abbildung 5-26). Vor allem bei dem Vergleich der 200°C-Messung ist die Dispersion, die die Form der Vorkante bestimmt, in YoP2 wesentlich stärker ausgeprägt als in YoP1. Dies lässt vermuten, dass die Daten aus YoP2 weiterhin nicht von der Proben-Vakuum-Grenzfläche herrühren, sondern in tieferen Probenregionen entstehen. Beim Vergleich der XANES an der Au L_3 -Kante sind keine Veränderungen während der Wärmebehandlung festzustellen. Auch der Vergleich der XANES zwischen YoP1 und YoP2 scheint keine wesentlichen Unterschiede aufzuweisen.

Die Yoneda-XAFS-Spektren an der Bi L_3 -Kante zeigen sowohl im YoP1 als auch im YoP2 eine deutliche Absorptionskante (Abbildung 5-28 rechts). Erneut ist die stärkste absolute

Reflexion bei etwa 100°C zu finden, was vermutlich mit einer Änderung der Grenzflächenrauheiten einhergeht, die die Intensität des Yoneda-Peaks wesentlich bestimmen. Beim Vergleich der XANES-Spektren an der Bi L_3 -Kante sind erneut kaum Unterschiede festzustellen. Einzig die XANES der 40°C - und 200°C -Messungen im YoP1 zeigen im Vergleich zu den vorangegangenen Messungen nach der Wärmebehandlung eine leichte Dämpfung des ersten Peaks. Auffällig ist außerdem, dass die Gold L_2 -Kante zwar wie erwartet in allen YoP2-Spektren in unterschiedlicher Ausprägung zu finden ist, in den YoP1-Spektren jedoch nur bei der 200°C -Messung. Die Spektren bestätigen die Vermutung, dass das Gold durch die Wärmebehandlung an die Oberfläche gelangt.

Die Datenqualität der Spektren hat sich im Vergleich zu der Datenqualität der älteren Messungen an der ESRF enorm verbessert. Sind in den alten Spektren in Abbildung 5-22 zwar die Absorptionskanten erkennbar, verschwindet die Feinstruktur dort jedoch fast vollständig im Rauschen, was eine detaillierte Datenauswertung unmöglich macht. Dank des optimierten Aufbaus an der SuperXAS der SLS konnte die Qualität so deutlich gesteigert werden, dass die Feinstruktur an der Gold L_3 -Kante problemlos bis hin zu etwa 12 \AA^{-1} und an der Bi L_3 -Kante bis hin zu etwa 8 \AA^{-1} auswertbar ist. Dies ist besonders gut in Abbildung 5-29 zu erkennen, die die k^2 -gewichteten $\chi(k)$ der Yoneda-XAFS Spektren aus Abbildung 5-28 darstellt. Die $\chi(k)$ sind in dieser Darstellung nicht normiert. Dadurch ist erkennbar, dass die Feinstruktur in den Messungen bei erhöhten Temperaturen die größte Amplitude aufweist. Ansonsten stimmen die meisten $\chi(k)$ bis auf die Amplitude gut überein. Die größten Abweichungen sind erneut in den Messungen bei 100°C sowie 200°C zu finden. Um die Feinstruktur weiter analysieren zu können, sind die Beträge aller fouriertransformierten, k^2 -gewichteten $\chi(k)$ in Abbildung 5-30 mit einer jeweiligen Referenz dargestellt. Da an der Gold L_3 -Kante im YoP1 für die Temperaturen geringer als 200°C keine Absorption zu beobachten war, fehlen die Daten der jeweiligen Temperatur an dieser Stelle (Abbildung 5-30 oben links). Die Ergebnisse der Messungen an der Bi L_3 -Kante weisen bei allen Temperaturen eine deutliche Ähnlichkeit zur Bismutoxidreferenz Bi_2O_3 auf (Abbildung 5-30 rechts). Insbesondere die Messung bei 25°C zeigt sowohl in YoP1 als auch in YoP2 eine gute Übereinstimmung, was den Schluss nahelegt, dass bereits nach der Deposition an der Gold-Bismut-Grenzfläche im Wesentlichen Bismut(III)-oxid vorliegt. Die Betrachtung der Gold L_3 -Kante bei 25°C in YoP2 zeigt eine Goldstruktur an der Grenzfläche, die der Gold-Referenzfolie sehr nahekommt. Es ist daher davon auszugehen,

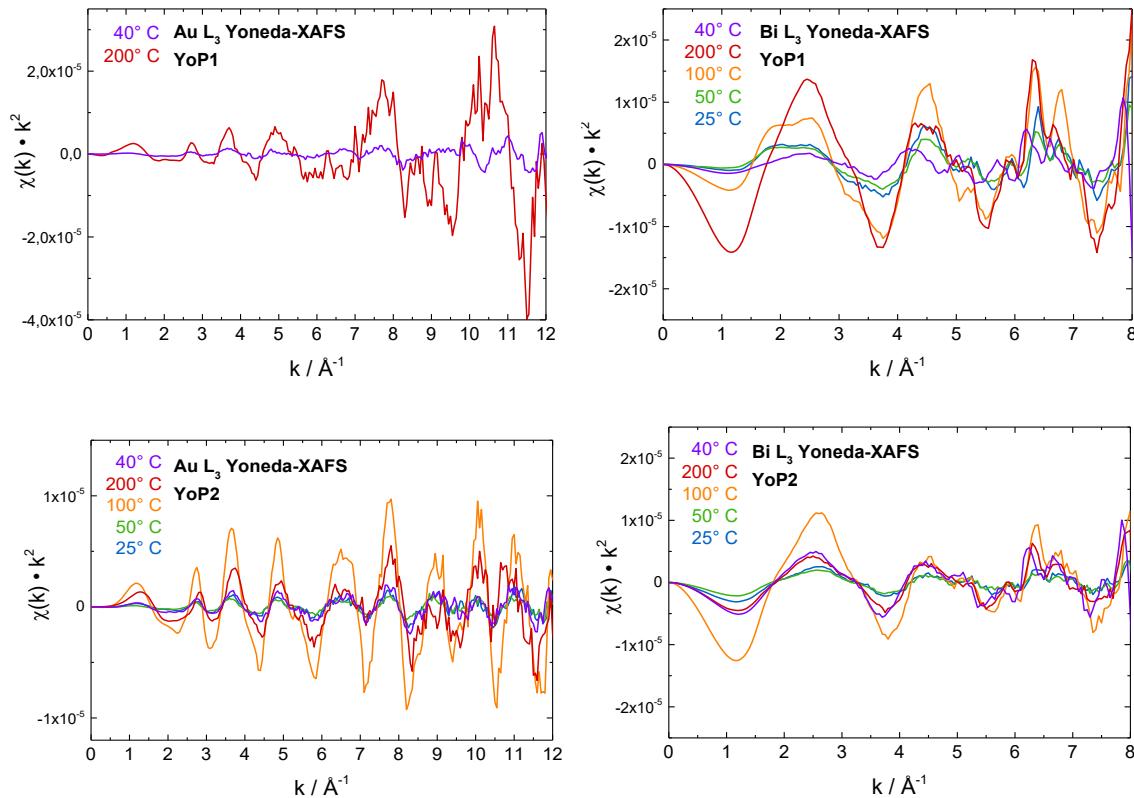


Abbildung 5-29: Die k^2 -gewichtete $\chi(k)$ der Yoneda-XAFS-Spektren aus Abbildung 5-28 an der Au L_3 -Kante (links) und Bi L_3 -Kante (rechts) aus den Yoneda-Peaks YoP1 (oben), die mit der Bismut-Vakuum-Grenzfläche, und YoP2 (unten), die mit der Gold-Bismut-Grenzfläche korrelieren. Die $\chi(k)$ der Messungen an der Au Kante in YoP1 für 25° C, 50° C und 100° C fehlen, da dort noch keine Absorptionskante vorhanden ist.

dass es sich an dieser Stelle um metallisches Gold handelt (Abbildung 5-30 unten links). Dies ändert sich während der Wärmebehandlung in den Daten der Messung bei 100° C und insbesondere bei 200° C. In YoP2 entsteht zunächst ein kleiner Peak bei etwa 1 Å vor den typischen Peaks, die zur Au-Au-Koordination gehören. Dieser Peak ist in der darauffolgenden Messung bei 200° C erheblich stärker ausgeprägt und verschwindet nach dem Abkühlen auf 40° C nahezu komplett. Bei der Betrachtung von YoP1 ist bei der 200° C-Messung ein ähnliches Verhalten zu beobachten, jedoch sind an dieser Stelle die Peaks, welche mit der Au-Au-Koordination korrelieren, nicht vorhanden und entstehen erst nach dem Abkühlen der Probe auf 40° C. Die zusätzliche Betrachtung des Peaks bei etwa 1,7 Å, welcher ebenfalls ein Indiz für oxidiertes Gold ist, liefert folgende Interpretationsmöglichkeit: Das Gold diffundiert während der Wärmebehandlung in lediglich sehr kleinen Agglomeraten von wenigen Goldatomen bis hin zu einzelnen Atomen

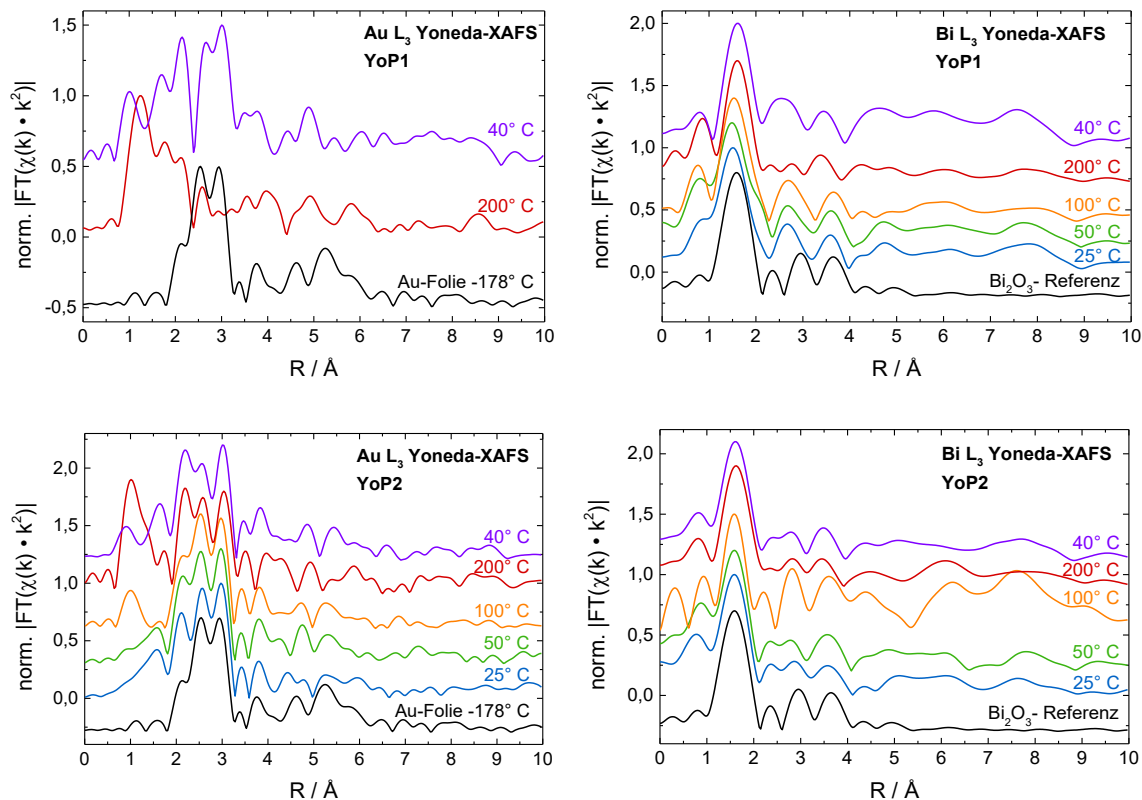


Abbildung 5-30: Die nicht phasenkorrigierten Beträge der fouriertransformierten, k^2 -gewichteten $\chi(k)$ der Spektren aus Abbildung 5-28. Zur besseren Übersicht sind die Messungen normiert und vertikal gegeneinander verschoben.

durch das Bismut hindurch und reagiert dabei mit dem im Bismutoxid vorhandenen Sauerstoff nahe der Oberfläche. Erst beim Abkühlen kommt es dann zu einer erneuten Reduktion des Golds und schließlich zu dem ausgeprägten Peak der Au-Au-Koordination in Abbildung 5-30 (links oben). Das Verhältnis dieses Peaks zum Peak bei etwa 1 Å ist ein Indiz für die Unordnung in der atomaren Struktur [Fra84a, Fra84b]. Da dieses Verhalten bei der Messung der invertierten Probe besser beobachtet werden kann, wird im folgenden Kapitel näher darauf eingegangen.

5.3.2 Ergebnisse der BiAu-Doppelschichtmessungen

Um die bisherigen Ergebnisse besser zu verstehen und die Ergebnisse der Yoneda-XAFS-Messungen verifizieren zu können, wurde die Doppelschicht zusätzlich invertiert hergestellt und ebenfalls während einer Wärmebehandlung an der SuperXAS Strahllinie der SLS vermessen. Dabei handelt es sich um eine etwa 160 nm dicke Bismutschicht auf einem

Glassubstrat, auf der wiederum eine etwa 16 nm dicke Goldschicht per thermischer Gasphasenabscheidung aufgebracht wurde. Die genannten Schichtdicken wurden nach der in Kapitel 5.1.4 beschriebenen Methode aus dem abgewogenen Verdampfungsmaterial abgeschätzt. Eine Besonderheit im Vergleich zur AuBi-Probe aus dem vorangegangenen Kapitel ist, dass die Probe zwischen den Beschichtungsschritten in der Vakuumkammer verbleiben konnte und die Goldschicht unmittelbar im Anschluss an die Bismutbeschichtung aufgebracht wurde. Für die Messung der Spektren wurde initial ein Einfallswinkel von $0,6^\circ$ und mit $t_{int} = 2 \text{ s}$ pro Datenpunkt eine etwas längere Integrationszeit als die der AuBi-Probe gewählt. Gemessen wurde jeweils in einem Energieintervall von 11,8 - 12,8 keV an der Gold L_3 -Kante sowie von 13,2 - 14,0 keV an der Bismut L_3 -Kante inklusive der Gold L_2 -Kante. Die Spektren wurden mit dem in Kapitel 5.1.2 gezeigten, optimierten Aufbau aufgenommen. Die Probe wurde unter Vakuumbedingungen bei etwa $6 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ bis zu einer Temperatur von 280° C schrittweise geheizt. Nach jedem Heizschritt wurde etwa zehn Minuten gewartet, bis sich das System ausreichend lange in Ruhe befand, bevor die Probe erneut justiert und an den oben genannten Absorptionskanten jeweils ein Spektrum aufgenommen wurde. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der letzte Heizschritt bei 280° C die Schmelztemperatur von Bismut von $271,3^\circ \text{ C}$ im Rahmen der Unsicherheit erreicht bzw. leicht überschreitet. Wie auch bei der AuBi-Probe konnte in der zweiten Ionisationskammer I_1 kein sinnvolles Signal gemessen werden. Erneut war die Intensität der Fluoreszenzstrahlung in der Ionisationskammer so stark, dass es zu einer Überlagerung des Fluoreszenzsignals mit dem Signal der Reflexion kam, was eine sinnvolle Auswertung unmöglich macht.

In Abbildung 5-31 sind die Streubilder der einzelnen Messungen jeweils unterhalb der beiden Absorptionskanten und für jede Temperatur dargestellt. Anders als bei der AuBi-Probe ist in diesem Fall während der kompletten Wärmebehandlung der spekuläre Reflex deutlich zu erkennen, sodass daraus die konventionelle spekuläre RefleXAFS bestimmt werden kann. Außerdem ist ein ausgeprägter Yoneda-Peak erkennbar, der im Vergleich mit der AuBi-Doppelschicht eine wesentlich größere vertikale Dimension aufweist. Dass in diesem Fall keine zwei Yoneda-Peaks erkennbar sind, die entsprechend den Grenzflächen zugeordnet werden können, kann verschiedene Gründe haben. Der naheliegendste Grund ist, dass der sichtbare Peak lediglich von der Goldoberfläche herrührt. Ist der kritische Winkel der Deckschicht größer als der kritische Winkel der darunter liegenden Schicht, kann kein

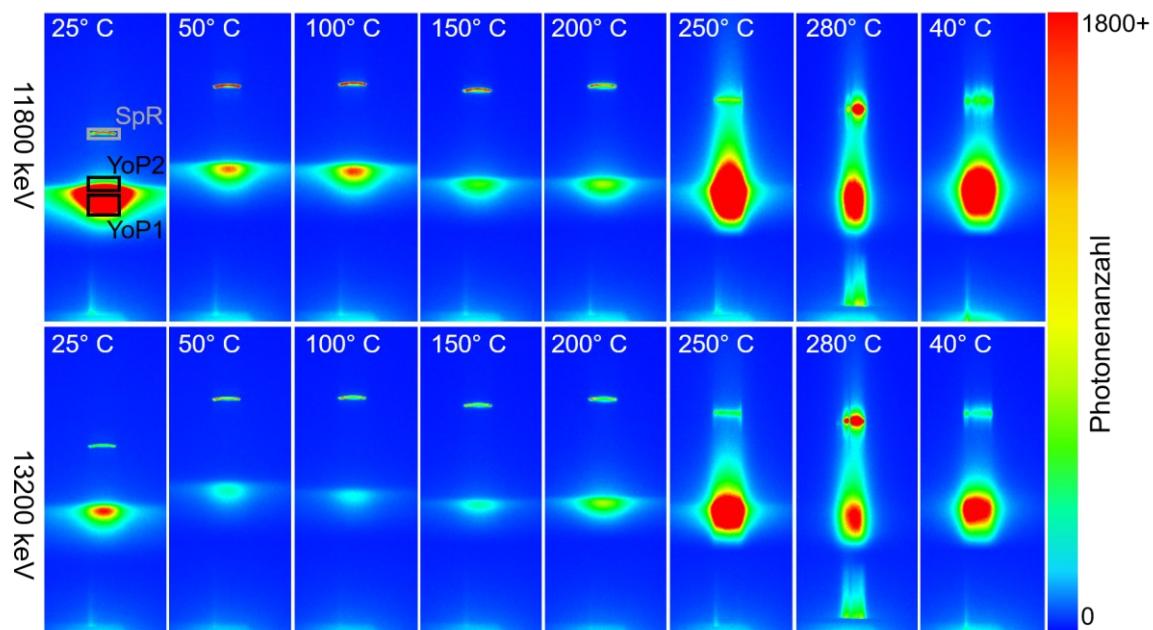


Abbildung 5-31: Streubilder der BiAu-Doppelschicht jeweils unterhalb der Gold L_3 Absorptionskante bei 11,8 keV (oben) und unterhalb der Bismut L_3 Absorptionskante bei 13,2 keV (unten). Von links nach rechts sind die verschiedenen Messungen bei unterschiedlicher Temperatur dargestellt. Zusätzlich sind wieder beispielhaft die ROIs des spekulären Reflexes (SpR) und der Yoneda-Peaks (YoP1 bzw. YoP2) eingetragen.

Yoneda-Peak an der Grenzfläche entstehen (vgl. Kapitel 2.3). Im Allgemeinen ist ein anderer möglicher Grund, dass eine zweite Grenzschicht gänzlich fehlt. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn die Dicke der Deckschicht so gering ist, dass sie selbst keine geschlossene Schicht mehr bildet, lediglich aus einzelnen Clustern besteht oder im extremsten Fall gar nicht vorhanden ist. Letzteres kann ausgeschlossen werden, da beim Herstellen der Probe das gesamte Gold verdampft und die Goldschicht anschließend visuell auf der Probenoberfläche nachgewiesen werden konnte. Aufgrund der uneindeutigen Struktur der Streubilder wurden dennoch zwei Yoneda-Peak ROIs definiert und ausgewertet. Auf diese Weise soll in der folgenden Auswertung die Erkenntnis gewonnen werden, was für die besondere Struktur des gemessenen Yoneda-Peaks verantwortlich ist. Schließlich können so weitere Informationen über die Probenstruktur erlangt werden. Die weitere Betrachtung zeigt eine erhebliche Änderung der Struktur der Streubilder ab einer Temperatur von etwa 250° C, die nach dem Abkühlen bestehen bleibt. Dies spricht für eine ausgeprägte, irreversible Strukturveränderung der Oberfläche. Als letztes ist auffällig, dass die Peakpositionen erneut stark schwanken. Auch in dieser Messung ist die Probenjustage also nicht eindeutig und der reale Einfallswinkel entspricht nicht dem vermeintlich eingestellten. Um die Einfallswinkel

für jede Messung bestimmen zu können, wurden wiederum die vertikalen Schnitte durch die Streubilder extrahiert. Diese sind für jede Messung in Abbildung 5-32 zu sehen. Die erste Messung bei 25° C, bei der der reale Einfallswinkel sogar kleiner als die ursprünglich eingestellten 0,6° ist, zeigt die größte Abweichung zu den restlichen Messungen bei anderen Temperaturen. Bei allen weiteren Messungen liegt der Einfallswinkel deutlich darüber und weicht bis zu 0,17° ab, was gegebenenfalls auf eine leichte Verformung des Substrats oder des Probenhalters durch die Wärmebehandlung zurückzuführen ist. Der einfache Vergleich der absoluten Reflektivitäten ist daher auch bei diesen Messungen nicht zulässig, da diese stark vom Einfallswinkel abhängen. Zur Bestimmung des Winkels wurde exemplarisch wieder der Fit des ersten Schnitts mit eingezeichnet. Weder bei 11,8 keV noch bei 13,2 keV gelingt es mithilfe der Theorie, die Form des Yoneda-Peaks abzubilden. Dennoch funktioniert dies unterhalb der Bismutkante, also abseits der Goldabsorptionen, deutlich besser. Zur reinen Bestimmung des Winkels ist ein besserer Fit nicht nötig, dennoch ist es wünschenswert, an mehr Informationen zu gelangen. Der Fit bei 13,2 keV stellt den Verlauf gut dar. Die Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst. Die Schichtdicke des Goldes fällt wesentlich geringer aus als durch die Abschätzung bei der Herstellung erwartet.

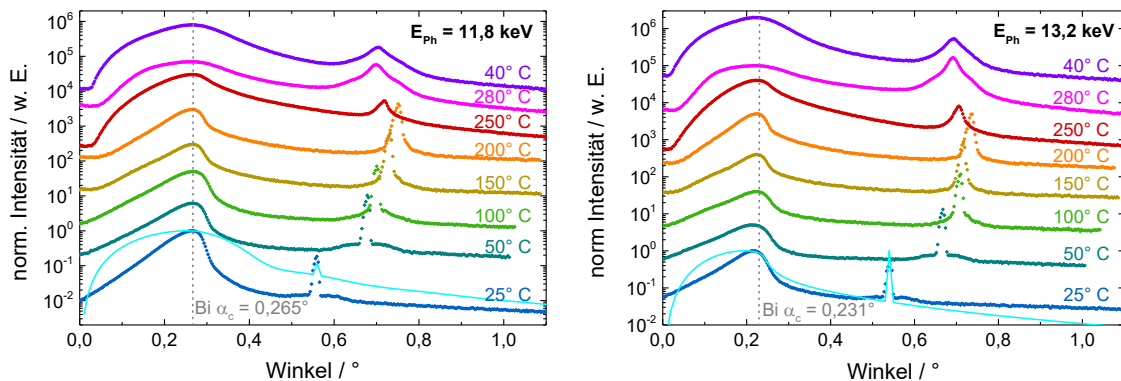


Abbildung 5-32: Logarithmische Darstellung der vertikalen Schnitte durch die Streubilder bei 11,8 keV (links) und bei 13,2 keV (rechts) innerhalb der Streuebene für jede Messung bei der jeweiligen Temperatur. Die Schnitte sind zur besseren Übersicht normiert, vertikal gegeneinander verschoben und horizontal am Yoneda-Peak beim kritischen Winkel von Bismut bei $\alpha_{c,11,8 \text{ keV}} = 0,265^\circ$ bzw. $\alpha_{c,13,2 \text{ keV}} = 0,231^\circ$ ausgerichtet (graue Linie). Diese Ausrichtung wurde aufgrund verschiedener Indizien motiviert, die darauf hinweisen, dass das Bismut nicht vollständig von der Goldschicht bedeckt ist. Exemplarisch ist für die Messung bei 25° C die simulierte Streuung zur Bestimmung des richtigen Einfallswinkels eingezeichnet (hellblaue Linie).

Tabelle 5-3: Zusammenfassung der Fitergebnisse der vertikalen Schnitte bei 11,8 keV und 13,2 keV bei 25° C. Aufgrund der Qualität der Fits wurde der Fit bei 13,2 keV stärker gewichtet und die Fehler größer abgeschätzt. Die Schichtdicke des Bismuts wird in der Simulation als unendlich angenommen, da vom Glassubstrat kein Signal zu erwarten ist.

Schicht- rauheit Gold	Schichtdicke Gold	Schicht- rauheit Bismut	Hurst- Parameter	vertikale Korrelation	Einfalls- winkel
σ_{Au}	d_{Au}	σ_{Bi}	h	ζ	α_i
$5 \pm 3 \text{ nm}$	$5 \pm 3 \text{ nm}$	$2,2 \pm 0,5 \text{ nm}$	$0,9 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$0,55$ $\pm 0,01^\circ$

Zusätzlich ist zu sehen, dass die Schichtrauheit der Goldschicht den gleichen Wert annimmt. Die relative Dichte der Goldschicht wurde im Fit auf $\rho_{rel} = 0,55 \pm 0,12$ abgeschätzt. Es ist also davon auszugehen, dass es sich bei der Goldschicht nicht um eine geschlossene Schicht handelt, sondern eher um einzelne Goldcluster, deren Größenordnung im Bereich der Rauheit der Bismutschicht liegt. Diese Theorie wird durch die Form des Yoneda-Peaks in den Streubildern vor der Wärmebehandlung unterstützt, da diese ausgeprägten Intensitäten senkrecht zur Streuebene zeigen ($q_y > 0$). Dies ist grundsätzlich ein Indiz für eine lateral strukturierte Oberfläche [Sch132, Pau15] und erklärt weiterhin, warum der Fit vor der Goldabsorption den eigentlichen Funktionsverlauf der Messung nicht richtig abbilden kann. Die Möglichkeit einer nicht geschlossenen Goldschicht wird durch die hier verwendete Simulation mit Hilfe der DWBA nicht abgedeckt. In der Nähe der Goldabsorptionskanten schlägt dieser Effekt deutlicher zu als fernab der Kanten bei 13,2 keV. Daher ist der Streuverlauf unterhalb der Bismutkante leichter abzubilden. Schließlich spricht auch das Fehlen der Resonant Diffusen Streuung dafür, dass die zwei potentiellen Oberflächenrauheiten nicht miteinander korrelieren, sodass die Messungen insgesamt das oben angenommene Modell einer nicht geschlossenen Goldschicht unterstützen.

Zur weiteren Auswertung der Messungen sollen die Ergebnisse der Fluoreszenz-XAFS, welche simultan mit aufgenommen wurden, betrachtet werden. In Abbildung 5-33 sind alle aus der Fluoreszenz bestimmten Spektren, deren k^2 -gewichteten $\chi(k)$ und die

entsprechenden Fouriertransformierten dargestellt. Die Betrachtung der EXAFS-Spektren zeigt eine starke Intensitätsschwankung des Fluoreszenzsignals im Verlauf der Wärmebehandlung (Abbildung 5-33 oben). Dies liegt zum einen an einer strukturellen Änderung in der Probe, zum anderen an der bedingten Abhängigkeit der Intensität des Fluoreszenzsignals vom Einfallswinkel der anregenden Strahlung. Ein einfacher Vergleich der Intensitäten ist demnach nicht zulässig, auch wenn die Abhängigkeit vom Einfallswinkel geringer ausfällt als bei RefleXAFS-Messungen. Am stärksten ändert sich der Einfallswinkel zwischen den Messungen bei 25° C und 50° C (vgl. Abbildung 5-32), die Intensität der Fluoreszenz ändert sich bei diesem Temperaturschritt jedoch nur geringfügig (vgl. Abbildung 5-33 oben). Gleichzeitig ist in diesem Temperaturschritt keine nennenswerte Änderung der Feinstruktur sichtbar (vgl. Abbildung 5-33 Mitte links und unten links). Die vergleichsweise starke Änderung des Einfallswinkels hat somit nur einen sehr geringen Einfluss auf die Spektren. Im Gegensatz dazu ändern sich die Einfallswinkel bei nachfolgenden Temperaturschritten nur noch geringfügig, die Intensität der Fluoreszenz hingegen deutlich. Dies lässt den Schluss zu, dass die starken Änderungen in der Intensität der Fluoreszenz nur geringfügig durch die Einfallswinkel beeinflusst werden und auf strukturelle Änderungen in der Probe hindeuten. Wie erwartet ist demnach festzustellen, dass mit der Wärmebehandlung die EXAFS an beiden Kanten gedämpft wird. Insbesondere die Messung bei 280° C, die oberhalb des Schmelzpunktes von Bismut durchgeführt wurde, zeigt keine bzw. kaum Oszillationen, jedoch ein starkes Rauschen und muss bei der folgenden Auswertung entsprechend berücksichtigt werden. Weiterhin ist zu sehen, dass sich die XANES an der Goldkante nach der Temperaturbehandlung nicht wieder erholt und nach dem Abkühlen eine leicht geänderte Struktur aufweist. Der Kantenhub fällt ebenfalls geringer aus. Auch die XANES der Bi-Kante ändert sich im Verlauf der Wärmebehandlung und der Kantenhub ist im Anschluss an die Wärmebehandlung sogar größer als vorher (siehe Abbildung 5-33 oben rechts). Deutlicher werden diese Ergebnisse bei der Betrachtung der k^2 -gewichteten $\chi(k)$ (siehe Abbildung 5-33 Mitte). Für beide Feinstrukturen wurden jeweils noch Referenzmessungen an einer Goldfolie bzw. einer metallischen Bismutfolie sowie einer Bismut(III)-Oxid Referenz eingefügt. Bei der Gold-Feinstruktur zeigt sich, dass es über den Verlauf der Wärmebehandlung bis auf eine leichte Verschiebung in der Phase keine wesentlichen Veränderungen der Feinstruktur gibt. Die Datenqualität zeigt sich bei den

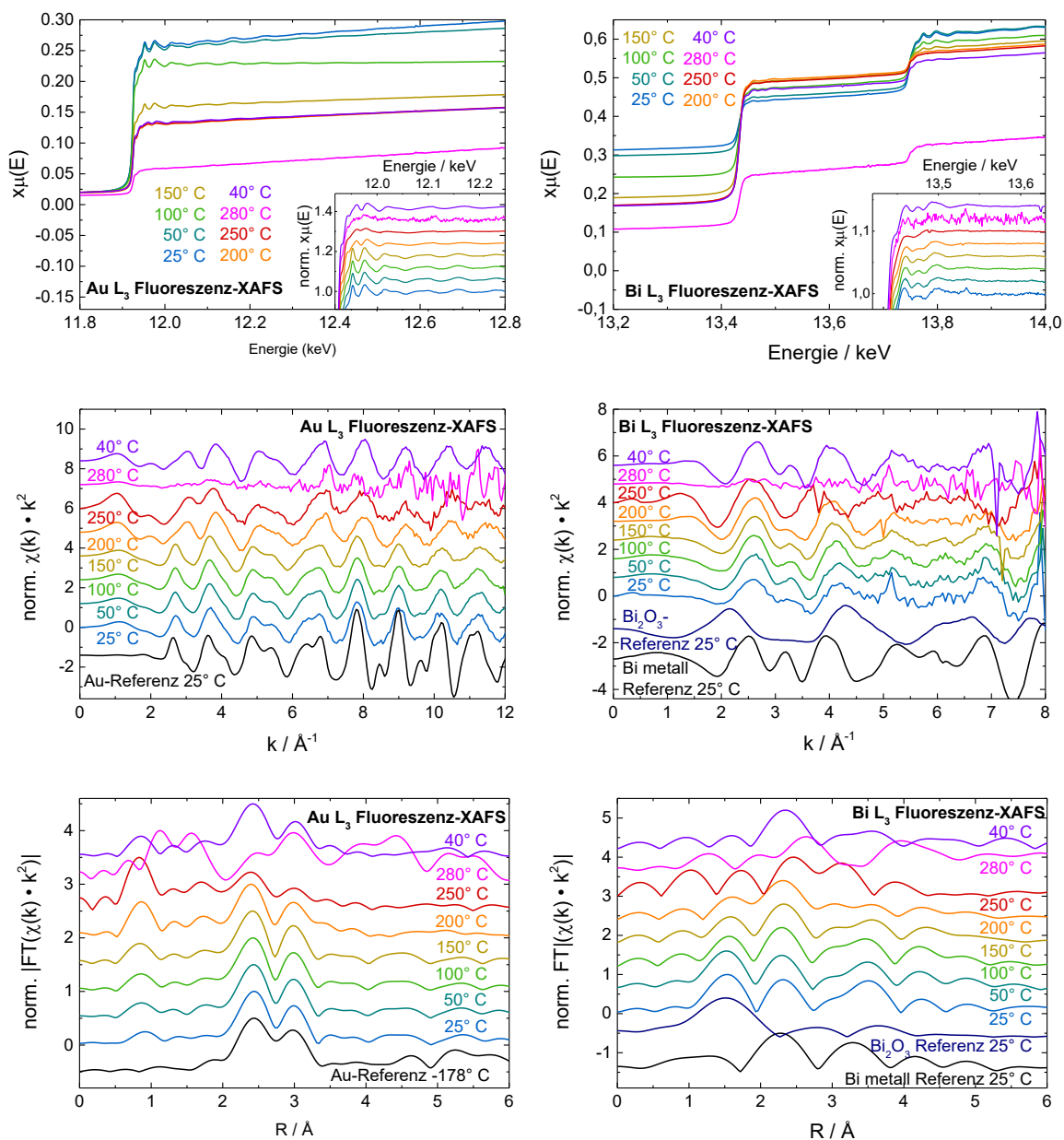


Abbildung 5-33: EXAFS- und XANES-Fluoreszenzspektren des BiAu-Doppelschichtsystems simultan mit den Yoneda-XAFS-Messungen jeweils an der Au L₃ und der Bi L₃-Kante aufgenommen (oben). Die Farben entsprechen den jeweiligen Temperaturen der Wärmebehandlung während der Messungen. Die XANES-Spektren sind normiert und zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben. Ferner sind die k^2 -gewichteten $\chi(k)$ der obigen Spektren (Mitte) und die entsprechenden nicht phasenkorrigierten Fouriertransformierten der $\chi(k)$ mit jeweiliger Referenz (unten) aufgetragen. Alle Spektren sind normiert und zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben.

meisten Messungen bis 12 \AA^{-1} als zufriedenstellend und bietet sogar bei 250° C eine zuverlässige Auswertung der Feinstruktur bis zu etwa 10 \AA^{-1} . Lediglich die Messung bei 280° C macht eine Auswertung der Feinstruktur bei dieser Messung unmöglich. Das gleiche Bild zeigt sich bei den $\chi(k)$ der Bismutkante. Durch die Temperaturbehandlung am Schmelzpunkt des Bismuts ist statt einer Feinstruktur lediglich starkes Rauschen erkennbar. Obwohl die Datenqualität nicht besonders gut ist, da das Bismut vom Gold verdeckt wird, verbessert sie sich nach der Wärmebehandlung, sodass eine gute Übereinstimmung der Feinstruktur mit metallischem Bismut erkennbar ist. Schließlich sind noch die Beträge der fouriertransformierten $\chi(k)$ in Abbildung 5-33 (unten) dargestellt. Unter Vernachlässigung der Messung bei 280° C zeigen die Daten der Goldkante auch hier keine wesentlichen Änderungen im Laufe der Wärmebehandlung. Der Vergleich mit der metallischen Goldreferenz zeigt während jedem Heizschritt eine gute Übereinstimmung. Die größte Veränderung in den Daten ist der vermeintlich wachsende Peak bei etwa 1 \AA und eine Änderung der Struktur bei $> 4 \text{ \AA}$ (siehe Abbildung 5-34). Üblicherweise werden Beiträge unterhalb von etwa $1,5 \text{ \AA}$ als Artefakte aus der Fouriertransformation aufgrund eines nicht ausreichend guten Untergrundabzugs nicht berücksichtigt. Tatsächlich hängt dieser Peak jedoch von Doppelanregungen im Absorberatom ab und hat daher unabhängig von der geordneten Struktur des Festkörpers, wie beispielsweise amorphe oder kristalline Strukturen, immer die gleiche Intensität [Fra84a, Fra84b]. Das Verhältnis zwischen diesem Peak und dem Peak der Au-Au-Koordination bei $2,4 \text{ \AA}$ bzw. 3 \AA ist daher ein Indiz für die strukturelle Ordnung im Festkörper. Bei den absoluten Beträgen der Fouriertransformation in Abbildung 5-34 ist deutlich zu sehen, dass die Höhe des Peaks bei etwa 1 \AA nahezu konstant bleibt. Ab einer Temperatur von 200° C brechen die Peaks der Au-Au-Koordination allerdings sichtbar ein. Zusammen mit der Änderung bei $R > 4 \text{ \AA}$ wird somit deutlich, dass die Höhe der Peaks wesentlich durch die wärmeinduzierte Unordnung in der Kristallstruktur bestimmt wird, die sich in Teilen nach dem Abkühlen wieder reduziert. An der Bismutkante zeigen die Beträge der Fouriertransformierten in Abbildung 5-33 (unten) vor der Wärmebehandlung eine Überlagerung aus der metallischen Bismut- und der Bismut(III)-Oxid-Referenz. Wird die Messung bei 280° C vernachlässigt kann beobachtet werden, wie sich der Peak der Bi-O-Koordination bei etwa $1,5 \text{ \AA}$ im Vergleich zum Peak der Bi-Bi-Koordination bei etwa $2,3 \text{ \AA}$ verringert. Das Verhältnis der beiden Peakmaxima ist in

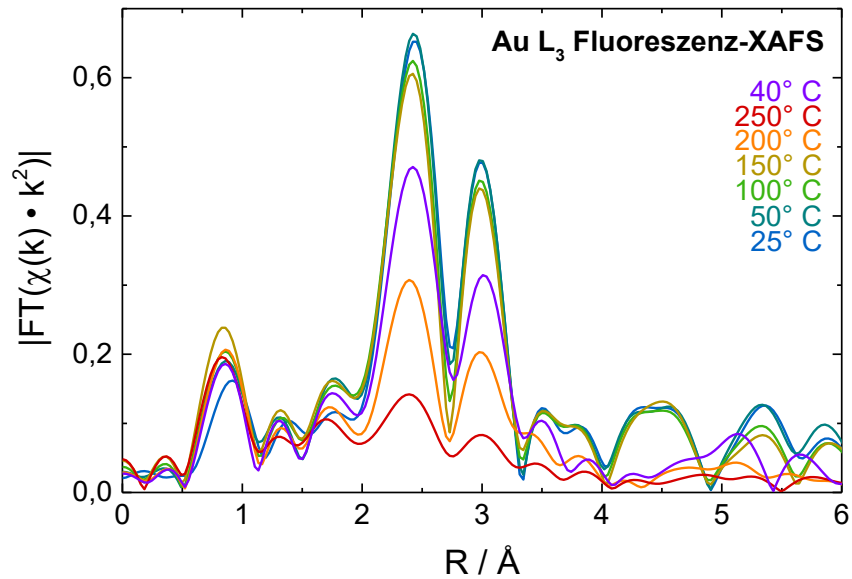


Abbildung 5-34: Beträge der nicht phasenkorrigierten, fouriertransformierten $\chi(k)$ aus Abbildung 5-33 der Au L₃-Kante. Zur besseren Übersicht wurde die Messung bei 280° C und die Referenz entfernt.

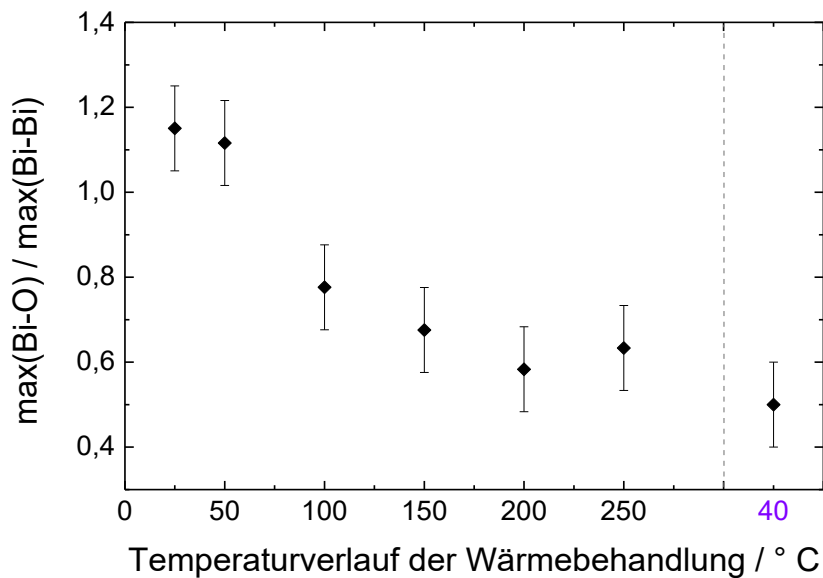


Abbildung 5-35: Verhältnisse der Maxima des Peaks der Bi-O-Koordination bei 1,5 Å und der Bi-Bi-Koordination bei 2,3 Å im Verlauf der Wärmebehandlung. Die Messung bei 280° C fehlt, da die Peaks dort nicht existieren. Die Fehler wurden bei der Bestimmung der Maxima abgeschätzt.

Abbildung 5-35 gegen den Verlauf der Wärmebehandlung aufgetragen. Bis etwa 200° C reduziert sich das Bismut in der Probe durch vermeintliches Ausgasen in das Vakuum. Anschließend bleibt das Verhältnis von Bi-Bi zu Bi-O mit etwa 2:1 im Rahmen der Unsicherheiten konstant. Schließlich zeigt die Feinstruktur nach der Wärmebehandlung eine bessere Übereinstimmung mit der metallischen Bismutreferenz. Es kann die Vermutung aufgestellt werden, dass das restliche Bismutoxid an oder nahe der Oberfläche vorhanden ist. An dieser Stelle kann die in Abbildung 5-36 dargestellte Auswertung der mit dem Pilatus 100K aufgenommenen Reflexionsspektren weiterhelfen. In Bezug auf die absoluten Reflektivitäten muss berücksichtigt werden, dass diese eine stärkere Abhängigkeit vom Einfallswinkel zeigen als die Fluoreszenzspektren. Die Normierung der Daten fand auf dem in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Weg statt und liefert insgesamt plausible Ergebnisse. Als erstes ist festzustellen, dass die Wahl von zwei unterschiedlichen Regionen von Interesse im Bereich des Yoneda-Peaks einen deutlichen Mehrwert bietet. Zu erkennen ist dies beim Vergleich zwischen den Daten aus YoP1 und YoP2 vor allem anhand von zwei Merkmalen: Das erste bezieht sich auf den Verlauf des Spektrums bzw. die Krümmung der Kante. Reflexionskurven, die an Oberflächen aufgenommen werden, zeigen üblicherweise einen nahezu waagerechten Verlauf und einen extremen Abfall der Reflektivität an der Absorptionskante (siehe Abbildung 5-36 links, Mitte). Kommt das Signal aus tieferen Bereichen der Probe, wie aus einer vergrabenen Grenzschicht, sorgt die Dispersion im darüberliegenden Material für eine Krümmung des Kantenbereichs, wie sie insbesondere bei der 25° C Messung in Abbildung 5-36 (links, unten) zu sehen ist. Das zweite Merkmal fällt bei der Betrachtung der XANES auf, deren Verlauf einen deutlich ausgeprägteren ersten Peak suggeriert. Diese vermeintlich starke Ausprägung rührt jedoch ebenfalls von dem Verlauf der Dispersion her (vgl. Abbildung 2-2) und zeigt bei korrektem Untergrundabzug, dass es sich nicht um eine stark ausgeprägte Whiteline handelt. Es ist daher davon auszugehen, dass die so extrahierten Spektren aus unterschiedlich tiefen Bereichen der Probe kommen und die initiale Festlegung zweier unterschiedlicher ROIs daher von Vorteil ist. Die Spektren und die XANES an der Gold L₃-Kante zeigen, dass sich sowohl der Kantenhub als auch die Ausprägung der Feinstruktur als Funktion der Wärmebehandlung sichtlich ändern. Eine weitere Dämpfung der Feinstruktur ist mit steigender Temperatur aufgrund der thermischen Unordnung zu erwarten. Nach dem Abkühlen der Probe erholt sich die Ausprägung der Feinstruktur jedoch nicht komplett und der Kantenhub fällt ebenfalls geringer aus als vor der

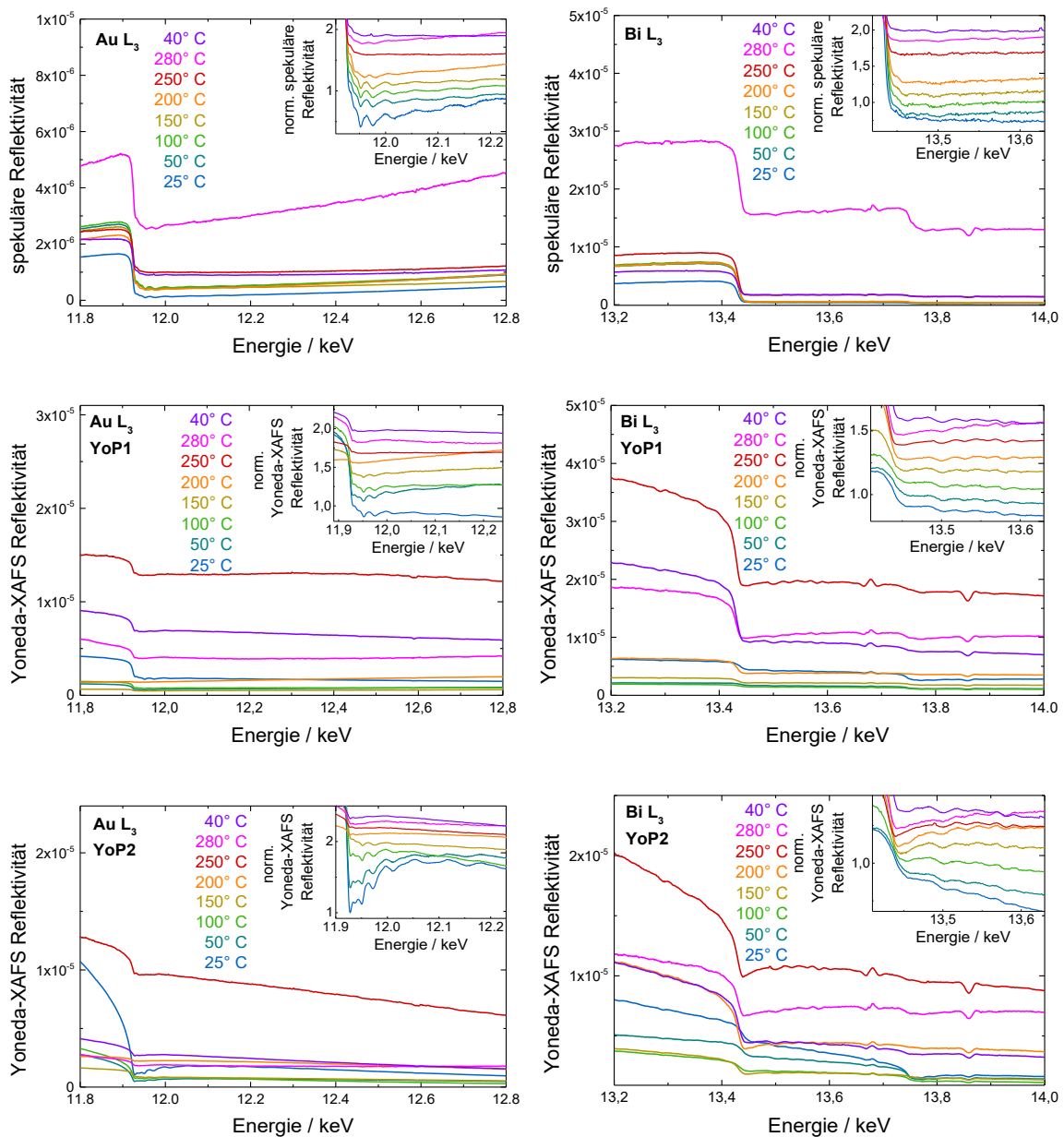


Abbildung 5-36: EXAFS- und XANES-Spektren aus der spekulären (oben) und diffusen Reflexion aus den jeweiligen Yoneda-Peaks YoP1 (Mitte) und YoP2 (unten) jeweils an der Au L₃-Kante (links) und der Bi L₃-Kante (rechts) mit dem Pilatus 100K gemessen. Die verschiedenen Farben der Spektren entsprechen den jeweiligen Temperaturen der Wärmebehandlung. Die XANES-Spektren sind jeweils normiert und zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben.

Wärmebehandlung. Insbesondere im Yoneda-Peak sind dies deutliche Indikatoren dafür, dass sich nach der Wärmebehandlung weniger Gold an der Oberfläche befindet. Die Dämpfung der Oszillationen nach der Wärmebehandlung, die auch im spekulären Reflex eindeutig auszumachen sind, können nach der Wärmebehandlung zum einen von einer größeren statistischen Unordnung herrühren. Zum anderen, insbesondere bei einem verhältnismäßig steilen Einfallswinkel von etwa $0,7^\circ$, können diese Dämpfungen jedoch auch von einer Selbstabsorption herrühren, sollten die Goldcluster von Bismut umgeben sein. An der Bismut L_3 -Kante hingegen zeigt sich im Vergleich zur Goldkante ein nahezu umgekehrtes Bild (siehe Abbildung 5-36 rechts). Der Kantenhub der Bismut-Absorptionskante als Funktion der Wärmebehandlung wird tendenziell größer und die Feinstruktur ausgeprägter. Das Spektrum aus dem spekulären Reflex hingegen enthält nach der Wärmebehandlung zwar weniger Rauschen und hat eine vermeintlich bessere Datenqualität, jedoch ist auch hier kaum eine Feinstruktur erkennbar. Die Kantenhöhe von Bismut sind im spekulären Reflex dafür sehr stark ausgeprägt und zeigen in dieser Darstellung wenig Veränderung. Um dennoch an aussagekräftige Informationen bezüglich der Kantenhöhe und damit der Mengenteile von Bismut und Gold zu gelangen wurden die Verhältnisse der Kantenhöhe der Bi L_3 - zur Au L_2 -Kante bestimmt und als Funktion der Wärmebehandlung in Abbildung 5-37 aufgetragen. Da sich beide Kanten innerhalb eines Spektrums befinden, ist dieser Vergleich bei Messungen in reflektierender Geometrie belastbarer als der Vergleich zwischen unterschiedlichen Spektren. Dies liegt darin begründet, dass die Position des Strahls auf der Probe schwankt, insbesondere wenn bei stark unterschiedlichen Energien und an Strahllinien gemessen wird, an denen kein sogenannter fixed-exit Monochromator eingebaut ist. Zu Beginn der Wärmebehandlung stimmt das Verhältnis aus den Messungen der Fluoreszenz und den beiden Yonedabeiträgen im Rahmen der Unsicherheiten überein und gibt etwa ein Verhältnis von 1:1 an. Da es sich hierbei um einen Vergleich einer L_3 - zu einer L_2 -Kante handelt und eine absolute Bestimmung der Anteile alleinig durch die Ausprägung des Kantenhubs generell nicht ohne Weiteres zulässig ist, ist vor allem die Entwicklung der Verhältnisse im Verlauf der Wärmebehandlung von Interesse. Wird der Kantenunterschied jedoch berücksichtigt und wird weiterhin angenommen, dass es sich in grober Näherung um einen Faktor zwei zwischen der Gold L_3 - der L_2 -Kante handelt, bedeutet dies, dass es sich an der Oberfläche bzw. im

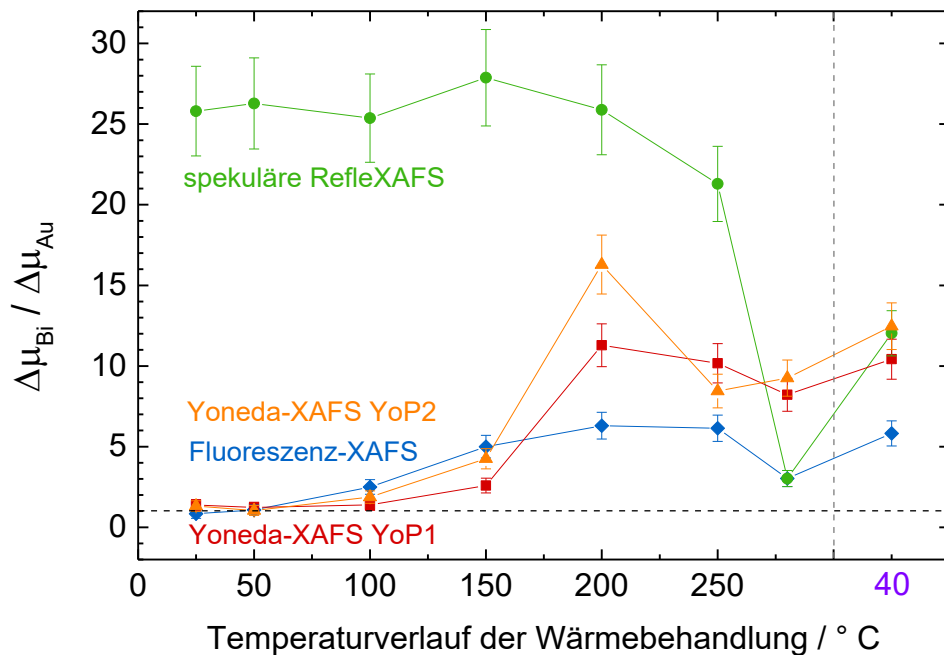


Abbildung 5-37: Verhältnis der Kantenhöbe der Bi L_3 - und der Au L_2 -Absorptionskante als Funktion der fortschreitenden Wärmebehandlung. Die horizontale Linie zeigt ein Verhältnis von eins und die vertikale Linie markiert den Schnitt der Wärmebehandlung bzw. das Abkühlen der Probe. Die Fehlerabschätzung beruht auf dem Rauschen und der Steigung der Vor- und Nachkantenbereiche, berücksichtigt jedoch keine Unsicherheiten, die aus der Schwankung des Einfallswinkels herrühren. Insbesondere bei den Daten aus YoP2 ist die Vorkante durch die Dispersion nicht eindeutig festgelegt, was nicht vollständig und sinnvoll durch den Fehler abgedeckt werden kann.

oberflächennahen Bereich der Probe um ein Bismut zu Gold Verhältnis von etwa 1:2 handelt. Dieses Verhältnis passt gut zu den Fitergebnissen aus den vertikalen Schnitten der Streubilder in Abbildung 5-32 bzw. Tabelle 5-3, die eine Rauheit der Goldschicht in der gleichen Größenordnung wie die Schichtdicke angeben und insbesondere eine relative Dichte von $\rho_{rel} = 0,55 \pm 0,12$ liefern. In beiden Yoneda-ROIs und daher an bzw. nahe der Oberfläche ist sowohl eine Goldabsorption als auch eine Bismutabsorption zu finden. Die Ergebnisse bestätigen daher, dass es sich nicht um eine geschlossene Goldschicht handelt, sondern vielmehr um Goldcluster, die eine wellige Bismutoberfläche zu etwa 50% bis 70% bedecken. Das Verhältnis im spekulären Reflex in Abbildung 5-37 hingegen weicht zu Beginn deutlich von den anderen ab. Wie bereits erläutert, stammen die Signale aus den Yoneda-ROIs und der Fluoreszenz aus der Oberfläche bzw. einem oberflächennahen Bereich der Probe, insbesondere da die Goldbedeckung nach bisherigen Erkenntnissen keine

geschlossene Schicht ist. Der spekuläre Reflex hingegen liefert aufgrund des steilen Einfallswinkels von etwa $0,7^\circ$ ein Signal, welches mehr Informationen aus dem Vollmaterial beinhaltet. Das Verhältnis fällt daher wesentlich stärker zugunsten des Bismuts aus. Wird weiter der Verlauf der Verhältnisse betrachtet, zeigt sich bei allen drei oberflächennahen Signalen ein ähnliches Verhalten. Mit fortschreitender Wärmebehandlung steigt ab etwa 100°C der Bismutanteil langsam zwischen 150°C und 200°C stark an, bevor das Verhältnis ab etwa 250°C grob konstant bleibt. Der Verlauf des spekulären Reflexes zeigt erneut ein auffällig anderes Verhalten. Ist das Verhältnis hier bis etwa 200°C nahezu konstant, fällt es anschließend plötzlich ab und liegt nach der Wärmebehandlung auf dem Niveau der Verhältnisse aus den Yoneda-ROIs. Die Messung bei 280°C soll auch hier vernachlässigt werden. Da das Signal wie oben beschrieben aus einer tieferen Probenregion herrührt, zeigt der Verlauf, dass der Goldanteil innerhalb der Probe zunimmt und schließlich ähnlich groß ist wie im oberflächennahen Bereich. Insgesamt zeichnet sich hier ein konsistentes Bild ab. Während der Goldanteil in der oberflächennahen Region abnimmt, steigt er in der tieferen Probenregion mit leichter Verzögerung an. Wird das oben beschriebene Modell von Goldclustern auf einer Bismutoberfläche zugrunde gelegt, passt das Verhalten der in Abbildung 5-37 gezeigten Verläufe zu einem Bild, bei dem die Goldcluster im Laufe der Wärmebehandlung langsam in die Bismutschicht hineindiffundieren und sich innerhalb des gemessenen Bereichs der Probe homogen verteilen. Weitere Informationen zur Evaluierung dieses Modells können aus den k^2 -gewichteten $\chi(k)$ und den zugehörigen Fouriertransformierten in Abbildung 5-38 bzw. Abbildung 5-39 gewonnen werden. Wie schon die Spektren in Abbildung 5-36 vermuten lassen, zeigen auch die $\chi(k)$ in Abbildung 5-38 an der Goldkante für die Messungen von 25°C bis 150°C eine gute Datenqualität, die in allen drei Beiträgen ohne Weiteres eine Auswertung bis 8 \AA^{-1} erlaubt. Dabei handelt es sich eindeutig um metallisches Gold, wie der qualitative Vergleich mit einer gemessenen Goldreferenzfolie zeigt. Ab einer Temperatur von etwa 200°C wird die Datenqualität deutlich schlechter. Bis auf die Messungen im spekulären Reflex verschwindet die Feinstruktur fast gänzlich im Rauschen. Die Messungen bei 250°C und 280°C zeigen in keinem der Beiträge mehr eine Feinstruktur. Die bei 200°C noch erkennbare Feinstruktur im spekulären Reflex (siehe Abbildung 5-38 oben links) bestätigt das obige Modell. Beginnen die Goldcluster bei etwa 150°C in die Bismutschicht einzusinken, wird die Feinstruktur des Goldes an der

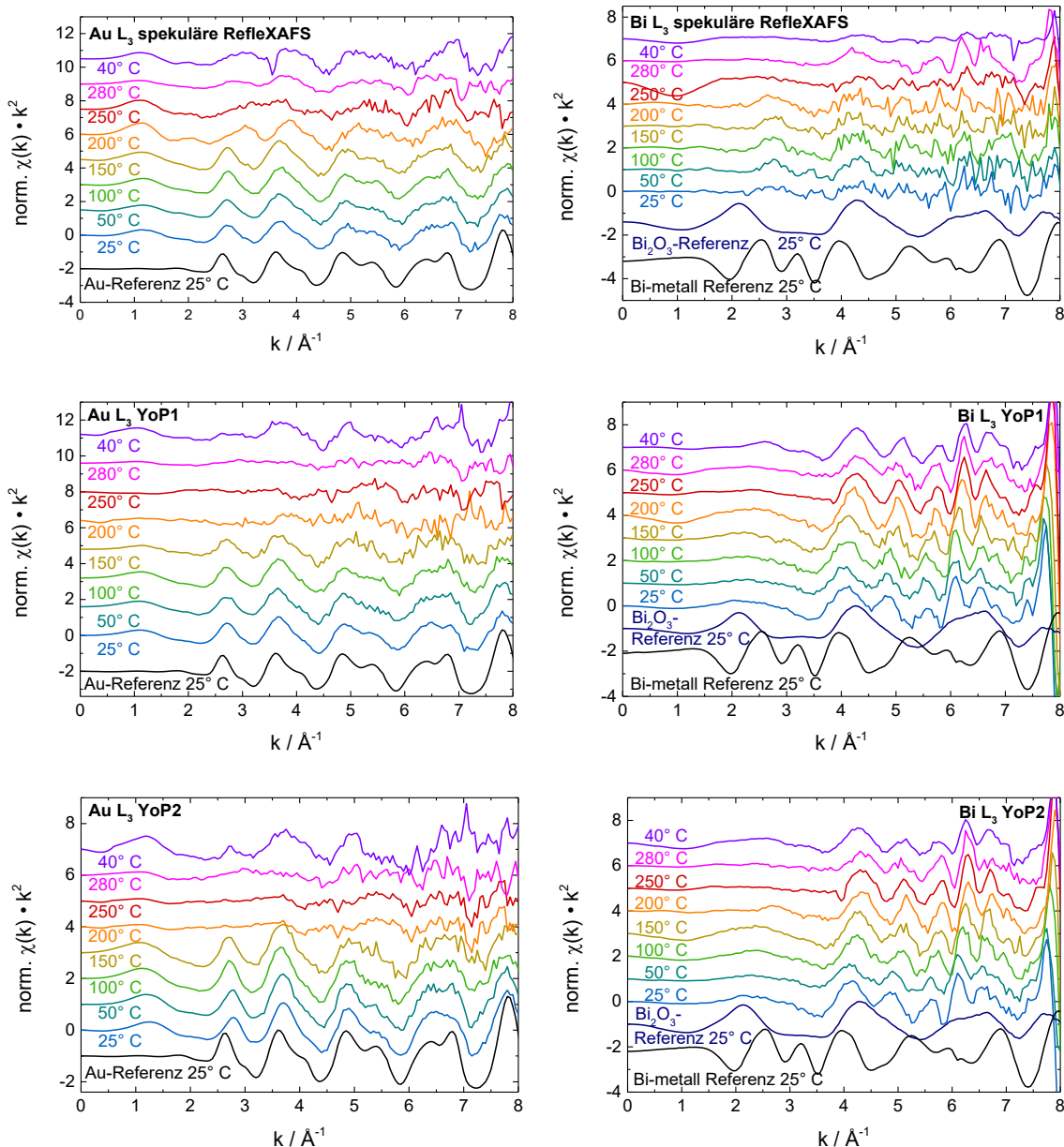


Abbildung 5-38: Die k^2 -gewichteten $\chi(k)$ der spekulären RefleXAFS (oben) und Yoneda-XAFS (Mitte u. unten) Spektren aus Abbildung 5-36 an der Au L₃-Kante (links) und Bi L₃-Kante (rechts). Die $\chi(k)$ und die jeweils zugehörigen Referenzen wurden normiert und vertikal zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben.

Oberfläche, also in den Yonedabeiträgen, bereits schwächer, während sich die Feinstruktur des Goldes im spekulären Reflex nur leicht ändert. Die anschließende Dämpfung der Feinstruktur in der Nähe der Bismut-Schmelztemperatur ist im spekulären Reflex ebenso prägnant. Nach dem Abkühlen der Probe ist die Feinstruktur wieder in allen drei Beiträgen sichtbar, jedoch mit deutlich geringerer Datenqualität. Im Gegensatz dazu zeigen die $\chi(k)$

des spekulären Reflexes an der Bismutkante in Abbildung 5-38 oben rechts nahezu keine Feinstrukturosillationen, wie es bei der Sichtung der Spektren bereits zu erwarten war. Die Yonedabeiträge weisen hingegen für alle Temperaturen eine ausgeprägte Feinstruktur auf. Zwar sind die Daten nicht unerheblich mit Rauschen behaftet, dennoch liefert der Vergleich der $\chi(k)$ bei den unterschiedlichen Temperaturen ein konsistentes Bild, bei dem die Feinstruktur bis auf eine leichte Verschiebung konstant bleibt. Schließlich müssen noch die Beträge der Fouriertransformierten in Abbildung 5-39 mit in die Betrachtung einbezogen werden. An der Bismutkante ist im spekulären Reflex kaum eine Feinstruktur erkennbar. Beim Vergleich verschiedener Temperaturen sind ebenfalls keine Gemeinsamkeiten zu finden und insgesamt fällt auch eine Zuordnung zu metallischem Bismut oder zum Bismut(III)-Oxid schwer. Anders sieht es bei den Yonedabeiträgen aus (siehe Abbildung 5-39 rechts unten und Mitte). Zum einen zeigen alle Messungen bei allen Temperaturen inklusive der Messungen bei 250°C und 280°C qualitativ das gleiche, gut erkennbare Ergebnis. Zum anderen legt der Vergleich aller Messungen mit den ebenfalls eingezeichneten Referenzen nahe, dass es sich eindeutig um Bismut(III)-Oxid handelt und metallisches Bismut hier ausgeschlossen werden kann. Dies ist insbesondere beim Vergleich des zur Bi-Bi-Koordination gehörenden Peaks bei $2,25\text{ \AA}$ in der metallischen Bismutreferenz zu sehen, an dessen Stelle die anderen Messungen sowie die Bismut(III)-Oxid-Referenz ein ausgeprägtes Minimum ausweisen. Dies zeigt deutlich, dass die Bismutoberfläche sowohl vor, während als auch nach der Wärmebehandlung oxidiert ist. Die Fluoreszenzdaten ergaben bereits, dass Bismut(III)-Oxid in der Probe vorhanden ist, zeigten jedoch auch, dass es zu einer Reduktion des Bismuts durch den Heizprozess kommt. Die Kombination aller Ergebnisse lässt den Schluss zu, dass das Bi_2O_3 im Anschluss an den Heizprozess nur noch an der Oberfläche zu finden ist. Die Beträge der k^2 -gewichteten, fouriertransformierten $\chi(k)$ an der Goldkante (siehe Abbildung 5-39 links) zeigen bei den Messungen bis 150°C in allen Beiträgen das gleiche Ergebnis und bestätigen beim Vergleich mit der Goldreferenz eindeutig den metallischen Charakter des Goldes. Liefert die Messung bei 200°C im spekulären Reflex noch ein zufriedenstellendes Ergebnis, sind diese Messungen in den Yonedabeiträgen sowie alle Messungen bei 250°C und 280°C nicht mehr brauchbar. Nach dem Abkühlen ist in allen Beiträgen erneut die Struktur der Goldreferenz zu erkennen, wenngleich die Qualität deutlich schlechter ist und der Kurvenverlauf sowie die Peaks bei etwa 1 \AA eine stärkere Unordnung vermuten lassen als vor dem Heizprozess [Fra84a,

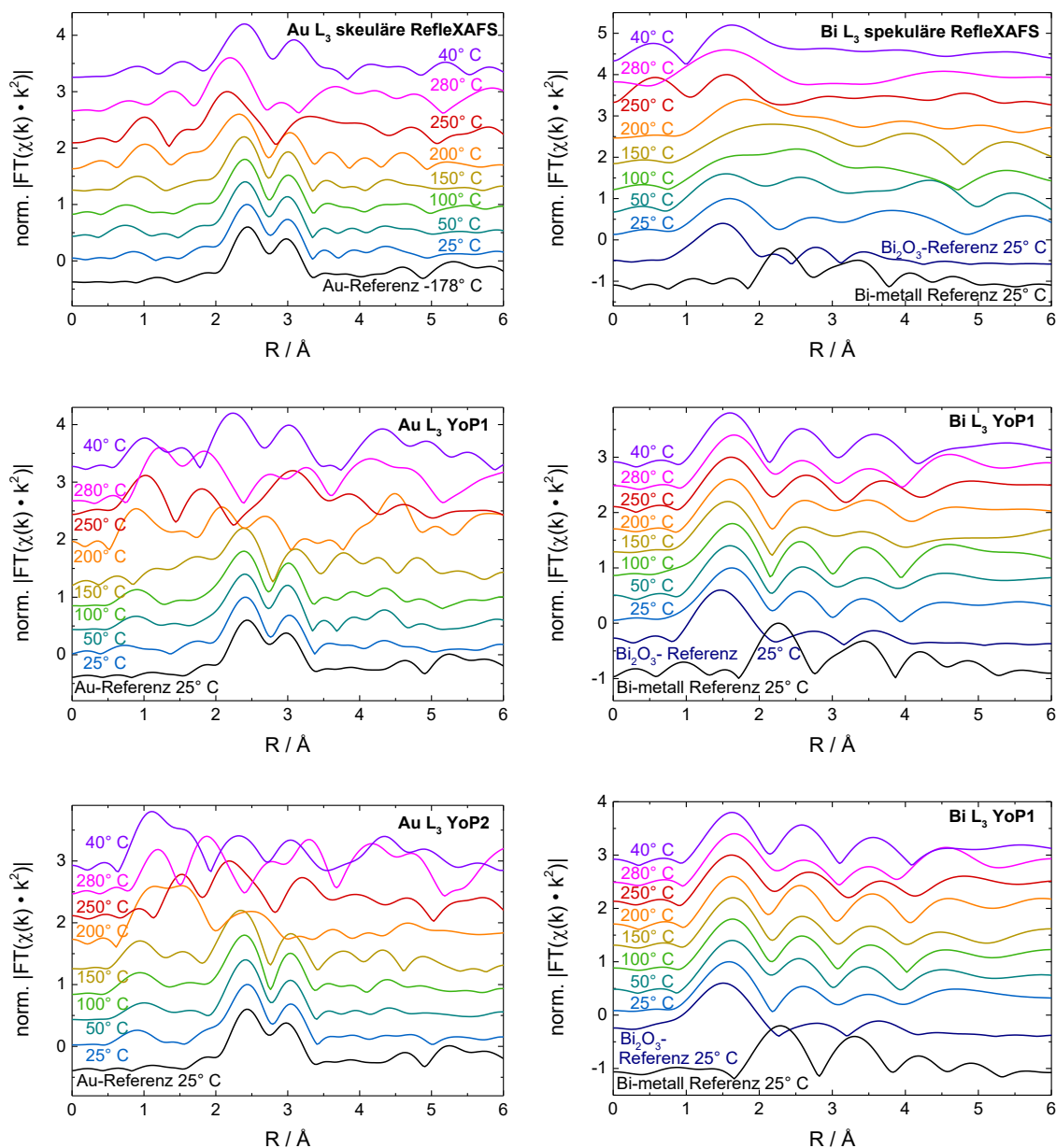


Abbildung 5-39: Die nicht phasenkorrigierten Beträge der fouriertransformierten, k^2 -gewichteten $\chi(k)$ der Spektren aus Abbildung 5-36. Zur besseren Übersicht sind die Messungen und zugehörige Referenzspektren normiert und vertikal gegeneinander verschoben.

Fra84b]. Auch dieses Ergebnis unterstützt das angenommene Modell, nach dem die Goldcluster durch den Heizprozess von der Bismutoberfläche in die Schicht hinein diffundieren. Eine Besonderheit zeigt sich ausschließlich in den Daten der Yonedabeiträge bei 40°C. Insbesondere in YoP2 findet sich neben dem Peak bei etwa 1 \AA , der als ein Maß

für die Unordnung interpretiert werden könnte, ein weiterer Peak bei etwa 1,55 Å. Dieser Peak korreliert mit der in Kapitel 5.2 beschriebenen Au-O-Bindung [Mil06, SiR12]. Sind die Goldcluster in der Schicht homogen verteilt, sind diese ebenfalls in der Bismut(III)-Oxid Oberfläche vorhanden. Dort besteht die Möglichkeit, dass auch zwischen dem Gold und dem dort vorhandenen Sauerstoff Bindungen entstehen. Da der oben beschriebene Peak nicht in den Daten des spekulären Reflexes zu finden ist und die Fluoreszenz eine teilweise Reduktion des Bismuts zeigt, ist dies ein weiteres Indiz für das oben angenommene Modell. Wie schon bei den Au-Bi-Doppelschichten ergeben auch die Daten der Bi-Au-Doppelschichten keine Hinweise auf eine Legierungsbildung von Au_2Bi , welches zwischen 116°C und 241°C unabhängig von der Elementverteilung eine stabile Phase ausbilden sollte [Oka83]. Ein möglicher Grund dafür könnte die Anwesenheit des Bismutoxids sein, das selbst in der Bi-Au-Doppelschicht, die ohne Brechen des Vakuums hergestellt wurde, vorhanden ist.

Insgesamt zeigen die Experimente an der Bi-Au-Doppelschicht nach Auswertung aller Daten ein konsistentes Bild. Alle Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Probe nach der Herstellung nicht exakt den Erwartungen entsprach. Eine schematische Darstellung der Probenbeschaffenheit ist in Abbildung 5-40 abgebildet. So entspricht die Situation vor der Wärmebehandlung nicht wie gewünscht einer geschlossenen, dünnen Goldschicht auf einer Bismutschicht, sondern eher einer Verteilung von Goldkristalliten, die keine zusammenhängende Schicht auf Bismut bilden, welches zudem nahe der Oberfläche oxidiert ist. Ob diese Oxidation aufgrund von Verunreinigungen schon in der Beschichtungskammer unmittelbar nach der Schichtherstellung entstand oder erst durch die Lagerung in Verbindung mit der nicht deckenden Goldschicht, ist nicht ersichtlich. Da es sich jedoch zumindest im Vollmaterial um Bismut handelt, ist davon auszugehen, dass es an der nicht geschlossenen Goldschicht liegt. Die verschiedenen XAFS-Beiträge liefern wie gewünscht unterschiedliche Tiefeninformationen, wie sie in Abbildung 5-40 ebenfalls schematisch dargestellt sind. Die Wärmebehandlung hat verschiedene Auswirkungen auf die Probenbeschaffenheit. Zunächst ist das Bismut(III)-Oxid während der Wärmebehandlung ab etwa 100°C nur noch nahe der Oberfläche zu finden. Dies liegt zum einen an einer Änderung der Oberflächenrauheit und Umordnung der Oberflächenatome, zum anderen könnte zusätzlich eine Diffusion des Sauerstoffs zur Oberfläche hin eine Begründung liefern. Das Gold hingegen scheint ab etwa 100°C an der Oberfläche weniger präsent zu sein und

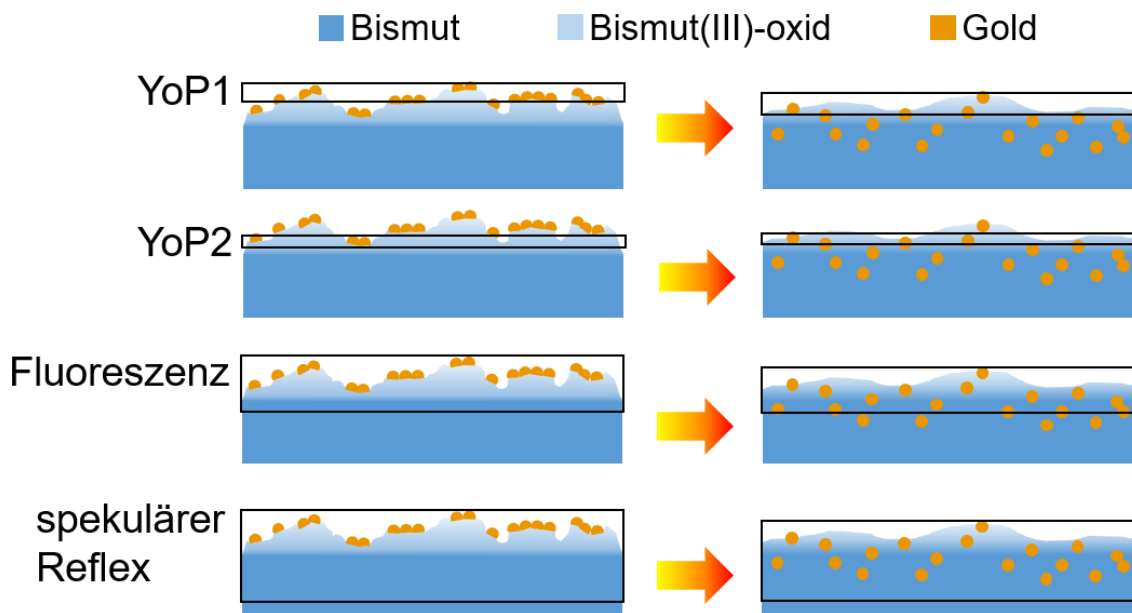


Abbildung 5-40: Schematische Darstellung der Probe unter Berücksichtigung aller Messergebnisse vor (links) sowie nach der Wärmebehandlung (rechts). Zusätzlich sind schematisch die Informationstiefen der unterschiedlichen Beiträge eingezeichnet. Im Falle der Fluoreszenz muss die Oberfläche stärker gewichtet werden, während im spekulären Reflex aufgrund des Einfallswinkels von $0,7^\circ$ das Vollmaterial stärker gewichtet werden muss.

sich im weiteren Verlauf sogar weiter zu verringern. Da ein Abdampfen des Goldes ausgeschlossen ist, muss es in Teilen in die Probe hinein diffundieren, was ebenfalls durch die Daten bestätigt wird. Da jedoch in den Spektren keinerlei Anzeichen für eine Legierungsbildung zu finden sind, geschieht dies in Form von Kristalliten, die sich homogen im Bismut verteilen. Erst unter Berücksichtigung aller Daten ist die Konstruktion des gezeigten Probenmodells möglich. Diese Darstellung resultiert aus der Gesamtheit der Messergebnisse. Mit lediglich einer der verwendeten Methoden wäre diese Schlussfolgerung nicht oder nur mit erheblich höherem Zeitaufwand möglich, da hierzu mindestens die Aufnahme von mehreren Spektren pro Heizschritt unter verschiedenen Winkeln nötig gewesen wären.

5.3.3 Diskussion der Ergebnisse und der Yoneda-XAFS-Methodik

Die gezeigten Ergebnisse der Yoneda-XAFS-Messungen mit einem Flächendetektor an der ESRF sind die ersten ihrer Art. Durch die Aufnahme des gesamten Streubilds pro Energieschritt mit dem Pilatus 100K wurden erstmals Spektren aus der diffusen Streuung

und dem spekulären Reflex simultan gemessen. Durch die so erreichte Zeitersparnis gegenüber früheren Yoneda-XAFS-Experimenten konnten die Messungen außerdem während einer Wärmebehandlung der Probe *in situ* durchgeführt werden. Die Ergebnisse der Messungen an der ESRF wurden im ersten Teil des Kapitels 5.3.1 vorgestellt. Durch die Verwendung der in Kapitel 3.2 vorgestellten Software war es möglich, die unterschiedlichen Streubeiträge zu differenzieren und die jeweiligen Spektren zu extrahieren. Schon bei den Experimenten an der ESRF zeigen die Daten eindrucksvolle Ergebnisse. Auch bei der Messung mit einem Pixeldetektor liefern die unterschiedlichen Streubeiträge jeweils ein anderes Signal, welches mit unterschiedlichen Bereichen in und auf der Probe korreliert. Ebenso konnte eine Änderung der Probenbeschaffenheit durch den Heizprozess sichtbar gemacht werden. Handelt es sich vor dem Heizprozess um eine von einer Bismutlage verdeckten Goldschicht, ist während bzw. nach der Wärmebehandlung das Gold ebenfalls an der Oberfläche zu finden. Die Datenqualität bei diesen Messungen zeigt jedoch kein besonders zufriedenstellendes Ergebnis. Zwar sind grundsätzliche Features im XANES-Bereich erkennbar, die beispielsweise auf eine oxidierte Oberfläche des Bismuts hindeuten, allerdings ist deren Ausprägung so gering, dass eine detailliertere Auswertung nicht möglich ist. Dennoch zeigen die Ergebnisse ein großes Potential. Daher wurden mit den gewonnenen Erkenntnissen Folgeexperimente geplant und an der SuperXAS der SLS durchgeführt. Der für Yoneda-XAFS mit Flächendetektoren optimierte Versuchsaufbau wurde in Kapitel 5.1.2 vorgestellt und die Ergebnisse wurden im zweiten Teil des Kapitels 5.3.1 aufbereitet. Der Vergleich zu den Messungen an der ESRF zeigt eine erhebliche Steigerung der Datenqualität. Wie bereits bei den in Kapitel 5.2 vorgestellten Messungen der Einzelgoldschicht zeigen die Spektren aus dem Yoneda-Peak sowohl an der Oberfläche als auch an der Grenzschicht deutliche Feinstrukturoszillationen, die auch noch während der Wärmebehandlung im besten Fall bis zu 12 \AA^{-1} nach der Kante gut auswertbar sind. Die Kombination mit einem Fluoreszenzdetektor liefert außerdem ein weiteres EXAFS-Signal, was dem Verständnis der Daten zuträglich ist. Die Messung der RefleXAFS mit einer zweiten Ionisationskammer erweist sich hingegen bei diesem Experiment als nutzlos, da die ebenfalls in die Kammer gelangte Fluoreszenzstrahlung mit dem gestreuten Signal überlagert. Dieses Problem trat in Kapitel 5.2 bei der einzelnen Goldschicht nicht in Erscheinung, obwohl dieselbe Ionisationskammer mit identischem Abstand verwendet wurde. Gleiches gilt für die Anwesenheit oder das Fehlen des spekulären Reflexes in

manchen Daten. Die Gründe für diese Phänomene konnten noch nicht eindeutig geklärt werden. Werden jedoch alle auswertbaren Messdaten kombiniert, kann eine gute Vorstellung der Probe und der Auswirkungen der Wärmebehandlung gewonnen werden. So legen diese Daten die Vermutung nahe, dass die Bismutschicht trotz der sorgfältigen Probenpräparation schon vor der Wärmebehandlung durchoxidiert war. Der Vergleich mit einer Bismut(III)-Oxid-Referenz zeigt an der Oberfläche im YoP1, an der inneren Grenzfläche im YoP2 und sogar in der Fluoreszenz eine sehr gute Übereinstimmung. Dies lässt auf die Anwesenheit von Sauerstoff schließen, wodurch eine potentielle Legierungsbildung an der Grenzschicht scheinbar unterdrückt wird. Das optimierte Experiment hätte mit der gelieferten Datenqualität eine Legierungsbildung durchaus deutlich zeigen können, sodass eine metallische Bismutschicht ebenfalls interessante Ergebnisse geliefert und dadurch das Experiment komplettiert hätte. Insgesamt zeigen die Daten ein konsistentes Bild zu den Messungen an der ESRF. Insbesondere wird bestätigt, dass zunächst kein Gold an der Oberfläche, sondern lediglich an der Grenzfläche zu finden ist. Im Laufe der Wärmebehandlung liefert das Gold ab etwa 100°C auch an der Oberfläche ein Signal, welches sich bei 200°C zu einer deutlichen Absorptionskante ausbildet. Dies kann beispielsweise mit einer Diffusion des Bismut(III)-Oxids in die Goldschicht hinein erklärt werden. Eine andere Interpretation, welche zusätzlich noch die Änderungen in den Streubildern und Schnitten berücksichtigt, ist ein Zusammenziehen der Bismutoxidschicht in die Täler der Goldoberfläche, deren Rauheit durch die Kristallitbildung beim Heizen stärker ausgeprägt wird, wie schon in Kapitel 5.2 gezeigt wurde. So entsteht eine vermeintlich dicke Grenzschicht, die in den Streubildern als einzelner Yoneda-Peak erscheint. Dies deckt sich mit Daten des invertierten Probensystems (Substrat/Bi/Au) aus Kapitel 5.3.2. Die Feinstrukturdaten zeigen grundsätzlich keine gravierenden Änderungen des jeweiligen Schichtaufbaus. Bei erhöhten Temperaturen sind die Daten nur noch bedingt aussagekräftig, da die Unsicherheiten aufgrund der schlechteren Datenqualität durch eine Verringerung der Reflektivität größer werden. Dennoch zeigt sich neben der erwarteten, in Teilen reversiblen größeren Unordnung der Schicht eine potentielle Goldoxidbildung. Der zugehörige Peak bei etwa $1,65\text{ \AA}$ ist in allen Beiträgen, insbesondere jedoch in den Yoneda-Beiträgen, zu erkennen und bleibt auch nach dem Abkühlen der Probe erhalten. Um eine Oxidation des Goldes zu bestätigen wären jedoch weitere Experimente nötig, da dies ein eher unübliches Ergebnis ist, was aber noch nicht verlässlich bestätigt werden kann. Im

letzten Teil des Kapitels 5.3.2 werden die Messungen des invertierten Probensystems vorgestellt. Aufgrund der hohen Dichte des Goldes an der Oberfläche gestaltet sich die Analyse dieses Probensystems komplizierter als die der anderen in dieser Arbeit untersuchten Proben. Gleichzeitig liefert sie jedoch dank der Erfahrung aus den vorherigen Experimenten auch die interessantesten Ergebnisse. Die Auswertung der Messergebnisse dieser Probe zeigt, dass erst das Zusammenspiel aller Daten der verschiedenen Quellen ein umfassendes Verständnis der Probe vermittelt. Dazu gehören neben den Beiträgen der Yoneda-Peaks und des spekulären Reflexes auch die vertikalen Schnitte und das Fluoreszenzsignal. Dadurch gelang es bei dieser Probe, die Vorgänge innerhalb der Probe während der Wärmebehandlung zu rekonstruieren. Insbesondere gilt es festzuhalten, dass alle Daten während einer einzigen Messreihe aufgenommen wurden und darüber hinaus keine ergänzenden Methoden verwendet wurden. Für weiterführende Einblicke sind weitere Untersuchungen mit anderen Methoden dennoch zu empfehlen. Insgesamt zeigen die an der SLS gemessenen Daten eine deutlich bessere Qualität als die der ersten Experimente an der ESRF. Zugleich leidet die Datenqualität unter dem invertierten Schichtaufbau, da die Probe nicht mehr optimal für Yoneda-XAFS-Messungen geeignet ist. Die Ergebnisse der vorliegenden Messung sind daher als besonders ermutigend zu bewerten. Eine Legierungsbildung ist auch bei der invertierten Probe nicht auszumachen. Dies deckt sich mit den anderen Messungen und könnte an dem vorherrschenden Bismut(III)-Oxid nahe der Oberfläche liegen. Die vertikalen Schnitte liefern auch bei diesem Probensystem die für die Interpretation der absoluten Reflektivitäten unerlässlichen, realen Einfallswinkel. Sie geben außerdem Auskunft über die strukturelle Beschaffenheit der Schicht. So wird erst durch die Schnitte ersichtlich, dass das Gold keine geschlossene Schicht bildet, sondern lediglich aus Kristalliten oder Nanopartikeln besteht, die die Bismutoberfläche zu etwa 60 % bedecken. Werden die EXAFS-Daten zusätzlich mit einbezogen, wird deutlich, dass auch bei dieser Probe das Bismut in einem oberflächennahen Bereich oxidiert ist. Wie in Abbildung 5-40 zu sehen, sorgt die Wärmebehandlung dafür, dass das Gold als Partikel bzw. Kristallite ab etwa 150° C in das Bismut hineindiffundiert, welches sich seinerseits schon ab etwa 100° C umstrukturiert. Dadurch verringert sich die Rauheit und das Bismut(III)-Oxid wandert weiter zu Oberfläche. Trotz der positiven Ergebnisse fallen auch bei dem optimierten Experimentaufbau ausgeprägte Fehler bei der Probenjustage auf. In der Theorie sollte der Hexapod eine wesentlich bessere Probenjustage ermöglichen. Die Implementierung und

Nutzung eines Hexapods als Reflektometer erwiesen sich jedoch als sehr große Herausforderung. Da auch dies ein Novum der vorliegenden Arbeit ist, gibt es keine Erfahrungswerte im Umgang mit einem Hexapod als Reflektometer, auf die sich das Experiment hätte stützen können. Die Justage ließ sich in der Praxis nicht wie gewünscht umsetzen. Daher sollte bei Folgeexperimenten, in denen ebenfalls ein Hexapod als Reflektometer genutzt werden soll, unbedingt darauf geachtet werden, dass die Softwaresteuerung weiter optimiert wird. Das betrifft neben geringfügigen Fehlern in der Software insbesondere den generellen Ansatz zur Steuerungssoftware, um den gesamten Prozess weniger fehleranfällig zu gestalten. Abhilfe könnten hier eine grafische Darstellung der verschiedenen Koordinatensysteme oder Sicherheitsabfragen vor dem Setzen neuer Nulllagen schaffen. Da diese Maßnahmen alleine keine Fehler bei der Probenjustage verhindern, sollte diese zusätzlich wie folgt weiter optimiert werden: Eine Ausrichtung des direkten Strahls auf dem Piltaus 100K würde eine Bestimmung des aktuellen Winkels über einfache Trigonometrie ermöglichen. Alternativ kann über eine extrem feine Blende, die vor der Ionisationskammer I_1 für die Justage eingebaut wird, garantiert werden, dass außer dem direkten Strahl während der Probenjustage kein anderes Signal in die Ionisationskammer gelangt. Auf diese Weise würde die Aufnahme des Abschattungsdreiecks nicht oder nur minimal verfälscht. Beide Maßnahmen erfordern nochmals einen höheren Aufwand bei der Probenjustage im Strahl, der jedoch dadurch ausgeglichen wird, dass eine optimal justierte Probe auch die absoluten Reflektivitäten direkt miteinander vergleichbar macht. Die Minimierung der Fehleranfälligkeit vorausgesetzt, liefert der Experimentaufbau ein optimales Setup für Messungen in reflektierender Geometrie.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die in diesem Kapitel gezeigten Messungen mit dem optimierten Aufbau die Yoneda-XAFS-Methodik maßgeblich weiterentwickeln konnten. Die wichtigsten Erkenntnisse sind:

- Deutliche Steigerung der Datenqualität von Yoneda-XAFS-Messungen mit Flächendetektoren durch Optimierung des Experimentaufbaus
- Große Bedeutung der vertikalen Schnitte durch die Streubilder, die strukturelle Informationen der Probe liefern und Abweichungen des Einfallswinkels sichtbar und korrigierbar machen

- Vielfältigkeit der Informationen aus den verschiedenen Streubeiträgen und die Kombination mit dem Fluoreszenzsignal, die insbesondere in ihrer Gesamtheit ein konsistentes Bild und eine verlässliche Aussage liefern

Gleichzeitig sollten folgende Schlüsselerkenntnisse in Folgeexperimenten unbedingt Berücksichtigung finden:

- Optimierung der Probenjustage, damit sichergestellt werden kann, dass immer unter den gleichen gewünschten Einfallswinkeln gemessen werden kann
- Verbesserung der Steuerungssoftware des Hexapods bei der Verwendung als Reflektometer

Da es häufig kompliziert ist, strukturelle Informationen über vergrabene Strukturen selektiv zu erhalten, bietet die Yoneda-XAFS mit Flächendetektoren eine einzigartige Möglichkeit, diese zerstörungsfrei zu erhalten. Im Vergleich mit früheren Yoneda-XAFS-Messungen ist die Verwendung von lediglich zwei Ionisationskammern keine Alternative mehr und zukünftige Yoneda-XAFS-Experimente sollten grundsätzlich mit einem Pixel- bzw. Flächendetektor durchgeführt werden. Erst auf diese Weise werden *in situ* Yoneda-XAFS Messungen an Mehrschichtsystemen praktikabel. Dennoch schöpft die Methodik ihr volles Potential noch nicht aus, sodass weitere Experimente, insbesondere an weiteren Mehrschicht- und nicht Modellsystemen, viele wichtige neue Erkenntnisse liefern könnten. Abschließend ist auch die Auswertung als weiteres Optimierungsfeld zu erwähnen, da die Theorie im Rahmen der DWBA bei den Yoneda-XAFS-Messungen an ihre Grenzen stößt und keine verlässlichen Aussagen mehr zulässt. Dies erschwert eine quantitative Auswertung der Yoneda-XAFS-Daten in der Realität oder macht diese im ungünstigsten Fall unmöglich.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Fokus dieser Arbeit steht die Weiterentwicklung von Röntgenabsorptionsspektroskopischen Experimenten und insbesondere der Yoneda-XAFS-Methodik durch den Einsatz von modernen Pixel- bzw. Flächendetektoren. Derartige Detektoren wie der Pilatus 100K ermöglichen durch ihren enormen dynamischen Umfang, ihre gute räumliche Auflösung sowie ihre hervorragende Strahlenhärte und Quanteneffizienz im Bereich harter Röntgenstrahlung erstmals den uneingeschränkten Einsatz an Synchrotronstrahlungsquellen. Vor allem im Bereich der Kleinwinkelstreuung und der Röntgenbeugung, bei denen Streubilder im Regelfall bei einer festen Energie aufgenommen werden, sind sie bereits fester Bestandteil des Experimentaufbaus. Bisher noch nicht etabliert ist hingegen die Nutzung solcher Detektoren, um die räumliche Auflösung mit der Spektroskopie zu verbinden.

Zunächst wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Software entwickelt, die es erlaubt, die aufgenommenen Streubilder zu verarbeiten und aus der Menge der aufgenommenen Streubilder eines Spektrums mittels definierter Regionen von Interesse innerhalb des Streubildes ein oder mehrere Spektren zu extrahieren. Zusätzlich bietet die Software weitere Funktionen, wie die optische Anpassung der Falschfarbendarstellung, das schnelle Blättern durch die Streubilder eines Spektrums, das Extrahieren von Schnitten durch die Streubilder und schließlich das Exportieren der so gewonnenen Daten. Auf diese Weise kann im Anschluss an die Messungen eine sorgfältige Evaluation der Messdaten vorgenommen werden.

Als nächstes wurden erste Experimente am DELTA durchgeführt, um die Ortsauflösung eines Flächendetektors bei EXAFS-Messungen in Transmission zu evaluieren. Dazu wurde

sowohl eine metallische Cobaltfolie als auch eine inhomogene Cobaltoxidpulverprobe untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass bereits die Datenqualität eines einzelnen Pixels des Pilatus 100K der von Ionisationskammern nicht nennenswert nachsteht und zuverlässige Ergebnisse liefert. Weiterhin verdeutlicht die Auswertung der Messung der inhomogenen Pulverprobe im Besonderen die Vorteile einer zusätzlichen Messung mit einem Pixeldetektor hinter der letzten Ionisationskammer. Die Inhomogenitäten in der Probe haben einen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse einer quantitativen Datenanalyse, bedingt durch die integrale Messweise einer Ionisationskammer. Die Ortsauflösung eines Pixeldetektors kann durch eine geschickte Auswertung solche systematischen Fehler verhindern. Da ein Pixeldetektor hinter dem EXAFS-Experiment in Transmission nur marginalen Mehraufwand bedeutet, sollte dieser routinemäßig bei zukünftigen Messungen zusätzlich verwendet werden.

Das Hauptaugenmerk der Arbeit liegt auf der Weiterentwicklung von Yoneda-XAFS-Experimenten mit Pixel- bzw. Flächendetektoren. Obwohl die Yoneda-XAFS-Methodik bereits als bekannt gilt, ist sie nicht weit verbreitet. Gründe dafür sind beispielsweise der enorme Anspruch an die Durchführung dieser Experimente, der hohe Aufwand und die langen Messdauern, da jeder Streubeitrag einzeln aufgenommen werden muss. Dadurch waren bisher auch in situ Yoneda-XAFS-Experimente nicht praktikabel. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der gestreuten Intensitäten jedoch erstmals ein 2D-Flächendetektor verwendet, mit dem es möglich ist, alle Streubeiträge simultan aufzunehmen. Damit wurden erstmals in situ Yoneda-XAFS-Experimente durchgeführt. Die ersten Messungen fanden an der ESRF statt und zeigten eine verbesserungsfähige Datenqualität. Gleichzeitig zeigten die Daten jedoch erstmals in situ die unterschiedlichen EXAFS-Signale aus unterschiedlichen Bereichen der Probe während einer Wärmebehandlung, die innerhalb einer Yoneda-XAFS-Messung aufgenommen wurden. Dabei wurde beispielsweise erstmalig sichtbar, dass Gold in einer Bi-Au-Doppelschicht erst durch den Heizprozess an die Oberfläche gelang und sich im Grenzflächenbereich keine Legierung bildete.

Auf Grundlage der an der ESRF gewonnenen Ergebnisse wurden weiterführende Experimente für die SuperXAS Strahllinie der SLS geplant und durchgeführt. Dafür wurde ein komplett neuer und optimierter Experimentaufbau realisiert, der zum ersten Mal eine simultane in situ Messung aller Streubeiträge auf dem Pilatus 100K und gleichzeitig auch

konventionelle RefleXAFS sowie Röntgenfluoreszenz ermöglicht. Auf diese Weise konnten bei der Untersuchung eines Doppelschichtsystems pro Messung bis zu fünf verschiedene XAFS-Beiträge aus unterschiedlichen Bereichen der Probe aufgenommen werden. Zusätzlich wurde in diesem Aufbau erstmalig ein Hexapod als Reflektometer verwendet, der in der Theorie eine optimale Justage der Probe im Strahl ermöglicht, in der Praxis jedoch eine höhere Fehleranfälligkeit aufweist und noch nicht optimal in das Experiment implementiert werden konnte.

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Probensystemen handelt es sich um eine Gold-Einzelschicht, eine Gold-Bismut-Doppelschicht und eine Bismut-Gold-Doppelschicht. Erstere zeigt bei der Wärmebehandlung eine an der Oberfläche beginnende strukturelle Veränderung hin zu einer Nanopartikelbildung und einer Kompression des Au-Au-Bindungsabstands, die auch mit anderen Messmethoden bestätigt werden konnte. Die Gold-Bismut-Doppelschicht zeigt eindrucksvoll die unterschiedlichen Streubeiträge und liefert damit erstmals derartige Ergebnisse mit nur einer simultanen Messung während einer in situ Wärmebehandlung. Hier ist zu erkennen, dass das Gold bei einer erhöhten Temperatur an die Oberfläche wandert und dort sichtbar wird. Zusätzlich scheint das Bismut bei einer Probe an der Oberfläche und bei einer anderen Probe komplett oxidiert zu sein. Im ersten Fall ist die Datenqualität nicht ausreichend, um eine Legierungsbildung an der Grenzfläche eindeutig auszumachen, während im zweiten Fall das Bismut(III)-Oxid eine Legierungsbildung verhindert und sogar eine Oxidation des Goldes sichtbar sein könnte. Die Bismut-Gold-Doppelschicht liefert schließlich ein zu den anderen Messungen konsistentes Ergebnis und zeigt ebenfalls keine Legierungsbildung. Diese scheint auch in diesem Fall durch die Anwesenheit des Bismut(III)-Oxids unterdrückt zu sein. Die letztgenannte Probe lässt jedoch das volle Potential des neuen Aufbaus erkennen, mit dem es gelang, die Vorgänge in der Probe während bzw. nach der Wärmebehandlung zu verstehen. Die Gesamtheit der durch die unterschiedlichen XAFS-Beiträge und insbesondere die Yoneda-XAFS-Beiträge gewonnenen Informationen liefert ein konsistentes Bild, bei dem die nicht geschlossene Goldschicht als Kristallite in die Bismutschicht hineindiffundiert. Währenddessen kommt es in der Bismutlage zu einer Schichtteilung, bei der die lokale Rauheit verringert wird und das in dieser Probe vorliegende Bismut(III)-Oxid zur Oberfläche hinwandert. Die Datenqualität wurde über den Verlauf der Arbeit und insbesondere durch

den neuen Experimentaufbau drastisch verbessert und steht im optimalen Fall konventionellen RefleXAFS-Messungen in nichts mehr nach.

Dennoch bietet auch der aktuelle Stand weitere Möglichkeiten zur Optimierung der Nutzung von Flächendetektoren. Ein naheliegendes Potential steckt unmittelbar in der Detektorentwicklung. Der Pilatus 100K wird in vielen Faktoren bereits von aktuellen Nachfolgemodellen übertroffen. Ein Beispiel ist eine höhere Auflösung, die zu einer besseren Differenzierung der Streubeiträge führt oder bei Transmissionsmessungen eine höhere Ortsauflösung liefert. Ein weiteres Beispiel ist die Geschwindigkeit mit der Streubilder aufgenommen und abgespeichert werden können. Schafft der Pilatus 100K im besten Fall eine Framerate von etwa 300 Hz, können Nachfolgemodelle Bilder bereits mit bis zu 500 Hz oder im Fall der Produktlinie für zeitaufgelöste Messungen sogar mit bis zu 3000 Hz aufnehmen und gleichzeitig auch deutlich höhere Intensitäten verarbeiten. Ein nächster Schritt in der Weiterentwicklung der Methodik könnte daher die Kombination von Yoneda-XAFS-Messungen mit Zeitauflösung darstellen. Dies wäre insbesondere für in operando Experimente von großer Bedeutung. Dabei könnten zeitaufgelöste Yoneda-XAFS-Experimente neue Einblicke in katalytische oder andere dynamische Grenzflächenprozesse liefern. Dies bringt jedoch zwei weitere Herausforderungen mit sich, die es zu berücksichtigen gilt. Erstens ist die Zählstatistik durch die geringe Integrationszeit bei zeitaufgelösten Messungen noch geringer, als sie es in den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten war, deren Integrationszeiten im Bereich von ein bis zwei Sekunden lag. Zweitens erschwert ein höheres Datenvolumen die Datenaufnahme und Analyse. Die Aufnahme eines 1000 eV breiten Spektrums mit dem Pilatus 100K liefert einen Datensatz von knapp 370 MB. Eine bessere Auflösung würde diese Datenmenge drastisch erhöhen. Eine Zeitauflösung von nur etwa einer oder wenigen Sekunden pro Spektrum wäre zwar denkbar, geht jedoch mit einem bedeutend größeren Aufwand bzw. einer notwendigen Teilautomatisierung bei der Datenanalyse einher.

Eine größere aktive Fläche sowie eine höhere Auflösung neuerer Detektoren böten zusätzlich die Möglichkeit, die hier gezeigten Experimente mit der Kleinwinkelstreuung bei streifendem Einfall (GISAXS) zu kombinieren. Im Wesentlichen liefert diese geometrische Strukturen an und nahe unter der Oberfläche. Eine energieaufgelöste Betrachtung der Streubeiträge, vergleichbar mit Yoneda-XAFS-Messungen, könnte zusätzlich Informationen über die atomare Struktur der Proben liefern. Eine Implementierung wäre

ohne einen größeren Mehraufwand bei der Durchführung des Experiments möglich, da der neu entwickelte Aufbau mit einem geeigneten Detektor ohne aufwendige Änderungen unmittelbar für GISAXS-Messungen ausgelegt ist. Die Zusammenführung dieser Methoden würde zusätzliche Informationen über Proben-system liefern, da sie sich ideal ergänzen. Im Ansatz wurde dies bereits in der Analyse der vertikalen Schnitte durch die Streubilder erfolgreich gezeigt. Da sich die Kleinwinkelstreuung in den letzten Jahren als Methode immer stärker etabliert hat, existieren auch einige neue Simulationsprogramme. Diese operieren zwar auf Grundlage der DWBA, wurden jedoch um theoretische Konstrukte erweitert, die es den Programmen ermöglichen, ebenfalls Nanostrukturen, wie Partikel an Oberflächen oder eingebettet in Einzelschichten, erfolgreich simulieren zu können. Die verfügbaren Simulationsprogramme, die im Zuge dieser Arbeit genutzt wurden, berücksichtigen diese aktuellen Ansätze noch nicht und stoßen deshalb bei den gemessenen Daten an ihre Grenzen. Die neuen Simulationsprogramme beschränken sich im Gegensatz dazu auf die Streuung und können daher keine Spektren simulieren. Eine Verbindung dieser Aspekte würde demnach vor allem für eine quantitative Analyse der hier gezeigten Daten von großem Vorteil sein.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die Verwendung moderner Flächendetektoren bei jeder EXAFS-Messung in Betracht gezogen werden sollte. Der Mehrwert der gesamtheitlichen Datenmenge übersteigt den Mehraufwand bei der Datenanalyse häufig bei Weitem. Bezogen auf Messungen in reflektierender Geometrie bringt die Verwendung eines Flächendetektors Yoneda-XAFS-Experimente auf ein neues und sehr gut nutzbares Niveau und zeigt das Potential, bisher nur schwer beobachtbare Grenzflächenprozesse zukünftig beobachten und detailliert analysieren zu können.

7 Literaturverzeichnis

- [Als11] Als-Nielsen J. und McMorrow D. (2011): *Elements of Modern X-ray Physics*. 2. Aufl. John Wiley & Sons Ltd.
- [Amp16] Amptek Inc.: *XR-100CR Datenblatt*. Amptek. www.amptek.com, zuletzt geprüft 2016.
- [Bar78] Barchewitz R. und Cremonese-Visicato M. (1978): X-ray photoabsorption of solids by specular reflection. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 11 (21). S. 4439.
- [Ben01] Benfield R.E.; Grandjean D.; Kröll M. et al. (2001): Structure and Bonding of Gold Metal Clusters, Colloids and Nanowire studied by EXAFS, XANES and WAXS. *J. Phys. Chem. B*, 105 (10). S. 1961.
- [Ber16] Berger M.J.; Hubbell J.H.; Seltzer S.M. et al.: *NIST XCOM: Photon Cross Section Database*. National Institute of Standards and Technology. <https://www.nist.gov/pml/xcom-photon-cross-sections-database>, zuletzt geprüft 2016.
- [BiY16] Bi Y.-G.; Feng J. und Ji J.-H. (2016): Ultrathin and ultrasmooth Au films as transparent electrodes in ITO-free organic light-emitting devices. *Nanoscale*, 8 (19). S. 10010.

- [Bor09] Borca C.N.; Grolimund D. und Willmann M. (2009): The microXAS beamline at the Swiss Light source: towards nano-scale imaging. *Journal of Physics: Conference Series*, 186. S. 012003.
- [Bor70] Born M. und Wolf E. (1970): *Principles of Optics*. 4. Aufl. Oxford: Pergamon Press.
- [Bor95a] Borthen P. und Strehblow H.-H. (1995): X-ray-reflectivity fine structure and EXAFS. *Physical Review B*, 52 (5). S. 3017.
- [Bor95b] Borthen P. und Strehblow H.-H. (1995): X-ray reflectivity fine structure from homogeneous materials in the hard-energy range. *J. Phys.: Cond. Matter*, 7 (19). S. 3779.
- [Bor95c] Borthen P. und Strehblow H.-H. (1995): Near surface structure determination using X-ray reflection absorption spectroscopy. *Physica B*, 208 & 209. S. 421.
- [Bra13] Bragg W.H. und Bragg W.L. (1913): The Reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 88 (605). S. 428.
- [Bri92] Bridges F.; Li G.G. und Wang X. (1992): Monochromator-induced glitches in EXAFS data I. Test of the model for linearly tapered samples. *Nuclear Instruments and Methodes in Physics Research*, 320 (3). S. 548.
- [Bro13] de Broglie M. (1913): Sur une nouveau procédé permettant d'obtenir la photographie des spectres de raies des rayons Röntgen. *Comptes Rendus*, 157. S. 924.
- [Cer17] Certified Scientific Software (2017): *Certified Scientific Software*. Certified Scientific Software. www.certif.com, zuletzt geprüft am 17.10.2019.

- [Cha12] Champion C.; Champion J. und Sullivan R.O. (2012): *ZedGraph*. sourceforge.net. <https://sourceforge.net/projects/zedgraph/>, zuletzt geprüft 2015.
- [Che06] Chen M. und Goodman W. (2006): Catalytically active gold: from nanoparticles to ultrathin film. *Acc. Chem. Res.*, 39 (10). S. 739.
- [Che94] Chen J.G.; Kim C.M.; Frühberger B. et al. (1994): A NEXAFS determination of the oxidation state of vanadium on V(110): Observation of a charge transfer from vanadium to carbon. *Surface Science*, 321 (1). S. 145.
- [Cre14] Crean D.; Livens F.R.; Stennett C. et al. (2014): Microanalytical X-ray Imaging of Depleted Uranium Speciation in Environmentally Aged Munitions Residues. *Environmental Science & Technology*, 48 (3). S. 1467.
- [dAc00] d'Acapito F.; Mobilio S.; Cikmacs P. et al. (2000): Temperature modification of the Nb oxidation at the Nb/Al interface studied by reflEXAFS. *Surface Science*, 468 (1). S. 77.
- [dAc02] d'Acapito F.; Castrucci P.; Pinto N. et al. (2002): The effect of Sb surfactant on the growth of (GeSi) layers on Si(001): a reflEXAFS study. *Surface Science*, 518 (3). S. 183.
- [dAc03] d'Acapito F.; Davoli I.; Ghigna P. et al. (2003): The reflEXAFS station at the GILDA beamline (BM08) of ESRF. *Journal of Synchrotron Radiation*, 10 (3). S. 260.
- [deB94] de Boer D.K.G. (1994): Influence of the roughness profile on the specular reflectivity of x-rays and neutrons. *Physical Review B*, 49 (9). S. 5817.

- [deB95] de Boer D.K.G. (1995): X-ray reflection and transmission by rough surfaces. *Phys. Rev. B*, 51 (8). S. 5297.
- [deB96] de Boer D.K.G. (1996): X-Ray scattering and x-ray fluorescence from materials with rough interfaces. *Phys. Rev. B*, 53 (10). S. 6048.
- [Dec07] Dectris (2007): *User Manual Pilatus 100K Detector System*. Dectris Ltd. http://photon-science.desy.de/sites/site_photonscience/content/e62/e190204/e190208/e190212/e190216/e190217/infoboxContent190231/User_Manual-Pilatus100K_eng.pdf, zuletzt geprüft 2017.
- [Dec14] Dectris (2014): *Technical Specification and Operating Procedure PILATUS 100K-S Detector System*. Dectris. www.dectris.com, zuletzt geprüft 2016.
- [Dec17] Dectris Ltd. (2017): www.dectris.com. Dectris Ltd. https://www.dectris.com/tl_files/root/products/PILATUS%20R%20Serie/PILATUS%20R%20Serie%20Brochures/BR_PILATUS3_R_Serie_Apr2016_rev8_web.pdf, zuletzt geprüft 2017.
- [Die95] Dietrich S. und Haase A. (1995): Scattering of X-rays and neutrons at interfaces. *Phys. Rep.*, 260 (1). S. 1.
- [Dil84] Dillon W.R. und Goldstein M. (1984): *Multivariate Analysis: Methods and Applications*. New York: John Wiley & Sons.
- [Don13] Donath T.; Brandstetter S.; Cibik L. et al. (2013): Characterization of the Pilatus photon-counting pixel detector for X-ray energies from 1.75 keV to 60 keV. *Journal of Physics: Conference Series*, 425 (6). S. 062001.
- [Dos87] Dosch H. (1987): Evanescent absorption in kinematic surface Bragg diffraction. *Physical Review B*, 35 (5). S. 2137.

- [Dur81] Durham P.J.; Pendry J.B. und Hodges C.H. (1981): XANES: Determination of bond angles and multi-atom correlations in order and disordered systems. *Solid State Communications*, 38 (2). S. 159.
- [Eik03] Eikenberry E.; Brönnimann C. und Hülsen G. (2003): PILATUS: a two-dimensional X-ray detector for macromolecular crystallography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 501 (1). S. 260.
- [Far97a] Farges F. (1997): Coordination of Ti⁴⁺ in silicate glasses: A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge. *American Mineralogist*, 82 (1). S. 36.
- [Far97b] Farges F.; Brown G.E. und Rehr J.J. (1997): Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment. *Physical Review B*, 56 (4). S. 1809.
- [Fay92] Fay M.J.; Proctor A. und Hoffmann D.P. (1992): Determination of the Mo Surface Environment of Mo/TiO₂ Catalysts by EXAFS, XANES and PCA. *Mikrochemica Acta*, 109 (5). S. 281.
- [Fer95] Fernández-García M.; Márquez Alvarez C. und Haller G.L. (1995): XANES-TPR Study of Cu-Pd Bimetallic Catalysts: Application of Factor Analysis. *J. Phys. Chem.*, 99 (33). S. 12565.
- [Fit93] Fitzsimmons M.R. und Burkel E. (1993): Interfacial roughness of [100] twist grain boundaries characterized with x-ray reflection. *Phys. Rev. B*, 47 (14). S. 8436.
- [Fra09] Frahm R.; Lützenkirchen-Hecht D.; Jentschel M. et al. (2009): Positron-Elektron Pair Creation Near Threshold. *AIP Conference Proceedings*, 1090 (1). S. 554.

- [Fra84a] Frahm R.; Haensel R. und Rabe P. (1984): EXAFS studies of the local order in amorphous and crystalline nickel-zirconium alloys. I: Principles and evaluation of the crystalline alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 14 (4). S. 1029.
- [Fra84b] Frahm R.; Haensel R. und Rabe P. (1984): EXAFS studies of the local order in amorphous and crystalline nickel-zirconium alloys. II: Structure of amorphous alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 14 (6). S. 1333.
- [Fra88] Frahm R. (1988): Quick Scanning EXAFS: First Experiments. *Nuclear Instruments and Methodes in Physics Research A*, 270 (2). S. 578.
- [Fri20] Fricke H. (1920): The K-Characteristic Absorption Frequencies for the Chemical Elements Magnesium to Chromium. *Physical Review*, 16 (3). S. 202.
- [Fug92] Fuggle J.C. und Inglesfield J.E. (Hg.) (1992): *Unoccupied electronic states: Fundamentals for XANES, EELS, IPS and BIS*. Berlin: Springer-Verlag.
- [Gas16] Gasse J.-C.; Lützenkirchen-Hecht D.; Wagner R. et al. (2016): Yoneda-XAFS with Area X-Ray Detectors. *Journal of Physics: Conference Series*, 712. S. 012028.
- [Gra77] Granqvist C.G. und Huderl O. (1977): Optical properties of ultrafine gold particles. *Physical Review B*, 16 (8). S. 3513.
- [Gro01] Groot F.d. (2001): High-Resolution X-ray Emission and X-ray Absorption Spectroscopy. *Chemical Reviews*, 101 (6). S. 1779.
- [Gru10] Grunwaldt J.-D. und Schroer C.G. (2010): Hard and Soft X-ray Microscopy and Tomography in Catalysis: Bridging the Different Time and Length Scales. *Chem Soc Rev*, 12 (39). S. 4741.

- [Gru83] Grunes L.A. (1983): Study of the K edges of 3d transition metals in pure and oxide form by x-ray-absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 27 (4). S. 2111.
- [Hea87] Heald S.M.; Chen H. und Tranquada J.M. (1987): Glancing-angle extended x-ray-absorption fine structure and reflectivity studies of interfacial regions. *Physical Review B*, 83 (2). S. 1016.
- [Hec94] Hecht D. und Stark D. (1994): Electrical and structural properties of thin gold films on glass substrates. *Thin Solid Films*, 238 (2). S. 258.
- [Hec95] Hecht D.; Borthen P. und Strehblow H.-H. (1995): In situ examination of anodic silver oxide films by EXAFS in the reflection mode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 381 (1). S. 113.
- [Hec96] Hecht D.; Borthen P. und Strehblow H.-H. (1996): An X-ray absorption fine structure study of the initial stages of the anodic oxidation of silver. *Surface Science*, 365 (2). S. 263.
- [Hec97] Hecht D.; Borthen P. und Strehblow H.-H. (1997): Near Range Order Structural Information of Anodic Silver Oxide Layers by Means of Reflectivity Fine Structure Data Evaluation. *J. Phys. IV France*, 7 (C2). S. 707.
- [Hol93] Holý V.; Kubena J. und Ohlídal I. (1993): X-ray reflection from rough layered systems. *Physical Review B*, 47 (23). S. 896.
- [Hol94] Holý V. und Baumbach T. (1994): Nonspecular X-ray reflection from rough multilayers. *Phys. Rev. B*, 49 (15). S. 10668.
- [Hos97] Hosoya Y.; Yanagawa T. und Kurokawa Y. (1997): Linear and nonlinear optical properties of sol-gel-derived Au nanometer-particle-doped alumina. *Journal of Applied Physics*, 81 (3). S. 1475.

- [Jam62] James R.W. (1962): *The optical principles of the diffraction of X-rays*. London: G. Bell and Sons LTD.
- [Jen11] Jentschel M.; Urban W.; Mutti P. et al. (2011): Measurements of the pair production cross section close to the threshold energy. *Physical Review C*, 84 (5). S. 052501.
- [Jia01] Jiang Q.; Liang L.H. und Zhao D.S. (2001): Lattice Contraction and Surface Stress of fcc Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (27). S. 6275.
- [Kea09] Kealley C.S.; Cortie M.B.; Maarooft A.I. et al. (2009): The versatile colour gamut of coatings of plasmonic metal nano particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (28). S. 5897.
- [Kei03] Keil P.; Lützenkirchen-Hecht D. und Frahm R. (2003): Temperature dependent X-ray absorption spectroscopy of Pb. *HASYLAB Annual Report*. S. 695.
- [Kei05a] Keil P. (2005): *Neue Methoden oberflächenempfindlicher Röntgenabsorptionsspektroskopie bei streifendem Einfall*. Göttingen/Wuppertal: Cuvillier Verlag.
- [Kei05b] Keil P.; Lützenkirchen-Hecht D. und Frahm R. (2005): Selective study of atoms in rough surfaces by means of off-specular grazing incidence XAFS. *Europhysics Letters*, 71 (1). S. 77.
- [Kei05c] Keil P.; Lützenkirchen-Hecht D. und Frahm R. (2005): Calculation of Grazing Incidence EXAFS: Fresnel Theory Versus DWBA. *Physica Scripta*, T115. S. 246.
- [Kei05d] Keil P.; Lützenkirchen-Hecht D. und Frahm R. (2005): Grazing incidence XAFS under non-specular conditions. *Physica B*, 357 (1). S. 1.

- [Kei07a] Keil P.; Lützenkirchen-Hecht D. und Frahm R. (2007): Selective Study of Atoms in Rough Gold Surfaces by Means of Yoneda-XAFS. *AIP Conference Proceedings - XAFS13*, 882 (1). S. 475.
- [Kei07b] Keil P.; Lützenkirchen-Hecht D. und Frahm R. (2007): Investigation of Room Temperature Oxidation of Cu in Air by Yoneda-XAFS. *AIP Conference Proceedings - XAFS13*, 882 (1). S. 490.
- [Kei09] Keil P. und Lützenkirchen-Hecht D. (2009): Surface-sensitive reflection-mode EXAFS from layered sample systems: The influence of surface and interface roughness. *Journal of Synchrotron Radiation*, 16 (4). S. 443.
- [Kei10] Keil P.; Frahm R. und Lützenkirchen-Hecht D. (2010): Native oxidation of sputter deposited polycrystalline copper thin films during short and long exposure times: Comparative investigation by specular and non-specular grazing incidence X-ray absorption spectroscopy. *Corrosion Science*, 52 (4). S. 1305.
- [Kon00] Koningsberger D.C.; Mojet B.L.; Dorssen G.E. et al. (2000): XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. *Topics in Catalysis*, 10 (3). S. 143.
- [Kon88] Koningsberger D.C. und Prins R. (1988): *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. New York: Wiley.
- [Kön95] König F. (1995): *Einfluss der Herstellungsparameter auf die Oberflächenrauigkeit dünner Goldfilme, ermittelt aus der Streuung harter Röntgenstrahlen unter streifenden Winkeln*. RWTH Aachen.
- [Kra09] Kraft P.; Bergmanschi A. und Brönnimann C. (2009): Performance of single-photon-counting PILATUS detector modules. *Journal of Synchrotron Radiation*, 16 (3). S. 368.

- [Kru97] Krug J. (1997): Origins of scale invariance in growth processes. *Advances in Physics*, 46 (2). S. 139.
- [Lee75] Lee P.A. und Pendry J.B. (1975): Theory of the extended x-ray absorption fine structure. *Physical Review B*, 11 (8). S. 2795.
- [Lee77] Lee P.A. und Beni G. (1977): New method for the calculation of atomic phase shifts: Application to extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) in molecules and crystals. *Physical Review B*, 15 (6). S. 2862.
- [Lee81] Lee P.A.; Citrin P.H.; Eisenberger P. et al. (1981): Extended x-ray absorption fine structure - its strength and limitations as a structural tool. *Reviews of Modern Physics*, 53 (4). S. 769.
- [Len89] Lengeler B. (1989): X-ray absorption and reflection in materials science. In Rössler U. (Hg.), *Advances in Solid State Physics*. Berlin: Springer-Verlag. S. 53.
- [LiG94] Li G.G.; Bridges F. und Wang X. (1994): Monochromator-induced glitches in EXAFS data II. Test of the model for a pinhole sample. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 340 (2). S. 420.
- [LiG95] Li G.G.; Bridges F. und Booth C.H. (1995): X-ray-absorption fine-structure standards: A comparison of experiment and theory. *Physical Review B*, 52 (9). S. 6332.
- [Lüt00] Lützenkirchen-Hecht D. und Frahm R. (2000): Structural investigations of sputter deposited thin films: reflection mode EXAFS, specular and non specular X-ray scattering. *Physica B*, 283 (1). S. 108.
- [Lüt01] Lützenkirchen-Hecht D. und Frahm R. (2001): Reflection mode XAFS investigations of reactively sputtered thin films. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8 (2). S. 478.

- [Lüt05] Lützenkirchen-Hecht D. und Strehblow H.-H. (2005): Synchrotron methods for corrosion research. In Marcus P.; Mansfeld F. und Dekker M. (Hg.), *Analytical methods for corrosion science and engineering*. New York: CRC Press Taylor & Francis Group.
- [Lüt07] Lützenkirchen-Hecht D.; Keil P. und Frahm R. (2007): Combining non-specular X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy for the investigation of buried layers. *Surface Science*, 601 (18). S. 4232.
- [Lüt14] Lützenkirchen-Hecht D.; Wagner R.; Szillat S. et al. (2014): The multi-purpose hard X-ray beamline BL10 at the DELTA storage ring. *Journal of Synchrotron Radiation*, 21 (4). S. 819.
- [Lüt16] Lützenkirchen-Hecht D.; Gasse J.; Bögel R. et al. (2016): XAFS data acquisition with 2D-detectors: Transmission mode XAFS and grazing incidence EXAFS spectroscopy. *Journal of Physics: Conference Series*, 712. S. 012147.
- [Lyt65] Lytle F. (1965): *Physics of non-crystalline solids*. Amsterdam, Nord Holland: Prins, J.
- [Mar02] Margaritondo G. (2002): *Elements of Synchrotron Light: For Biology, Chemistry, and Medical Research*. New York: Oxford University Press.
- [Mar81] Martens G. und Rabe P. (1981): The extended x-ray absorption fine structure in the reflectivity at the K edge of Cu. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14 (10). S. 1523.
- [Mat99] Matz W.; Schnell N. und Bernhard G. (1999): ROBL - a CRG beamline for radiochemistry and materials research at the ESRF. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6 (6). S. 1076.

- [McK88] McKale A.G.; Veal B.W.; Paulikas A.P. et al. (1988): Generalized Ramsauer-Townsend effect in extended x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*, 38 (15). S. 10919.
- [McM45] McMillan E. (1945): The Synchrotron - A Proposed High Energy Particle Accelerator. *Physical Review*, 68 (5-6). S. 143.
- [Mea98] Meakin P. (1998): *Fractals, scaling and growth far from equilibrium*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [Mes76] Messiah A. (1976): *Quantum mechanics Vol. 1*. New York: Wiley & Sons.
- [Met94] Metzger T.H.; Luidl C.; Pietsch U. et al. (1994): Novel versatile X-ray reflectometer for angle and energy dispersive characterization of liquid and solid surfaces and interfaces. *Nuclear Instruments and Methodes in Physics Research A*, 350 (1). S. 398.
- [Mil06] Miller J.T.; Kropf A.J.; Zha Y. et al. (2006): The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity towards oxygen in supported catalysts. *Journal of Catalysts*, 240 (2). S. 222.
- [Mül09] Müller-Buschbaum P. (2009): A Basic Introduction to Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering. In Gomez M.; Nogales A. und Garcia-Gutierrez M.C. (Hg.), *Application of Synchrotron Light Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. S. 61.
- [Mül13] Müller O.; Stötzel J.; Lützenkirchen-Hecht D. et al. (2013): Gridded Ionization Chambers for Time Resolved X-ray Absorption Spectroscopy. *Journal of Physics: Conference Series*, 425 (9). S. 092010.

- [Mül16] Müller O.; Nachtegaal M.; Just J. et al. (2016): Quick-EXAFS setup at the SuperXAS beamline for in situ X-ray absorption spectroscopy with 10 ms time resolution. *Journal of Synchrotron Radiation*, 23 (1). S. 260.
- [Név80] Névoit L. und Croce P. (1980): Caractérisation des surfaces par réflexion rasante rayons X. Application à l'étude du polissage des quelques verres silicates. *Rev. Phys. Appl.*, 15 (3). S. 761.
- [New01] Newville M. (2001): EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8 (2). S. 96.
- [Nis01] Nishihata Y.; Mizuki J.; Emura S. et al. (2001): EXAFS spectra above Pb and Pt K edges observed at low temperature. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8 (2). S. 294.
- [Nit96] Nitz V.; Tolan M. und Schlomka J.P. (1996): Correlations in the interface structure of Langmuir-Blodgett films observed by x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 54 (7). S. 5038.
- [Ohr02] Ohring M. (2002): *Materials Science of thin Films - Deposition & Structure*. 2. Aufl. San Diego, San Francisco, New York: Academic Press.
- [Oka83] Okamoto H. und Massalski T.B. (1983): The Au-Bi (Gold-Bismuth) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4 (4). S. 401.
- [Pal02] Palasantzas G.; Koch S.A. und De Hosson J.T.M. (2002): Growth front roughening of room temperature deposited copper nanocluster film. *Appl. Phys. Lett.*, 81 (6). S. 1089.
- [Pal93a] Palasantzas G. (1993): Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the K-correlation model. *Phys. Rev. B*, 48 (19). S. 14472.

- [Pal93b] Palasantzas G. und Krim J. (1993): Effect of the form of the height-height correlation function on diffuse x-ray scattering from a self-affine surface. *Phys. Rev. B*, 48 (5). S. 2873.
- [Pal94a] Palasantzas G. und Krim J. (1994): Scanning tunneling microscopy study of thick film limit of kinetic roughening. *Phys. Rev. Lett.*, 73 (26). S. 3564.
- [Pal94b] Palasantzas G. (1994): Finite-size effects on self-affine fractal surfaces due to domains. *Phys. Rev. B*, 49 (15). S. 10544.
- [Pan94] Panrazis J.; Huber A. und Okun P. (1994): New, high performance nuclear spectroscopy systems using Si-PIN diodes and CdTe detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 4 (41). S. 1004.
- [Par54] Parratt L. (1954): Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Physical Review*, 95 (2). S. 359.
- [Pau15] Paul N.; Metwalli E.; Yao Y. et al. (2015): Templating growth of gold nanostructures with a CdSe quantum dot array. *Nanoscale*, 7 (21). S. 9703.
- [Per10] Pernot P.; Theveneau P. und Giraud T. (2010): New beamline dedicated to solution scattering from biological macromolecules at the ESRF. *Journal of Physics: Conference Series*, 247. S. 012009.
- [Pet87] Petiau J.; Calas G. und Saintavit P. (1987): Recent developments in the experimental studies of XANES. *Journal de Physique Colloques*, 48 (C9). S. 1085.
- [Pil97] Pillep P.; Fröba M.; Phillips M.L. et al. (1997): XANES spectroscopic study of the electronic structure of Ti in KTiOPO₄ and some of its isomorphous compounds. *Solid State Communication*, 103 (3). S. 203.

- [Piz90] Pizzini S.; Roberts K.J.; Greaves G.N. et al. (1990): X-ray Absorption Spectroscopy under Conditions of Total External Reflection: Application to the Structural Characterisation of the Cu/GaAs(100) Interface. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 89 (0). S. 51.
- [Pou89] Poumellec B.; Cortes R.; Lagnel F. et al. (1989): A new method to extract the X-ray absorption fine structures from the reflectivity spectra: application to the study of (Ti, Nb)O₂ amorphous solid solutions. *Physica B*, 158 (1-3). S. 282.
- [Pre96] Press W.; Tolan M.; Stettner J. et al. (1996): Roughness of surfaces and interfaces. *Physica B*, 221 (1). S. 1.
- [Rav05] Ravel B. und Newville M. (2005): ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12 (4). S. 537.
- [Reh00] Rehr J.J. und Albers R.C. (2000): Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, 72 (3). S. 621.
- [Reh86] Rehr J.J.; Albers R.C.; Natoli C.R. et al. (1986): New high-energy approximation for x-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B*, 34 (6). S. 4350.
- [Reh90] Rehr J.J. und Albers R.C. (1990): Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*, 41 (12). S. 8139.
- [Reh91] Rehr J.J.; Mustre de Leon J.; Zabinsky S.I. et al. (1991): Theoretical X-ray Absorption Fine Structure Standards. *Journal of the American Chemical Society*, 113 (14). S. 5135.

- [Reh92] Rehr J.J.; Albers R.C. und Zabinsky S.I. (1992): High-Order Multiple-Scattering Calculations of X-Ray-Absorption Fine Structure. *Physical Review Letters*, 69 (23). S. 3397.
- [Reh94] Rehr J.J.; Booth C.H.; Bridges F. et al. (1994): X-ray-absorption fine structure in embedded atoms. *Physical Review B*, 49 (17). S. 12347.
- [Reh941] Rehr J.J.; Booth C.H.; Bridges F. et al. (1994): X-ray-absorption fine structure in embeded atoms. *Phys. Rev. B*, 49 (17). S. 12347.
- [Res99] Ressler T.; Wong J. und Roos J. (1999): Manganese speciation in exhaust particulates of automoniles using MMT-containing gasoline. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6 (3). S. 656.
- [Sal88] Saloman E.B.; Hubbell J.H. und Scofield J.H. (1988): X-ray attenuation cross section for energies 100 eV to 100 keV and elements $Z = 1$ to $Z = 92$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 38 (1). S. 1.
- [Sal95] Salditt T.; Metzger T.H. und Brandt C. (1995): Determination of the static scaling exponent of self-affine interfaces by non-specular X-ray scattering. *Phys. rev. B*, 51 (9). S. 5617.
- [Say71] Sayers D.; Stern E. und Lytle F. (1971): New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray-Absorption Fine Structure. *Physical Review Letters*, 27 (18). S. 1204.
- [Sch13] Schroer C.G. und Grunwaldt J.-D. (2013): Spatially resolved x-ray absorption spectroscopy. In *In-situ Characterization of Heterogeneous Catalysts*. John Wiley & Sons. S. 49.
- [Sch131] Schaub A.; Slepicka P.; Kasparikova I. et al. (2013): Gold nanolayer and nanocluster coatings induced by heat treatment and evaporation. *Nanoscale Research Letters*, 8 (1). S. 249.

- [Sch132] Schwartzkopf M.; Buffet A.; Müller-Buschbaum P. et al. (2013): From atoms to layers: in situ gold cluster growth kinetics during sputter deposition. *Nanoscale*, 5 (11). S. 5053.
- [Sch68] Schiff L.I. (1968): *Quantum Mechanics*. New York: McGraw-Hill Book Company.
- [Sch95] Schlomka J.P.; Tolan M. und Schwalowsky L. (1995): X-ray diffraction from Si/Ge layers: Diffuse scattering in the region of total external reflection. *Phys. Rev. B*, 51 (4). S. 2311.
- [Sin88] Sinha S.K.; Sirota E.B.; Garoff S. et al. (1988): X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Physical Review B*, 4 (38). S. 2297.
- [Sin94] Sinha S.K. (1994): X-ray diffuse scattering as a probe for thin film and interface structure. *Journal of Physics III*, 4 (9). S. 1543.
- [SiR12] Si R.; Barrio L. und Rodriguez J.A. (2012): Effect of Ceria on Gold-Titania Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction: Fundamental Studies for Au/CeOx/TiO2(110) and Au/CeOx/TiO2 Powders. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (44). S. 23547.
- [Sob09] Sobott B.A.; Broennimann C. und Kraft P. (2009): Synchrotron radiation hardness studies of PILATUS II. *Journal of Synchrotron Radiation*, 16 (4). S. 489.
- [Sou09] Souza-Neto N.M.; Ramos A.Y.; Tolentino H.C.N. et al. (2009): Depth dependent local structures in thin films unraveled by grazing incidence x-ray absorption spectroscopy. *Applied Crystallography*, 42 (6). S. 1158.
- [Spe89] Certified Scientific Software (1989): *spec(TM) X-Ray Diffraction Software User Manual and Tutorials*. Certified Scientific Software. https://certif.com/downloads/css_docs/spec_man.pdf, zuletzt geprüft 2017.

- [Ste73] Stern E. und Sayers D. (1973): Shielding of Impurities as Measured by Extended X-Ray-Absorption Fine Structure. *Physical Review Letters*, 30 (5). S. 174.
- [Ste75] Stern E.; Sayers D. und Lytle F. (1975): Extended x-ray-absorption fine-structure technique, III, Determination of physical parameters. *Physical Review B*, 11 (12). S. 4836.
- [Ste81] Stern E.A. und Kim K. (1981): Thickness effect on the extended-x-ray-absorption-fine-structure amplitude. *Physical Review B*, 23 (8). S. 3781.
- [Ste83] Stern E.A. und Heald S.M. (1983): Basic Principles and Applications of EXAFS. In Koch E.E. (Hg.), *Handbook of Synchrotron Radiation*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company. S. 995.
- [Ste96] Stettner J.; Schwalowski L. und Seeck O.H. (1996): Interface structure of MBE-grown CoSi₂/Si/CoSi₂ layers on Si(111): Partially correlated roughness and diffuse X-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 53 (3). S. 1398.
- [Stö11] Stötzl J. (2011): *New methods and applications in time-resolved X-ray absorption spectroscopy*. Wuppertal: Shaker Verlag.
- [Svo11] Svorcik V.; Siegel J.; Mistrik J. et al. (2011): Annealing of gold nanostructures sputtered on glass substrate. *Appl. Phys. A*, 102 (3). S. 605.
- [Szm79] Szmulowicz F. und Pease D.M. (1978): Augmented-plane-wave calculation and measurements of K and L x-ray spectra for solid Ni. *Physical Review B*, 17 (8). S. 3341.
- [Tan11] Tanida H.; Yamashige H.; Orikasa Y. et al. (2011): In situ two-dimensional imaging quick-scanning XAFS with pixel array detector. *Journal of Synchrotron Radiation*, 18 (6). S. 919.

- [Tho09] Thompson A.; Lindau I.; Attwood D. et al. (2009): *X-ray Data Booklet*. 3. Aufl. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory.
- [Tol99] Tolan M. (1999): *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*. New York, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag.
- [Tru12] Trueb P.; Sobott B.A. und Broennimann C. (2012): Improved count rate corrections for highest data quality with PILATUS detectors. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19 (3). S. 347.
- [Vic48] Victoreen J.A. (1948): The Absorption of Incident Quanta by Atoms as Defined by the Mass Photoelectric Absorption Coefficient and the Mass Scattering Coefficient. *Journal of Applied Physics*, 19 (9). S. 855.
- [Vid84] Vidal B. und Vincent P. (1984): Metallic multilayers for X-rays using classical thin film theory. *Appl. Optics*, 23 (11). S. 1794.
- [Vin82] Vineyard G.H. (1982): Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces. *Phys. Rev. B*, 26 (8). S. 4146.
- [Wal95] Wallace W.E. und Wu W.L. (1995): A novel methode for determining thin film density by energy-dispersive x-ray reflectivity. *Appl. Phys. Lett.*, 67 (9). S. 1203.
- [War90] Warren B.E. (1990): *X-ray Diffraction*. New York: Dover Publications, INC.
- [Web08] Weber T.; Deloudi S. und Kobas M. (2008): Reciprocal-space imaging of a real quasicrystal. A feasibility study with PILATUS 6M. *Journal of Applied Crystallography*, 41 (4). S. 669.
- [Web92] Weber W. (1992): *Untersuchung der Oberflächenrauigkeit dünner Schichten durch Messung der diffusen Streuung und der Reflektivität von harten Röntgenstrahlen*. RWTH Aachen.

- [Wil96] Wille K. (1996): *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. 2. Aufl. Stuttgart: B. G. Teubner.
- [Win02] Windover D.; Barnat E.; Summers J. et al. (2002): Fixed-Angle, Energy-Dispersive X-ray Reflectivity Measurement of Thin Tantalum Film Thickness. *Journal of Electronic Materials*, 31 (8). S. 848.
- [Wor12] Worsch C.; Wisniewski W.; Kracker M. et al. (2012): Gold nano-particles fixed on glass. *Applied surface science*, 258 (22). S. 8506.
- [XuX04] Xu X.; Stevens M. und Cortie M.B. (2004): In situ precipitation of gold nanoparticles onto glass for potential architectural applications. *Chem. Mater.*, 16 (11). S. 2259.
- [Yag87] Yaglom A.M. (1987): *Correlation Theory of Stationary and Related Random Functions*. New York: Springer Verlag.
- [Yev10] Yevick A. und Frenkel I. (2010): Effects of surface disorder on EXAFS modeling of metallic clusters. *Physical Review B*, 81 (11). S. 115451.
- [Yon63] Yoneda Y. (1963): Anomalous Surface Reflection of X Rays. *Physical Review*, 5 (131). S. 2010.
- [Zab95] Zabinsky S.I. und Rehr J.J. (1995): Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra. *Physical Review B*, 52 (4). S. 2995.
- [Zha00] Zhao Y.P.; Wang G.-C. und Lu T.-M. (2000): *Characterization of amorphous and crystalline rough surfaces - principles and applications - Experimental Methods in the Physical Science Vol. 37*. New York: Academic Press.

Danksagung

Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht für die Anregung zu dem Thema dieser Arbeit und die Möglichkeit, diese unter seiner Betreuung durchzuführen. Ebenso danke ich ihm für seine unerschöpfliche Einsatzbereitschaft und sein Vertrauen während der Promotionszeit sowie für die zahlreichen Diskussionen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ohne seine intensive Unterstützung bei der Akquirierung, Planung sowie Durchführung der Messzeiten wäre die Anfertigung dieser Arbeit in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Ronald Frahm für die Möglichkeit, diese Arbeit als Mitglied seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können sowie für das Ermöglichen von Messzeiten und Konferenzteilnahmen im In- und Ausland. Ebenso möchte ich ihm für die vielfältige Unterstützung während der Promotionszeit und die Übernahme des Koreferats danken sowie für die Bereitschaft, mir die erforderlichen experimentellen und zeitlichen Freiheiten für die Anfertigung dieser Arbeit einzuräumen.

Oliver von Polheim und Dr. Benjamin Bornmann danke ich für die produktive und freundschaftliche Zusammenarbeit im gemeinsamen Büro, für die Unterstützung bei der Planung, Vorbereitung und Durchführung von Messzeiten sowie für zahlreiche produktive Diskussionen auch über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Dr. Daniel Krämer und Ralph Wagner danke ich für den wertvollen Rat und Beistand bei XRR- sowie XRD-Messungen bzw. bei EXAFS-Messungen am DELTA und der ESRF. Bei Dr. Jan Stötzel, Dr. Oliver Müller, Dr. Justus Just sowie Dr. Pascal Becker bedanke ich mich für die gemeinsame Zeit während der Promotion.

Ebenso möchte ich allen weiteren Kollegen für ihre großen und kleinen Beiträge zu dieser Arbeit sowie für das angenehme und produktive Arbeitsklima danken: Dr. Andreas Behrendt, Dr. Stefanie Pfeleiderer, Jonas Kläs, Jakob Schmidtke, Haiko Wilhelm, Phillip Pagel, Serena von Polheim, Iwona Wüster und Birit Fiebig. Allen genannten danke ich zudem für die unterhaltsame Zeit und diverse Aktivitäten abseits der Arbeit.

Weiterhin möchte ich allen Wissenschaftlern und Managern der jeweiligen Strahllinien, insbesondere Dr. Maarten Nachtegaal und Carsten Baetz, für die Bereitstellung, Unterstützung und Beratung in konstruktiven Fragen während der Messzeiten danken.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die finanzielle Unterstützung durch Personal-, Sach- und Reisemittel.

Für ihr Verständnis und die anhaltende Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit bedanke ich mich abschließend bei meiner Familie und Freunden, nicht zuletzt bei Dana Brecht, die mir bei der Feinkorrektur geholfen hat. Ein besonderer Dank richtet sich dabei an meine Frau Jana, die mir während der gesamten Promotionszeit konstruktiv, beharrlich und liebevoll zur Seite stand und immer an mich glaubte.