

2.2 Physikalische Prinzipien der Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse

Im Gegensatz zur klassischen Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), die mit Einfallswinkeln der Anregungsstrahlung von etwa 45° arbeitet, wird bei der Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse mit streifendem Einfall der Anregungsstrahlung unterhalb eines Grenzwinkels von $0,1^\circ$ angeregt. Totalreflexion kann dann auftreten, wenn Röntgenstrahlen aus Luft oder Vakuum auf ein optisch dünneres Medium (z.B. Quarz) mit hinreichend glatter und ebener Fläche treffen. Für Röntgenstrahlen ist jedes Medium optisch dünner als das Vakuum. Reflektion und Refraktion werden durch den Brechungsindex n bestimmt:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.1)$$

mit: n = Brechungsindex
 δ = dispersiver Term
 β = Schwächungsterm

Der Term δ ist im wesentlichen von der Dichte des reflektierenden Mediums abhängig, β vom Massenabsorptionskoeffizienten. Sowohl δ als auch β sind von der Wellenlänge bzw. Energie der anregenden Röntgenstrahlung abhängig. Für Röntgenstrahlen sind δ (Größenordnung von 10^{-6}) und β sehr klein, sodaß der Brechungsindex nur geringfügig kleiner als 1 ist [49].

Der Grenzwinkel Φ_c (auch als „kritischer Winkel“ oder „Glanzwinkel“ bezeichnet), unterhalb dessen Totalreflexion auftritt, berechnet sich nach dem SNELLIUS'schen Gesetz nach

$$\Phi_c = \sqrt{2\delta} \quad (2.2)$$

und wächst mit der Wellenlänge der anregenden Röntgenstrahlung. So beträgt z.B. der Grenzwinkel bei einer Molybdän- K_α -Anregung an der Oberfläche eines Siliciumträgers $\Phi_c = 1,75$ mrad, bei einer Kupfer- K_α -Anregung hingegen $\Phi_c = 3,86$ mrad.

Mit Hilfe der FRESNEL'schen Gleichungen – die auf der klassischen Elektrodynamik beruhen –, des Brechungsindex n , des Grenzwinkels Φ_c und des Einfallswinkels Φ der Röntgenstrahlung können zwei weitere, wichtige Größen bestimmt werden, die *Reflektivität* R (die zwischen 0 und 1 liegt) und die *Eindringtiefe* τ_c . Beide Größen hängen von dem Einfallswinkel Φ ab.

Die Reflektivität R ist definiert als:

$$R = \frac{(\Phi - p)^2 + q^2}{(\Phi + p)^2 + q^2} \quad (2.3)$$

und

$$p = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \sqrt{(\Phi^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} + (\Phi^2 - 2\delta)} \quad (2.4)$$

$$q = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \sqrt{(\Phi^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\Phi^2 - 2\delta)} \quad (2.5)$$

mit: R = Reflektivität
 Φ = Einfallswinkel

Für die Eindringtiefe τ_c gilt:

$$\tau_c = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\pi(\mu/\rho) \cdot \rho}} \quad (2.6)$$

Rechnet man die Wellenlänge λ mit Hilfe der Beziehung

$$\lambda (nm) = \frac{1,24 \text{ keV}}{E} \quad (2.7)$$

um, so folgt für die Eindringtiefe:

$$\tau_c \approx 939 / \sqrt{E \cdot (\mu/\rho) \cdot \rho} \quad (2.8)$$

mit: τ = Eindringtiefe (nm)
 λ = Wellenlänge (nm)
 ρ = Dichte (g/cm³)
 μ/ρ = Massenschwächungskoeffizient (cm²/g)
 E = Energie (keV)

Bei einem Einfallswinkel von 45° beträgt die Reflektivität an planaren Medien fast eins. Mit kleiner werdendem Winkel sinkt der Reflektionsgrad von 10⁻² (10°) bis auf 10⁻⁴ (1°). Am Grenzwinkel Φ_c fällt er dann auf einen Wert von etwa 10⁻¹⁰ ab [49].

Die Totalreflexion wird durch die Bildung von stehenden Röntgenwellen über planaren Grenzflächen und innerhalb oberflächennaher Schichten charakterisiert. Stark ausgeprägte Amplitudenebenen und nahezu intensitätsfreie Knotenebenen des über der Grenzfläche stehenden Wellenfeldes haben nur eine geringfügige Anregung des SiO₂-Trägermaterials zur Folge. Unterschreitet der Einfallswinkel Φ den Grenzwinkel Φ_c , so sinkt die Eindringtiefe vom μm -Bereich (wie bei der klassischen RFA) in den nm-Bereich [49]. Die geringfügige Anregung des Probenträgermaterials resultiert sowohl in einer Verringerung der inelastischen Compton-Streuung als auch der elastischen Rayleigh-Streuung und folglich in einer Reduzierung des spektralen Untergrundes.

Die Fluoreszenzintensität korreliert mit der Primärintensität, die eine Probe anregt und ist proportional $1 + R$. Für Winkel unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion nähert sich R dem Wert 1, sodaß die Intensität nahezu verdoppelt wird. Da die Probe zusätzlich zum einfallenden Röntgenstrahl auch durch den totalreflektierten Strahl angeregt wird, vergrößert sich die Intensität der Fluoreszenzstrahlung um einen weiteren Faktor. Zudem führt die hohe Reflektivität des Anregungsstrahles an polierten, optischen Trägermaterialien unter den Bedingungen der Totalreflexion zu einer deutlichen Reduktion des spektralen Untergrundes.

Beide Effekte zusammen – Verdopplung der Fluoreszenzintensität und Reduktion des spektralen Untergrunds – ergeben zusammen ein tausendfach verbessertes Signal/Untergrund-Verhältnis gegenüber der klassischen Röntgenfluoreszenzanalyse.