

**Untersuchung von Oxidationsprozessen an Oberflächen
von FeCr-Legierungen und Austenitstahl mittels
Röntgenabsorptionsspektroskopie unter streifendem Einfall**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Joachim Janssen

aus

Bonn

Bonn 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	4
2.1	Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie	4
2.1.1	Der lineare Absorptionskoeffizient	4
2.1.2	Bandstruktur-Näherung und Vielfachstreuung	5
2.2	Sekundäre Prozesse: Fluoreszenz und Auger-Effekt	7
2.3	Optische Eigenschaften der Materie im Röntgenbereich	7
2.3.1	Streuung an Atomen	7
2.3.2	Streuung im Medium	8
2.3.3	Reflexion an idealen Grenzflächen	14
2.3.4	Reflexion an realen Grenzflächen	18
2.3.5	Reflexion an einem einfachen Schichtsystem	20
2.3.6	Anwendung des Schichtmodells auf reale Spektren	29
2.4	Spektroskopietechniken	30
3	Experimentelles	32
3.1	Die Photonenquelle	32
3.2	Der Doppelkristall-Monochromator	34
3.3	Versuchsaufbauten am Messplatz BN2	36
4	Metallurgische Grundlagen	41
4.1	Herstellung und Eigenschaften von Stahl	41
4.2	Oxidation von Stahloberflächen	43
4.2.1	Wachstum dünner Oxidschichten	43
4.2.2	Oxidation von Eisen	43
4.2.3	Oxidation von Chrom	44
4.2.4	Untersuchungen zur Oxidation von Stahl	45
4.3	Eigenschaften von FeCr-Legierungen	47
4.4	Oxidation von FeCr-Legierungen	48
5	Untersuchungen an Stahl	51
5.1	Voruntersuchungen zur Probenpräparation	51
5.2	Referenzen	53
5.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie an Stahloberflächen	57
5.3.1	GIXAS-Messungen bei verschiedener Oberflächenpräparation	57
5.3.2	Messungen nach Oxidation bei 650°C bis 900°C	60
5.3.3	Messungen nach Oxidation bei 650°C	67
5.3.4	Messungen nach Oxidation bei 320°C bis 600°C	70
5.3.5	Entstehung von Anlauffilmen bei 470-510°C	78
5.3.6	Übersicht des Oxidationsverlaufs	83
5.3.7	Ergänzende Messungen	85
6	Untersuchungen an FeCr-Legierungen	87
6.1	Probenherstellung	87
6.2	Voruntersuchungen	88
6.3	Durchführung der GIXAS Messungen	90
6.3.1	Der Temperaturverlauf	90

6.3.2	Darstellung der gemessenen GIXAS Spektren	93
6.4	Auswirkungen und Bestimmung der Rauigkeit	99
6.4.1	Bestimmung der Rauigkeit mittels GIXAS Spektren	100
6.4.2	Oberflächenprofile	103
6.5	Numerische Anpassung der GIXAS Spektren	107
6.6	Übertragung der FeCr-Oberflächenstruktur in das Schichtmodell	110
6.7	Vergleichende Messungen an Fe- und Stahloberflächen	120
6.7.1	Untersuchung einer aufgedampften Fe-Oberfläche	120
6.7.2	Untersuchung einer polierten Stahloberfläche	121
6.8	Diskussion	123
7	Zusammenfassung und Ausblick	125
A	Aufbau eines Strahlrohrs an DELTA	127
	Tabellenverzeichnis	132
	Abbildungsverzeichnis	133
	Literaturverzeichnis	138

1 Einleitung

Reaktionen an Festkörperoberflächen sind für die Grundlagenforschung und für eine Vielzahl von technischen Anwendungen von großem Interesse. Die Optimierung von Oberflächeneigenschaften, z.B. in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit, wird durch die detaillierte Kenntnis der Reaktionsmechanismen oft erleichtert oder erst ermöglicht. Ein wesentlicher Aspekt ist die Identifikation der Zwischen- und Endprodukte. Im Rahmen des DFG Schwerpunktprogramms 1010 „Reaktivität von Festkörpern“ unter Leitung von Prof. Dr. G. Meyer (Universität zu Köln) wurden in der vorliegenden Arbeit Oxidationsprozesse an Oberflächen von FeCr-Legierungen (19, 30 und 45 Atom-% Cr) und von Austenitstahl untersucht.

Eine der Standardmethoden zur Strukturanalyse von Festkörpern und deren Oberflächen ist die Röntgenbeugung, die jedoch eine hinreichende Fernordnung voraussetzt. Wenn diese nicht gegeben ist, was insbesondere bei dünnen Oberflächenschichten häufig der Fall ist, so spricht man von „röntgenamorphen“ Substanzen. Im Bereich der Korrosionsforschung sind die wichtigsten Untersuchungsmethoden, die keine Fernordnung voraussetzen, die Auger-Elektronenspektroskopie (AES: Auger Electron Spectroscopy), die Photoelektronenspektroskopie (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) und die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS: X-ray Absorption Spectroscopy). Messungen mittels AES, XPS und XAS sind elementspezifisch und nicht zerstörend. Dabei stellt die XAS bei Anregungsenergien von einigen keV die geringsten Anforderungen an das Vakuumsystem (kein UHV), so dass in-situ Untersuchungen in verschiedenen Atmosphären möglich sind. Andererseits setzt die XAS einen hohen Photonenfluss voraus, wie er typischerweise an den technisch aufwendigen Synchrotronstrahlungsquellen (z.B. ELSA in Bonn) realisiert wird. Aus der Feinstruktur der Röntgenabsorptionsspektren (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) lassen sich Rückschlüsse auf die elektronische und die geometrische Struktur in unmittelbarer Umgebung des Absorberatoms ziehen. Komplexe Substanzen werden durch separate Messung der elementspezifischen XAFS für alle enthaltenen Elemente charakterisiert, soweit deren Absorptionskanten im zugänglichen Energiebereich des eingesetzten Röntgenmonochromators liegen. Die Zeitauflösung wird durch die Messdauer eines Spektrums begrenzt, welche typischerweise zwischen 10 und 60 Minuten beträgt. Um eine höhere Zeitauflösung zu erzielen und schnell ablaufende Reaktionen verfolgen sowie deren Zwischenprodukte bestimmen zu können, werden schnelle Messverfahren (QEXAFS) oder spezielle Monochromatoren eingesetzt. Als Beispiel sei der energiedispersive Monochromator (EDM) in Bonn genannt. Mit konventionellen Monochromatoren können Reaktionsverläufe und -produkte als Funktion der Temperatur untersucht werden.

Entscheidend für die Untersuchung von Oberflächen sind Informationstiefe und Tiefeninformation. Die Informationstiefe gibt an, aus welchem oberflächennahen Volumenbereich des Festkörpers das gemessene Signal insgesamt stammt. Tiefeninformation liegt vor, wenn einzelne Signalanteile bestimmten Tiefensegmenten zugeordnet werden können. Damit können bei vertikaler Anisotropie, z.B. für lamellare Schichten, Tiefenprofile erstellt und die Schichtdicken bestimmt werden.

Die Informationstiefe hängt von der Eindringtiefe und der Fluchttiefe des anregenden bzw. des emittierten Teilchens (jeweils Photon oder Elektron) ab. Der limitierende Faktor bei AES und XPS ist die freie Weglänge des emittierten Elektrons, die bei Energien von ca. 50 eV bis 1 keV etwa 1 bis 3 nm beträgt. Bei XAS Messungen der gesamten Elektronenausbeute (Electron Yield) als Funktion der Anregungsenergie erfolgt in der Regel kein energiespezifischer Nachweis der Elektronen, so dass an die Stelle der freien Weglänge die Fluchttiefe der inelastisch gestreuten Elektronen tritt, welche bei bis zu 10 keV im Bereich von 150 nm liegt. Die freie Weglänge von Photonen liegt bei Energien von einigen keV typischerweise in der Größenordnung von einigen Mikrometern, so dass mit Fluoreszenzmessungen keine Oberflächensensitivität zu erzielen ist.

Zusätzlich lässt sich die Informationstiefe durch den Raumwinkel beeinflussen, den der Detektor erfasst, da die Wegstrecke im Festkörper für sinkende Winkel im Vergleich zur Vertikalen zunimmt.

Daher gelangt man mit winkelaufgelöster AES oder XPS auch zu einer Tiefeninformation. Zudem lässt sich bei XPS die Informationstiefe in engen Grenzen mit der Anregungsenergie variieren.

Eine spezielle Methode zur Eingrenzung des untersuchten Volumens besteht in der Röntgenabsorptionsspektroskopie unter streifendem Einfall (GIXAS: Grazing Incidence X-ray Absorption Spectroscopy). Da der Brechungsindex von Festkörpern im Röntgenbereich etwas kleiner ist als 1, tritt bei kleinen Einfallswinkeln von typischerweise unter 0.5° externe Totalreflexion an der Oberfläche auf. Die Eindringtiefe der Photonen sinkt dabei auf ca. 3 bis 10 nm ab. Aus der geringen Eindringtiefe der primären Anregung ergibt sich die Möglichkeit, die Methoden der XAS auf Oberflächenphänomene anzuwenden und insbesondere den Verlauf von Oberflächenreaktionen in situ zu verfolgen.

Zu beachten ist, dass die XAFS von GIXAS-Spektren nicht direkt mit der Feinstruktur anderer Techniken verglichen werden kann, da die Strukturen durch das Zusammenwirken von Absorption und Streuung verändert werden. Daher ist eine Umrechnung von konventionellen Spektren zu GIXAS-Spektren notwendig, um die XAFS in Bezug auf die elektronische Struktur und die chemische Zusammensetzung quantitativ auswerten zu können. Neben der XAFS der gewählten Referenzsubstanz gehen dabei der Einfallswinkel und die Oberflächenrauigkeit als Parameter ein. Auch bei GIXAS ist der Beitrag eines Volumenelements zum Spektrum tiefenabhängig. Um die Tiefeninformation aus den Spektren zu extrahieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Auswertungsverfahren für ein Schichtmodell entwickelt. Zunächst wird mit Blick auf die Oberflächenoxidation ein System angesetzt, das aus einer Deckschicht auf einem Substrat besteht. Formeln zur Berechnung von Reflektivitätsspektren des Gesamtsystems (einschließlich der XAFS) wurden analytisch hergeleitet und in C-Programme zur Simulation von Substanzen mit bis zu drei Elementen umgesetzt. Aus der analytischen Herleitung ergeben sich zwei Methoden zur Bestimmung der Schichtdicke aus einem gegebenen GIXAS-Spektrum. Beide Methoden werden mit simulierten Spektren überprüft und im Folgenden auf gemessene Spektren angewendet.

Eine Oberflächenreaktion von herausragender technischer und wirtschaftlicher Bedeutung stellt die Oxidation von Stahl dar. Bis zu 40% der Stahlproduktion (BRD: 45 Mt pro Jahr) dienen dem Ausgleich von Korrosionsschäden. Die Oxidation von Stahl wurde bereits mit einer Vielzahl von Methoden unter verschiedenen Bedingungen und Werkstoffaspekten untersucht. Unter den weit über Tausend für verschiedene Anwendungen optimierten Stahlsorten spielt rostfreier Edelstahl eine besondere Rolle. Der Korrosionsschutz entsteht durch eine chromreiche Passivierungsschicht, die sich spontan ausbildet und die weitere Oxidation hemmt. In der Grundlagenforschung werden $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x$ -Legierungen als Modellsysteme verwendet, um die Eigenschaften von Eisen und Chrom isoliert zu betrachten und die Einflüsse von weiteren Legierungs- und Spurenelementen im Stahl zunächst zu vermeiden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an Edelstahl bei unterschiedlicher Oberflächenbehandlung und für Temperaturen bis 900°C durchgeführt. Der Einfluss der Oberflächenbehandlung auf das Oxidationsverhalten wurde ebenso untersucht wie das Oxidwachstum. Die entstandenen Oxide wurden anhand der XAFS an den K-Kanten von Chrom und Eisen charakterisiert.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Frommeyer am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf (MPIE) wurden drei FeCr-Legierungen mit 19, 30 und 45 Atom-% Cr hergestellt und deren Oberflächen präpariert. Durch den Vergleich der Legierungen konnte der Einfluss des Cr-Gehaltes auf das Oxidationsverhalten untersucht werden. Ausgehend von der bei Raumtemperatur spontan gebildeten Passivierungsschicht wurde die weitere Oxidation in Luft bei steigender Temperatur bis ca. 400°C in situ verfolgt.

Die FeCr-Legierungen dienten gleichzeitig als Anwendungsbeispiel für das entwickelte Schichtmodell, das bei variabler Zusammensetzung von Substrat und Oxidschicht auf die gemessenen GIXAS-Spektren der oxidierten FeCr-Oberflächen übertragen wurde. Dadurch konnten zusätzlich

zur XAFS-Analyse Schichtdicke und Zusammensetzung der Oxide als Funktion der Temperatur bestimmt werden. Als komplementäre Informationen standen Oberflächenprofile zur Verfügung, mit deren Hilfe auch eine hier vorgestellte Methode zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit anhand der GIXAS-Spektren bestätigt wurde.

Bei einem Teil der GIXAS-Untersuchungen traten in Abhängigkeit von der Oberflächenpräparation durch Rauigkeit und Wölbungseffekte gegenüber dem Idealwert erhöhte Eindringtiefen auf. Um das volle Potential der Schichtdickenbestimmung mittels GIXAS ausschöpfen zu können, war intensives mechanisches Polieren erforderlich, das am MPIE an den FeCr-Legierungen und einer Austenitprobe durchgeführt wurde. Elektrolytisches Polieren erwies sich als weniger geeignet. Mittels GIXAS konnte der Oxidationsverlauf an den FeCr-Legierungen und an Austenitstahl in situ beobachtet werden bis die Oxidschichtdicke die mittlere Eindringtiefe deutlich überstieg oder die Rauigkeit, z.B. durch inselförmige Oxidbildung, stark zunahm.

2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

2.1 Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

Unter Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) versteht man die Messung der Absorption eines Stoffes als Funktion der Energie $h\nu$. Der Energiebereich von ca. 100 eV bis 100 keV wird von UV-Licht bzw. Gammastrahlung eingegrenzt. Umfassende Darstellungen der Grundlagen finden sich z. B. in [Teo86], [Kon88], [Aga91] und [Sto96].

2.1.1 Der lineare Absorptionskoeffizient

Bei Messungen von senkrecht einfallender und transmittierter Intensität I_0 bzw. I_T ist gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz [Aga91]

$$\frac{I_T}{I_0} = e^{-\mu_{\text{lin}} d} \quad (2.1)$$

der lineare totale Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{lin}}(E)$ (vgl. Gleichung (2.21)) bis auf einen konstanten Faktor, nämlich die Probendicke d , direkt zugänglich.

Kohärente (Rayleigh) und inkohärente (Compton) Streuung tragen bei Energien im keV-Bereich weniger als 1% zum gesamten Wirkungsquerschnitt bei und besitzen zudem nur wenig Struktur (vgl. Abb. 2.1), so dass in Transmissionsgeometrie $\mu_{\text{lin}}(E)$ in guter Näherung die Photoabsorption beschreibt.

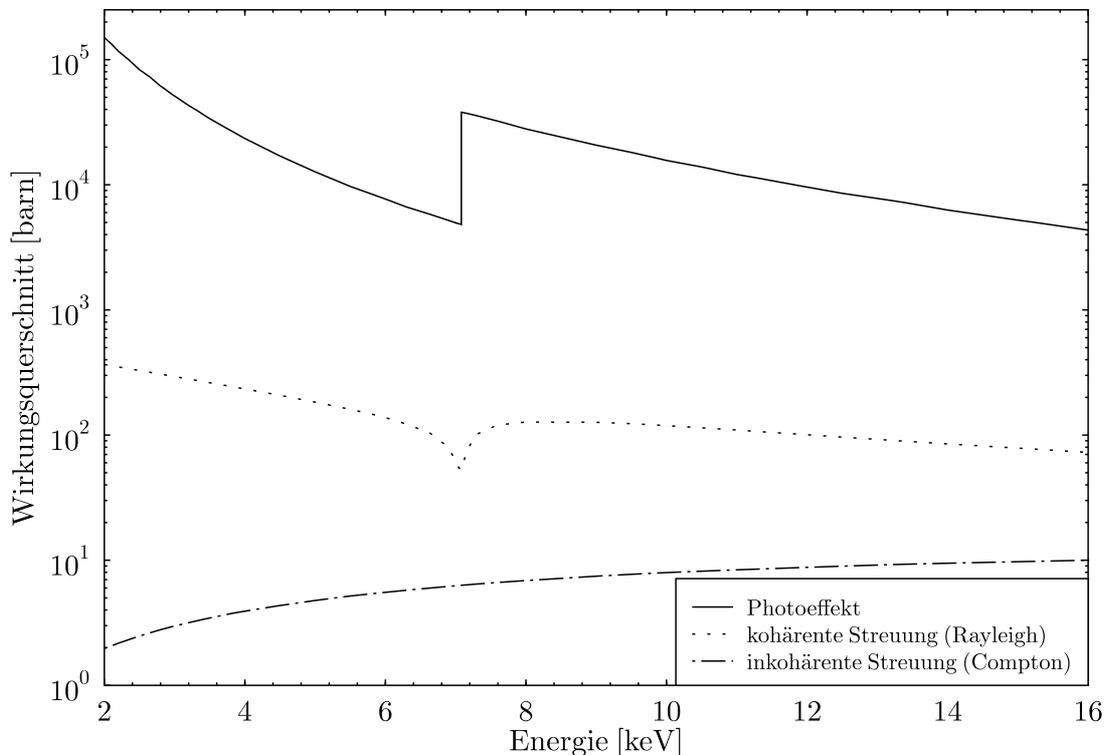


Abbildung 2.1: Wirkungsquerschnitte für Absorption und Streuung an Eisen als Funktion der Energie im Bereich 2-16 keV (EPICSHOW [Cul96]).

Zusätzlich zu den Sprüngen bei den atomaren K-Kanten, L-Kanten, usw., die der Anregung aus gebundenen Zuständen ins Kontinuum entsprechen, besitzt $\mu_{lin}(E)$ eine von strukturellen, geometrischen und elektronischen Materialparametern abhängige Feinstruktur, die als XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) bezeichnet wird [Reh86]. Man unterscheidet den kantennahen XANES-Bereich (X-ray Absorption Near Edge Structure) und den kantenfernen EXAFS-Bereich (Extended X-ray Absorption Fine Structure), der beim Übergang zur Einfachstreuung ca. 50 eV oberhalb der Kante angesetzt wird und sich über einige Hundert eV erstreckt.

2.1.2 Bandstruktur-Näherung und Vielfachstreuung

Für die quantenmechanische Beschreibung der Photoabsorption gibt es zwei theoretische Ansätze, die einander ergänzende Beiträge zum Verständnis der XAFS liefern [Beh92b]. Die Bandstrukturnäherung (Density Of States, DOS) wählt den Weg über die Zustandsdichte und erlaubt Rückschlüsse über die Besetzung bzw. Hybridisierung von Zuständen. Die Vielfachstreuungs-Näherung (Multiple Scattering, MS) betrachtet das Photoelektron als auslaufende Welle und erklärt die XAFS als Resultat von Streuung und Interferenz in Abhängigkeit von der lokalen Umgebung.

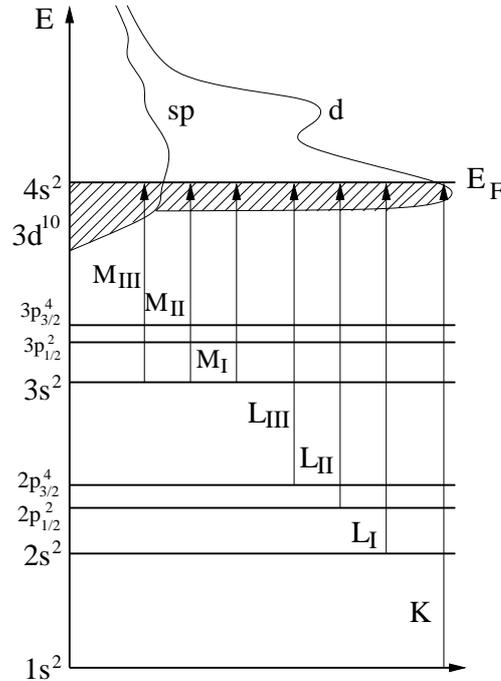


Abbildung 2.2: Illustration zu den Übergängen in einem Atom im Festkörper bei Anregung mit Röntgenstrahlung.

Der quantenmechanische Ansatz für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen ψ_i und ψ_f erfolgt über Fermis Goldene Regel (z. B. [Rol95]). In der Ein-Elektron-Näherung gilt [Reh00]:

$$\mu_{lin}(E) \propto \sum_f \left| \langle \psi_f | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \rho(E_f) \quad (2.2)$$

Dabei sind \mathbf{p} der Impulsoperator, $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ das Vektorpotenzial des einfallenden elektromagnetischen Feldes und $\rho(E_f)$ die Endzustandsdichte (vgl. Abb. 2.2). Übergänge höherer Ordnungen können

meist vernachlässigt werden (Dipolnäherung), so dass für Übergänge in gebundene Zustände die Auswahlregel für den Drehimpuls $\Delta l = \pm 1$ anwendbar ist [May85]. Dies spielt bei der Deutung der Vorkantenstrukturen eine Rolle. Beispielsweise werden die unterschiedlichen Vorpeaks in den Cr-K Spektren verschiedener Substanzen dem dipol-verbotenen Übergang $1s \rightarrow 3d$ zugeordnet [Pan95]. Diese Deutung basiert auf der pd-Hybridisierung, die bei abnehmender Inversionssymmetrie und zunehmender Verzerrung stärkeren p-Charakter annimmt und damit die Übergangswahrscheinlichkeit erhöht.

Bei Anregungsenergien oberhalb einer Kante wird das Atom ionisiert. Im Rahmen der Vielfachstreuungs-Näherung wird das Photoelektron als auslaufende Kugelwelle der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (2.3)$$

betrachtet, wobei die kinetische Energie E die Differenz aus Photonenenergie $h\nu$ und Bindungsenergie ist. Die Wellenlänge λ des Elektrons nimmt mit zunehmender Photonenenergie ab. Die auslaufende Kugelwelle wird an den Nachbaratomen gestreut, so dass weitere Kugelwellen entstehen, die wiederum an den übrigen Nachbaratomen oder auch am Absorberatom selbst gestreut werden (vgl. Abb. 2.3). Die Interferenz moduliert die Wellenfunktion ψ_f des Photoelektrons und damit den Absorptionskoeffizienten μ_{lin} .

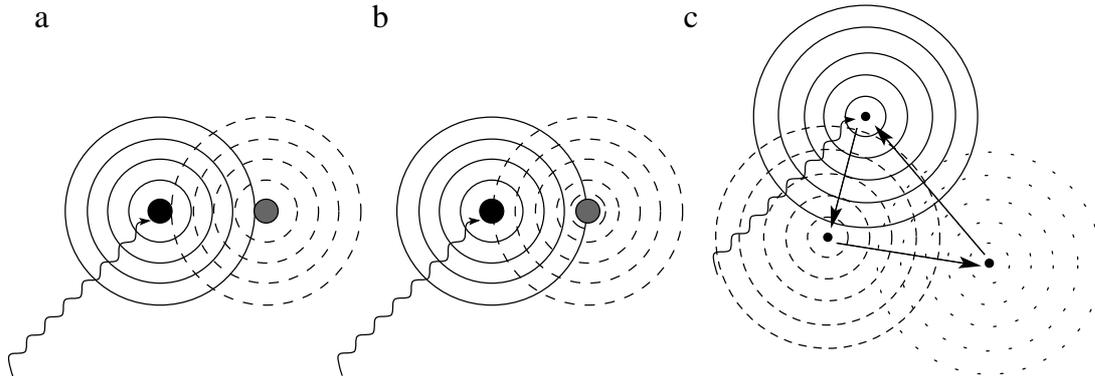


Abbildung 2.3: Einfach- und Vielfachstreuung einer auslaufenden Kugelwelle an Nachbaratomen: (a) konstruktive und (b) destruktive Interferenz, (c) einer der möglichen Vielfachstreuungspfade (Abb. nach [Koe01])

Im kantennahen Bereich ist die Wellenlänge (2.3) so groß, dass konstruktive Interferenz bei einfacher Streuung unmöglich ist. Wenn die Wellenlänge größer ist als der doppelte Abstand zum nächsten Nachbarn, dann dominiert Einfachstreuung. An dieser Stelle wird auch die Grenze zwischen XANES- und EXAFS-Bereich gezogen. Aufgrund der komplizierten Streupfade bei der Mehrfachstreuung entstehen im XANES-Bereich vielfältige Strukturen [Beh92a, Beh92b]. Bemerkenswert ist hierbei, dass auch in sogenannten röntgen-amorphen Substanzen ohne ausgeprägte Fernordnung im Allgemeinen eine hinreichend homogene lokale Nahordnung vorliegt, welche die Messung an makroskopischen Proben erst ermöglicht. Eine Störung dieser Nahordnung tritt bei Partikelgrößen im Nanometerbereich auf (vgl. z. B. [Rum01b]). Durch geeignete Modellierung, insbesondere „ab initio“ Berechnung mit FEFF8 [Ank98] basierend auf der Green-Funktion der Schrödingergleichung unter Verwendung eines modifizierten „muffin-tin“-Potenzials [Reh00]), lassen sich Rückschlüsse

auf die Nachbaratome ziehen. Detailliertere Darstellungen der MS-Theorie und Anwendungen von FEFF8 finden sich bei [Mod99] und [Rum01b].

2.2 Sekundäre Prozesse: Fluoreszenz und Auger-Effekt

Nach der Photoabsorption befindet sich das Atom in einem angeregten Zustand. Für die anschließende Relaxation gibt es zwei konkurrierende Prozesse, die Fluoreszenz und den Auger-Effekt. Der jeweilige Anteil hängt stark von der Kernladungszahl Z ab. Der Fluoreszenzanteil für die K-Kante steigt von ca. 5% bei $Z=16$ (Schwefel) auf ca. 35% bei $Z=26$ (Eisen) [Kra79]. In beiden Fällen wird der Platz des Photoelektrons durch ein weiteres Hüllenelektron aufgefüllt. Die frei werdende Energie wird mittels eines Fluoreszenzphotons bzw. eines Auger-Elektrons abgegeben. Die Zahl der Sekundärteilchen ist proportional zur eingestrahelten Intensität und zum Absorptionskoeffizienten μ_{lin} . Ein wesentlicher Unterschied besteht in der Fluchtweite des emittierten Teilchens. Das Photon unterliegt dem Lambert-Beer'schen Gesetz (2.1) und kann aus Tiefen im Mikrometerbereich die Probe verlassen. Die Fluchtweite (mean escape depth) des Auger-Elektrons ist deutlich geringer (vgl. [Erb88], [Jim97] und [Sto96]) mit Werten im Bereich von 50 bis 200 nm für die K-Kanten von Chrom und Eisen [Pow99, Jab99]. Damit ergibt sich für die Informationstiefe bei den verschiedenen Nachweistechiken die abnehmende Rangfolge Transmission-, Fluoreszenz- und Auger-Elektronenspektroskopie. Die mit Abstand geringste Informationstiefe ermöglicht die Technik des streifenden Einfalls (vgl. Kap. 2.3.3), da hier bereits die primäre Anregung auf sehr geringe Tiefen beschränkt wird. Hierbei können, neben dem reflektierten Strahl, auch die Fluoreszenz oder die Elektronenausbeute gemessen werden.

2.3 Optische Eigenschaften der Materie im Röntgenbereich

Für die XANES-Auswertung gemessener Spektren mit dem sogenannten „fingerprint“-Verfahren ist es notwendig, einen Satz von Referenzen zu besitzen, die unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden. Für Messungen an Oberflächen unter streifendem Einfall bedeutet das, dass Einfallswinkel, Oberflächenrauigkeit und Oberflächenzusammensetzung für Probe und Referenz identisch sein müssen. Eine solche Sammlung von Referenzen für alle Parameter herzustellen und z.B. Oxidation zu vermeiden ist in der Praxis nur schwer möglich. Die Alternative besteht darin, den benötigten Satz von Referenzen in Transmission zu messen und die Reflexionsspektren für die benötigten Winkel, Oberflächenrauigkeiten und -zusammensetzungen daraus zu berechnen. Dieses Verfahren wird im Folgenden dargestellt.

2.3.1 Streuung an Atomen

Für Röntgenstrahlung im Energiebereich $E=2-20$ keV bestimmen Photoabsorption und kohärente Streuung die Wechselwirkung mit Materie. Bei Reflexion unter kleinen Winkeln lässt sich die Streuung nicht mehr vernachlässigen. Auf atomarer Ebene werden diese Prozesse durch die komplexen atomaren Streufaktoren

$$f(\Phi, \lambda) = f_1 + if_2 \quad (2.4)$$

beschrieben, die vom Streuwinkel Φ und der Wellenlänge λ abhängen [Jam82]. Diese sind als die Abweichung der Streuung am gegebenen Atom von der Streuung an einem einzelnen Elektron definiert:

$$A(\Phi, \lambda) = -A_0 \frac{r_0}{r} P(\Phi) \cdot (f_1(\Phi, \lambda) + if_2(\Phi, \lambda)) \quad (2.5)$$

Dabei sind A_0 und A die einfallende bzw. gestreute Amplitude des E-Feldes, r der Abstand vom Atom, r_0 der klassische Elektronradius und $P(\Phi)$ der Polarisationsfaktor (vgl. Abb. 2.4).

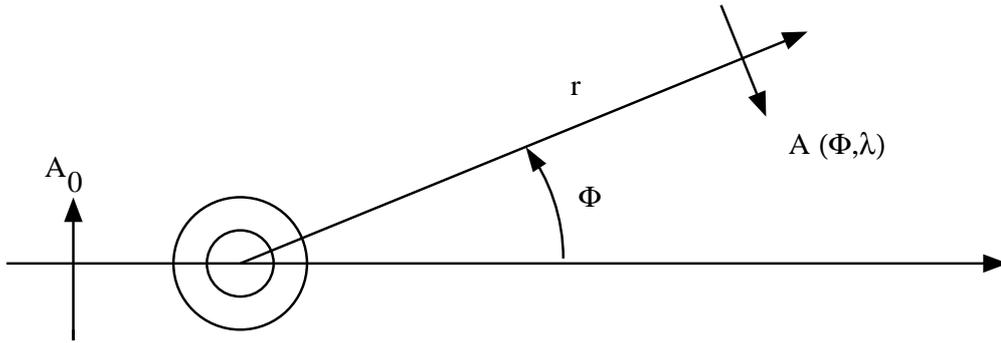


Abbildung 2.4: Illustration zur Streuung an einem Atom.

Bei σ -Polarisation der einfallenden Strahlung ($\vec{E} \perp$ Streuebene) ist $P=1$, bei π -Polarisation gilt $P=\cos(\Phi)$. Bei Reflexion an einer Oberfläche wird Φ ersetzt durch 2θ und bei Transmission gilt $\Phi=0$. Die Synchrotronstrahlung an ELSA (vgl. Kap. 3) ist in der Beschleunigerebene zu über 80% σ -polarisiert [Ste89]. Für den π -Polarisationsanteil in Transmission und unter streifendem Einfall gilt $\cos(\Phi)=1$ bzw. $\cos(2\theta) \approx 1$, so dass insgesamt $P=1$ angesetzt werden kann.

In hinreichender Entfernung von den Absorptionskanten und für Energien > 50 eV lässt sich das Streuverhalten eines Festkörpers als Summe der kohärenten Streuung an den einzelnen Atomen beschreiben. Die Feinstruktur der Röntgenabsorption (XAFS) wird an dieser Stelle (noch) nicht berücksichtigt.

Der winkelabhängige Teil des Formfaktors ist proportional zu $\sin(\Phi)/\lambda$. Für $\lambda \gg$ Atomdurchmesser und insbesondere auch für kleine Streuwinkel Φ , d.h. sowohl bei Transmission als auch bei streifendem Einfall, wird das Atom zum Dipolstreuer und der Streufaktor ist in guter Näherung winkelunabhängig (Vorwärtsstreuung):

$$f(\Phi, \lambda) = f_1(0, \lambda) + if_2(0, \lambda) \quad (2.6)$$

2.3.2 Streuung im Medium

Für die meisten Streuvorgänge kann man den Festkörper als eine Schar paralleler Ebenen ansetzen und über die Streuung an den Ebenen summieren [Hen93]. Dabei werden die Atome innerhalb einer Monolage als voneinander unabhängige Streuer betrachtet (kinematische Beschreibung). Mehrfachstreuung tritt vor allem zwischen den Ebenen auf und muss über alle Ebenen summiert werden (dynamische Beschreibung).

Trifft ein paralleler Strahl aus unendlicher Entfernung kommend unter dem Winkel θ auf eine solche Atomlage, so verläuft der kürzeste Weg zum Zielpunkt B durch den Punkt P in der Reflexionsebene (vgl. Abb. 2.5). Alle anderen Streupfade haben größere Weglängen, wobei sich Streuzentren mit Weglängendifferenzen $n\lambda/2$ (n ganzzahlig) auf Ellipsen um P befinden. Diese Ellipsen mit den Halbachsen

$$a_n = \frac{\sqrt{n\lambda r}}{\sin\theta} \text{ und } b_n = \sqrt{n\lambda r} \quad (2.7)$$

begrenzen die Fresnel-Zonen [Jen76]. Die Beiträge der Fresnelzonen zur Amplitude sind abwechselnd positiv und negativ und summieren sich für m Atome pro Flächeneinheit zur Amplitude

$$\frac{A_R}{A_0} = i \frac{r_0 \lambda}{\sin\theta} P(2\theta) m f =: -is \quad (2.8)$$

am Zielpunkt [Com35]. Eine Schicht von Einheitszellen ist schematisch in Abb. 2.6 dargestellt. Darin werden zur Vereinfachung der weiteren Formeln die Parameter s und σ für Reflexion bzw.

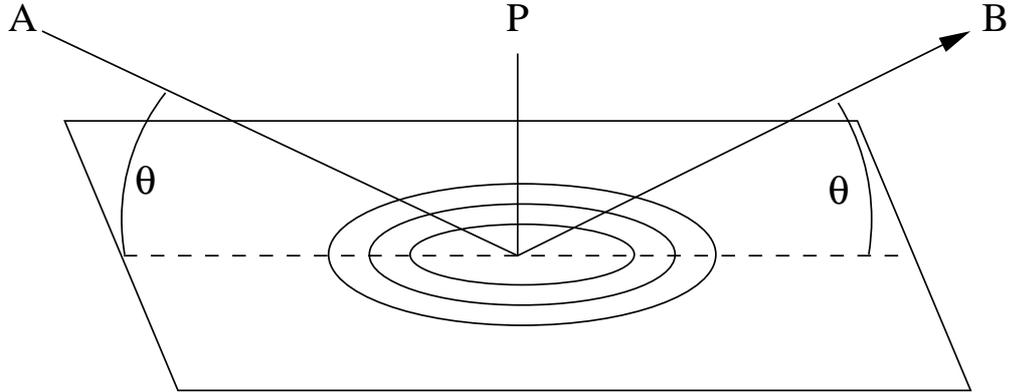


Abbildung 2.5: Fresnel-Zonen um einen Punkt P für die Reflexion von A nach B.

Interaktion definiert. Bei mehrkomponentigen Systemen wird mf ersetzt durch die Summe über $m_q f_q$ für alle Atomsorten q . Für die transmittierte Amplitude gilt

$$\frac{A_T}{A_0} = 1 + i \frac{r_0 \lambda}{\sin \theta} P(2\theta) mf =: 1 - i\sigma. \quad (2.9)$$

Ordnet man der Atomlage eine endliche Dicke d zu, z. B. den Gitterabstand im Kristall, so erhält man für die Transmission die Phasenverschiebung

$$\Delta = \frac{2\pi}{\lambda} d \sin \theta, \quad (2.10)$$

so dass

$$\frac{A_T}{A_0} = (1 - i\sigma) e^{-i\Delta}. \quad (2.11)$$

Im Fall der Reflexion addiert sich die Phasendifferenz zu 2Δ .

Die obigen Gleichungen für Reflexion und Transmission lassen sich in den Fresnel'schen Formalismus der geometrischen Optik überführen (siehe Abschnitt 2.3.3), der auf dem (ggf. komplexen) Brechungsindex n basiert. Daher soll zunächst der Brechungsindex aus den Streufaktoren berechnet werden. Für Wellenlängen im Röntgenbereich wird der Brechungsindex geschrieben als

$$n =: 1 - \delta - i\beta, \quad (2.12)$$

wobei δ und β positiv und klein ($10^{-2}..10^{-6}$) sind. Für den Fall des senkrechten Einfalls (also bei Vorwärtstreueung) auf eine Schicht der Dicke d gilt

$$\frac{A_T}{A_0} = \exp\left(-in \frac{2\pi}{\lambda} d\right). \quad (2.13)$$

Unter der Annahme, dass die Interaktion σ für eine einzelne Atomlage klein ist, und mit den Näherungen $\sin \theta = 1$ und $P(\Phi)=1$ lässt sich Gleichung (2.11) mit der Näherung

$$1 - i\sigma = e^{-i\sigma} \quad (2.14)$$

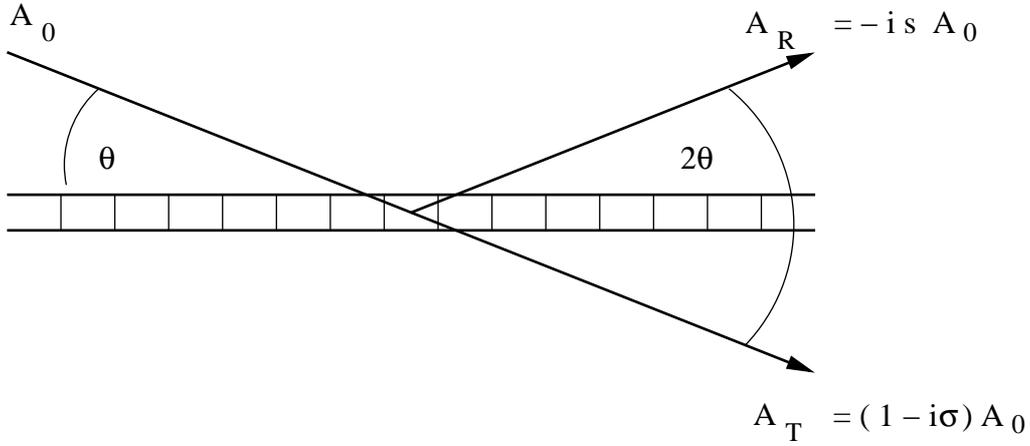


Abbildung 2.6: Transmittierter und Reflektierter Strahl an einer Schicht aus Einheitszellen.

umformen zu

$$\frac{A_T}{A_0} = e^{-i\sigma} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}d}. \quad (2.15)$$

Der direkte Vergleich der Gleichungen (2.13) und (2.15) führt zu dem Ergebnis

$$n = 1 - \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 \sum_q \frac{\rho_q}{A_q} f_q(0, \lambda), \quad (2.16)$$

wobei mit $m_q/d = \rho_q/A_q$ von der Atomanzahl pro Flächeneinheit m auf die volumenbezogene Anzahldichte umgerechnet wurde (ρ_q : Dichte, A_q : Atomgewicht). Daraus folgen für den Real- und Imaginärteil von n

$$\delta = \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 \sum_q \frac{\rho_q}{A_q} f_{1q}(0, \lambda) \quad (2.17)$$

und

$$\beta = \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 \sum_q \frac{\rho_q}{A_q} f_{2q}(0, \lambda). \quad (2.18)$$

Durch Quadrieren von Gleichung (2.13) erhält man die transmittierte Intensität als Funktion der Schichtdicke:

$$\frac{I_T}{I_0} = e^{-4\pi\beta d/\lambda}. \quad (2.19)$$

Aus dem Vergleich mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz (2.1) folgt der Zusammenhang von β und dem linearen Absorptionskoeffizienten μ_{lin} als

$$\beta = \frac{\mu_{lin} \lambda}{4\pi} \quad (2.20)$$

bzw.

$$\mu_{lin} = 2r_0 \lambda \sum_q \frac{\rho_q}{A_q} f_{2q}(0, \lambda) = \sum_q \frac{\rho_q}{A_q} \mu_{aq} \quad (2.21)$$

mit dem atomaren Photoabsorptionswirkungsquerschnitt

$$\mu_{aq} = 2r_0 \lambda f_{2q}(0, \lambda). \quad (2.22)$$

Die Möglichkeit, aus gemessenen Absorptionskoeffizienten (siehe Abschnitt 2.1) den Streufaktor f und daraus den Brechungsindex n zu berechnen, ist von zentraler Bedeutung für diese Arbeit. Real- und Imaginärteil von f hängen über eine semiklassische Kramers-Kronig Relation zusammen, zu der nur geringe relativistische Korrekturen erforderlich sind [Cro70]. Die Berechnung erfolgt mit den Gleichungen (für die Herleitung vgl. [Hen93])

$$f_1(0, E) = Z^* + C P \int_0^\infty \frac{\epsilon^2 \mu_a(\epsilon)}{E^2 - \epsilon^2} d\epsilon \quad (2.23)$$

und

$$f_2(0) = \frac{\pi}{2} C E \mu_a(E) . \quad (2.24)$$

Dabei wird der Cauchy'sche Hauptwert des Integrals verwendet:

$$P \int_0^\infty = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \left(\int_0^{E-\Delta E} + \int_{E+\Delta E}^\infty \right) . \quad (2.25)$$

Die Konstante C hat den Wert

$$C = \frac{1}{\pi r_0 h c} = 0.9111 \frac{1}{\text{eV} \text{Å}^2} \quad (2.26)$$

Z^* beinhaltet eine empirisch genäherte relativistische Korrektur zur Thomas-Reiche-Kuhn Summenregel, die nicht-relativistisch die Kernladungszahl Z zum Ergebnis hat [Smi87] :

$$Z^* = Z - (Z / 82.5)^{2.37} . \quad (2.27)$$

Der Grenzwert von f_1 (2.23) für Energien weit oberhalb der Absorptionskanten ist gerade Z^* .

Bei der Berechnung der Parameter δ und β für bestimmte Substanzen soll die Feinstruktur der Röntgenabsorption (XAFS) berücksichtigt werden. Prinzipiell lässt sich die XAFS auch mit Hilfe des Simulationsprogramms FEFF8 [Ank98] über einen Streuwellenansatz berechnen (vgl. Kap. 2.1.2). In der Regel besteht jedoch eine nicht vernachlässigbare Differenz zwischen berechneten und gemessenen Spektren. Die zweite Möglichkeit besteht darin, die XAFS an bekannten Referenzproben zu messen, wobei die gleichen experimentellen Bedingungen vorliegen wie bei den späteren Untersuchungen (insbesondere in Bezug auf Monochromatorkristalle und Ausflösung, vgl. Kap. 3). In dieser Arbeit wird die XAFS in Form von experimentellen Daten in die Berechnung der Reflektivität eingefügt. Als Beispiel dient jeweils die Cr-K Kante der Referenz für α -Cr, die in Transmission gemessen wurde.

Für das Integral in (2.23) muss μ_{lin} über einen großen Energie-Bereich, von der L_I -Kantenenergie E_L bis zum 5–10fachen der K-Kantenenergie E_K [Bor97], bekannt sein. Da hier nur der kantennahe Bereich von Interesse ist, kann das umzurechnende Transmissionsspektrum (vgl. Abb. 2.7 a) mit Hilfe der Victoreen-Funktion [Vic48]

$$\mu_{\text{mass}} = C_q \frac{1}{E^3} - D_q \frac{1}{E^4} \quad (2.28)$$

zu niedrigen und hohen Energien hin ergänzt werden, wobei vor und nach jeder Kante je ein Satz von elementspezifischen tabellierten Koeffizienten C_q und D_q verwendet wird [Cha95]. Für den Fall einer mehrkomponentigen Substanz mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν_q der Elemente q und der molaren Masse M

$$M = \sum_q \nu_q A_q \quad (2.29)$$

werden C_q und D_q in (2.28) ersetzt durch

$$C_{\text{ges}} = \sum_q \frac{\nu_q A_q}{M} C_q \quad (2.30)$$

bzw.

$$D_{\text{ges}} = \sum_q \frac{\nu_q A_q}{M} D_q. \quad (2.31)$$

Die Victoreen-Funktion ist nur stückweise stetig und besitzt Sprünge an allen involvierten Absorptionskanten. Das untergrundkorrigierte und normierte Transmissionsspektrum wird in die Unstetigkeitsstelle der Victoreen-Funktion (in Einheiten von μ_{mass}) eingepasst, wobei die Steigung oberhalb der Absorptionskante berücksichtigt wird (vgl. Abb. 2.7 b).

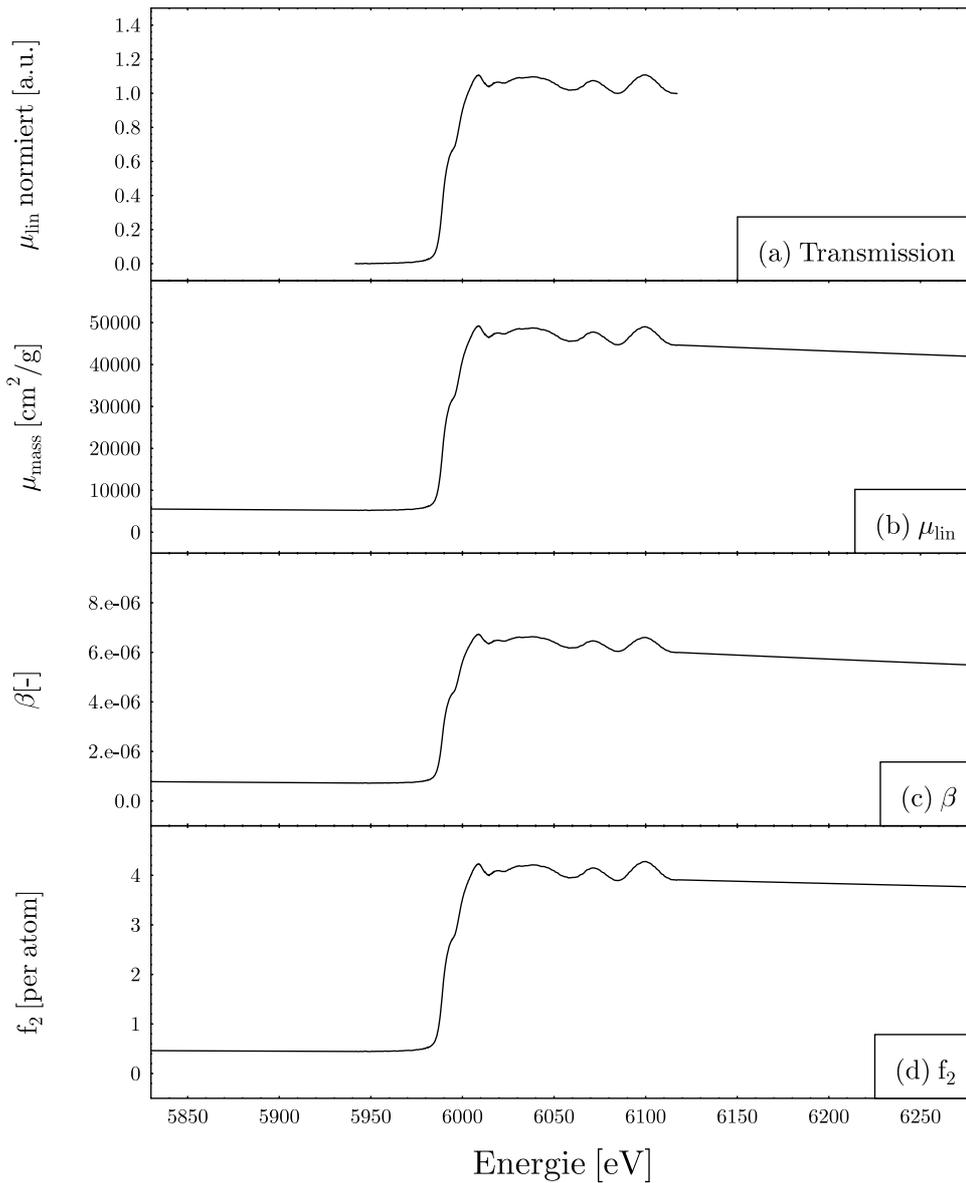


Abbildung 2.7: Zur Berechnung des Imaginärteils des Brechungsindex: (a) gemessenes, normiertes Transmissionsspektrum, (b) Einpassung in die Victoreen-funktion, (c) Absorptionskoeffizient β und (d) Formfaktor f_2 .

Die Größen β und f_2 hängen gemäß (2.20) bzw. (2.22) linear mit dem Absorptionskoeffizienten zusammen (vgl. Abb. 2.7 c und d). Der Formfaktoranteil f_2 wird jeweils zur Kontrolle mit den Abbildungen in [Hen93] verglichen.

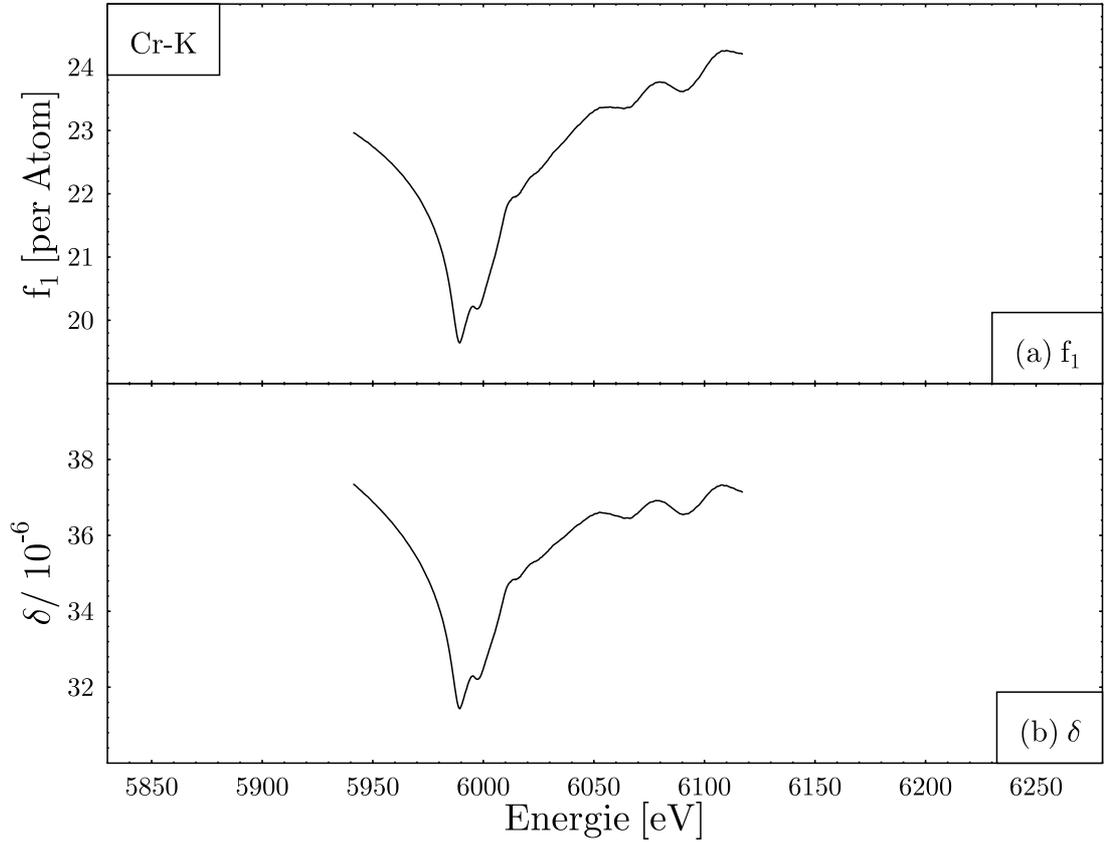


Abbildung 2.8: Zur Berechnung der Parameter f_1 (a) und δ (b).

Die Rechenzeit der numerischen Integration von (2.23) kann erheblich verkürzt werden, indem man die Victoreen-Funktion größtenteils analytisch integriert. Dabei ist zu beachten, dass die numerische Integration für alle gemessenen Datenpunkte und stets symmetrisch zur Singularität im Nenner durchgeführt werden muss.

Das Ergebnis der Kramers-Kronig Transformation, für die Parameter f_1 bzw. δ , ist in Abb. 2.8 dargestellt. Auch diese Resultate lassen sich mit Literaturwerten vergleichen [Hen93].

Aufgrund der Additivität der Absorption und der Linearität der Integration können die Koeffizienten f_1 und f_2 für beliebige Substanzen aus den Koeffizienten der einzelnen Elemente q ohne weitere numerische Integration direkt berechnet werden (siehe auch (2.17) und (2.18)):

$$f_{1,\text{ges}} = \sum_q \nu_q f_{1q} \quad (2.32)$$

bzw.

$$f_{2,\text{ges}} = \sum_q \nu_q f_{2q}. \quad (2.33)$$

2.3.3 Reflexion an idealen Grenzflächen

Bei der Reflexion an einem Halbraum aus äquidistanten Atomlagen (z.B. einem Kristall) ist

$$2\Delta = 4\pi d \sin \theta / \lambda \quad (2.34)$$

die Phasendifferenz zwischen den Reflexen an den einzelnen Ebenen. Die reflektierte Amplitude wird maximal unter der Bedingung $n\lambda = 2d\sin\theta$ (Bragg-Bedingung). Dieser Effekt wird beispielsweise im Doppelkristallmonochromator genutzt (vgl. Abschnitt 3.2).

Bei Röntgenabsorptionsspektroskopie unter kleinen Winkeln (streifender Einfall) ist die Bragg-Bedingung nicht erfüllt. Ausgehend von den Gleichungen (2.8) und (2.9) für reflektierte bzw. transmittierte Amplitude an einer Ebene lässt sich die Mehrfachstreuung zwischen den Ebenen im Halbraum rekursiv berechnen [Hen93]. Dabei gelangt man zunächst zum Ergebnis von Darwin [Dar14] und Prins [Pri30] und für kleine Winkel (Vorwärtsstreuung) zu den Fresnel'schen Gleichungen (2.35) und (2.36). Die Gültigkeit der Fresnel'schen Gleichungen im Röntgenbereich wurde auf verschiedene Weisen gezeigt, z.B. auch in [Dav94] mit Hilfe der Rytov'schen Näherung für Streuung in inhomogenen Medien und in [Bor75] durch Übertragung des Ewald-Oseen Extinktionstheorems [Ewa16, Ose15] auf den Röntgenbereich. Eine Übersicht findet sich bei [Bor97].

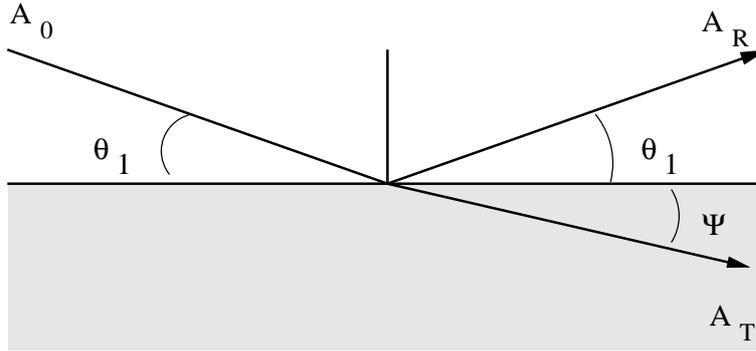


Abbildung 2.9: Transmittierte und reflektierte Amplitude an einer idealen Festkörperoberfläche.

Zur Berechnung von Reflexion und Transmission verwendet man somit (vgl. Abb. 2.9):

$$\frac{A_R}{A_0} = \frac{\sin \theta_1 - n \sin \theta_2}{\sin \theta_1 + n \sin \theta_2} \quad (2.35)$$

und

$$\frac{A_T}{A_0} = \frac{2 \sin \theta_1}{\sin \theta_1 + n \sin \theta_2} \quad (2.36)$$

wobei θ_1 der übliche Einfallswinkel, der komplexe Parameter θ_2 aber nur formal der Brechungswinkel und $n = n_2/n_1$ der relative Brechungsindex ist. Zwar gilt weiterhin das Snell'sche Gesetz

$$\cos \theta_2 = \frac{1}{n} \cos \theta_1, \quad (2.37)$$

aber der gebrochene Strahl breitet sich nicht unter dem Winkel θ_2 aus, sondern unter dem Winkel ψ (vgl. Abb. 2.9) gemäß

$$\sin \psi = \frac{Q(1 - \delta)(\cos \gamma - \beta \sin \gamma)}{[(\cos \theta_1)^2 + Q^2(1 - \delta)^2(\cos \gamma - \beta \sin \gamma)^2]^{1/2}} \quad (2.38)$$

mit der Zerlegung $\sin \theta_2 = Q e^{i\gamma}$ und n nach Gleichung (2.12) [Bor75, Bor97]. Da der Brechungsindex im Röntgenbereich kleiner als 1 ist, wird der Strahl analog zu Licht beim Übergang in ein optisch „dünnere“ Medium zur Grenzfläche hin gebrochen, d.h. $\psi < \theta_1$.

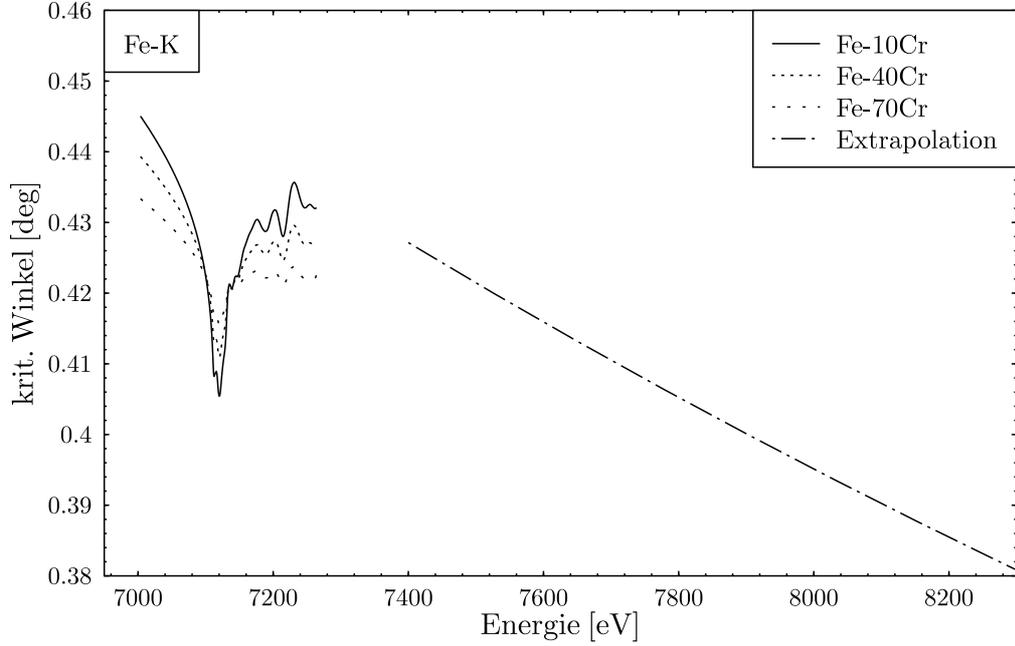


Abbildung 2.10: Der kritischer Winkel θ_{1c} für Fe-10Cr, Fe-40Cr und Fe-70Cr an der Fe-K Kante. Die Fortsetzung zu höheren Energien wurde schematisch extrapoliert.

Unter Vernachlässigung der Absorption ($\beta = 0$) erhält man externe Totalreflexion für Einfallswinkel $\theta_1 < \theta_{1c}$ unter der Bedingung

$$n = 1 - \delta = \cos \theta_{1c} \quad (2.39)$$

für den kritischen Winkel θ_{1c} . In erster Näherung für kleine Winkel folgt

$$\theta_{1c} = \sqrt{2\delta}. \quad (2.40)$$

Typische Werte bei Energien nahe der K-Kante liegen für die meisten Elemente im Bereich von 0.3 bis 0.5° . Da im Röntgenbereich für $\beta > 0$ der Winkel ψ niemals Null wird, spricht man von „Quasi-Totalreflexion“. Aus (2.17) und (2.40) lässt sich der Zusammenhang

$$\theta_{1c} \propto \frac{1}{E} \quad (2.41)$$

ablesen (vgl. Extrapolation in Abb. 2.10), d.h. ein Spiegel kann in Abhängigkeit von Material und eingestelltem Winkel θ_1 als energetischer Tiefpaß für den Röntgenstrahl eingesetzt werden. Diesen Effekt nutzt man z.B. zur Unterdrückung höherer Harmonischer im monochromatisierten Synchrotronstrahl. Durch die Näherungen $\sin \theta = \theta$ und $\cos \theta = 1 - \theta^2/2$ für kleine Winkel vereinfacht sich das Snell'sche Gesetz (2.37) zu

$$\theta_2 = \sqrt{\theta_1^2 - 2\delta - i2\beta}. \quad (2.42)$$

Führt man zusätzlich die Schreibweise

$$\theta_2 = p + iq \quad (2.43)$$

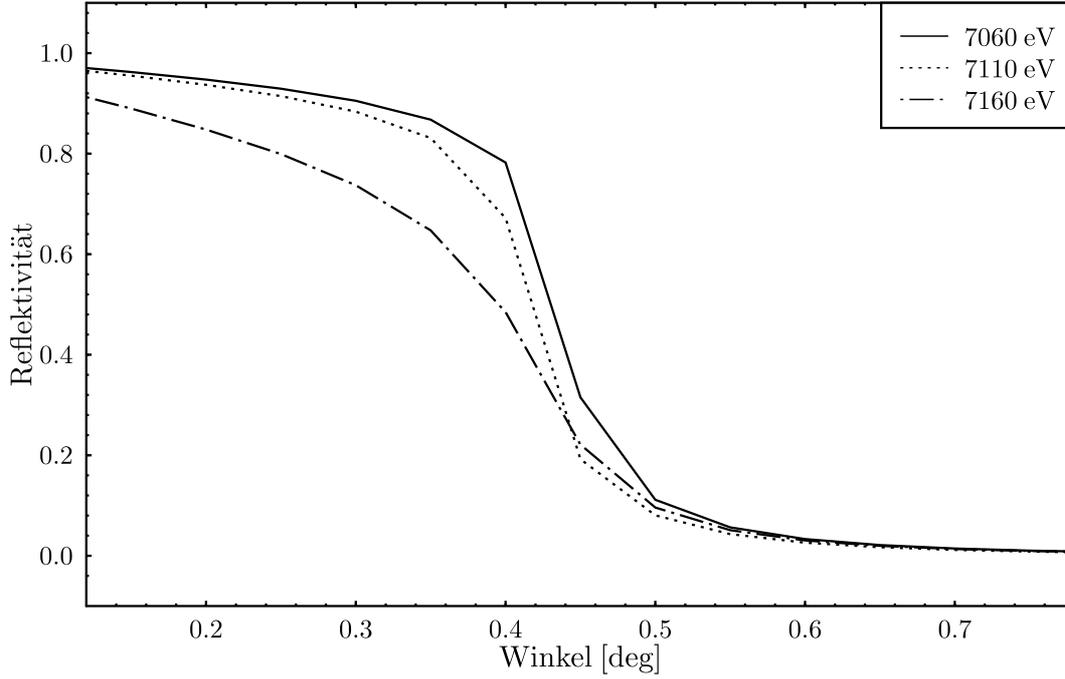


Abbildung 2.11: Reflexion R an einer Fe-30Cr Oberfläche als Funktion des Einfallswinkels θ_1 für Photonenergien unter- und oberhalb der Fe-K Kante (bei 7112 eV)

mit

$$p = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{(\theta_1^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} + \theta_1^2 - 2\delta \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.44)$$

und

$$q = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{(\theta_1^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - \theta_1^2 + 2\delta \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.45)$$

für den komplexen Brechungswinkel ein, so erhält man (in Anlehnung an [Par54]) für die reflektierte bzw. transmittierte Intensität

$$R := \frac{I_R}{I_0} = \frac{(\theta_1 - p)^2 + q^2}{(\theta_1 + p)^2 + q^2} \quad (2.46)$$

und

$$\frac{I_T}{I_0} = \frac{4\theta_1^2}{(\theta_1 + p)^2 + q^2}. \quad (2.47)$$

Diese Formeln gelten für beliebige Polarisierung. Sobald der Einfallswinkel unter den kritischen Winkel sinkt, d.h. $\theta_1 < \theta_{1c}$, steigt die reflektierte Intensität (2.46) um ca. eine Größenordnung an. Der Strahl wird im Idealfall fast vollständig reflektiert (vgl. Abb. 2.11).

Abb. 2.12 zeigt die Reflektivität einer Fe-30Cr Oberfläche an der Fe K-Kante für verschiedene Einfallswinkel θ_1 . Die Auswirkungen auf den XANES-Bereich sind anhand der auf $1-R$ umgerechneten und normierten Spektren in Abb. 2.13 zu sehen.

In der Praxis besitzt der vertikal ausgedehnte Röntgenstrahl eine Divergenz in der Größenordnung von 2 mrad. Dadurch ist der Einfallswinkel θ_1 nicht genau definiert. Das Ergebnis einer Faltung der Reflektivitätsformel (2.46) mit dem Strahlprofil stimmt für ein symmetrisches Strahlprofil mit der Reflektivität für den mittleren Winkel überein.

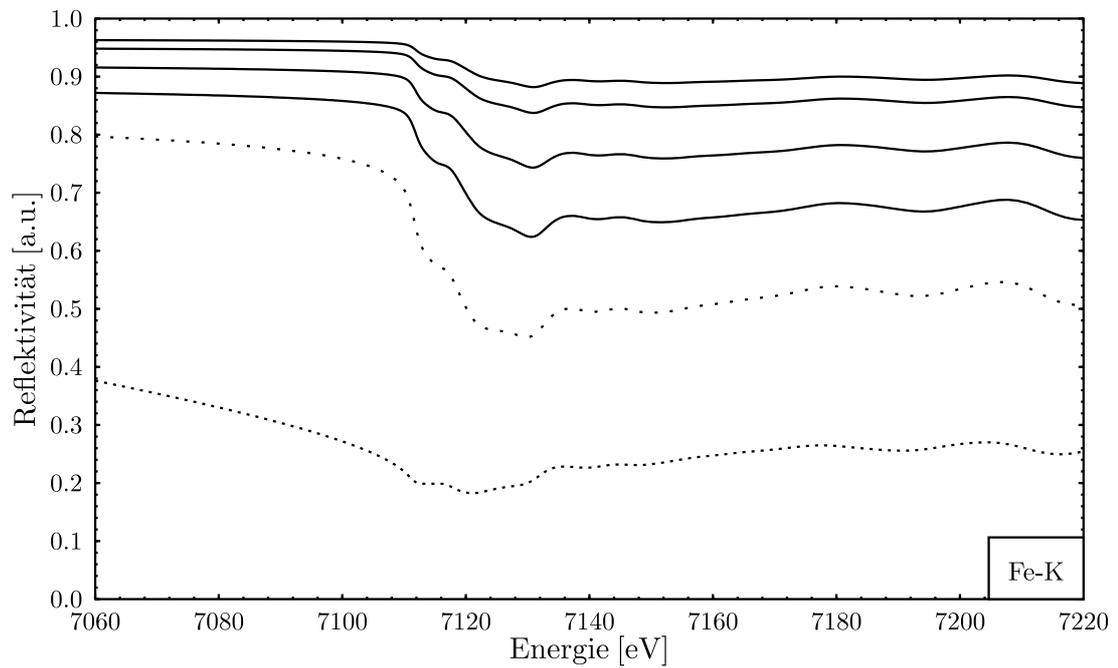


Abbildung 2.12: Reflexion R an einer Fe-30Cr Oberfläche für Einfallswinkel θ_1 von 0.15, 0.20, 0.28, 0.35, 0.40 und 0.45 Grad (von oben nach unten)

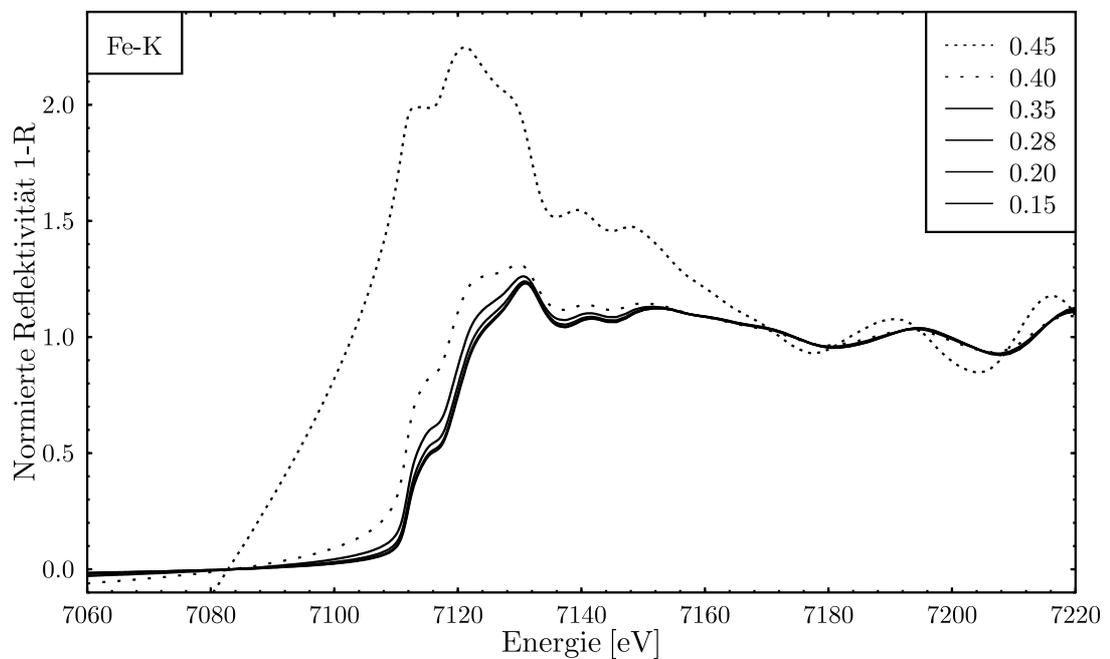


Abbildung 2.13: Normierte Reflexion $1-R$ an einer Fe-30Cr Oberfläche für Einfallswinkel θ_1 von 0.15, 0.20, 0.28, 0.35, 0.40 und 0.45 Grad (aufwärts)

2.3.4 Reflexion an realen Grenzflächen

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten mathematischen Ebenen besitzen reale Grenzflächen eine Topographie, deren Relief sich aus kurzwelliger Rauigkeit und langwelliger Krümmung zusammensetzt. Durch die Oberflächenstruktur entsteht i. A. ein diffuser Streuuntergrund und die Reflektivität wird reduziert [Web90]. Da die Rauigkeit in der Größenordnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlung nicht vernachlässigbar ist, war die hohe Reflektivität realer Oberflächen zunächst unerwartet [Par54].

Für die quantitative Beschreibung rauher Grenzflächen gibt es verschiedene Modelle (vgl. [Bor97]). Bemerkenswert ist, dass bei einer Zerlegung des Reliefs in stückweise ebene, geneigte Mikrospiegel die Reflektivität stark unterschätzt wird. Die Reflexion im Röntgenbereich ist also nur bedingt als geometrische Spiegelung, sondern eher als Streuvorgang zu verstehen [You92].

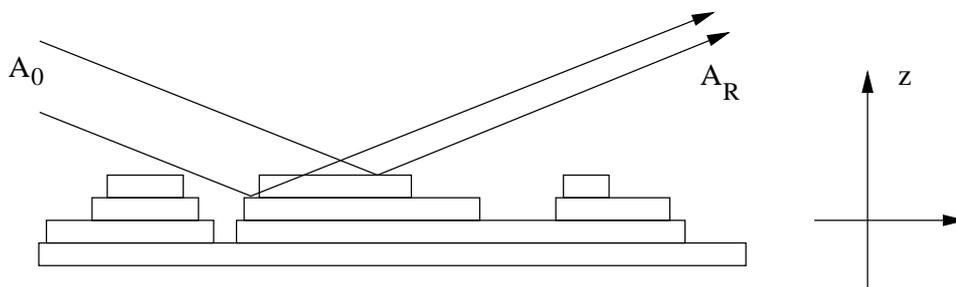


Abbildung 2.14: Schematische Unterteilung einer realen Oberfläche in parallele Ebenen.

Erfolgreich und mathematisch einfach sind die Scharmodelle, bei denen die Grenzfläche als Schar paralleler Ebenen angesetzt wird (vgl. Abb. 2.14). Die Ebenen im Abstand z von der mittleren Ebene werden mit einem Faktor $p(z)$ gewichtet, der angibt welcher Anteil dieser Ebene aus Oberflächenatomen (in z -Richtung) besteht. Vergrabene und fehlende Atome werden dabei nicht lokalisiert, sondern über die Fläche gemittelt betrachtet.

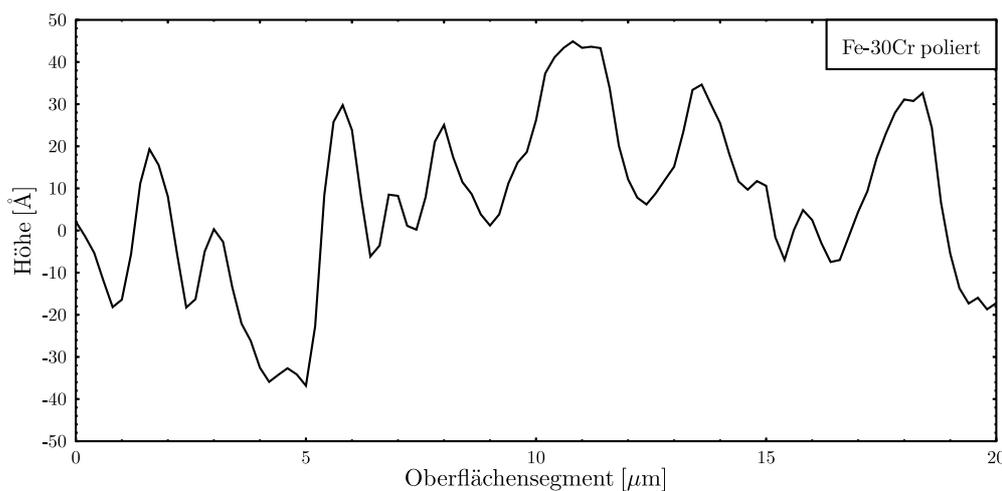


Abbildung 2.15: Oberflächenprofil einer polierten FeCr-Oberfläche (Fe-30Cr, vgl. Kap. 6)

Für den Faktor $p(z)$ lässt sich für die meisten realen Grenzflächen eine Gauß-Verteilung ansetzen

[Bec63, Tho82]:

$$p(z) = \frac{1}{\sigma_z \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_z^2}} \quad (2.48)$$

mit der Standardabweichung σ_z . Im technischen Bereich wird σ_z als rms-Rauhigkeit (root mean square) bezeichnet und z. B. durch Nadelabtastung direkt gemessen. Technische Definitionen der Rauigkeit nach DIN finden sich z.B. in [Hoi88]. Abb. 2.15 zeigt als Beispiel einen Ausschnitt aus dem Oberflächenprofil einer polierten Fe-30Cr Oberfläche (die detaillierte Diskussion der Profile erfolgt in Kap. 6). Die maximalen Amplituden liegen bei ca. 4.5 nm, die rms-Rauhigkeit beträgt ca. 2.0 bis 2.5 nm. Die insgesamt 1 mm lange Profilkurve wurde in Segmente von je 20 μm unterteilt und auf die z-Achse projiziert, d.h. die Häufigkeit der z-Werte in Höhensegmenten von je 4 \AA wurde bestimmt (vgl. Abb. 2.16). Dabei ist eine Gauß-Verteilung zu erkennen.

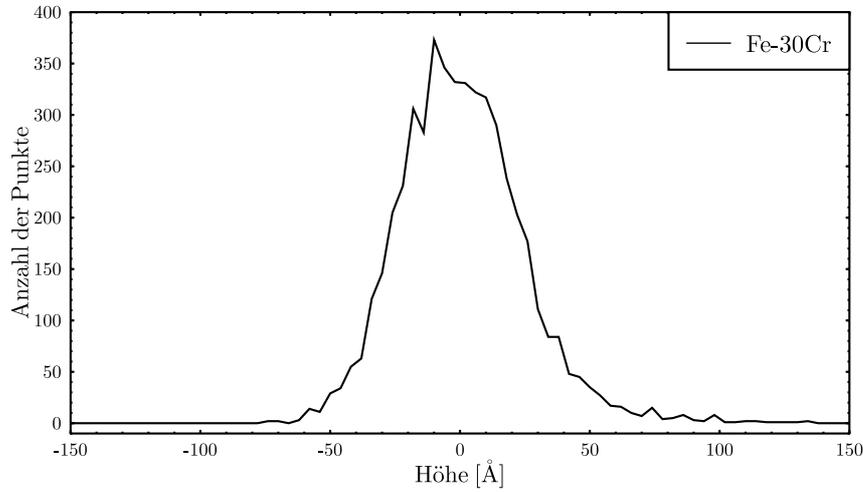


Abbildung 2.16: Projektion des Oberflächenprofils auf die z-Achse.

Summiert man nun in geeigneter Weise über die mit $p(z)$ gewichtete Ebenenschar [?, Nev80], so erhält man für die reflektierte und die transmittierte Amplitude aus Gleichung (2.35) bzw. (2.36) die Beziehungen

$$\left(\frac{A_R}{A_0}\right)_{\text{rauh}} = \frac{A_R}{A_0} e^{-2k^2\sigma_z^2\theta_1\theta_2} \quad (2.49)$$

und

$$\left(\frac{A_T}{A_0}\right)_{\text{rauh}} = \frac{A_T}{A_0} e^{-2k^2\sigma_z^2(\theta_1-\theta_2)^2}. \quad (2.50)$$

Für die reflektierte Intensität aus Gleichung (2.46) folgt daraus der Dämpfungsfaktor

$$\frac{R_{\text{rauh}}}{R} = \exp -4k^2\sigma_z^2\theta_1p \quad (2.51)$$

mit p aus Gleichung (2.43). Zerlegt man das Relief in stückweise ebene und geneigte Mikrospiegel, so folgen die Winkel ebenfalls einer Gauß-Verteilung [Tho82]. Die Bedingung für räumliche Kohärenz ist an einer Synchrotronquelle bis 1 μm über der Probe erfüllt.

In der Probenebene kann über Rauigkeitsstrukturen gemittelt werden, die innerhalb der ersten Fresnelzone liegen [Smi77] (vgl. Abb. 2.3.2). Die laterale Ausdehnung der ersten Fresnelzone reicht

bei den in dieser Arbeit verwendeten Parametern von ca. 7-3000 μm . Wenn die Rauigkeitsstrukturen an der Grenzfläche klein gegen diese Fresnelzone sind, kann in Gleichung (2.8) mit einem mittleren Wert für den Term m_f gerechnet werden (vgl. Kap. 2.3.2).

Mit den transformierten und an die Rauigkeit angepassten Referenzen lässt sich eine XANES-Analyse der gemessenen GIXAS-Spektren durchführen. Die Röntgenabsorptionskoeffizienten der Bestandteile einer Probe sind additiv, so dass Transmissionsspektren mit numerischen Fits in Referenzkomponenten zerlegt werden können. Bei Reflexionsspektren muss die Streuung und damit die Geometrie berücksichtigt werden, d.h. die einfache Additivität gilt nur für homogene Proben. Für homogene Systeme kann der Absorptionskoeffizient direkt extrahiert werden [Bor97]. Ein Spezialfall von besonderem Interesse ist die vertikale Inhomogenität, die bei Schichtsystemen auftritt.

2.3.5 Reflexion an einem einfachen Schichtsystem

Zusätzlich zur XANES Analyse lassen sich mit GIXAS auch Aussagen über die Zusammensetzung und die Tiefenverteilung in einer Probe treffen. In Übereinstimmung mit bisherigen Studien zur Oxidation von FeCr-Oberflächen (vgl. Kap. 4) soll im Folgenden ein einfaches Schichtmodell zur Beschreibung einer Oxidschicht auf einem Substrat entwickelt werden. Die Herleitung erfolgt in drei Schritten:

1. Formeln zur Berechnung von Reflektivitätsspektren für Oberflächen, die aus einem Substrat und einer Deckschicht mit bekannter Dicke und Zusammensetzung bestehen, werden analytisch hergeleitet.
2. Aus den Formeln für die Reflektivität ergeben sich zwei Methoden zur Bestimmung der Dicke mit Hilfe einer Zerlegung in Referenzspektren. Beide Methoden werden mit simulierten Reflektivitätsspektren überprüft.
3. Das Modell wird bei variabler Zusammensetzung von Substrat und Deckschicht auf die gemessenen Spektren von oxidierten FeCr-Oberflächen übertragen.

Zunächst wird die Informationstiefe diskutiert. Die Amplitude des gebrochenen, transmittierten Strahls wird in einem homogenen Halbraum in z -Richtung mit dem Faktor $\exp(-z/z_0)$ exponentiell gedämpft, wobei sich die zugehörige Dämpfungskonstante mit q aus (2.45) zu

$$z_0 = \frac{\lambda}{2\pi q} \quad (2.52)$$

herleiten lässt [Kad96a]. Typische Werte bei „Quasi-Totalreflexion“ liegen im Bereich von 2 bis 10 nm (vgl. Abb. 2.17). Für größere Winkel steigt die Eindringtiefe stark an und nähert sich dem Wert für konventionelle Absorption: $z_0 = \sin \theta_1 / \mu_{\text{lin}}$.

Aus der geringen Eindringtiefe ergibt sich die Möglichkeit, die Methoden der Röntgenabsorptionsspektroskopie auf Oberflächenphänomene anzuwenden. Die Berechnung der Fluoreszenzintensität, die der transmittierte Strahl bei streifendem Einfall auf ein beliebiges Mehrschichtsystem auslöst, wurde von de Boer theoretisch hergeleitet [Boe91].

Im Folgenden soll die reflektierte Intensität berechnet werden, die bei streifendem Einfall auf ein System aus dünner Deckschicht und Substrat entsteht. Unter „dünn“ ist hier eine Dicke in der Größenordnung von z_0 zu verstehen. Der zulässige Energiebereich soll die Absorptionskante einschließen. Für dickere Schichten bzw. größere Winkel und Energien weit oberhalb der entsprechenden K-Kante existieren bereits Berechnungsmethoden für Mehrschichtmodelle [Len92, Sch95], die insbesondere zur Schichtdickenbestimmung eingesetzt werden können. Im Gegensatz zu diesem

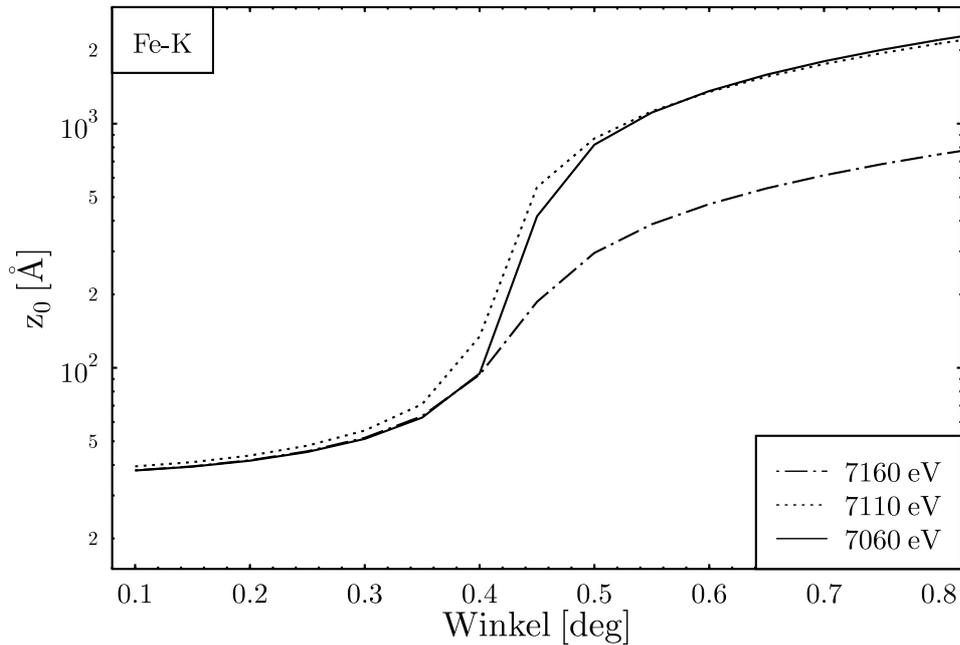


Abbildung 2.17: Eindringtiefe z_0 bei Reflexion an einer Eisenoberfläche als Funktion des Einfallswinkels θ_1 für Photonenergien unter- und oberhalb der Fe K-Kante bei 7112 eV

Ansatz, der nur die Einfachstreuung berücksichtigt, muss hier die dynamische Streuung verwendet werden (dynamical scattering approach) [You92, Hen93]. Ausgangspunkt dieser Darstellung ist das von Henke [Hen93] beschriebene Modell der Röntgenreflexion unter Berücksichtigung der dynamischen Streuung. Der dort vorgestellte Fall der Reflexion an einer Schicht endlicher Dicke wird hier verallgemeinert für den Fall einer dünnen Deckschicht auf einem Halbraum, der aus einer anderen Substanz besteht.

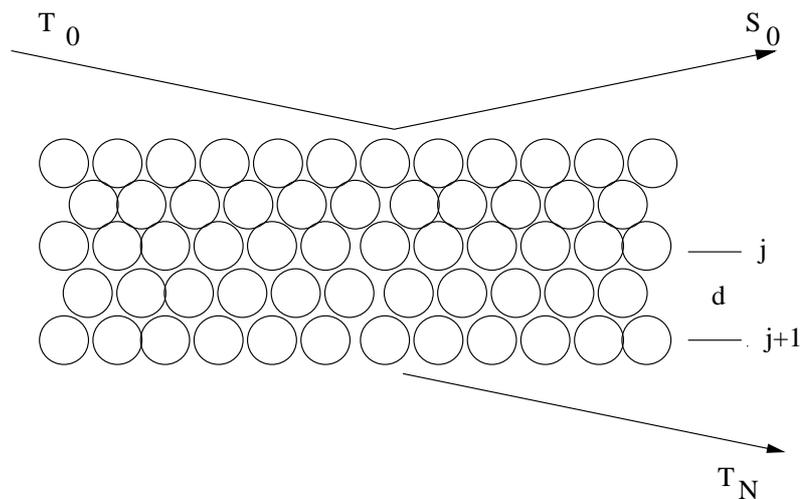


Abbildung 2.18: Reflektierte und transmittierte Amplituden an einem Stapel von Atomlagen (nach [Hen93]).

Der Festkörper wird dazu als unendlicher Stapel von Schichten betrachtet, die jeweils aus einer Lage von Einheitszellen der entsprechenden Substanz bestehen (vgl. Abb. 2.18). Zwischen diesen Schichten kann ein Röntgenstrahl auf komplizierte Weise mehrfach gestreut werden.

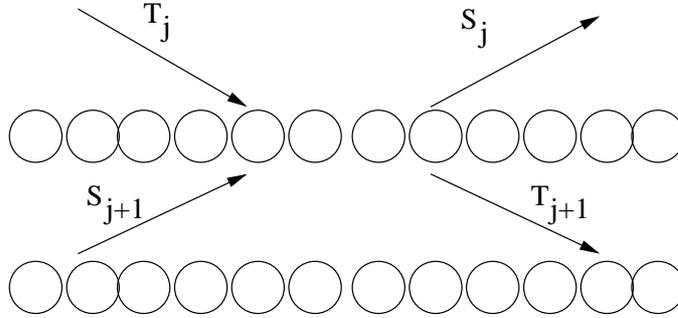


Abbildung 2.19: Transmittierte und reflektierte Amplituden an einer Einheitsschicht (nach [Hen93]).

Die Summe der E-Feld Amplituden aller abwärts bzw. aufwärts strebenden Teilwellen an einer beliebigen Schicht j im Inneren des Festkörpers wird als T_j bzw. S_j bezeichnet (vgl. Abb. 2.19). Der Zusammenhang zu den benachbarten Schichten wird rekursiv hergestellt über die Gleichungen

$$T_{j+1} = x T_j \quad (2.53)$$

und

$$S_j = x S_{j+1} , \quad (2.54)$$

wobei x ein komplexer Übergangsfaktor ist, der den Durchgang durch eine einzelne Schicht beschreibt [Hen93, Jam82]. Mit der Näherung für Vorwärtsstreuung $s = \bar{s} = \sigma$ (vgl. (2.8) und (2.9)), die für streifenden Einfall gilt, kann man den Übergangsfaktor gemäß

$$x = e^{-\eta} \quad (2.55)$$

mit der vereinfachten Formel

$$\eta = \frac{2\pi d}{\lambda \theta_1} \sqrt{\theta_1^2 + 2\delta + 2i\beta} \quad (2.56)$$

aus bekannten Größen berechnen. Die Dämpfung des einfallenden (noch nicht gebrochenen) Strahls, die als „primary extinction“ bezeichnet wird [Jam82], lässt sich für N Schichten der Gesamtdicke t schreiben als

$$|x^N| = e^{-t/t_0} , \quad (2.57)$$

wobei der Dämpfungsparameter t_0 vom Material abhängt. Als Beispiele sind die Dämpfungsparameter t_0 bei $\theta_1 = 0.28^\circ$ für verschiedene Oxide der Form $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ nahe der Fe-K und Cr-K Kanten in Abb. 2.20 bzw. Abb. 2.21 dargestellt. An der Fe-K Kante entspricht t_0 in etwa $z_0/2$ (vgl. (2.52)), an der Cr-K Kante liegt t_0 um ca. 20% über $z_0/2$. Da die Werte für t_0 für verschiedene Legierungen nur wenig voneinander abweichen, wird an jeder Kante mit einem mittleren Wert gearbeitet (Fehler ca. 1-2 %). Diese Werte lauten:

$$t_0^{\text{Fe}} = 3.47 \text{ nm} \quad \text{und} \quad t_0^{\text{Cr}} = 3.70 \text{ nm} . \quad (2.58)$$

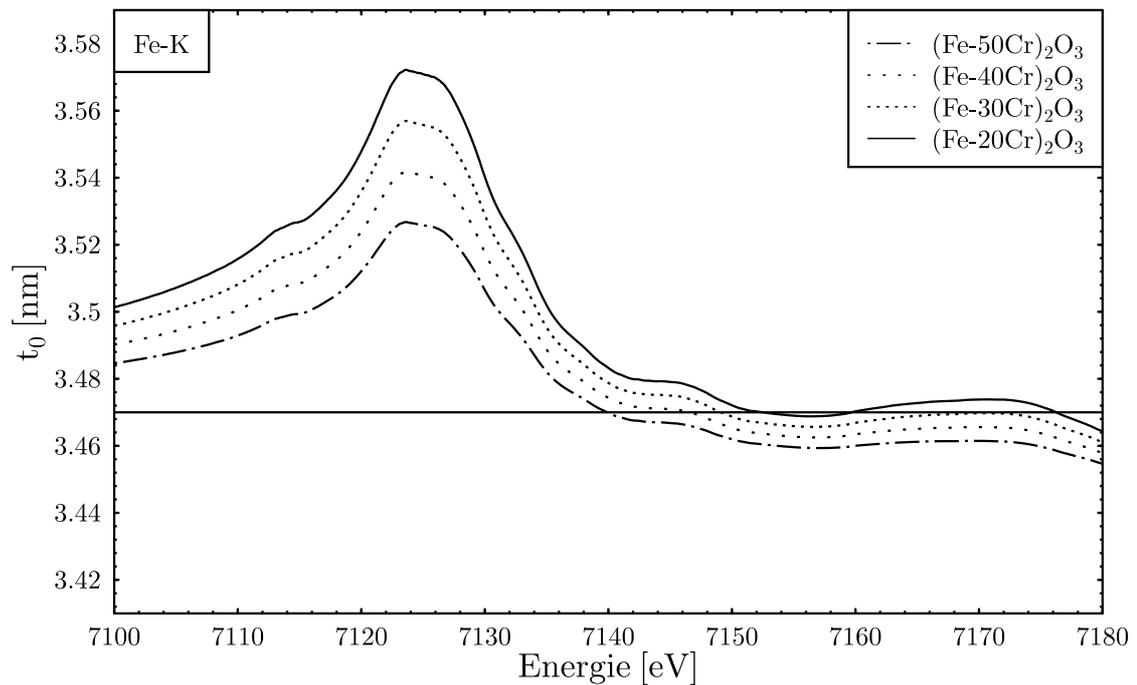


Abbildung 2.20: Dämpfungskonstante t_0^{Fe} des Primärstrahls („primary extinction“) für Fe-K bei $\theta_1 = 0.28^\circ$ und Reflexion an verschiedenen oxidierten FeCr-Oberflächen.

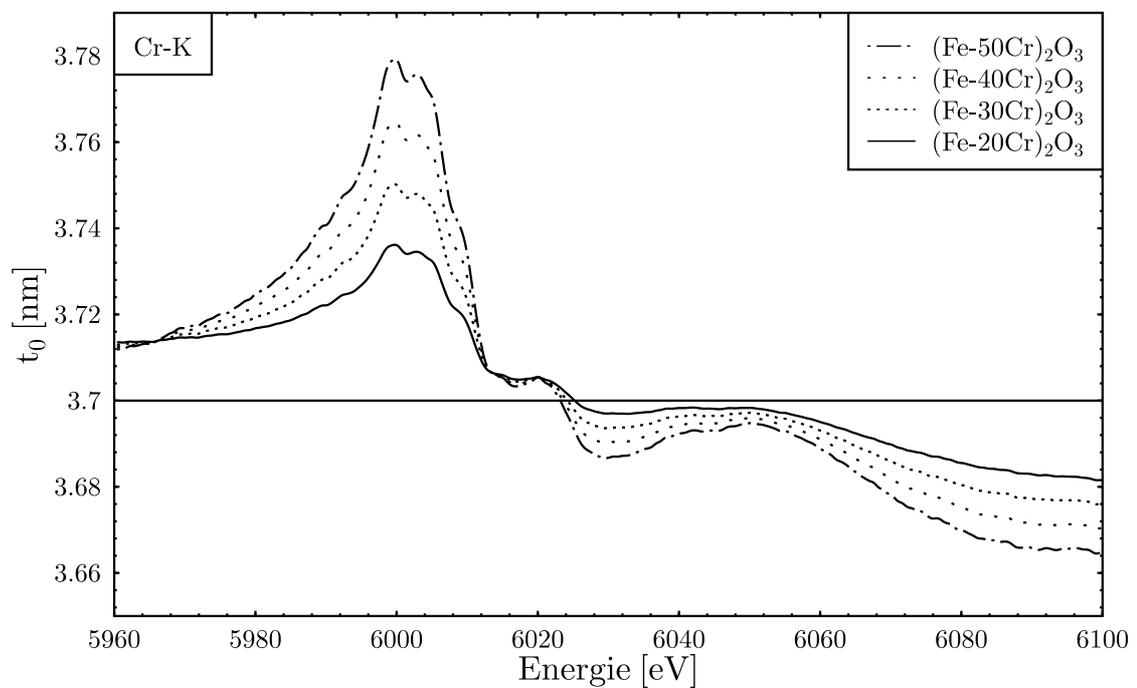


Abbildung 2.21: Dämpfungskonstante t_0^{Cr} des Primärstrahls („primary extinction“) für Cr-K bei $\theta_1 = 0.28^\circ$ und Reflexion an verschiedenen oxidierten FeCr-Oberflächen.

Aus der reflektierten Amplitude (2.35) an einem Halbraum von Substanz 1 ergibt sich das Verhältnis von S_j und T_j an jeder Schicht j , die als Grenzfläche eines dahinter liegenden Halbraum angesehen wird, zu

$$r_1 = S_j/T_j. \quad (2.59)$$

Für eine beliebige tiefere Schicht $j+N$ gilt

$$T_{j+N} = x^N T_j \quad (2.60)$$

und

$$S_{j+N} = x^N r_1 T_j. \quad (2.61)$$

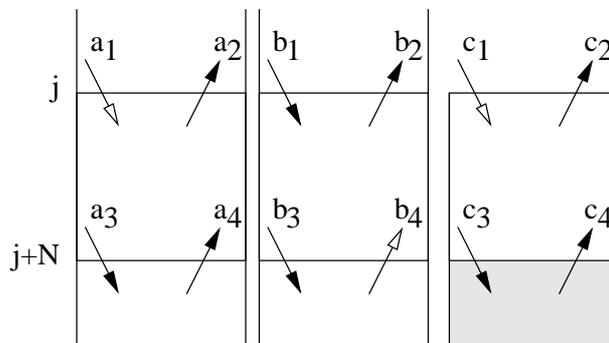


Abbildung 2.22: Gesamtamplituden der auf- und abwärts gerichteten Teilwellen für einen von oben (a_1) bzw. von unten (b_4) kommenden Ursprungsstrahl. Die Überlagerung (c) beschreibt eine Deckschicht auf einem Substrat.

Der selbst-konsistente, d.h. unter Berücksichtigung aller auf- und abwärts gestreuten Teilwellen bestimmte, Satz von Gesamtamplituden a_k an der Ober- und Unterseite eines Stapels von N Schichten j bis $j+N$ für den Fall eines ursprünglich von oben einfallenden Strahls findet sich in Tabelle 2.1.

Schicht	abwärts	aufwärts
j	$a_1 = 1$	$a_2 = r_1 a_1$
$j+N$	$a_3 = x^N a_1$	$a_4 = r_1 x^N a_1$

Tabelle 2.1: Selbst-konsistenter Satz von Amplituden a_k .

Die von oben auf Schicht j einfallende Amplitude a_1 ist dabei ein freier Parameter und wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf 1 gesetzt. Bei der Wahl von a_1 lässt sich insbesondere auch willkürlich festlegen, ob oberhalb der Schicht j noch weitere Schichten liegen oder nicht.

Im umgekehrten Fall, d.h. wenn der ursprüngliche Strahl von unten einfällt, gilt ein entsprechender Satz von Amplituden b_k (vgl. Tab. 2.2). Die frei wählbare einfallende Amplitude b_4 bleibt hier zunächst unbestimmt.

Schicht	abwärts	aufwärts
j	$b_1 = x^N r_1 b_4$	$b_2 = x^N b_4$
j+N	$b_3 = r_1 b_4$	$b_4 : \text{frei}$

Tabelle 2.2: Selbst-konsistenter Satz von Amplituden b_k .

Eine Superposition der beiden Systeme (a) und (b) wird definiert als

$$c_k = a_k + b_k \quad (2.62)$$

für k von 1 bis 4. Da unterhalb der $j+N$ Schichten, die aus Substanz 1 bestehen, ein Halbraum der zweiten Substanz liegt, gilt für die Grenzschicht $j+N$ die Randbedingung

$$c_4 = c_3 r_2, \quad (2.63)$$

wobei r_2 gerade die Amplitude für eine Reflexion an der zweiten Substanz ist (siehe Gleichung (2.35)). Durch diese Randbedingung wird b_4 festgelegt. Auflösen des Gleichungssystems für die Amplituden c_k führt u.a. zu:

$$c_1 = 1 + r_1 x^{2N} \frac{r_2 - r_1}{1 - r_1 r_2} \quad (2.64)$$

und

$$c_2 = r_1 + x^{2N} \frac{r_2 - r_1}{1 - r_1 r_2}. \quad (2.65)$$

Die resultierende reflektierte Intensität für einen Strahl, der von oben auf Schicht j einfällt, lautet somit:

$$R_{\text{ESM}} = |r_{\text{ESM}}|^2 = \left| \frac{c_2}{c_1} \right|^2. \quad (2.66)$$

Dies gilt auch dann, wenn oberhalb von Schicht j keine weiteren Schichten liegen. Damit beschreibt (2.66) die gesuchte Reflexion für das einfache Schichtmodell. Die Berechnung von R_{ESM} kann mit den bereits in Abschnitt 2.3.3 bestimmten Größen erfolgen. Als Beispiel sind in Abb. 2.23 die Reflektivitäten von Schichten aus $(\text{Fe-30Cr})_2\text{O}_3$ auf Fe-30Cr für Dicken von 0 bis 9 nm bei 0.28° Einfallswinkel an der Fe-K Kante gezeigt.

Eine Erweiterung des Modells auf mehrere Schichten ist mit Hilfe eines rekursiven Verfahrens möglich. Als einzige Eigenschaft des Substrats ging in das einfache Schichtmodell über (2.63) die Reflektivität r_2 ein. Betrachtet man nun das System aus erster Schicht und Substrat als neues Substrat, so wird r_2 durch r_{ESM} aus (2.66) ersetzt. Für eine zweite Schicht, der ersten oberhalb des neuen Substrats, gelten nun das obige Gleichungssystem und die Lösungen (2.64) und (2.65) entsprechend, wobei statt r_1 und x gemäß den Materialeigenschaften der zweiten Schicht r'_1 und x' eingesetzt werden müssen.

Mit Blick auf die Struktur von (2.64) und (2.65) sind vier Grenzfälle von besonderem Interesse (siehe Auflistung in Tab. 2.3). Die Fälle (a) und (b) sind trivial und bestätigen die Erwartungen. Das Ergebnis in Fall (c) für eine endlich dicke Schicht ohne reflektierendes Substrat entspricht genau

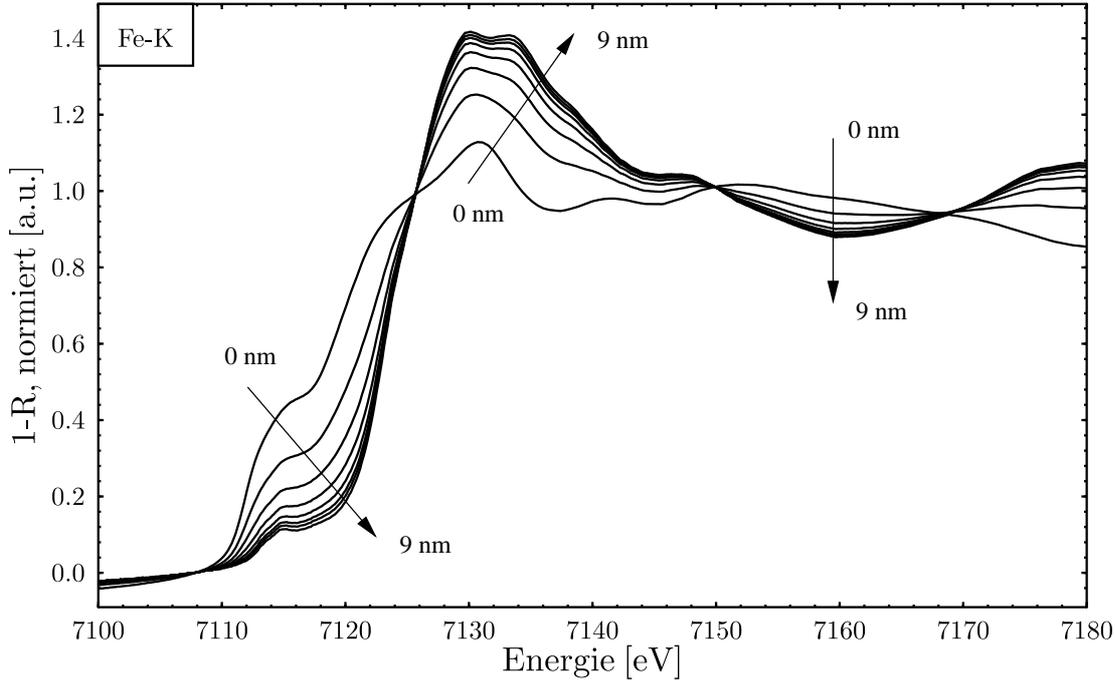


Abbildung 2.23: Simulierte Reflexionsspektren für $(\text{Fe-30Cr})_2\text{O}_3$ Schichten der Dicken 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 9 nm auf Fe-30Cr bei 0.28° an der Fe-K Kante

dem von Henke [Hen93] angegebenen Resultat. Fall (d) zeigt komplementär zu (c), wie sich eine absorbierende Deckschicht, deren Reflektivität zunächst vernachlässigt wird, auf die von Substanz 2 reflektierte Amplitude auswirkt.

Prinzipiell könnte mit (2.66) versucht werden, die gemessenen Spektren theoretisch zu reproduzieren und so die Zusammensetzung der Oberfläche gemäß der Modellvorstellung zu bestimmen. Aufgrund der großen Zahl der Parameter ist dieser iterative Ansatz jedoch nicht vielversprechend und in der Regel auch nicht eindeutig.

Fall	Randbedingung	Amplitude c_2/c_1
(a) ohne Deckschicht	$t=0 \Rightarrow x=1$	r_2
(b) dicke Deckschicht	$t \gg t_0 \Rightarrow x=0$	r_1
(c) ohne Substrat	$r_2 = 0$	$r_1(1 - x^{2N})/(1 - r_1^2 x^{2N})$
(d) ohne Reflexion der Deckschicht	$r_1 = 0$	$x^{2N} r_2$

Tabelle 2.3: Grenzfälle des Schichtmodells.

Der typische Ansatz zur Interpretation von in Transmission gemessenen Spektren besteht darin, sie mit einer numerischen Anpassung in einen „vollständigen“ Satz von Referenzspektren zu zerlegen. Dieses Verfahren wird im Folgenden auch auf die GIXAS-Spektren angewendet. Die Resultate werden im Rahmen des vorgestellten Schichtmodells interpretiert. Daraus lassen sich insbesondere Rückschlüsse auf Dicke und Zusammensetzung der Deckschicht ziehen.

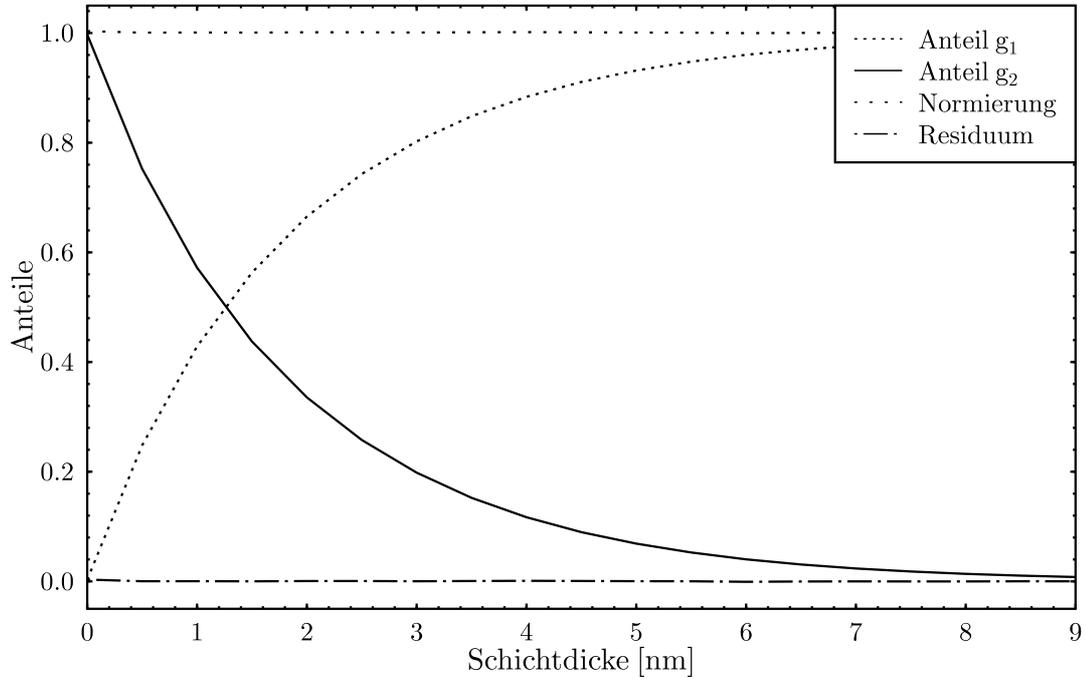


Abbildung 2.24: Anteile g_1 und g_2 aus (2.67), die aus der Zerlegung der simulierten Spektren für Schichtdicken von 0 bis 9 nm (vgl. Abb. 2.23) resultieren.

Die Zerlegung eines gemessenen GIXAS-Spektrums R_{gem} in zwei (transformierte und ggf. raue) Referenzen R_1 und R_2

$$R_{\text{gem}} = g_1 R_1 + g_2 R_2 \quad (2.67)$$

liefert die Anpassungskoeffizienten g_1 und g_2 . Dabei soll $R_1 = |r_1|^2$ die Reflektivität der Deckschicht und $R_2 = |r_2|^2$ die Reflektivität des Substrats bedeuten.

Wendet man die Zerlegung auf die simulierten Spektren aus Abb. 2.23 an, so erhält man jeweils $g_1(t)$ und $g_2(t)$ als Funktion der Schichtdicke (vgl. Abb. 2.24).

Die obigen Fälle (c) bzw. (d) eröffnen zwei Wege für die Interpretation je eines der beiden Koeffizienten g_1 und g_2 . Fall (d) legt einen exponentiellen Zusammenhang der Form

$$g_2(t) = |x^{\alpha N}| = e^{-\alpha t/t_0} \quad (2.68)$$

nahe, wobei α eine Konstante ist. Vergleicht man für verschiedene Werte von α die anhand der Beziehung (2.68) bestimmte Schichtdicke t mit der tatsächlich für die Simulation verwendeten Schichtdicke, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung bei $\alpha = 2$ (vgl. Abb. 2.25), d.h.

$$g_2(t) = e^{-2t/t_0}. \quad (2.69)$$

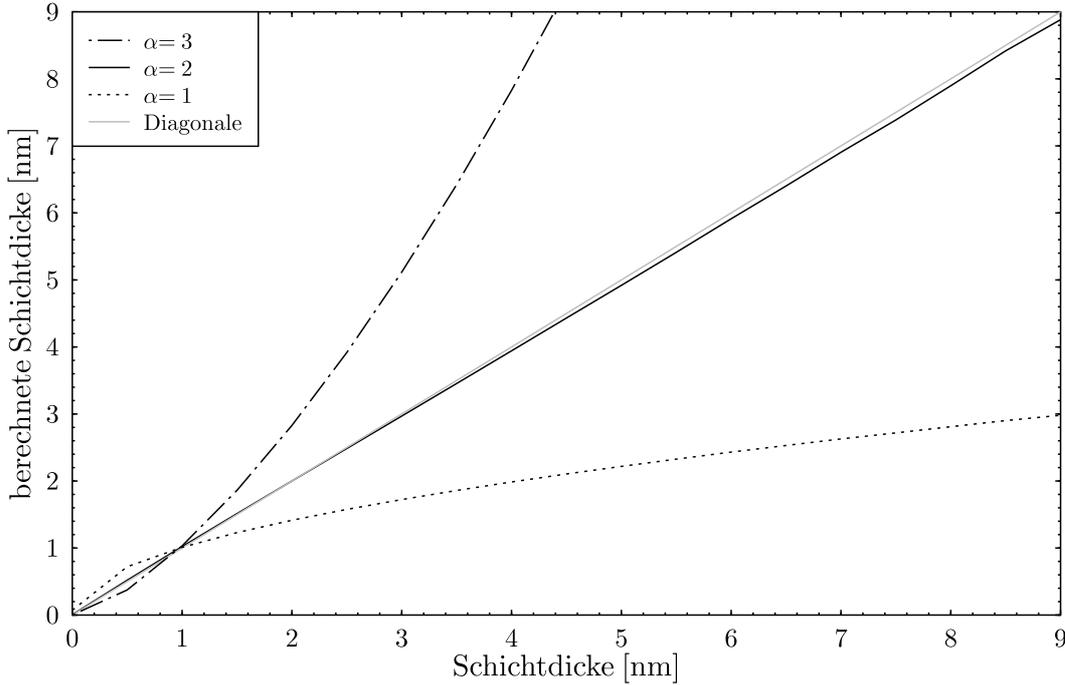


Abbildung 2.25: Berechnung der Schichtdicke anhand von g_2 (vgl. Abb. 2.24) mit Gleichung (2.68) für $\alpha = 1, 2$ und 3 im Vergleich zur tatsächlichen Schichtdicke (Diagonale).

Der Beitrag des Substrats zur Gesamtreflexion kann somit also als Resultat von Absorption in der Deckschicht und Reflexion am Substrat angesehen werden.

Der Beitrag der Deckschicht zur Gesamtreflexion entspricht gerade dem Reflex an einer dünnen Schicht gemäß Fall (c). Daher gilt für den Koeffizienten

$$g_1 = |r_1(1 - x^{2N}) / (1 - r_1^2 x^{2N})|^2. \quad (2.70)$$

Daraus lässt sich die Schichtdicke isolieren zu

$$e^{-2t/t_0} = -\frac{A}{2} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4} - B} \quad (2.71)$$

mit den Hilfsgrößen

$$A = -\frac{2(1 - g_1 R_1)}{1 - g_1 R_1^2} \quad (2.72)$$

und

$$B = 1 - g_1. \quad (2.73)$$

Problematisch bei diesem Ansatz ist, dass $R_1 = R_1(E)$ nicht eliminiert werden kann. Um mit (2.71) die Schichtdicke berechnen zu können, muss ein konstanter Wert für R_1 eingesetzt werden. Dazu wird zunächst eine transformierte Referenz für $R_1(E)$ ausgewählt, was bei gemessenen Spektren bereits eine Fehlerquelle darstellt, da oft Zusammensetzung und Rauigkeit der Deckschicht nicht genau bekannt sind. Für $R_1(E)$ wird der Mittelwert über den jeweiligen Nachkantenbereich gebildet, der später auch für die Normierung der Spektren verwendet wird (vgl. Kap. 6). Dieser Wert wird in (2.71) eingesetzt. Die resultierende Schätzung der Schichtdicke wurde wiederum mit den tatsächlichen Schichtdicken von simulierten Spektren verglichen (vgl. Abb. 2.26). Diese zweite Methode

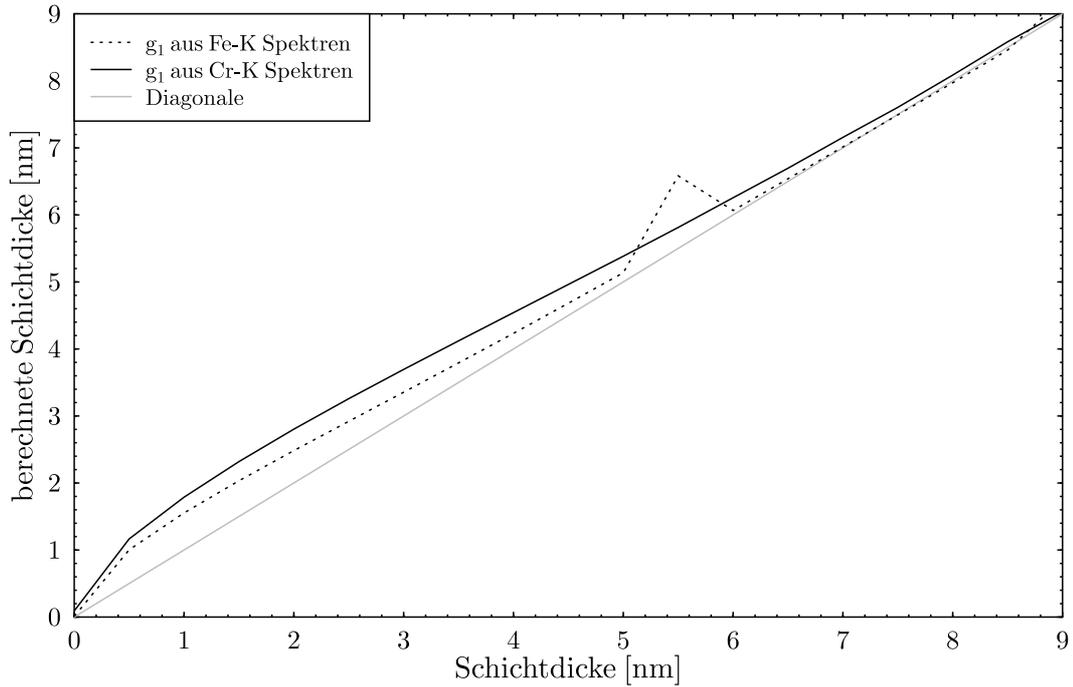


Abbildung 2.26: Berechnung der Schichtdicke aus g_1 (vgl. Abb. 2.24) mit (2.71). Bei 5.5 nm liegt in den Fe-K Spektren ein Fit-Artefakt vor.

neigt offenbar dazu, die Schichtdicke zu überschätzen. Im wichtigen Bereich von 1 bis 5 nm liegt die Abweichung bei bis zu 1 nm. Für willkürlich anders gewählte $R_1(E)$ oder auch an verschiedenen Absorptionskanten, z.B. Fe-K und Cr-K, kann die Abweichung größer oder niedriger ausfallen. Insgesamt ist der zweite Ansatz aufwändiger und zudem fehleranfälliger, so dass der Schwerpunkt der Analyse auf der ersten Methode basiert.

Im Rahmen des Schichtmodells ergibt sich somit anhand der Gleichungen (2.69) bzw. (2.70) aus der einfachen numerischen Anpassung von Referenzen an ein gemessenes Spektrum ein direkter Zugang zur Schichtdickenbestimmung.

2.3.6 Anwendung des Schichtmodells auf reale Spektren

Die Zerlegung gemäß (2.67) setzt eine genaue Kenntnis der Referenzen, inkl. Zusammensetzung und Rauigkeit, sowie eine Messung der Reflektivität frei von apparativen Faktoren voraus. Beides ist im Normalfall nicht gegeben.

Für die numerische Anpassung werden die gemessenen bzw. simulierten Spektren und die transformierten Referenzen zunächst von Reflektivitäten R zu $1-R$ umgerechnet und anschließend auf einen Kantenhub von 1 normiert. Dadurch dominiert der u.a. von Rauigkeit und Zusammensetzung abhängige unterschiedliche Kantenhub der Referenzen nicht länger die Anpassung. Entscheidend sind nun Kantenlage und XANES-Strukturen.

Die numerische Zerlegung aus (2.67) erfolgt (am Beispiel von Cr-K) in der Form

$$\left(k_{\text{gem}}^{\text{Cr}} R_{\text{gem}}^{\text{Cr}}\right)_{\text{norm}} = a_{\text{I}}^{\text{Cr}} \left(k_{\text{I}}^{\text{Cr}} R_{\text{I}}^{\text{Cr}}\right)_{\text{norm}} + a_{\text{II}}^{\text{Cr}} \left(k_{\text{II}}^{\text{Cr}} R_{\text{II}}^{\text{Cr}}\right)_{\text{norm}}, \quad (2.74)$$

wobei die Klammern jeweils ein normiertes Spektrum einschließen. Die Normierungsfaktoren für die transformierten Referenzen, k_I^{Cr} und $k_{\text{II}}^{\text{Cr}}$, sind bekannt. Sie sind eine Funktion der gewählten Substanz und Rauigkeit. Der verwendete Normierungsfaktor für das gemessene Spektrum ist zwar ebenfalls bekannt, besitzt aber zunächst keine Aussagekraft, da bereits in $R_{\text{gem}}^{\text{Cr}}$ unbekannte Faktoren enthalten sind. Für die weitere Auswertung wird der Faktor $k_{\text{gem}}^{\text{Cr}}$ nicht benötigt. Die Koeffizienten a_I^{Cr} und $a_{\text{II}}^{\text{Cr}}$ sind das Ergebnis der Anpassung. Falls mehrere Referenzen für Deckschicht oder Substrat gleichzeitig verwendet werden, kommen weitere Koeffizienten hinzu. Jede Referenz muss entweder Deckschicht oder Substrat eindeutig zugeordnet werden. Für die folgende Betrachtung sollen a_I^{Cr} und $a_{\text{II}}^{\text{Cr}}$ jeweils die Summe aller Koeffizienten für Deckschicht bzw. Substrat beinhalten. Der relative Anteil der Referenzen von Deckschicht und Substrat kann nun mit Blick auf (2.67) geschrieben werden als

$$g_1^{\text{Cr}} = \frac{a_I^{\text{Cr}} k_I^{\text{Cr}}}{(a_I^{\text{Cr}} k_I^{\text{Cr}} + a_{\text{II}}^{\text{Cr}} k_{\text{II}}^{\text{Cr}})} \quad (2.75)$$

und

$$g_2^{\text{Cr}} = \frac{a_{\text{II}}^{\text{Cr}} k_{\text{II}}^{\text{Cr}}}{(a_I^{\text{Cr}} k_I^{\text{Cr}} + a_{\text{II}}^{\text{Cr}} k_{\text{II}}^{\text{Cr}})}. \quad (2.76)$$

Für Systeme, deren relative Zusammensetzung sich beim Übergang vom Substrat zur Decksicht für alle Elemente gleichmäßig verändert, kann die Schichtdicke mit (2.76) und (2.69) oder (2.75) und (2.70) bestimmt werden. Dies gilt insbesondere für Oxide auf Substraten aus nur einem Element, z.B. Cr oder Fe.

Systeme, deren Zusammensetzung in Deckschicht und Substrat stark abweicht bzw. unbekannt ist, erfordern eine speziellere Auswertung. Die weitere Entwicklung für das FeCr-System erfolgt in Kap. 6.6.

2.4 Spektroskopietechniken

Die Intensitäten vor und nach der Wechselwirkung mit der Probe, I_0 und I , werden i. d. R. mit linear verstärkenden Detektoren (z. B. Ionisationskammern) gemessen, die ein Signal der Form $I' = a * I + b$ liefern (vgl. Kap. 3). Die Konstante b ist meist klein gegen $a * I$ und wird mit Dunkelstrommessungen eliminiert. Die Konstante a hängt vom Detektor ab.

Für Transmissionsmessungen lässt sich das Lambert-Beer'sche Gesetz (2.1) umformen zu:

$$\ln \frac{I'_T(E)}{I'_0(E)} = \ln \frac{a_T}{a_0} - \mu_{\text{lin}}(E) d \quad (2.77)$$

mit dem linearen Absorptionskoeffizienten $\mu_{\text{lin}}(E)$ und der Probendicke d . Der vordere Term lässt sich durch Kalibrierung der Detektoren bestimmen und entfernen. Meist ist jedoch nicht der absolute Wert von μ_{lin} von Interesse, sondern lediglich die XANES oder EXAFS Strukturen an der Absorptionskante, z.B. Fe-K. Dann wird die Absorption vor der Kante (beschrieben durch die Victoreen-Funktion [Vic48]) als Untergrund betrachtet und als Konstante oder linear von μ_{lin} abgezogen, um z.B. μ_K zu erhalten (vgl. Abb. 2.1). Um vergleichbare Spektren zu erhalten, wird der Kantenhub, d.h. die Amplitude in einem vorgegebenen Energiebereich, auf 1 normiert. Im Fall einer Substanz, die ein Element in verschiedenen elektronischen Zuständen enthält, Bei mehrphasigen Substanzen setzt sich das aus den Messdaten extrahierte μ_{lin} additiv aus den einzelnen Absorptionswirkungsquerschnitten zusammen (2.21). Letztere werden z.B. durch Messungen an Referenzproben ermittelt. Im Fall einer Substanz, die ein Element in verschiedenen elektronischen Zuständen enthält, lässt sich die relative Zusammensetzung durch eine numerische Zerlegung bestimmen. Dabei wird mit

einem χ^2 -Fit eine Linearkombination der Referenzspektren an die gemessenen Spektren angepasst. Die Berechnungen in dieser Arbeit basieren auf der MINUIT-Routine [Jam98].

Bei hinreichend großen Einfallswinkeln ist die Emission von Fluoreszenz-Photonen und Auger-Elektronen proportional zur einfallenden Intensität und zur Absorption:

$$\frac{I'_F(E)}{I'_0(E)} = \frac{a_F}{a_0} \mu_{\text{lin}}(E) \gamma \quad (2.78)$$

mit einem Faktor γ , der die jeweilige Ausbeute beschreibt. Vorkantenabzug und Normierung werden analog zur Transmissionsmessung durchgeführt. Auch hier ist μ_K direkt zugänglich.

Bei der Interpretation von Messungen der Fluoreszenz und der reflektierten Intensität I_{Reff} unter kleinen Einfallswinkeln müssen sowohl die Absorption als auch die Streuung berücksichtigt werden, welche die Struktur der Spektren beeinflusst. Aus der gemessenen Reflektivität

$$R'(E) = \frac{I'_{\text{Reff}}(E)}{I'_0(E)} = \frac{a_{\text{Reff}}}{a_0} \frac{I_{\text{Reff}}(E)}{I_0(E)} \quad (2.79)$$

lässt sich μ_{lin} nicht direkt ableiten (vgl. (2.46)). Bei der Auswertung von GIXAS Spektren wird zwar auf $1 - R'$ formal das gleiche Verfahren wie bei Fluoreszenz- oder CEY-Spektren angewandt, aber die so bestimmten Spektren sind nicht proportional zu μ_{lin} und können daher nicht direkt mit Transmissionsdaten verglichen werden. Letztere werden zunächst mit Hilfe der in Abschnitt 2.3 dargestellten Zusammenhänge zu Reflexionsspektren transformiert.

Eine Ausnahme bilden Systeme, bei denen Streuer- und Absorberatome nicht identisch sind, wie z.B. bei Monolagen auf Oberflächen. Hier kann das Fluoreszenzsignal mit den üblichen Verfahren mittels (2.78) ausgewertet werden.

3 Experimentelles

Die Ergebnisse in dieser Arbeit basieren auf der Messung des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Voraussetzungen dafür sind Photonenquellen, die ein breites Energiespektrum kontinuierlich und mit hoher Intensität abdecken, und Monochromatoren, die eine gewünschte Energie mit hoher Auflösung selektieren. Die technische Umsetzung der im Bonner Synchrotronsstrahlungslabor durchgeführten Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) wird in diesem Abschnitt dargestellt.

3.1 Die Photonenquelle

Aufgrund ihrer hohen Intensität und niedrigen Divergenz ideal für die XAS geeignet ist die Synchrotronstrahlung, die beispielsweise durch die Ablenkung von Elektronen mit relativistischer Geschwindigkeit an den Dipolmagneten von Elektronen-Speicherringen entsteht [Wil92, Wie93]. Die Messungen für diese Arbeit wurden am Strahlrohr BN2 im Synchrotronlabor des Electron Stretcher and Accelerator (ELSA) [Alt90, Nak98] in Bonn durchgeführt. Eine aktuelle, detaillierte Beschreibung von ELSA findet sich bei [Kei00].

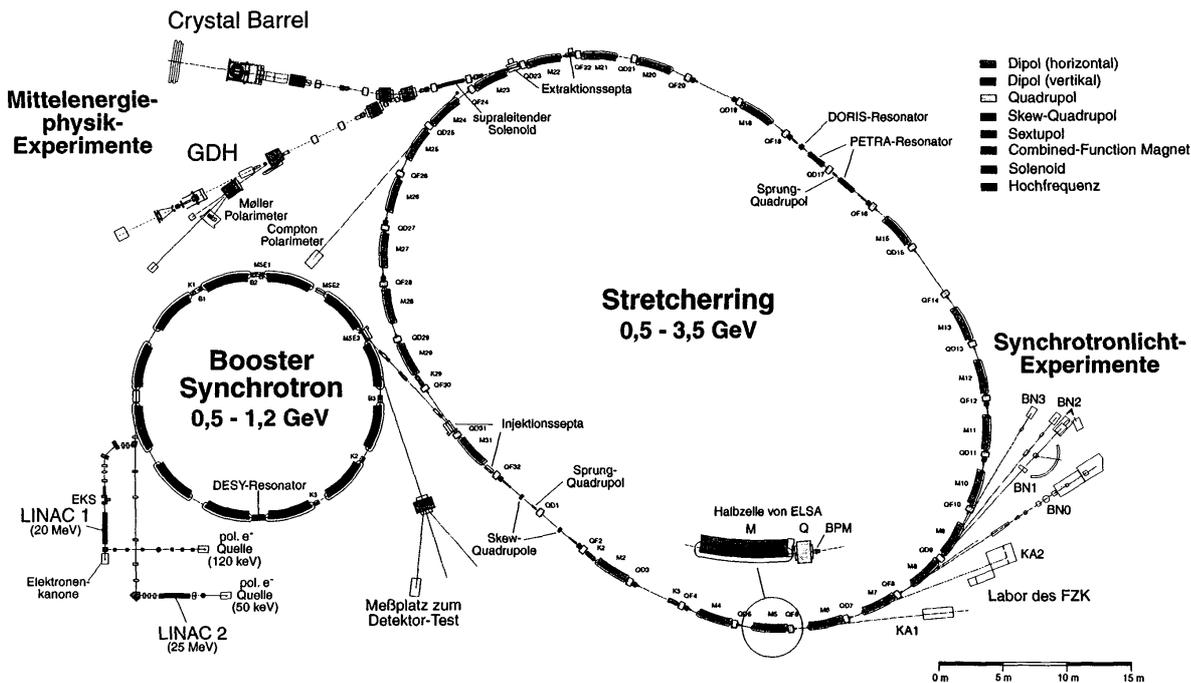


Abbildung 3.1: Skizze der Bonner Elektron-Stretcher-Anlage (ELSA) [Kei00]. Das Strahlrohr BN2 befindet sich im Synchrotronlabor (rechts unten)

Einige typische Maschinenparameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst [Rum01b]. Von besonderer Bedeutung ist die charakteristische Energie ϵ_c , welche das Spektrum in zwei Hälften gleicher Strahlungsleistung unterteilt [Wil92]. Durch den Einsatz von Strahlagemonitoren an ELSA konnten die Emittanz und die Kopplung κ verbessert und der Arbeitspunkt optimiert werden [Kei00]. Dadurch erhöhten sich die Lebensdauer und die spektrale Brillianz, ein Maß für den am Experiment zu erwartenden Photonenfluß (vgl. Abb. 3.2), jeweils um einen Faktor 2-3.

Ringenergie	2.3 GeV	2.7 GeV
Charakteristische Energie ϵ_c	2481 eV	4013 eV
Maximaler Strom (Mittelwert)	60 mA	35 mA
Abfallzeit des Stroms auf den halben Wert (beam half time)	3 h	1.5 h
Magnetfeld der Dipole	0.74 T	
Natürliche Emittanz ϵ_0 (berechnet)	354 π nm	
Radius der Sollbahn	10.84 m	

Tabelle 3.1: Typische Maschinenparameter nach [Kei00]

ELSA wird im Speicherringmodus überwiegend bei 2.3 GeV betrieben. Ein Teil der Messungen an der Fe-K Kante wurde bei 2.7 GeV durchgeführt, wobei die charakteristische Energie 4013 eV beträgt. Wegen der stärkeren Wärmeentwicklung im Ring ist der Ringstrom allerdings auf 35 mA begrenzt und die Abfallzeit des Stroms auf den halben Wert liegt bei ca. 90 Minuten. Dadurch wird der höhere Photonenfluss in der Praxis teilweise relativiert (insbesondere für die im Nachbarlabor betriebene Röntgenlithographie). Im Bereich von ca. 6-8 keV kann in beiden Betriebsmodi effizient gemessen werden.

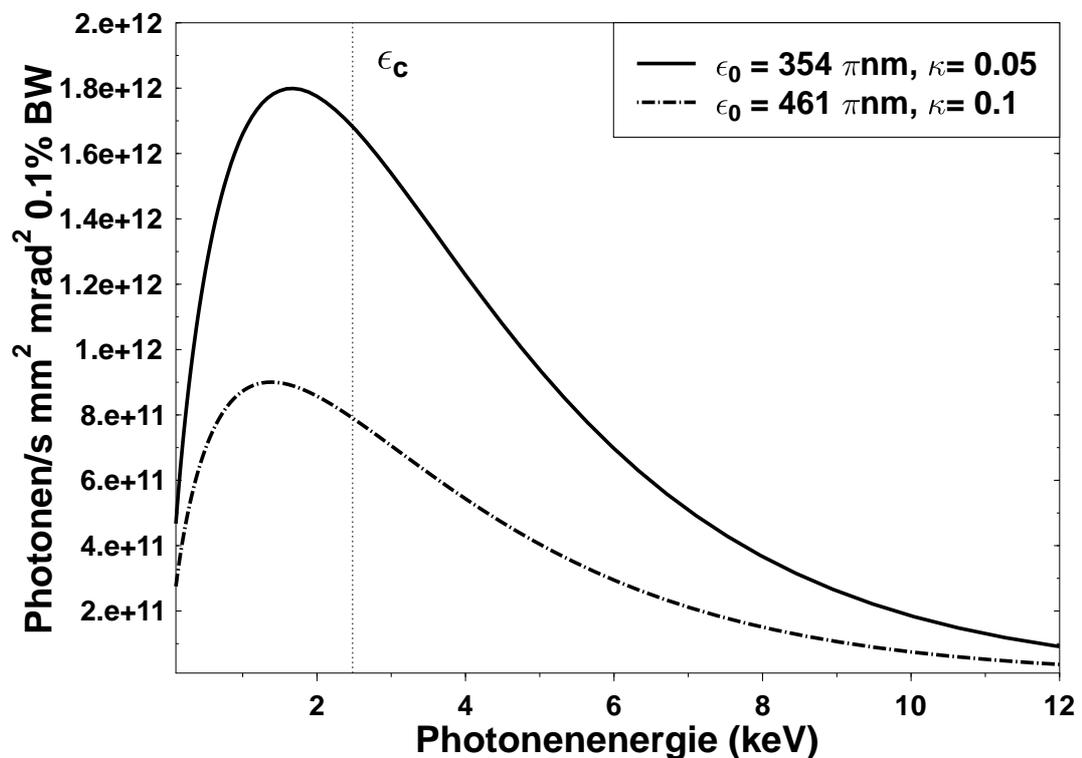


Abbildung 3.2: Spektrale Brillianz am Dipolmagnet M9 von ELSA (Quellpunkt für BN1-3) bei einer Energie von 2.3 GeV und 70 mA Ringstrom nach [Kei00] und [Rum01b]

3.2 Der Doppelkristall-Monochromator

Die Selektion einer Photonenenergie erfolgt durch Bragg-Reflexion an einem Einkristall, d.h. unter Anwendung der Bedingung $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$, wobei n die Beugungsordnung und d_{hkl} der Netzebenenabstand im Kristall ist (vgl. Abschnitt 2.3.3). Bei abweichender Wellenlänge $\lambda + \Delta\lambda$ fällt die reflektierte Intensität bei festem Winkel θ stark ab. Somit ist die Energie über den Kristallwinkel durchstimmbar. Mit einem Präzisions-Drehtisch werden die Energien eines Spektrums nacheinander angesteuert (vgl. Abb. 3.3). Ein zweiter Kristall gleichen Typs wird parallel zum ersten angebracht und so nachgeführt, dass der monochromatische Strahl mit konstantem Höhenversatz (30 mm) parallel zum weißen Synchrotronstrahl verläuft. Man spricht daher von einem Doppelkristallmonochromator (DKM). Diese in den Bonner Monochromatoren verwendete (+1,-1)-Anordnung geht zurück auf Lemonnier [Lem78]. Der verfügbare Winkelbereich der Bonner Monochromatoren liegt zwischen 13° und 65° . Die daraus resultierenden Energiebereiche der verwendeten Kristalle sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

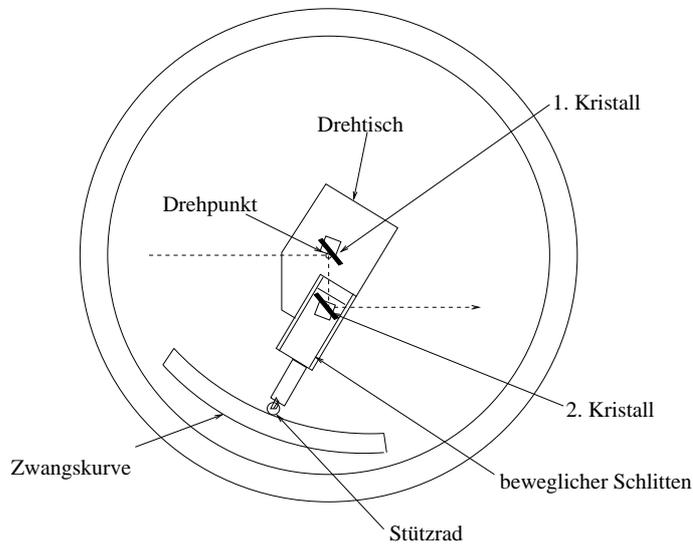


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des Doppelkristallmonochromators mit Zwangskurve (nach [Sch99])

Kristallpaar	$2d_{hkl}$ (Å)	E_{Min} (eV)	E_{Max} (eV)
Ge(220)	4,0	3420	13780

Tabelle 3.2: Energiebereich des verwendeten Kristallpaars

Die minimale Schrittweite auf der Energie-Achse (d.h. die bestmögliche Abtastung) hängt vom kleinsten möglichen Winkelversatz (BN2: vor dem Umbau 1 mdeg, nach dem Umbau 0.1 mdeg; BN3: 2 mdeg) und vom Kristalltyp ab. Zur Auflösung tragen neben der intrinsischen spektralen Akzeptanz auch die Divergenz und die Rocking-Kurve bei [Rei94, Cha87]. Durch die Verbesserung der spektralen Brillianz an ELSA konnte die Energieauflösung ΔE reduziert werden (vorher: ca. 1 eV [Kad96a]). Die veränderte Auflösung muss in manchen Fällen bei einem Vergleich mit älteren Spektren in der Auswertung berücksichtigt werden.

Da im ELSA-Spektrum (vgl. Abb. 3.2) Photonen mit Energien bis ca. 20 keV nicht vernachlässigt werden können, müssen die von der Bragg-Bedingung zugelassenen höheren Harmonischen unterdrückt werden. Zu diesem Zweck verkippt man den zweiten Kristall leicht gegenüber der parallelen Stellung (detune). Dies führt gleichzeitig zu einer Linienverbreiterung um ca. 40-60% bei 20-30% Intensitätsreduktion [Cha87]. Weiterhin ist zu beobachten, dass an BN2 beim Fahren zu höheren Energien (Ge220-Kristalle) ein leichter detune-Effekt in Richtung 2P+ (Kippung des 2. Kristalls) auftritt. Daher erfolgt die Unterdrückung der Harmonischen grundsätzlich auch mit 2P+.

An der Vakuumdurchführung vom Drehtisch zum Kristallhalter kam es aufgrund der hohen mechanischen Beanspruchung und der starken Reibung immer häufiger zu einer Überlastung des Schrittmotors und in der Folge zu Hysterese-Effekten und Schrittverlusten. Diese Probleme sind konstruktionsbedingt und von BN0 und BN3 her bekannt [Rei94]. Deutlich sichtbare Schrittverluste traten in Zusammenhang mit dem Richtungswechsel in beiden Fahrtrichtungen auf. Dieser Effekt wurde vermieden, indem der Richtungswechsel von rückwärts auf vorwärts weit (100-400 Schritte) vor den Beginn der Spektren gelegt wurde.

An BN2 wurde im Rahmen dieser Arbeit im Frühjahr/Sommer 2001 der Monochromator umgebaut (für den ursprünglichen Aufbau siehe auch [Kad96a, Kue90]). Die Rückwand wurde in der Werkstatt umgearbeitet und analog zu BN0 [Rei94] mit einer neuen Durchführung mit Kugellagern und Quadringen ausgestattet. Der Phytron-Schrittmotor und der zugehörige Drehtisch wurden ersetzt durch einen motorisierten Newport-Drehtisch (Modell RV120HAHL). Die Steuerung erfolgt nicht mehr über eine PC-gestützte SAM-X-Karte, sondern über einen eigenständigen Controller (Modell MM4006). Die Verbindung zum ebenfalls neuen Messrechner (1000 MHz Celeron, WindowsNT 4.0, GPIB-Karte von National Instruments) wird über das IEEE488.2-Protokoll hergestellt. Die gleiche Schnittstelle wird zudem simultan von bis zu drei Keithley Elektrometern genutzt (siehe unten). Für die Monochromatorsteuerung konnte das bisherige Messprogramm [Kad96a] nicht übernommen werden. Da die Auswahl der Komponenten in Anlehnung an die Ausstattung des Bonner Messplatzes am CAMD erfolgte, konnte das dortige von M. Schoonmaker entwickelte Messprogramm mit einigen Anpassungen an BN2 in Betrieb genommen werden.

Ein wesentlicher Vorteil des neuen Aufbaus besteht darin, dass die tatsächliche Winkelposition relativ zum vorgegebenen Eichpunkt gemessen wird (auf rund 0.1 mdeg genau) und eine eventuelle Abweichung von der Sollposition über ein parallel rückgekoppeltes encoder-System erfasst wird. In die Messdaten fließt somit die tatsächliche Winkelposition ein. Typischerweise liegt der Fehler beim Ansteuern eines Messpunktes unter 0.5 mdeg, wie auch von Newport als Spezifikation angegeben. Messpunkte, die um mehr als 0.5 mdeg von der Sollposition abweichen, werden in einer Protokoll-datei gesondert aufgelistet. Betroffen sind meist 2-3% der Datenpunkte. Da jeder Messpunkt mit dem eingebauten Winkelencoder relativ zum Eichpunkt und nicht (wie beim alten Aufbau) relativ zum Vorgängerpunkt angesteuert wird, summieren sich die Fehler der Ansteuerung nicht.

Da die Zwangskurve erhalten blieb, bestand der größte Aufwand darin, den Kristallhalter korrekt einzubauen und den Monochromator und in der Folge den Messplatz optimal auszurichten. Mit Blick auf die GIXAS-Geometrie (siehe unten) war es von besonderer Bedeutung, Strahllageschwankungen zu vermeiden und den Höhenversatz konstant zu halten. Die in [Kad96a] beschriebenen Eigenschaften wurden wieder erreicht.

Der Kristallhalter wurde ebenfalls abgeändert. Der Andruck an die Zwangskurve erfolgte bisher über ein Gewicht an einem Hebelarm. Um Schwingungen auszuschließen, wurden Gewicht und Hebelarm entfernt. Statt dessen erzeugen nun zwei Federn parallel zur Führungsschiene den nötigen Andruck.

3.3 Versuchsaufbauten am Messplatz BN2

Ursprünglicher Aufbau und Inbetriebnahme des GIXAS-Messplatzes an BN2 sind dokumentiert in [Kad96a]. Charakteristische Parameter der Bauteile sind in Tab. 3.3 zusammengefasst.

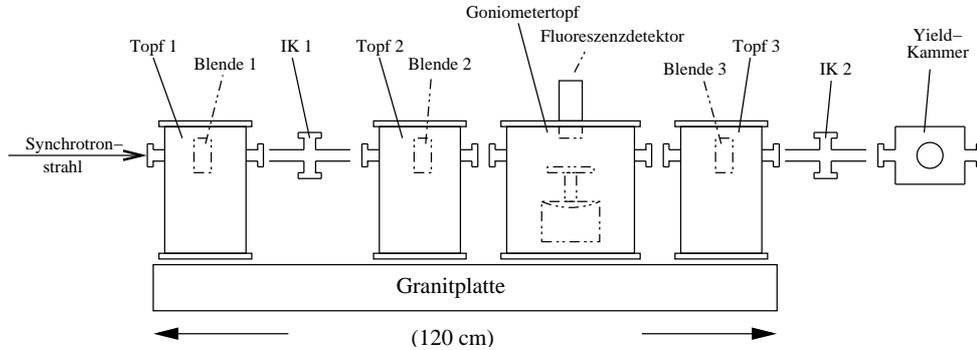


Abbildung 3.4: Versuchsaufbau für Reflexionsmessungen (von D. Kadereit [Kad96a])

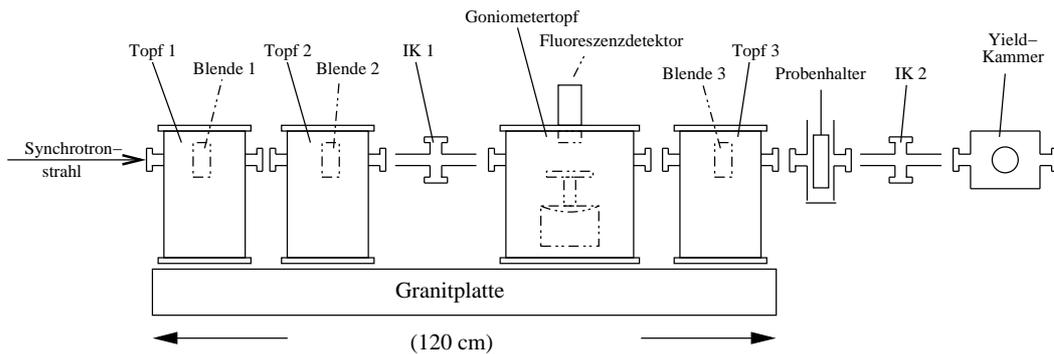


Abbildung 3.5: Veränderter Versuchsaufbau: IK 1 und Blende 2 wurden vertauscht, ein Probenhalter für Transmissionsmessungen kam hinzu

Kernstück ist das Goniometer (Typ 5203.1 auf z-Tisch 5103.1 von Huber, beides motorisiert), mit dem sich der Einfallswinkel auf die Probe in Schritten von 0.001° variieren lässt. Der Goniometerkopf kann in z-Richtung (vertikal) mit dem Lineartisch bewegt werden. Auf dem Goniometer können ein Teflon-Teller oder eine speziell konstruierte Heizzelle [Kle99] montiert werden vgl. Abb. 3.6. Die Schraubverbindung zwischen Goniometer und Aufsatz wurde durch eine Steckverbindung mit drei Fixierschrauben ersetzt. Um die bis zu 7 mm dicken Metallstücke in der Heizzelle messen zu können, wurde zwischen Bodenplatte und Deckel ein 6 mm dickes Versatzstück eingefügt. Stromversorgung und Wasserkühlung sind auf Temperaturen bis ca. 420°C ausgelegt.

Für die Strahlführung stehen drei Blenden (Modell 3013 von Huber) mit je vier Blendenbacken (2 horizontal, 2 vertikal) aus 2 mm dickem Molybdänstahl zur Verfügung. Die Öffnungen werden manuell mit einer Fühlerlehre eingestellt. Die Position in z-Richtung wird mit einem motorisierten Lineartisch justiert. Die Schrittmotorsteuerung (Serie 9000 von Huber) wurde vom ursprünglichen Messprogramm über eine RS232-Schnittstelle angesprochen. Im neuen Messprogramm sind derar-

tige Komponenten nicht vorgesehen, so dass die Justierung nun direkt über das Eingabefeld der Schrittmotorsteuerung erfolgt.

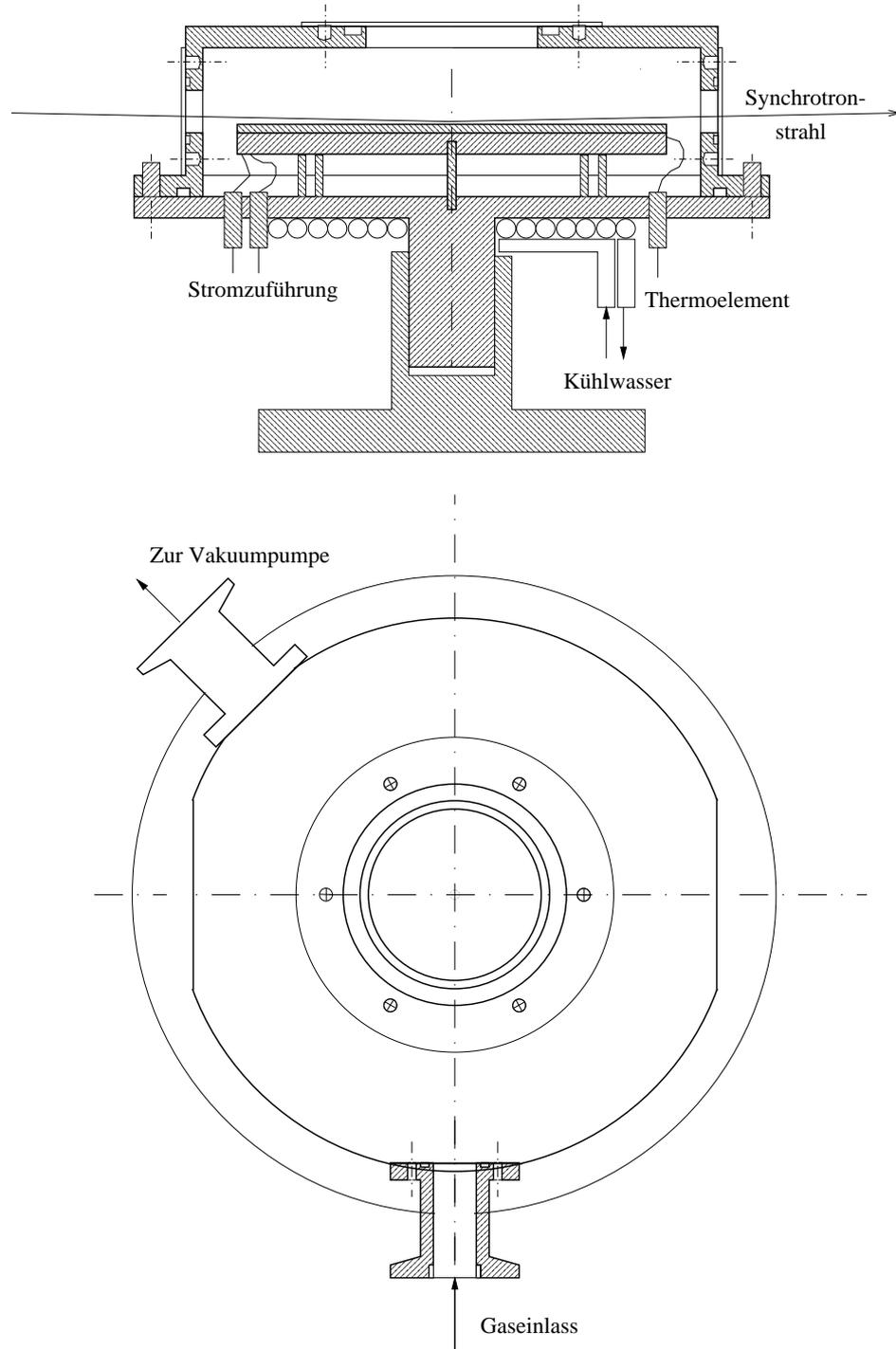


Abbildung 3.6: Wassergekühlte Heizzelle für Reflexionsmessungen [Kle99]

Zwei Blenden kollimieren den Strahl vor der Probe, die dritte bestimmt den Winkelbereich, unter dem der reflektierte Strahl gemessen wird. Im Zuge des Umbaus wurde die zweite Blende versetzt und befindet sich nun zwischen erster Blende und Ionisationskammer (vgl. Abb. 3.5). Dadurch befindet sich kein kollimierendes Bauteil mehr zwischen der ersten Ionisationskammer (IK 1) und der Probe, was vorher zu Problemen bei der Intensitätsnormierung führte [Kad96a]. Die resultierende Intensität ist bei kleinen Blendenöffnungen annähernd proportional zur Öffnungsweite.

Komponente	Bereich	Schrittweite	Bemerkungen
Goniometer 5203.1	+/- 10°	0,001°	2 Winkelachsen θ, ψ Abstand zum Drehzentrum 110 mm
Z-Tisch 5103.1	70 mm	0.5 μm	passend zum Goniometer
Blende 3013	0-20 mm	5 μm (mit Schieblehre)	2mm Molybdänstahl 4 Blendenbacken
Lineartisch	30 mm	10 μm	Sonderbau für Blenden

Tabelle 3.3: Charakteristische Parameter der Komponenten für das GIXAS-Experiment

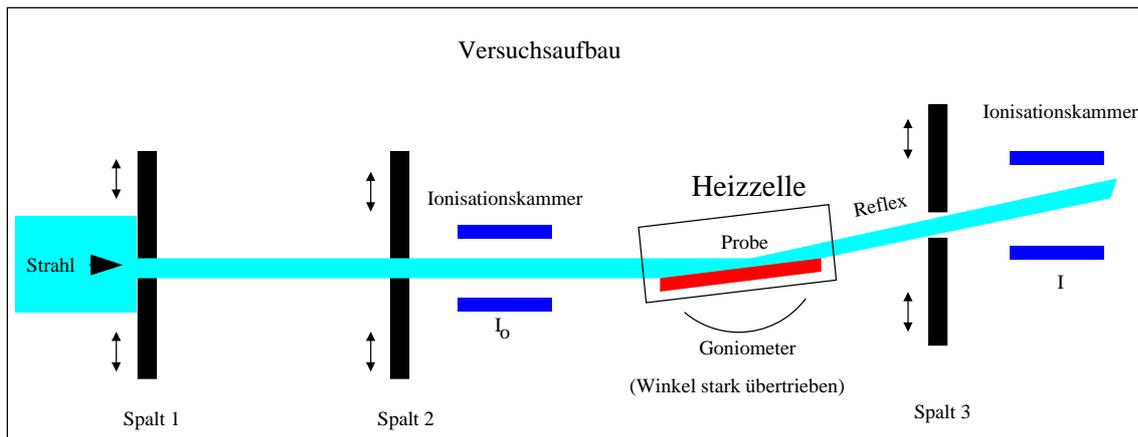


Abbildung 3.7: Schematischer Versuchsaufbau

Aus den Strahlensätzen lässt sich für die maximale Winkelabweichung γ , die eine Komponente zulässt, die Formel

$$\gamma = 2 \frac{h_1 + h_2}{d_{12}} \quad (3.1)$$

ableiten, wobei h_1 und h_2 die Öffnungsweiten zweier Kollimatoren sind und d_{12} ihr Abstand. Die rein geometrisch möglichen, maximalen Winkelabweichungen sind in Tab. 3.4 aufgelistet.

Bei der Wahl der Strahlhöhe gibt es die beiden Möglichkeiten, dass die Probe über die Ränder hinaus voll ausgeleuchtet wird oder dass der Strahl komplett auf die Probenoberfläche trifft (vgl. Abb. 3.8). Eine Probe von z.B. 100 mm Länge wird bei einem Einfallswinkel von 0.2° bereits bei einer Strahlhöhe von ca. 300 μm voll ausgeleuchtet. Dabei ist zu beachten, dass durch die von den kollimierenden Komponenten tolerierte Divergenz die Strahlhöhe am Ort der Probe größer ist als die Öffnung von Blende 2 (vgl. Tab. 3.4).

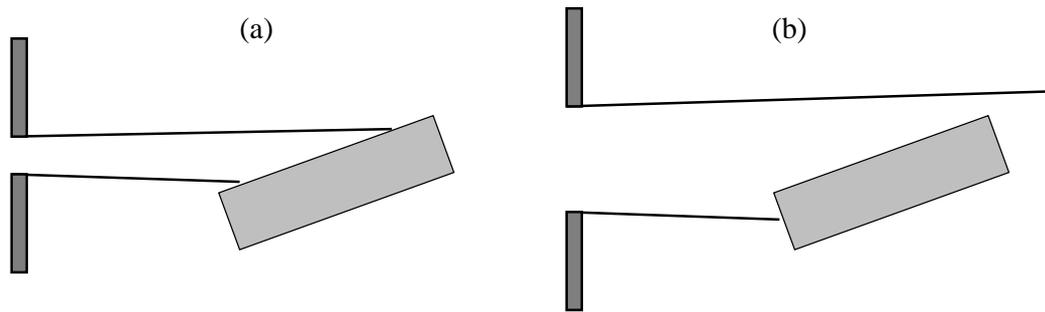


Abbildung 3.8: Zwei Möglichkeiten zur Beleuchtung einer Probe: (a) der gesamte Strahl trifft die Probenoberfläche, (b) der Strahl geht über die Probenränder hinaus

Komponenten	Entfernung	Spalthöhe	max. Winkelabweichung
Tangentenpunkt-DKM	11500 mm	1 mm	ca. 0.005°
Reflexion im DKM	—	—	ca. 0.017°
DKM-Blende 1	900 mm	$250 \mu\text{m}$	ca. 0.08°
DKM-Blende 2	1170 mm	$250 \mu\text{m}$	ca. 0.06°
Blende 1-Blende 2	270 mm	$250 \mu\text{m}$	ca. 0.05°
Blende 2-Probe	ca. 470 mm	($\leq 380 \mu\text{m}$)	—
Probe-Blende 3	ca. 260 mm	$700 \mu\text{m}$	ca. 0.12°
DKM-Blende 3	ca. 1900 mm	$700 \mu\text{m}$	ca. 0.05°
Blende 2-Blende 3	ca. 730 mm	$700 \mu\text{m}$	ca. 0.05°

Tabelle 3.4: Abstände der kollimierenden Elemente und maximale Winkelabweichung des Strahls

Beispielsweise beträgt für die 80 mm langen Stahl- und FeCr-Proben (vgl. Kap. 5 und 6) der optimale Einfallswinkel bei einer Blendenöffnung von $250 \mu\text{m}$ ca. 0.28° . Dabei sind die Proben nicht voll ausgeleuchtet (Variante (a)).

Durch Strahlageschwankungen (bezüglich Intensitätsverteilung in z-Richtung und Neigung) und durch Bewegung der Probe (z.B. thermisch) kann sich die Intensitätsverteilung an der Oberfläche verändern. Dies führt zu einem linearen Trend oder Oszillationen im Untergrund der Spektren.

Die z-Position der dritten Blende hängt vom Reflexionswinkel ab. Bei 0.28° befindet sich die Blende 2.500 mm über der Strahlebene. Die Öffnungsweite der dritten Blende bestimmt die Winkelakzeptanz. Der Winkelbereich für 80 mm lange Proben reicht von ca. 0.22° bis 0.34° , liegt also unterhalb des kritischen Winkes für alle untersuchten Substanzen (vgl. Kap. 2).

Um die Absorption auf dem recht langen Strahlweg zu reduzieren, befinden sich alle Komponenten in Aluminium-Töpfen, die auf ein Vorvakuum von ca. 10^{-2} mbar evakuiert werden. Das Füllgas und der Druck in den Ionisationskammern können separat eigestellt werden. Als Nachweisgas diente Luft bei ca. 800 mbar für Cr-Spektren und bei 1 atm für Fe-Spektren (vgl. [Cha87]). Die Spannung an den Kondensatorplatten betrug ca. 180 V. Der resultierende Strom, der proportional zur Strahlungsintensität ist, wurde vor dem Umbau mit Balzer QME 311 Elektrometern [Kad96a] und nach dem Umbau mit Keithley 6514 Elektrometern gemessen. Letztere sind über rauscharme

Triaxkabel mit den Ionisationskammern verbunden und kommen ohne externe Vorverstärker aus. Die Übertragung der Daten an das Messprogramm erfolgt nicht mehr über die externe Spannungsfrequenzwandlung und eine Zählkarte (CTM 05), sondern direkt über den IEEE-Bus. Der Messwert und die Einheit werden dabei gemeinsam übermittelt. Bei Verwendung der Zählkarte wurden weder der tatsächliche Messwert noch die Einheit erfasst, sondern ein zum Anzeigewert der Elektrometers proportionaler Zahlenwert. Der Anzeigewert hing zudem vom gewählten Messbereich ab, der manuell am Elektrometer eingestellt wurde, so dass sich an den gespeicherten Daten die Reflektivität nicht direkt ablesen lässt. Der IEEE-Bus ist limitiert auf ca. 20 Messdaten pro Sekunde. Daher wird die interne Datenerfassungsrate des Keithley 6514 auf SLOW (100msec pro Messwert) eingestellt. Da bei den Keithley Elektrometern ebenso wie bei der Monochromatorsteuerung ein neueres Modell verwendet wird als am CAMD, mussten die Steuercodes im Messprogramm entsprechend angepasst werden. An den Elektrometern muss der DDC-Modus für die Kommunikation gewählt werden. Der Messbereich für Ströme reicht von 100 aA (10^{-16} A) bis 20 mA. Der Untergrund (Dunkelstrom) liegt beim aktuellen Versuchsaufbau typischerweise bei ca. 0.1 pA. An Stelle von Strömen können mit den Keithley Elektrometern auch Spannungen (10 μ V bis 200 V), Widerstände (10 m Ω bis 200 G Ω) und Kapazitäten (10 fC bis 20 μ C) gemessen werden.

In der sogenannten Yield-Kammer werden die aus einer dort eingebauten und bestrahlten Probe austretenden Auger-Elektronen gemessen (vgl. Kap. 2). Der Nachweis der Auger-Elektronen, die die Probe verlassen, erfolgt indirekt über die Ionisierung von Helium-Gas, das in stetigem Strom durch die Kammer gespült wird (conversion electron yield, CEY). Die He⁺-Ionen werden zu einer negativ geladenen Metallplatte beschleunigt und der resultierende Strom wird vom dritten Keithley Elektrometer registriert.

Ein Fluoreszenzdetektor (Si(Li), Modell SLP-16220-P von EG&G ORTEC) kann so aufgestellt werden, dass die vertikal abgestrahlte Fluoreszenz registriert wird. Die Datenerfassung erfolgt unverändert über einen rechnergestützten Vielkanal-Analysator (MCA, Programm von Canberra). Die ausgegebene Frequenz (TTL-Signal) wurde ursprünglich an die externe Zählkarte weitergeleitet. Nun wird sie in eine Spannung umgewandelt (Eigenbau der Elektronikwerkstatt) und vom dritten Keithley Elektrometer verarbeitet [Cha02].

Als Messmethoden für XAS stehen am Strahlrohr BN2 somit sowohl Reflexion und Fluoreszenz unter streifendem Einfall, als auch die konventionellen Techniken für Transmission, Fluoreszenz und Yield zur Verfügung. Die großen Vakuumentöpfe gestatten zudem den flexiblen Einbau zusätzlicher Komponenten.

4 Metallurgische Grundlagen

4.1 Herstellung und Eigenschaften von Stahl

Im Folgenden werden die Herstellung und einige Eigenschaften von Stahl auf der Grundlage von [Rah77, Hor94, Cah96] kurz dargestellt. Ausführlichere Beschreibungen finden sich dort und in zahlreichen anderen Arbeiten.

Der Begriff Stahl umfasst ein breites Spektrum von legierten Werkstoffen, die hauptsächlich aus Eisen bestehen und nahezu immer auch Kohlenstoff enthalten. Durch die Art der Herstellung und die Kombination der beigemischten Elemente lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften (z.B. Härte, Festigkeit, Bearbeitbarkeit und Korrosionsbeständigkeit) für verschiedene Anwendungen experimentell optimieren. Man unterscheidet Baustähle (nicht härtbar), Werkzeugstähle (härtbar) und Stähle mit besonderen Eigenschaften (z.B. rostfreie Edeltähle). Im sogenannten Stahlschlüssel sind mehrere Tausend Sorten von Stahl verzeichnet. Die Jahresproduktion (2001) in Deutschland liegt bei ca. 45 Mio. Tonnen Rohstahl (Europa: 158 Mt) [Sta03]. Der jährliche Schaden durch Korrosion wird auf ca. 200-300 Milliarden Euro weltweit geschätzt.

Grundlage fast aller Stähle bildet das System Fe-C. Bei der Legierung entsteht ein interstitielles Gemisch, d.h. das kleinere Fremdatom C wird in das Fe-Gitter eingelagert. In α -Fe (bcc) lassen sich bis zu 0.02 Gew.-% C lösen, in γ -Fe (fcc) über zwei Größenordnungen mehr.

Verwendung	Phasen und Gefüge	Gew.-% C	Gew.-% Mn	Gew.-% Cr	Gew.-% Ni
Baustahl	Ferrit und Perlit	0.12	0.45		
Werkzeugstahl	angelassener Martensit	0.65	0.70		
Rostfreier Stahl	Austenit	≤ 0.1	≤ 1.0	18.0	8.5

Tabelle 4.1: Typische Stähle [Hor94]

Während der Herstellung erfolgt beim Abkühlen der Legierung bei ca. 910°C der Übergang von γ -Fe (Austenit) zu α -Fe (Ferrit). Bei hohen Kohlenstoffgehalten kommt es zu einer Übersättigung. Überschüssiges C wird ausgeschieden und Fe_3C (Eisenkarbid) entsteht. Da die ursprüngliche Phase, der γ -Fe Mischkristall, praktisch komplett in die beiden neuen Phasen, d.h. fast kohlenstoffreies α -Fe und Eisenkarbid, umgewandelt wird, spricht man von einem eutektoiden System. Es entsteht ein lamellares Phasengemisch (Perlit-Struktur). Durch die Zunahme der Defekte nimmt die Härte des Werkstoffs stark zu (Ausscheidungshärtung). Die Streckgrenze lässt sich von 10 Nmm⁻² für reines Eisen auf bis zu 3000 Nmm⁻² steigern.

Wird beim Abkühlvorgang der Fe-C Legierung eine kritische Abkühlgeschwindigkeit überschritten, so wird ein thermodynamisches Ungleichgewicht eingefroren, da die zur Phasenumwandlung erforderliche Diffusion unterbunden wird. Stähle befinden sich i.d.R. nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, sind aber aufgrund der hohen Aktivierungsenergie trotzdem sehr langlebig.

Ein Spezialfall der schnellen Abkühlung ist die sogenannte martensitische Umwandlung von γ -Fe zu α_M -Fe (Martensit), bei der die Ausscheidung des überschüssigen C in Form von Eisenkarbid weitgehend vermieden wird. Hierzu wird wie zuvor die Diffusion unterdrückt. Die Phasenumwandlung des Fe in die stabilere bcc Kristallstruktur erfolgt durch eine fast diffusionsfreie Scherung an den Korngrenzen des γ -Fe. Ein Platzwechsel der Fe-Atome durch Sprünge ist nicht erforderlich,

so dass auch die C-Atome auf ihren Zwischengitterplätzen gehalten werden. Durch die innere Verformung und einen Volumenzuwachs von ca. 1-2% nimmt die Härte zu. Durch gezieltes Erwärmen (Anlassen) kann ein Teil der Defekte aufgehoben und die gewünschte Härte eingestellt werden.

Typische C-Gehalte liegen bei 0.06-0.5 gew.% für Baustahl (Ferrit und Perlit) und 0.5-2.5 Gew.-% für martensitischen Werkzeugstahl. Letzterer ist härtbar und hochfest, aber nicht mehr schweißbar, da sich mit zunehmendem C-Gehalt Kohlenstoff in den Schweißstellen anreichert und sie spröde macht. Rostfreier Austenitstahl enthält weniger als 0.1 Gew.-% C. Die Oxidationseigenschaften (s.u.) werden durch den C-Gehalt praktisch nicht beeinflusst.

Neben Kohlenstoff enthält Stahl weitere Legierungs- und Begleitelemente in verschiedenen Mengen. Bei den Legierungselementen unterscheidet man Karbid-, Ferrit- und Austenitbildner. Die Auswirkungen einzelner Elemente hängen von Anteil und Kombinationen ab, wobei die Eigenschaften teilweise erst durch bestimmte Verarbeitungsprozesse und Wärmebehandlungen aktiviert werden.

Herstellungsbedingt sind Si, Mn, P und S nicht zu vermeiden. Silizium und Mangan wirken oxidationshemmend. Si erhöht die Zunderbeständigkeit und hebt die Elastizitätsgrenze, z.B. in Federn. Mn bindet den schädlichen Schwefel und verhindert so die Bildung niedrigschmelzender Eisensulfide. Phosphor und Schwefel führen zu Einschlüssen, sogenannten Seigerungen, die sich nur schwer auflösen lassen. In Kombination mit anderen Elementen werden die mechanischen Eigenschaften in verschiedener Weise beeinflusst.

Ein bedeutendes Legierungselement ist Chrom (Karbidbildner), da es die mechanischen Eigenschaften in vielfältiger Weise verbessert und die Vergütung erleichtert. Steigende Cr-Gehalte verbessern die Zunderbeständigkeit, d.h. insbesondere die Oxidationsbeständigkeit an Luft. Korrosionsbeständigkeit durch Bildung einer passivierenden chromreichen Oxidschicht tritt ab ca. 13 Gew.-% Cr ein (in der Literatur finden sich Angaben von 10.5 bis 15 Gew.-% Cr). Cr erweitert den Ferritbereich, stabilisiert jedoch auch den Austenit in Cr-Ni-Stählen. Insgesamt wird die Hitzebeständigkeit verbessert.

Eine zusätzliche Vergütung erfolgt durch die Beigabe von Nickel. Ein Ni-Gehalt über 7% in Cr-reichen Stählen erweitert den Austenit-Bereich im Phasendiagramm bis weit unter Raumtemperatur. Bei bestimmten hohen Ni-Gehalten tritt der Invar-Effekt (geringe Temperaturexpansion) auf. Durch Zugabe von Stickstoff an der Oberfläche (Nitrierung) kann der Oxidationsschutz verbessert werden [Ueb95], während Stickstoff im Volumen die stabilisierende Rolle des Nickel übernehmen kann [Ueb95, Bae98].

	Cr	Fe	Ni	18/8 Stahl
Z, Konfiguration	24, 3d ⁵ 4s ¹	26, 3d ⁶ 4s ²	28, 3d ⁸ 4s ²	
Atomgewicht	52.00	55.85	58.71	
Dichte [g/cm ³]	7.19	7.87	8.91	7.93
Schmelzpunkt [K]	2130	1808	1726	ca. 1700
Gitterkonstante [nm]	bcc 0.291	bcc 0.2866 fcc 0.3666	fcc 0.3524	fcc ca. 0.358

Tabelle 4.2: Eigenschaften von Cr, Fe, Ni und Austenitstahl 18/8

Typische Edelmehle sind 18/10 und 18/8-Stahl, wobei die Bezeichnung die Cr- und Ni-Gehalte angibt. Die Untersuchungen in Kap. 5 dieser Arbeit wurden an Austenitstahl 18/8 (Werkstoffnummer

1.4301) durchgeführt. Dieser ist dem in den USA gebräuchlichen und daher häufig untersuchten Stahltyp 304 (AISI type 304 stainless steel) am ehesten vergleichbar. Einige Eigenschaften von Cr, Fe, Ni und 18/8-Stahl finden sich in Tab. 4.2.

4.2 Oxidation von Stahloberflächen

Durch Legierung von Eisen mit einem zusätzlichen Element kann ein verbesserter Oxidationsschutz erreicht werden, wenn das Legierungselement schneller oxidiert als Eisen und eine geschlossene Oxidschicht bildet, die nur einen langsamen Transport von Fe-Ionen und Sauerstoff ermöglicht [Rah77]. Diese Eigenschaften besitzen z.B. Chrom (Cr_2O_3) und Aluminium (Al_2O_3). Fehlordnung und Transporteigenschaften der Oxide von Legierungselementen haben großen Einfluss auf das Oxidationsverhalten. Beispielsweise verbessert eine feinkörnige Struktur den Transport von Cr zur Oberfläche, da die Diffusion an den Korngrenzen schneller abläuft.

Das Zusammenwirken der verschiedenen Legierungselemente und die Auswirkungen des Herstellungsprozesses auf die Oxidation von technischen Stählen sind in der Regel nicht vorhersagbar. Zahlreiche Studien befassen sich mit der Entstehung dünner Oxidschichten auf unterschiedlichen, teilweise modifizierten Stahlsorten bei verschiedenen Atmosphären und Temperaturen. Die Kenntnis der ersten Oxidationsschritte ist wichtig, um den Oxidationsprozess bzw. den Oxidationsmechanismus zu verstehen [Tök00].

4.2.1 Wachstum dünner Oxidschichten

Allgemein folgt das Wachstum dünner Schichten im Temperaturbereich von ca. 200 bis 400°C i.d.R. anderen Zeitgesetzen als das Wachsen dicker Schichten bei höherer Temperatur [Rah77]. Bei niederen Temperaturen (unterhalb ca. 300°C) beobachtet man typischerweise eine zu Beginn hohe Reaktionsgeschwindigkeit, die schnell auf sehr geringe Werte abklingt. Die Schichtdicke dieser sogenannten Anlauffilme wird bis ca. 100 nm durch ein logarithmisches Zeitgesetz beschrieben. Im Bereich 300 bis 450°C erfolgt gelegentlich der Übergang zu einem kubischen Zeitgesetz. Bei höheren Temperaturen wächst die Schichtdicke zumeist nach einem parabolischen Zeitgesetz. Man spricht von Verzunderung. Wenn eine Zwischen- oder Deckschicht die Diffusion und damit die weitere Oxidbildung hemmt, kann ein lineares Gesetz auftreten. Dies gilt z.B. für die Passivschicht auf Austenitstahl und die Fe_2O_3 -Deckschicht auf Eisen.

Dem Zeitverhalten liegen im Wesentlichen zwei Mechanismen zugrunde [Rah77, Cah96]. In dünnen Filmen wird das Wachstum durch den Gradienten eines elektrischen Feldes senkrecht zur Oberfläche angetrieben. Die beweglichen Elektronen wandern schnell zu den Sauerstoffatomen an der Oberfläche und erzeugen so ein elektrisches Feld, das wiederum die trägeren positiven Fe-Ionen zur Oberfläche zieht. Dickere Filme wachsen dagegen hauptsächlich durch thermische Aktivierung der Diffusion. Bei den Oxidschichten unterscheidet man n-leitende Schichten mit Metallüberschuss (z.B. Fe_2O_3) und p-leitende Schichten mit Metallmangel (z.B. FeO).

4.2.2 Oxidation von Eisen

Grundlage der Oxide an den Oberflächen von Stählen sind die Oxide von Eisen und gegebenenfalls Chrom (s.u.). Eisen bildet die Oxide FeO (Wüstit), Fe_3O_4 (Magnetit), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Rah77, Wan82]. Wüstit besitzt eine NaCl-Struktur mit einem Fe-Defizit von 5-14 Atom-%

und zerfällt unterhalb von ca. 560°C sehr langsam in Fe_3O_4 und Fe. Bei Raumtemperatur kann Wüstit über Jahre gelagert werden. Magnetit kristallisiert im Spinellgitter. Der rhomboedrische Hämatit ist stabiler als das tetragonal kristallisierende $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, das sich oberhalb von ca. 300°C in Hämatit umwandelt. Die Löslichkeit von Sauerstoff im festen Eisen beträgt nur wenige ppm. Von besonderem Interesse sind Gitterstruktur und Fehlordnung der Oxide, da sie großen Einfluss auf die Transportvorgänge haben, welche für das Oxidwachstum oft geschwindigkeitsbestimmend sind [Rah77].

Name	Formel	Struktur	Farbe	Dichte [g cm ⁻³]	Atomgewicht [A.U.]	Schmelzpunkt [°C]
Wüstit	$\text{Fe}_{0.9}\text{O}$	NaCl	schwarz	6.00	71.84	1370
Magnetit	Fe_3O_4	Inv. Spinell	schwarz	5.17	231.5	1600
Hämatit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rhombisch	rot-braun	5.25	159.7	1565

Tabelle 4.3: Eigenschaften der Eisenoxide

Das Oxidationsverhalten von Eisen hängt stark von seiner Reinheit ab. Hochreines Eisen wird durch Fe_2O_3 gut passiviert [Ull75]. Die Zusammensetzung der Oxidschicht bei der Oxidation von reinem Eisen bei 350°C an Luft hängt u.a. vom vorliegenden Sauerstoffpartialdruck ab [Rah77]. Bei steigendem Druck (ab ca. 1 mbar) läuft die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Keimbildung schneller ab und es entstehen dünnere, von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dominierte Oxidschichten.

Die Oxidation von aufgedampften und vorab reduzierten Eisenoberflächen an Luft wurde bereits unter streifendem Einfall am Messplatz BN2 gemessen [Kle99]. Die Daten wurden mit den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden nochmals ausgewertet (vgl. Kap. 6). Zu beachten ist, dass zwischen dem Erreichen einer Temperatur und der Messung nur ca. 5 Minuten vergehen und die Gesamtdauer der Meßreihe ca. 4 Stunden betrug. Für den Nachweis ist somit eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit erforderlich. Geringfügige Oxidation setzt bei ca. 120°C ein. Ab ca. 240°C verläuft die Oxidation schneller, so dass bis ca. 400°C eine Oxidschicht von ca. 3 nm Dicke entsteht. Die Anpassung der Spektren mit den umgerechneten Referenzen zeigt, dass als Reaktionsprodukt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vorliegt. Andere Oxide konnten nicht nachgewiesen werden. Die Details der Anpassung werden in Kap. 6 gezeigt.

4.2.3 Oxidation von Chrom

Da die Oxidschicht bzw. das Oxidationsverhalten von Legierungen, die Eisen und Chrom enthalten, entscheidend von einer Cr-reichen Passivierungsschicht geprägt wird, kann ein Vergleich mit der Oxidation von reinen Cr-Oberflächen wichtige Aufschlüsse liefern.

Die Anfänge der Oxidation von polykristallinem Cr wurden unter den gleichen Bedingungen (Sauerstoffexposition unter UHV) untersucht [Pal87] wie später FeCr [Pal93]. Die Reaktion des Cr verläuft, wie bei vielen Metallen, in der Reihenfolge (a) Chemisorption von Sauerstoff, (b) Eindringen von Sauerstoff in das Kristallgitter, Keimbildung und schnelles, bevorzugt laterales Wachstum von Oxidinseln bis zur kompletten Flächenbedeckung mit ca. zwei Monolagen Cr_2O_3 und (c) Zunahme der Schichtdicke in Abhängigkeit vom Transport der Reaktanden in der Deckschicht ([Pal87] und [Mau00]). Für ein einfaches Modell aus Oxidschicht und Substrat wird die Dicke der Deck-

Formel	Struktur	Farbe	Dichte [g cm ⁻³]	Atomgewicht [A.U.]	Schmelzpunkt [°C]
Cr ₂ O ₃	Korund	grün	5.2	151.99	2450
CrO ₂		schwarz	4.9	84.00	400
CrO ₃		dunkelrot	2.7	100.00	190

Tabelle 4.4: Eigenschaften einiger Chromoxide

schicht bei geringer Sauerstoffexposition mit ca. 0.8 nm angegeben und bei stärkerer Exposition auf bis zu 1.5 nm extrapoliert. Eine Untersuchung der Oberflächenstruktur während der Oxidation einer Cr(110)-Oberfläche wurde mit LEED und STM durchgeführt [Mau00]. Als Oxidschichtdicke bei Raumtemperatur wird ca. 0.9 nm (ca. vier Monolagen) Cr₂O₃ genannt, was sich im Rahmen der Literaturwerte von 0.8 nm bis 1.3 nm bewegt. Bei ca. 320°C wächst das Oxid nach der Keimbildungsphase (Dicke ca. 1.1 nm) bis zu einer Dicke von ca. 4.4 nm schichtweise an [Sti95, Mau00]. Der Film ist nichtkristallin und besitzt eine Cr³⁺-Fehlstellendichte von ca. 13% [Mau00]. Oberhalb von ca. 450°C tritt durch zunehmende Cr³⁺-Diffusion ein inselartiges Wachstum mit starker Aufrauung der Oberfläche auf [Sti97]. Dies entspricht einem Übergang von Anionen- zu Kationentransport in der Deckschicht [Arl87].

4.2.4 Untersuchungen zur Oxidation von Stahl

Bei der Untersuchung von Stahl unterscheidet man zwischen der Oxidation in Gasen und der Korrosion in wässrigen Medien [Rah77]. In letzteren entsteht Rost, d.h. Eisenoxid mit eingelagertem Wasser, in Form von FeOOH und Fe(OH)₂, das mit der Zeit umgewandelt wird in Fe₃O₄ mit H₂O. Rostbildung tritt an Luft ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 60% auf. Dieser Wert ist u.a. abhängig vom SO₂-Gehalt der Luft und von Verunreinigungen der Oberfläche. In trockener Luft entstehen auf Stählen Oxidschichten von wenigen Atomlagen Dicke, die eine weitere Reaktion hemmen. Merkbare Oxidation tritt erst oberhalb von ca. 150°C auf.

Für niedriglegierte Stähle ist der sogenannte Wüstipunkt bei ca. 600°C von besonderer Bedeutung, da die Wüstitbildung im Zunder die Oxidationsgeschwindigkeit stark erhöht [Rah77]. Das Oxidationsverhalten und der Zunderaufbau bei hochlegierten Cr- bzw. CrNi-Stählen lässt sich ebenfalls in zwei Temperaturbereiche unterteilen. Die kritische Temperatur liegt jedoch höher, meist zwischen 700 und 900°C, wobei eine Übergangszone von bis zu 100°C die Bereiche trennt. Der Einsatzbereich dieser Stähle lässt sich entsprechend bis maximal ca. 900°C ausdehnen [Gra00].

Bei nicht zu hohen Temperaturen (welche in dieser Arbeit verwendet werden) entsteht auf CrNi-Stählen eine von Cr₂O₃ dominierte Deckschicht und die Oxidationsgeschwindigkeit ist gering. Oxide vom Spinell-Typ entstehen zunehmend bei niedrigen Cr-Gehalten unter ca. 15% bzw. bei hohen Temperaturen oberhalb ca. 800°C [Rah77]. Bei 1000°C begünstigt ein Mn-Gehalt von mehr als 0.1 Gew.-% die Spinellbildung [Sae96a]. Bei sehr hohen Temperaturen besteht der Zunder überwiegend aus Fe-Oxiden und die Oxidationsgeschwindigkeit ist groß. Mögliche Ursachen für diesen Durchbruch sind ein Aufreißen des Zunders durch mechanische Spannungen und eine Cr-Verarmung an der Legierungsoberfläche. Eine quantitative Abschätzung des Oxidationsverlaufs für CrNi-Stähle ist wegen der komplizierten Zeitgesetze und der zahlreichen Einflussfaktoren (u.a. der Oberflächenbehandlung) sehr schwierig.

Die Passivschicht, die sich spontan bei Raumtemperatur an Luft auf einer frisch präparierten Stahloberfläche bildet, wurde bereits vielfach untersucht (z.B. [Oda96, Hak00, Shi00, Ros00]). Die häufig angefertigten Tiefenprofile im Bereich der oberen 5-50 nm werden üblicherweise durch Abtragen der Oberfläche durch Beschuss mit Ar^{2+} -Ionen (Argon sputtering) bei gleichzeitiger Untersuchung mit Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES: Auger electron spectroscopy) oder Photoelektronenspektroskopie (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) erstellt. Die Anwendung auf Chrom- und Eisenoxide wurde in [Lor87] detailliert untersucht, Beispiele finden sich in [Hak00] bzw. [Oda96]. Die Interpretation der Ergebnisse ist schwierig, da der Sputter-Vorgang neben der erwünschten Abtragung der Oberfläche zu Durchmischung, Aufrauung, Kraterbildung und Veränderungen der Kristallstruktur führt [Wan82]. Das Sputterverhalten von Legierungen ist schwierig vorherzusagen, da die verschiedenen Elemente und deren Oxide mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten abgetragen werden (z.B. Fe stärker als Cr oder die Fe-Oxide) [Tök00, Shi00]. Leichtere Elemente, z.B. Sauerstoff, werden bevorzugt entfernt. Die Zunahme der Fe-Abtragsrate kann als Indikator für den Übergang von Oxid zu Volumen verwendet werden [Shi00]. Die Auswirkungen von Ar^{2+} -Sputtering mit geringer Intensität auf die XPS-Messungen an der Oberfläche einer reinen Fe_2O_3 Probe wurden detailliert untersucht [Wan82]. Im Zuge der bevorzugten Abtragung von Sauerstoff entsteht an der Fe_2O_3 -Oberfläche durch Reduktion Fe_3O_4 und sogar Fe. Die resultierenden Spektren scheinen somit auf eine Schichtabfolge aus Fe_2O_3 , Fe_3O_4 und Fe hinzuweisen, die auf reinem Fe_2O_3 nicht existiert. Dies kann insbesondere zu einer Fehlinterpretation der Oxidschichten auf Metallsubstraten führen. Zudem wird mit jeder AES Messung ein Tiefenbereich von ca. 1-1.5 nm erfasst, so dass für sehr dünne Schichten eine starke Faltung vorliegt. Als weitere Methoden wurden u.a. ToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy) [Ros00], GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) [Shi00] und AR-XPS (Angle-Resolved XPS) [Suz95] eingesetzt, wobei nur letzteres ohne Abtragung, d.h. zerstörungsfrei arbeitet.

Die Angaben zur Dicke der Passivschicht auf Stahl (Nr. 1.4301 bzw. Typ 304) variieren von 1.5 nm [Oda96] bis 8 nm [Hak00], wobei Werte im Bereich 2.0 ± 0.6 nm am häufigsten genannt werden (z.B. auch von [Ros00] und [Shi00]).

Die Deckschicht lässt sich unterteilen in eine innere Cr-reiche Zone und eine äußere Fe-reiche Oxidschicht von vergleichbarer Dicke [Hak00, Shi00]. Insgesamt ist Cr in der Passivschicht gegenüber dem Volumen angereichert. Fe und Cr treten in der Oxidationsstufe III auf. Nickel wird nicht oxidiert, sondern reichert sich im Volumen direkt unterhalb der Passivschicht auf ca. 1 nm Dicke an [Shi00]. Aufgrund der Schichtstruktur der Oxide besteht kein epitaktischer Zusammenhang zwischen Oxid und Substrat, so dass amorphe Filme angenommen werden. Die Fe^{3+} Ionen sind schwächer an den Sauerstoff gebunden als die Cr^{3+} Ionen und bewegen sich im Oxid daher schneller. Bei der Bildung der Passivschicht tritt sowohl ein Transport von Metallionen zur Grenzfläche Oxid-Luft als auch ein Transport von Sauerstoff zur sich bildenden, tiefer liegenden Cr-reichen Schicht auf. Die genauen Mechanismen sind noch nicht aufgeklärt (vgl. [Shi00] und Zitate darin). Eine Schlüsselrolle spielt dabei die Erstellung von präzisen Tiefenprofilen.

Für Temperaturen von 50 bis 450°C, in Schritten von 50°C, wurde die Oxidschicht auf Stahloberflächen (Typ 304) nach je 2 Stunden an Luft (ex situ) mit AES-Tiefenprofilen und im Hinblick auf ihre Halbleitereigenschaften untersucht [Hak00]. In diesem Temperaturbereich wächst die Gesamtdicke der Oxidschicht um einen Faktor vier an, wobei die Dicke der Cr-reichen Teilschicht in etwa konstant bleibt und nur die Fe-reiche Teilschicht nach außen hin dicker wird. Als Dotierungselement im dabei gebildeten n-leitenden Fe_2O_3 fungiert Fe^{2+} , das in ähnlicher Konzentration vorhanden ist wie die Anionenfehlstellen.

EXAFS unter streifendem Einfall wurde an Stahloberflächen (Typ 304) nach 0, 1, 3 und 4 Minuten Oxidation bei 1000°C an Luft gemessen [Bar89]. Da die Reflexionsspektren mit Transmissionsre-

ferenzen verglichen werden und nur Daten von der Fe K-Kante vorliegen, bleiben die Ergebnisse mehrdeutig. Das Endprodukt nach 3 bzw. 4 Minuten ist α -Fe₂O₃, wobei die Rauigkeit weiter zunimmt. Über eventuelle Zwischenprodukte, z.B. Fe₃O₄, lassen sich kaum Aussagen treffen.

Die Anfänge der Oxidation von Cr-Stahl (Typ 430, 16 Gew.-% Cr, 0.1 Gew.-% Ni) bei 1000°C wurde in verschiedenen Atmosphären und mit Mangangehalten von 0.09 bis 0.9 Gew.-% untersucht [Sae96b] bzw. [Sae96a]. Dabei bilden sich die Oxide oberhalb der Passivschicht als inselförmige Partikel an der Oberfläche. Die mittlere Partikelgröße wächst mit der Zeit von ca. 15 nm bis 200 nm, wobei zunächst keine geschlossene Oxidschicht entsteht. Die Zuwachsrate der Schichtdicke nimmt mit der Zeit ab, da immer mehr Inseln miteinander verbunden werden, folgt aber nicht dem parabolischen Zeitgesetz. Auf den gebildeten Schichten wachsen neue Inseln. Die Oxidschicht besteht aus (Fe,Cr)₂O₃. Der erforderliche Mn-Gehalt für die Entstehung von Spinellen liegt zwischen 0.09 und 0.38 Gew.-% Mn [Sae96a]. Da Chrom bevorzugt oxidiert wird, steigt das Verhältnis von Cr und Fe im Oxid zur Oberfläche hin bis ca. 8:1 an. Unmittelbar an der Oberfläche befindet sich von Beginn an eine dünne (≤ 5 nm) Fe-reiche Oxidschicht von kaum veränderter Dicke.

4.3 Eigenschaften von FeCr-Legierungen

Ein grundsätzliches Problem bei der Untersuchung des Oxidationsverhaltens von Stahl besteht darin, dass schon kleine Beimengungen von Fremdatomen große Auswirkungen haben können [Gra00]. Beispielsweise können Veränderungen der Schwefel- und Mangangehalte von weniger als einem Gew.-% bereits deutlichen Einfluss auf die Oxidation haben [Ros00, Sae96a].

Für die systematische Untersuchung des Einflusses von Chrom auf das Oxidationsverhalten verwendet man hochreine FeCr-Legierungen als Modellsysteme für Stahl, da sich kommerzielle Stahlsorten mit verschiedenen Cr-Gehalten auch in anderen Legierungsbestandteilen unterscheiden.

Fe und Cr lassen sich oberhalb von 1392°C in beliebiger Mischung legieren (vgl. das Phasendiagramm in [Pre94]). Die Bezeichnung der Legierungen erfolgt in der Literatur oft in einer Kurzform, wie z.B. Fe-24Cr bei einem Cr-Gehalt von 24 Gew.-%. Der Schmelzpunkt der bcc-Kristalle liegt für Fe-Gehalte über 50 Gew.-% bei ca. 1530°C. Die Gitterkonstante von FeCr liegt bei ca. 0.288-0.287 nm, mit fallender Tendenz bei abnehmendem Cr-Gehalt. Unterhalb von ca. 680°C beginnt eine metastabile Mischungslücke, d.h. bei langsamer Abkühlung oder längerer Erwärmung koexistieren eine Cr-reiche und eine Fe-reiche Phase. Die kritische Temperatur für die Entmischung liegt für 20, 30 und 50 at.-% Cr bei 560, 630 bzw. 680°C. Bei schnell abgekühlten ferritischen Cr-Stählen führt dies bei ca. 475°C langfristig zu einer Versprödung des Materials z.B. durch innere Segregation an den Korngrenzen [Kuw91]. Bei niedrigeren Temperaturen verläuft die Segregation wesentlich langsamer, z.B. wird bei 415°C erst nach ca. 3 Tagen ein Separationsgrad von 0.2 erreicht [Cie00]. Als Versuchsdauer bei 400-475°C werden entsprechend z.B. 5000 Stunden angesetzt [Ish95]. Die Oberflächensegregation von Fe-15Cr Einkristallen wurde im Temperaturbereich 450-800°C mit AES und LEED untersucht [Ueb95], wobei bis ca. 650°C nur geringfügige Segregation nachweisbar war. Nach Anreicherung mit Stickstoff tritt eine gemeinsame Oberflächensegregation von Cr und N bei einer Legierung mit 25 Gew.-% Cr schon ab ca. 520°C auf [Cla00]. Eine Übersicht zur Korngrenzensegregation findet sich bei [Mis01]. Im Rahmen dieser Arbeit sollte die nicht-oxidative Phasentrennung keine Rolle spielen (vgl. Kap. 5 und 6).

4.4 Oxidation von FeCr-Legierungen

Auf FeCr-Legierungen bildet sich bei nicht zu hohen Temperaturen (s.u.) eine Cr_2O_3 -Schicht aus, die nur wenig Fe enthält [Rah77]. Im Oxidationsverlauf können wiederholt Schutzschichten entstehen und durchbrochen werden. Bei höheren Temperaturen wird ein schichtartiger Zunder gebildet, der sich aus $\text{Fe}(\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ -Spinell und außen aufwachsendem Fe_3O_4 und Fe_2O_3 zusammensetzt. Spinelle und Chromit treten nur bei sehr geringen Cr-Gehalten auf [Kub79]. Verschiedene Legierungsbestandteile wirken sich vor allem bei hohen Temperaturen positiv (z.B. N, Ti, La, Y, Zr) bzw. negativ (z.B. S) auf die Passivierung vor allem bei hohen Temperaturen aus [Gra00]. Cr_2O_3 -Schutzschichten sind bis zu einer Einsatztemperatur von ca. 900°C wirksam. Bei $800\text{-}1200^\circ\text{C}$ verwendet man (ggf. zusätzlich) Al_2O_3 zur Passivierung ([Gra00] und Zitate darin).

Für das Schichtwachstum liegt bei 600°C noch ein logarithmisches Zeitgesetz vor und die Oxidationsrate ist nach ca. 5 Minuten bereits deutlich abgesunken [Jen82]. Die Bildung von Cr_2O_3 wird begünstigt durch die Diffusion an den Korngrenzen, so dass hohe Wachstumsraten möglich werden [Gra00]. Im Temperaturbereich $750\text{-}950^\circ\text{C}$ folgt die Oxidation von Fe-16Cr, d.h. das Schichtwachstum von Cr_2O_3 , einem parabolischen Zeitgesetz [Bry99]. Mit steigendem Cr-Gehalt nimmt die parabolische Zunderkonstante bei 900°C für FeCr-Legierungen zwischen 0 und ca. 10% Cr zunächst um bis zu 5 Größenordnungen ab. Sie erreicht ein flaches Minimum bei ca. 25-30% Cr und wächst bis 100% Cr wieder langsam um ca. 1-2 Größenordnungen an [Rah77].

Die unterschiedliche Struktur der Oxidschichten unter verschiedenen Bedingungen und die Mechanismen ihrer Entstehung sind Gegenstand zahlreicher Studien. Eine Auswahl grundlegender Arbeiten wird im Folgenden dargestellt.

Die einsetzende Oxidation einer reinen Fe-25Cr Oberfläche wurde unter UHV-Bedingungen bei einem Sauerstoffangebot von 10^{-8} bis 10^{-6} Torr gemessen [Pal93]. Der Oxidationsprozess läuft in mehreren Schritten ab, die unter gleichen Bedingungen auch an reinen Cr-Oberflächen beobachtet wurden [Pal87].

Zunächst dissoziieren Sauerstoffmoleküle an der Oberfläche. Dadurch bilden sich inselförmige Keimzellen von Cr_2O_3 . Diese wachsen durch die gleichzeitige Diffusion von Sauerstoff ins Gitter und Kationen nach Außen bevorzugt lateral entlang der Oberfläche. Durch das laterale Wachstum und den größeren Gitterabstand von Cr_2O_3 (ca. 0.5 nm) entsteht eine kompakte Schicht. Bei hohen Temperaturen kann das laterale Wachstum bis hin zu Spannungen und Aufwölbungen an der Oberfläche führen, so dass die Haftung von Substrat und Passivschicht vermindert wird [Gra00].

Die Bildung von Cr-Oxid endet sobald die Cr_2O_3 -Passivschicht flächendeckend dicht ist und die weitere Diffusion im Oberflächenbereich verhindert [Pal93]. Fe-Oxid lagert sich außerhalb der Cr-Oxidschicht an. Dabei entsteht nur bei sehr geringem Sauerstoffangebot Fe^{2+} , das anschliessend in Fe^{3+} übergeht. Die Fe-Oxidschicht kann außen weiter anwachsen, da diese Schicht nicht kompakt ist und die Diffusion der im Vergleich zu Cr-Ionen beweglicheren Fe-Ionen zur Oberfläche weder durch die Cr_2O_3 -Schicht noch durch die Fe_2O_3 -Schicht vollständig unterbunden wird.

Der Cr-Gehalt variiert somit vertikal zur Oberfläche vom Volumenwert kommend über eine Fe-Anreicherung im Volumen nahe der Volumen/Oxid-Grenze und eine starke Cr-Anreicherung in der anschließenden inneren Oxidschicht bis hin zu einer Fe-reichen äußeren Oxidschicht. Die Angaben zur Gesamtdicke der Oxidschichten auf Fe-25Cr variieren in Abhängigkeit vom verwendeten Modell von 1.3 nm [Pal93] bis ca. 2.8 nm [Suz95, Suz96a]. Beide verwenden winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (AR-XPS) und ein Schichtmodell zur Dickenbestimmung.

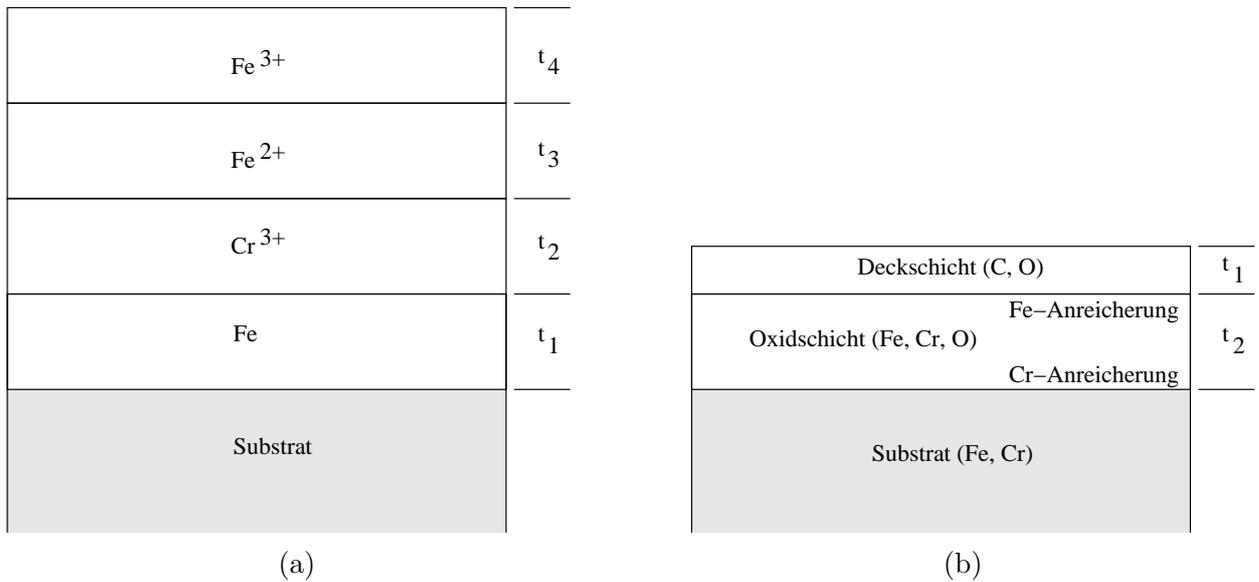


Abbildung 4.1: Schichtmodelle für die Oxidation von FeCr-Legierungen unter UHV-Bedingungen [Pal93] (a) und an Luft [Suz96a] (b)

In [Pal93] werden vier jeweils reine Schichten in der Abfolge Fe³⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Fe und Substrat angesetzt (vgl. Abb. 4.1 a), wobei zu beachten ist, dass XPS bei dünnen Filmen nur schwer zwischen Fe²⁺ und Fe³⁺ unterscheiden kann (für XPS-Referenzen von Fe-Oxiden vgl. [Wan82]). Das Ergebnis, in das einige Vereinfachungen einfließen, beträgt 0.5 nm Fe³⁺, 0.4 nm Fe²⁺, 0.4 nm Cr³⁺ bzw. 0.7 nm Fe.

In [Suz95] bzw. [Suz96a] wird auf dem Substrat eine einzelne Oxidschicht angenommen, die wiederum von einer kohlenstoffreichen Kontaminationsschicht bedeckt wird (vgl. Abb. 4.1 b). Eine Änderung bzw. Variation des Cr-Gehalts im Oxid wurde zwar qualitativ beobachtet, aber für das Modell nicht berücksichtigt, da bei Raumtemperatur eine Diffusivität von praktisch Null vorliegt. Als Oxid wurde zudem das kaum zu erwartende [Kub79] (Fe,Cr)₃O₄ angesetzt, was im Vergleich zu (Fe,Cr)₂O₃ zu einer Überschätzung der Dicken führt. Dadurch ergeben sich die Oxidschichtdicken für 10, 20 und 30 Gew.-% Cr nach 10 Minuten an Luft zu 3.1 nm, 2.8 nm bzw. 2.6 nm, d.h. es liegt ein abnehmender Trend für zunehmenden Cr-Gehalt vor. Für Cr-Gehalte über 50 Gew.-% wurde die Dicke mit dem gleichen Verfahren zu ca. 2.3 nm bestimmt [Suz96b]. Die Dicke der Kontaminationsschicht wird mit ca. 0.3-0.4 nm angegeben. An Oberflächen von Fe-13Cr und Fe-25Cr wurde bei ca. 700°C unter UHV durch Oberflächensegregation eine weniger als 1 nm dicke Cr-reiche Schicht erzeugt [Suz96a]. Bei anschließender Oxidation an Luft zeigte sich jedoch gegenüber den unbehandelten Proben kein Unterschied in der resultierenden Oxidschicht.

In einer weiteren UHV-Studie verwenden [Cas90] für Fe-16Cr im Gegensatz zu [Suz95] bzw. [Suz96a] ein Modell, das auf der Schichtfolge Kohlenstoff, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Cr-Verarmungszone und tieferliegendes Substrat basiert. Bei ca. 200°C wächst bei Sauerstoffexposition unter UHV die äußere Fe₂O₃-Schicht an (keine Angaben zur Dicke) und das Verhältnis Fe/Cr im Oxid steigt bis in die Nähe des Substratwertes. Die Unterdrückung der energetisch vorteilhaften Reduktion des Fe₂O₃ durch Cr wird u.a. mit der geringen Löslichkeit von Cr in Fe₂O₃ begründet [Cas90]. Auch bei längerer Temperaturbehandlung bleibt die Fe₂O₃-Schicht an der Oberfläche, da die Diffusion des reduzierten Fe zurück ins Substrat durch die Cr₂O₃-Schicht sehr langsam abläuft.

Bei 384°C und gezielter Sauerstoffexposition unter UHV liegt die Oxidationsrate von Fe-24Cr im direkten Vergleich zwischen den Raten von reinem Fe und Cr, wobei auf Fe kein kompakter Passivierungsfilm entstand [Mat86]. Auch hier wächst oberhalb der wenig veränderten Cr₂O₃-Schicht eine Fe₂O₃-Schicht auf, deren Dicke (mit AES-Sputterprofil) bei Langzeitexposition mit ca. 8 nm angegeben wird. Die Zulegierung von 11 Gew.-% Mo reduziert durch die Bildung einer zusätzlichen Oxidbarriere zwischen Cr-Oxid und Substrat die Oxidschichtdicke erheblich [Mat86].

Für Fe-24Cr bei 600°C sinkt die Oxidationsrate, wenn die Probe vor der Sauerstoffexposition mehrere Stunden in UHV erwärmt wurde [Jen82]. Dies ist auf ein Ansteigen der mittleren Korngröße zurückzuführen, was die Zahl der diffusionsfördernden Korngrenzen stark senkt. Da auch die Diffusion von Fe abnimmt, steigt der Cr-Gehalt im Oxid, das gleichzeitig grobkörniger wird. Allgemein überwiegt für Cr-Gehalte bis ca. 25 Gew.-% im Temperaturbereich bis 600°C wegen der zu geringen Verfügbarkeit von Cr an der Oberfläche das Wachstum der äußeren Fe₂O₃-Schicht, die aber nicht zur Passivierung beiträgt [Gra97, Gra00]. Die Diffusion von Cr kann hierbei durch verschiedene Oberflächenbehandlungen (z.B. Schleifen oder Sandstrahlen) verbessert werden, indem die mittlere Korngröße verringert wird [Gra00].

Die Autoren von [Suz95] bzw. [Suz96a] haben in einer weiteren Studie FeCr-Legierungen mit 10, 30, 50, 70 und 90 Gew.-% Cr 5 und 50 Minuten lang bei 600°C an Luft oxidiert [Kos96]. Mit Röntgendiffraktion unter streifendem Einfall (GIXRD: grazing incidence x-ray diffraction) wurden die Oxide als polykristallines Fe₂O₃ und Cr₂O₃ identifiziert. GIXRD verwendet im Gegensatz zu GIXAS monochromatische Anregung (hier Mo-K α bei 18 keV Anregung). Tiefenprofile wurden zunächst mit Argon-Sputtern und XPS erstellt. Dabei wurde eingeräumt, dass durch Ar-Sputtern kleine Mengen Fe²⁺ aus Fe³⁺ erzeugt wurden, wodurch die Anwesenheit von Fe₃O₄ (wie in [Suz95, Suz96a] angenommen) vorgetäuscht wurde (vgl. [Wan82]). Nach 5 Minuten bei 600°C beträgt die Oxidschichtdicke ca. 25-35 nm. Auch nach 50 Minuten weichen die Werte um weniger als ca. 40% davon ab. Während bei 10 Gew.-% Cr überwiegend Fe₂O₃ vorliegt, besitzt Fe-30Cr die bekannte Schichtabfolge aus Fe₂O₃ und Cr₂O₃. Bei höheren Cr-Gehalten wird die Oxidschicht von Cr₂O₃ dominiert. Ab 30 Gew.-% Cr entsteht mit weiterer Oxidation, bis zu 50 Minuten, zusätzlich Cr₂O₃ in geringen Mengen.

Ein Tiefenprofil mit GIXRD, das auf der Intensität der Hauptdiffraktionslinie bei Einfallswinkeln nahe dem kritischen Winkel basiert, wurde ebenfalls durchgeführt. Theoretische Grundlagen und experimentelle Möglichkeiten dieser Methode werden in [Vin82] bzw. [Eis81, Mar82] beschrieben. Die Ergebnisse lagen jedoch um mehr als einen Faktor 5 über denen der XPS-Tiefenprofile und wurden von den Autoren selbst als fehlerhaft bezeichnet. Mögliche Ursachen sind eine falsch ange-setzte Dämpfungskonstante und die Vernachlässigung der Rauigkeit, die bei Winkeln um 0.1° zu erheblichen Abschattungen in der Größenordnung von 80% der Oberfläche [Bor97] führt. Problematisch ist auch, dass der kritische Winkel bei hohen Anregungsenergien E mit dem Faktor E_K/E sinkt und sehr klein werden kann (hier ca. 0.15°).

Fast alle in diesem Abschnitt dargestellten Informationen über die Oxidation von FeCr-Oberflächen basieren auf destruktiven Untersuchungsmethoden an Proben, die ex situ oder unter UHV mit gezielter Sauerstoffexposition oxidiert wurden. Eine oberflächensensitive Methode, die in situ an Luft und ohne Beschädigung der Proben präzise Tiefenprofile der oberen ca. 10 nm liefert, ist daher eine sinnvolle Ergänzung. Mit Hilfe von GIXAS kann die einsetzende Oxidation an Luft im Temperaturbereich bis ca. 400°C in kleinen Schritten mit in situ Messungen abgetastet werden. In diesem Temperaturbereich können die Oxidationsmechanismen ohne den Einfluß der Segregation im Volumen untersucht werden. Da offenbar der Cr-Gehalt im Volumen die Zusammensetzung der Oxidschicht stark beeinflusst, wird in Kap. 6 der Cr-Gehalt in den Proben von 18 bis 43 Gew.-% Cr variiert.

5 Untersuchungen an Stahl

In diesem Kapitel werden Ergebnisse von Untersuchungen an kommerziell erhältlichem Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4301) vorgestellt (vgl. Kap. 4). Die Proben wurden nach der Oberflächenpräparation in einem Ofen (an Luft) ex situ auf verschiedene Temperaturen zwischen 320°C und 900°C erwärmt, um sowohl Anlauffilme als auch Zunderschichten zu erhalten. Die Röntgenabsorption an den K-Kanten von Cr und Fe wurde in Reflexion unter streifendem Einfall (GIXAS) und mit der Elektronenausbeutetechnik in Heliumgas (CEY: Conversion Electron Yield) gemessen. Dadurch konnten Oxidschichten im Tiefenbereich von ca. 10 nm (GIXAS) bzw. ca. 100 nm (CEY) untersucht werden. Zusätzlich wurden einige typische Oberflächen mit Hilfe eines optischen Mikroskops abgebildet.

5.1 Voruntersuchungen zur Probenpräparation

Die untersuchten Stahlproben mit den Abmessungen 80x20x6 mm³ wurden aus einer Stange geschnitten und beidseitig planparallel überschleifen. Die Bezeichnung der Proben erfolgt mit den Buchstaben A bis J. Für die Präparation der Oberflächen standen Schleifpapier der Körnungen 400 und 600 sowie eine Anlage zum elektrolytischen Polieren zur Verfügung. Als Elektrolyt dient dabei ein hochkonzentriertes Gemisch aus Phosphorsäure und Schwefelsäure mit verschiedenen Zusätzen, die den Wirkungsgrad verbessern. In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen dieser beiden Präparationsverfahren im Hinblick auf die Messung unter streifendem Einfall diskutiert.

Prinzipiell sind durch einfaches Rund- bzw. Planschleifen nach DIN ISO 1302 Mittenrauwerte R_a , d.h. mittlere Abstandsbeträge zur mittleren Oberfläche, in der Größenordnung von 30 bis 50 nm erreichbar [Hoi88]. Mit zusätzlichem Polierschleifen lässt sich R_a , je nach Aufwand, auf 10 nm und bis hinunter zu 1 nm senken.

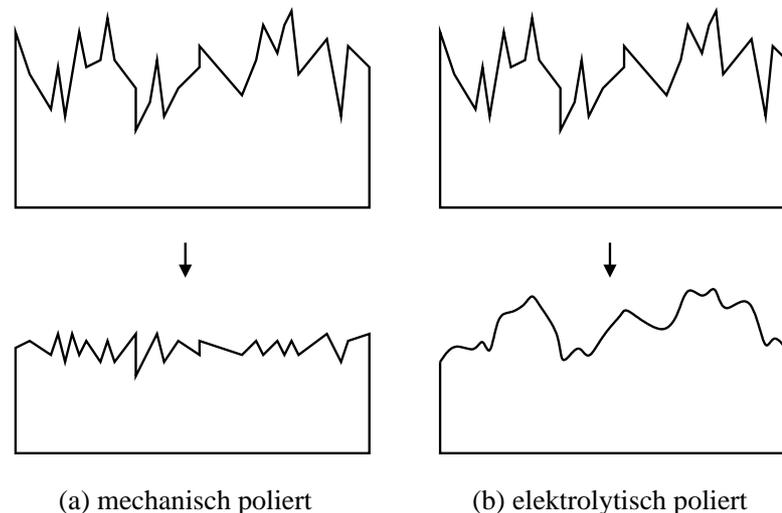


Abbildung 5.1: Unterschiedlichen Oberflächenabtragung bei mechanischem (a) und elektrolytischem Polieren (b)

An den Proben A bis J wurden nach dem Überfräsen Mittenrauwerte R_a von 0.1-0.2 μm in Längsrichtung und von 0.3-0.4 μm quer dazu gemessen. Der Unterschied ist auf die Längsrillen zurückzuführen, die beim Fräsen entstehen. Probe A wurde ca. 90 Minuten lang mit Schleifpapier der

Körnungen 400 und 600 geschliffen, um die Längsrillen komplett zu entfernen. Anschließend lag der Mittenrauwert R_a bei ca. $0.05 \mu\text{m}$, nahe der unteren Grenze des Meßbereichs. Durch 10 Minuten elektrolytisches Polieren bei 40 V und 18 A stieg R_a leicht an auf $0.08 \mu\text{m}$ und änderte sich auch nach weiteren 10 Minuten nicht mehr. Probe B besaß nach ca. 20 Minuten im elektrolytischen Polierbad eine glänzende, aber nicht gleichmäßig spiegelnde Oberfläche, die im Vergleich zu Probe A deutlich glatter erschien. Der Mittenrauwert war jedoch mit ca. $0.11 \mu\text{m}$ nur wenig besser als im unbehandelten Zustand. Durch weitere 25 Minuten elektrolytischen Polierens wurde der Mittenrauwert tendenziell wieder etwas schlechter. Die Erklärung besteht darin, dass beim elektrolytischen Polieren bevorzugt Spitzen, Kanten und Grate abgetragen werden (vgl. Abb. 5.1 b). Langwelligere Wölbungen bleiben dagegen erhalten und langfristig tritt die innere Struktur (Körnung) des Werkstücks hervor (z.B. bei den Proben B und C). Probe C ist nach 60 Minuten zwar optisch sehr glatt, aber auch sichtbar gewölbt. Die Kanten sind abgerundet und die Körnung ist klar zu erkennen. Im Gegensatz dazu trägt mechanisches Schleifen die Oberfläche in vertikaler Richtung im Idealfall gleichmäßig ab, d.h. „langwellige“ Unebenheiten werden entfernt und „kurzwellige“ entstehen (vgl. Abb. 5.1 a). Die Unterscheidung der lateralen Strukturen erfolgt im Sinne der Streuung unter kleinen Winkel durch den Vergleich mit der ersten Fresnel-Zone (vgl. Kap. 2), d.h. Strukturen im Millimeterbereich sind sicher langwellig und Ausdehnungen im Mikrometerbereich sind kurzwellig und tragen nicht zur Wölbung bei.

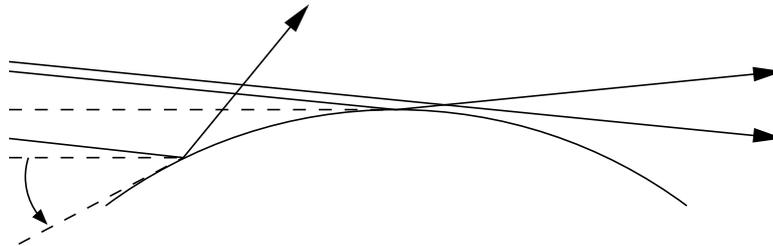


Abbildung 5.2: Vergrößerung des effektiven Einfallswinkels und Abschattung durch Wölbung der Probenoberfläche

Beim Schleifen von Hand kann durch den kaum vermeidbaren stärkeren Andruck an den Enden ähnlich wie beim elektrolytischen Polieren eine konvexe Wölbung der Probe erzeugt werden. Die Wölbung kann den effektiven Winkel zwischen dem Strahl und einem Oberflächensegment vergrößern (vgl. Abb. 5.2). Dadurch wird der kritische Winkel lokal überschritten und die Eindringtiefe steigt schnell an (vgl. Abb. 2.17). Beispielsweise muss der Krümmungsradius mehr als 200 m betragen, um die Winkelzunahme auf der gesamten Probe unter 0.02° zu halten. Zusätzlich sinkt durch Wölbung die Gesamtrefektivität, da bis maximal 50% der Probenoberfläche im Schatten liegen (zur Berechnung der Abschattung vgl. [Bor97]).

Der Vergleich der Proben D, G, F, B und C zeigt (Tab. 5.1), dass zunehmend langes elektrolytisches Polieren die Reflektivität I/I_0 (Messwerte ohne apparative Korrektur oder Normierung) bei 0.2° zunächst gegenüber dem unbehandelten Zustand (Probe D) verbessert. Bei mehr als ca. 10 Minuten Dauer nimmt die Reflektivität wieder ab. Die hier angegebenen Reflektivitäten sind als relative Angaben zu verstehen, da sie nicht um apparative Effekte bereinigt wurden. Beispielsweise beträgt I/I_0 für den direkten Strahl ca. 30-40%. Mechanisches Schleifen führt zu deutlich besseren Ergebnissen, wobei auch hier durch lange Bearbeitung und ungleichmäßigen Andruck vermutlich eine Wölbung entsteht, welche die Reflektivität senkt. Bei Probe A wird durch 20-minütiges elektrolytisches Polieren die Reflektivität gegenüber dem geschliffenen Zustand verschlechtert. Insgesamt ist elektrolytisches Polieren im Hinblick auf GIXAS-Messungen weniger geeignet.

Probe	mech. pol.	elektr. pol.	I / I ₀ [10 ⁻³]	Rautiefe R _a [μm]
A	400, 600	20 Min.	10-20	0.08
B		45 Min.	10	0.12
C		60 Min.	4-5	0.20
D			3	0.15
E	400, 600 (kurz)		50	
F		10 Min.	20-30	
G		5 Min.	20-30	
H	400, 600 (mittel)		60	
I	400, 600 (lange)		20	
J	400, 600 (lange)		20	

Tabelle 5.1: Vergleich der reflektierten Intensitäten I/I₀ (ohne apparative Korrektur) bei Energien unterhalb der K-Kanten für mechanisch und elektrolytisch polierte Proben. Die Werte bei Cr-K und Fe-K sind jeweils sehr ähnlich.

5.2 Referenzen

Für die XANES-Analyse von Röntgenabsorptionsspektren werden Referenzspektren von bekannten Substanzen zum Vergleich herangezogen. Die Möglichkeit der Zerlegung gemessener Spektren zusammengesetzter Substanzen in Referenzkomponenten basiert auf der Additivität des Absorptionskoeffizienten im Lambert-Beer'schen Gesetz (2.1). Diese Auswertungsmethode bezeichnet man als „fingerprint“-Verfahren.

Für den Vergleich mit den in dieser Arbeit gemessenen Röntgenabsorptionsspektren wurden zahlreiche Transmissionsspektren verwendet, die im Bonner Synchrotronlabor gemessen wurden. Aus den Transmissionsspektren wurden mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Verfahren die Reflektivitäten für verschiedene Einfallswinkel und eine große Bandbreite von Rauigkeiten berechnet. Dieser Ansatz ist deutlich flexibler als die direkte Messung von GIXAS Referenzspektren an Oxidoberflächen. Bei der Messung von GIXAS Referenzspektren treten die gleichen Probleme mit der Präparation der Oberflächen auf wie bei der Messung von Referenzen mittels XPS [Wan82]. Insbesondere können sich an den Oberflächen der oxidischen Referenzsubstanzen Oxidfilme einer abweichenden Zusammensetzung bilden.

Eine Übersicht von Spektren an der Cr K-Kante von Substanzen, in denen Chrom in den Oxidationsstufen 0 und II bis VI vorliegt, wird in Abb. 5.3 gezeigt [Pan95]. Von besonderem Interesse sind α-Cr (bcc) und Cr₂O₃. Bei diesen Spektren ist zu beachten, dass sie vor der Verbesserung der Strahlführung des Elektronenstrahls in ELSA an Strahlrohr BN3 gemessen wurden (vgl. Kap. 3). Im Vergleich mit den Spektren aus [Gru83] wird deutlich, dass bei Cr₂O₃ nicht alle Strukturen aufgelöst werden konnten, während α-Cr unproblematisch ist. Daher wurde Cr₂O₃ in Pulverform mit dem neuen Drehtisch am Monochromator von BN2 noch einmal gemessen (vgl. Kap. 3). Die Verbesserung der Auflösung ist in Abb. 5.4 im direkten Vergleich dargestellt. Als weitere Referenzen wurden eine Folie aus Austenitstahl, die typischerweise als Eichfolie für Cr eingesetzt wird, sowie pulverförmiges Chromit (FeCr₂O₄) in Transmission gemessen (vgl. Abb. 5.4). Die Eichung an der Cr K-Kante wird so gewählt, dass der 1. Wendepunkt im Spektrum der austenitischen Stahlfolie (fcc) bei 5989 eV liegt. Die Eichspektren und deren Ableitung sind nicht identisch mit α-Cr. Der 1. Wendepunkt in den Spektren der Stahlfolie liegt aber an der gleichen Stelle wie bei α-Cr.

Die Fe-K Referenzspektren wurden an einer Fe-Folie (bcc) sowie frisch präparierten Pulverproben der Oxide FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ und FeCr₂O₄ am Strahlrohr BN2 vor dem Austausch des Drehtisches nachgemessen (vgl. Kap. 3). Für α -Fe (bcc) und Fe₃O₄ stimmen diese Spektren gut mit vorhandenen Spektren von BN3 überein. Bei Fe₂O₃ besitzt das vorhandene Spektrum eine etwas bessere Auflösung und bei FeO (Wüstit) das neue. Der Vergleich mit Spektren von Fe, FeO und Fe₂O₃ aus [Gru83] zeigt, dass alle Strukturen im Nahkantenbereich gut aufgelöst wurden. Die verwendeten Referenzspektren, inklusive der Austenitstahlfolie und der Chromitprobe, sind in Abb. 5.5 dargestellt. Die Eichung an der Fe K-Kante wird so gewählt, dass der 1. Wendepunkt im Spektrum von α -Fe bei 7112 eV liegt.

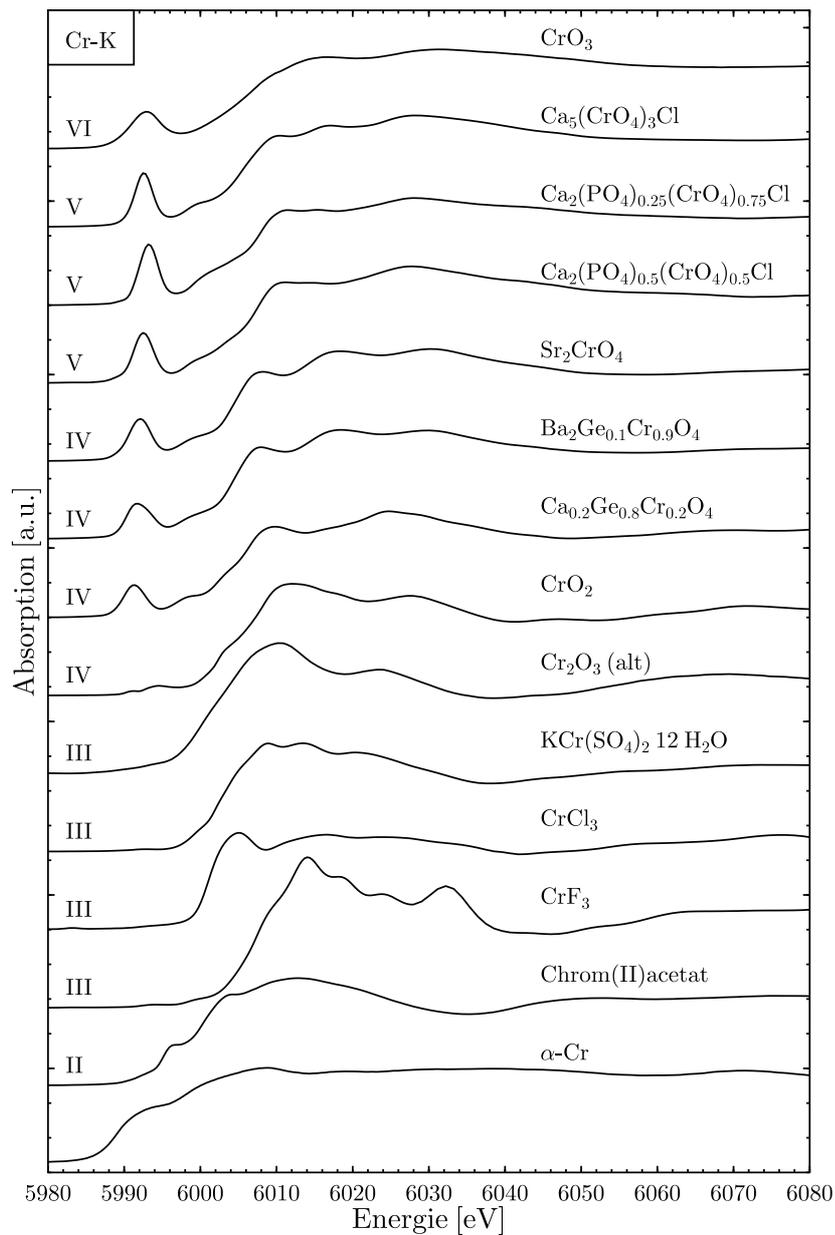


Abbildung 5.3: Cr-K Transmissionsspektren verschiedener Substanzen für die Oxidationsstufen 0 und II bis VI von Cr [Pan95]

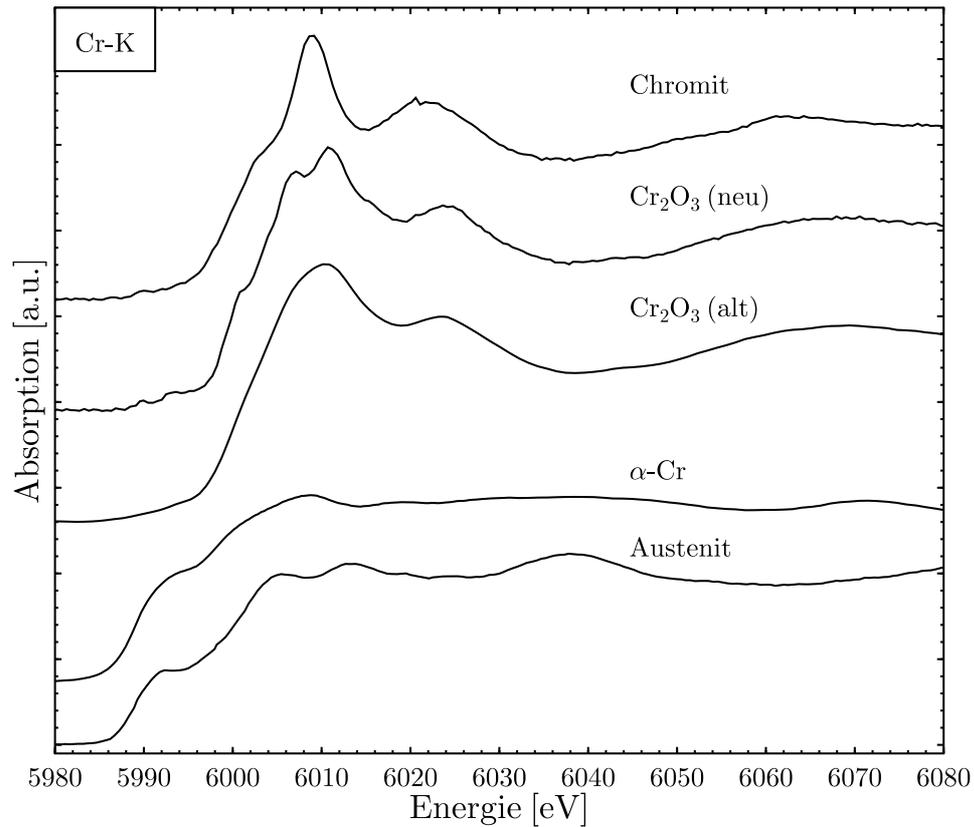


Abbildung 5.4: Auswahl von Cr-K Transmissionsspektren als Referenzen. Cr_2O_3 wurde mit verbesserter Auflösung neu gemessen

Substanz	Fe	Fe_2O_3	Cr	Cr_2O_3
Kritischer Winkel θ_{1c}				
- berechnet nach (2.40) für $\sigma=0$ nm	0.39°	0.36°	0.46°	0.45°
- graphisch bestimmt für $\sigma=2$ nm	0.37°	0.35°	0.42°	0.40°

Tabelle 5.2: Kritische Winkel einiger Referenzsubstanzen

Der kritische Winkel für Totalreflektion (vgl. Kap. 2) unterscheidet sich für die verschiedenen Referenzsubstanzen nur wenig. Mit zunehmender Rauigkeit sinkt der effektive kritische Winkel, so dass bei gleich bleibendem Einfallswinkel die mittlere Eindringtiefe steigt (vgl. Abb. 5.6). Wenn die Photonenenergie die Absorptionskante überschreitet, dann sinkt die Reflektivität und der effektive kritische Winkel nimmt ab (vgl. Abb. 2.11). Dieser Effekt wird mit zunehmendem Legierungsanteil des absorbierenden Elements stärker. Umgekehrt betrachtet steigt der kritische Winkel beispielsweise an der Fe K-Kante, wenn der Cr-Gehalt im Oxid größer wird. Die mit (2.40) berechneten Werte für die wichtigsten Substanzen sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Zudem wurden die kritischen Winkel für die reinen Substanzen mit einer rms-Rauigkeit von $\sigma = 2$ nm wie in Abb. 5.6 graphisch bestimmt (vgl. Tab. 5.2).

Gleichzeitig führt die zunehmende Rauigkeit zu Strukturveränderungen im Kantenbereich und einer Verflachung der Spektren, die in Abb. 5.7 am Beispiel von Fe_2O_3 illustriert wird.

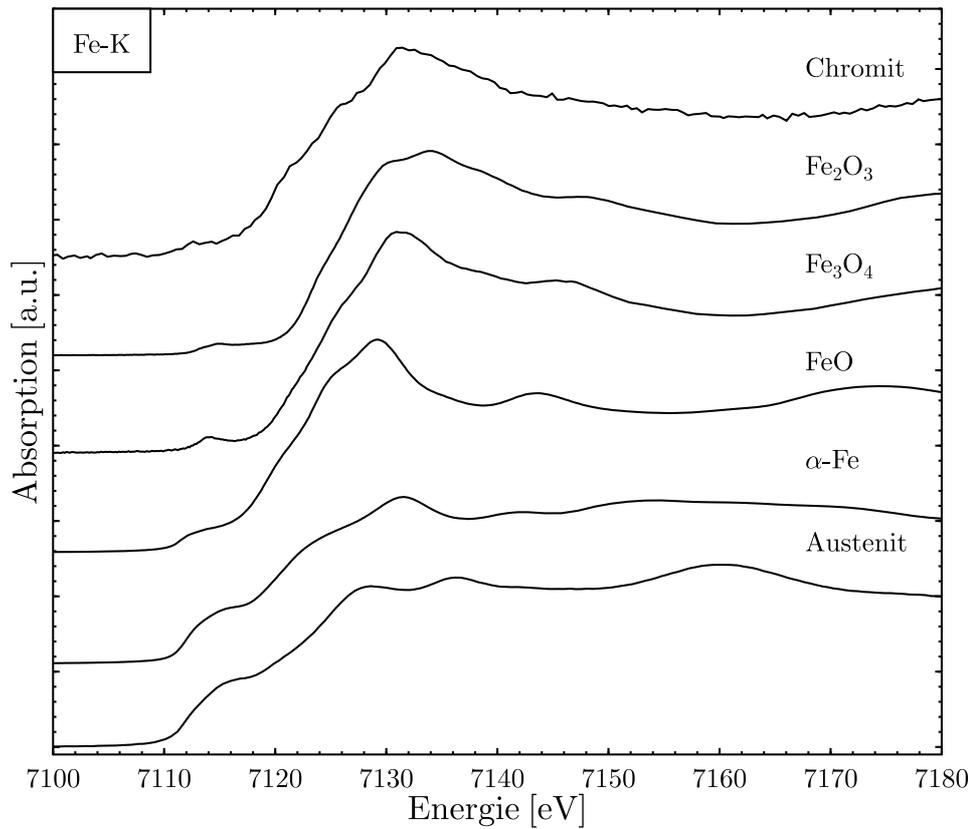


Abbildung 5.5: Fe-K Transmissionsspektren von Eisen, Eisenoxiden und Chromit.

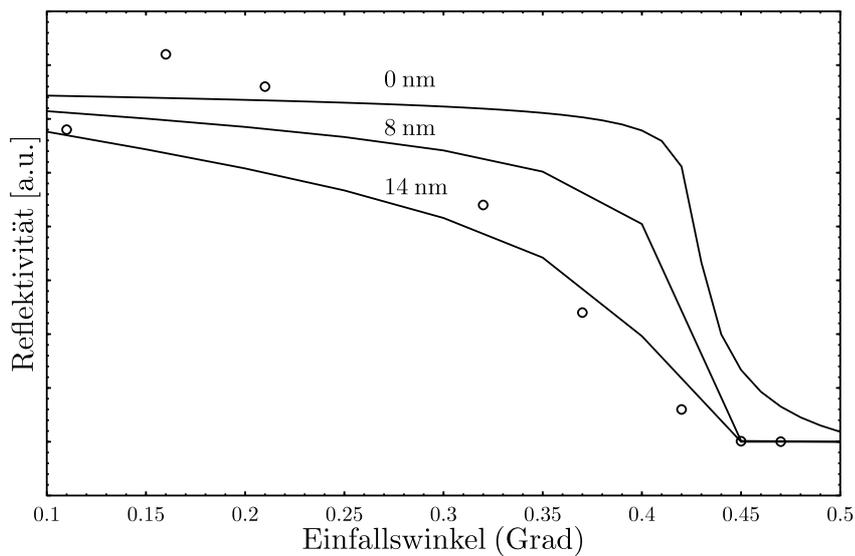


Abbildung 5.6: Abnahme des kritischen Winkels von $(\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20})_2\text{O}_3$ bei 5970 eV (Cr-K) für steigende Rauigkeiten $\sigma = 0$ nm, 8 nm und 14 nm. Die Kreise markieren Messwerte von Probe E vor der Oxidation

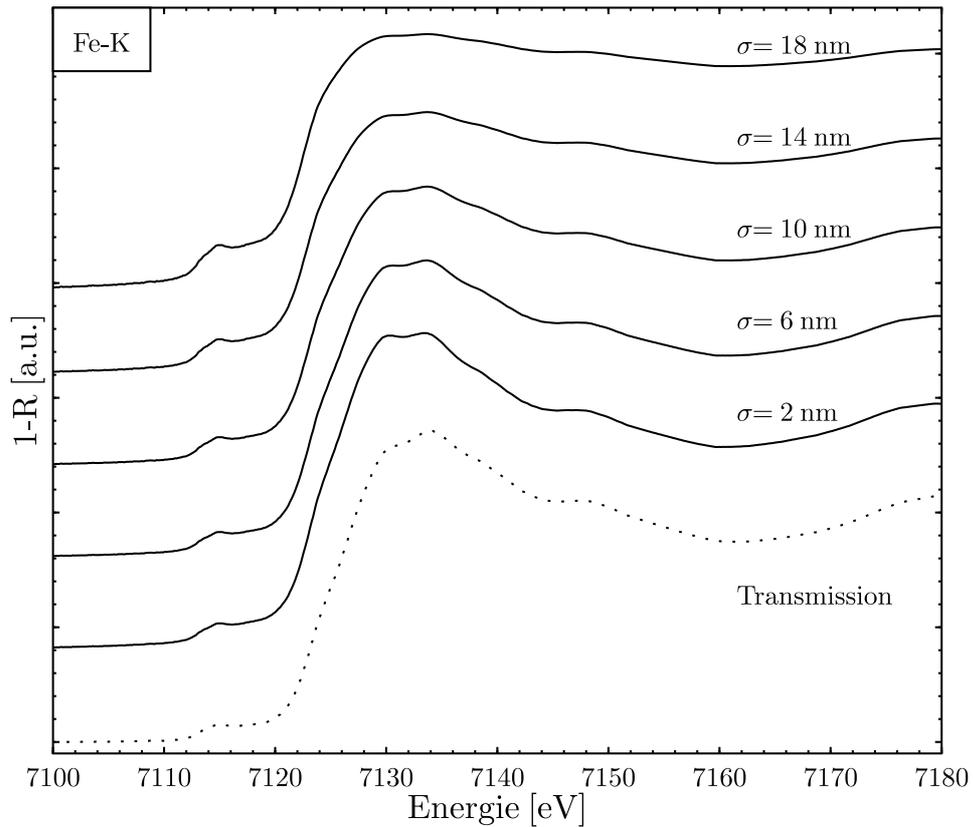


Abbildung 5.7: Umgerechnete Fe-K GIXAS Spektren bei 0.2° Einfallswinkel zur Illustration der Verflachung bei zunehmender Rauigkeit σ . Zum Vergleich das Transmissionsspektrum

5.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie an Stahloberflächen

5.3.1 GIXAS-Messungen bei verschiedener Oberflächenpräparation

Die Proben A, B und D (vgl. Tab. 5.1) wurden an der Cr K-Kante bei einem Winkel von 0.2° unter streifendem Einfall gemessen (vgl. Abb. 5.8). Die reflektierte Intensität I lag dabei in der Größenordnung von 1-10 pA, d.h. einen Faktor von 10 bis 100 über dem Untergrund. Die Spektren enthalten einige Prozent Rauschen. Der Vergleich mit einem umgerechneten Cr-K Reflexionsspektrum von Austenitstahl in Abb. 5.8 (a) zeigt eine gute Übereinstimmung. Daher muss angenommen werden, dass das Signal überwiegend aus dem Substrat stammt und die Messungen nicht hinreichend oberflächensensitiv waren, um eine Passivschicht nachzuweisen (erwartet werden ca. 2 nm, vgl. Kap. 4). Während die Reflektivität der Proben B und D deutlich geringer ist als bei Probe A, ist die relative Abnahme vom Vorkanten- zum Nachkantenbereich in allen Fällen sehr ähnlich. Mit zunehmender Rauigkeit sollte diese Abnahme jedoch stärker ausfallen. Dieser Widerspruch weist darauf hin, dass nicht nur die Rauigkeit, sondern auch Abschattungs- oder Wölbungseffekte die Reflektivität beeinflussen. Allgemein sind die Strukturen, wie für ausgeprägte Rauigkeit zu erwarten, stark verflacht (vgl. Abb. 5.7).

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei den Fe-K Spektren der Proben A, C und D (vgl. Abb. 5.9), deren

Reflektivität in dieser Reihenfolge abnimmt. Auch hier ist die relative Abnahme vom Vorkanten- zum Nachkantenbereich ähnlich. Die Strukturen entsprechen dem Austenit (vgl. Abb. 5.9 b). Die sehr hoch gezogene Vorkantenschulter bei den Proben C und D ist teilweise auf die starke Dämpfung der Nachkantenstrukturen zurückzuführen. Hinzu kommt, dass bei gewölbten Proben der effektive Einfallswinkel steigt (vgl. Abb. 5.2). Dies führt, insbesondere bei Probe C, ebenfalls zu einem Anstieg der Vorkantenschulter (vgl. Abb. 5.9).

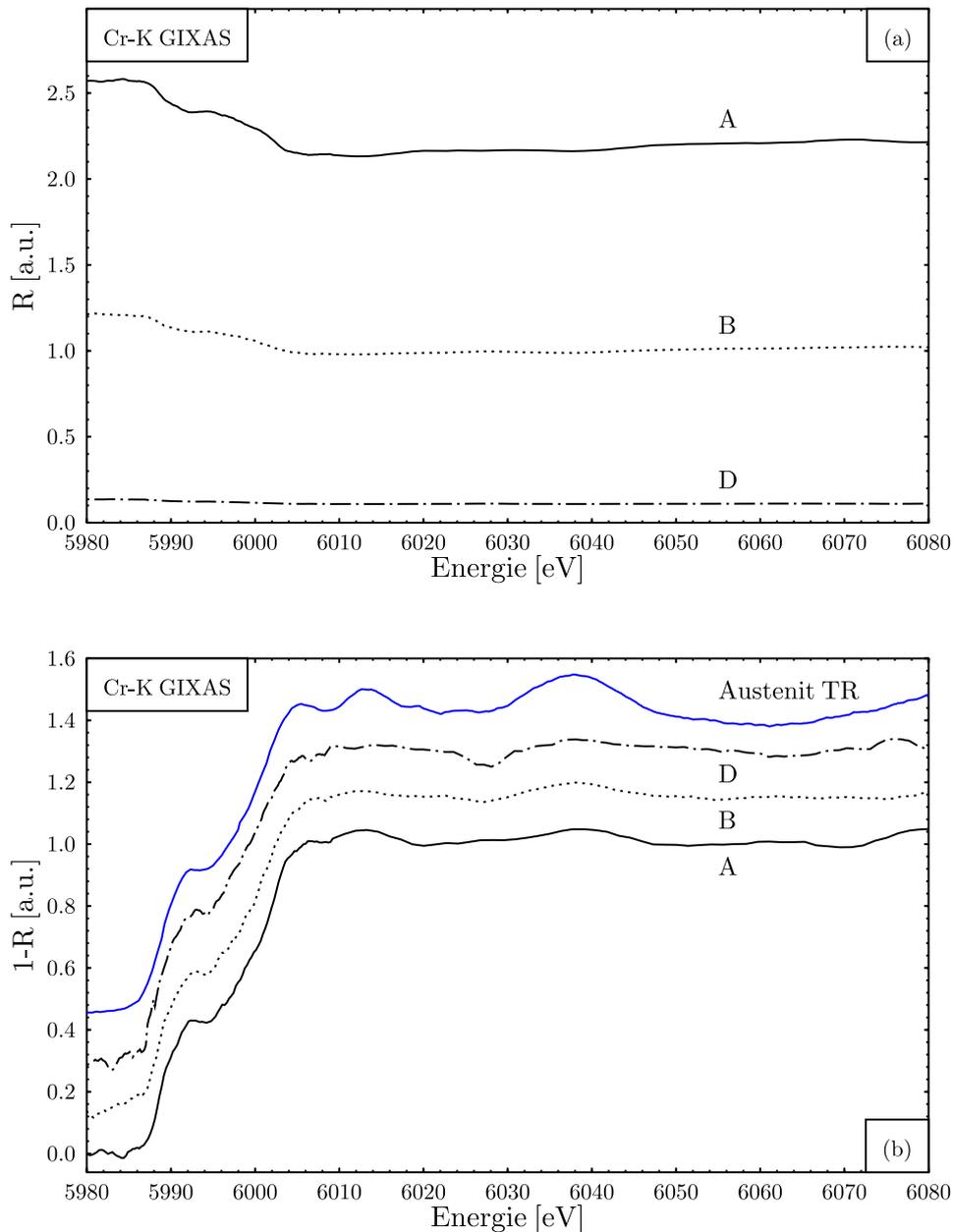


Abbildung 5.8: Cr-K GIXAS-Spektren der Proben A, B und D dargestellt als Reflektivität R (a) und normiert als $1-R$ (b). Zum Vergleich dient in (b) das Transmissionsspektrum von Austenitstahl

Insgesamt scheint eine ungünstige Mischung aus totalreflektierenden und anderen, z.B. gewölbten oder geneigten Segmenten an der Oberfläche den Nachweis der spontan gebildeten Passivschicht zu verhindern. Dabei ist zu beachten, dass für Einfallswinkel oberhalb des kritischen Winkels die Eindringtiefe schnell auf Werte von 100 nm und mehr ansteigt (vgl. Abb. 2.17). Elektrolytisches Polieren ist als Oberflächenbehandlung für Messungen unter streifendem Einfall somit eher ungeeignet. Zur Vermeidung von Wölbungseffekten sollte die Dauer der Bearbeitung bei den genannten Bedingungen deutlich unter 10 Minuten liegen.

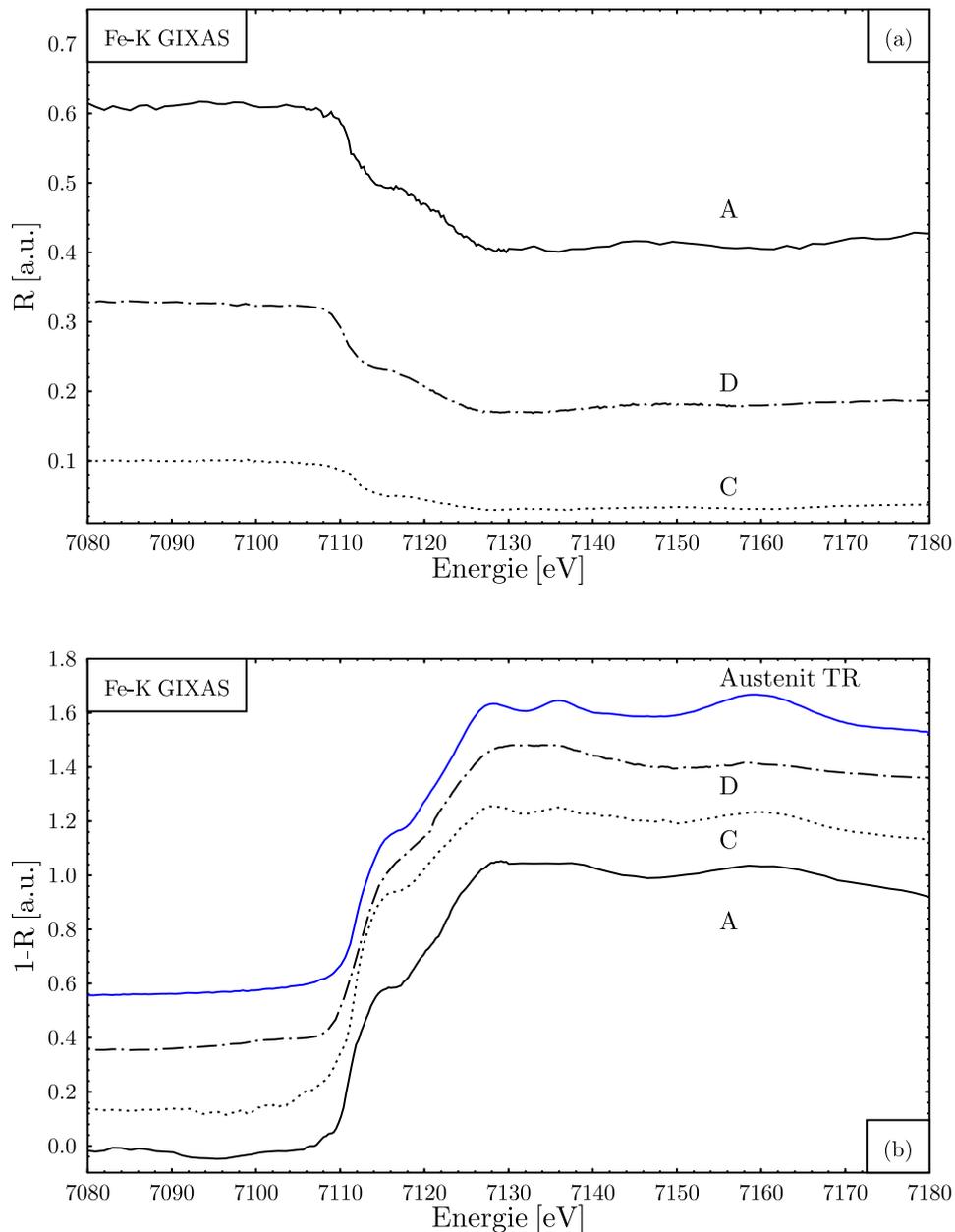


Abbildung 5.9: Fe-K GIXAS-Spektren der Proben A, C und D dargestellt als Reflektivität R (a) und normiert als $1-R$ (b). Zum Vergleich dient in (b) das Transmissionsspektrum von Austenitstahl

5.3.2 Messungen nach Oxidation bei 650°C bis 900°C

Im ersten Oxidationsexperiment wurde die maximal zu erwartende Oxidschichtdicke ermittelt. Dazu wurden die elektrolytisch bzw. mechanisch polierten Proben F und H (vgl. Tab. 5.1) gemeinsam bei 650°C in einen Ofen gelegt und in Luft mit linearer Rampe in 40 Minuten auf 900°C erwärmt. Anschließend wurden die sichtbar oxidierten Proben durch ein hochauflösendes optisches Mikroskop vergrößert fotografiert (vgl. Abb. 5.10).

Probe F war stark oxidiert und ca. 20% der Oberfläche waren ausgehend von den Rändern mit braun-grauem Zunder bedeckt (runde Struktur im Zentrum von Abb. 5.10 a). Die braune Färbung ist ein Hinweis auf Fe_2O_3 (vgl. Tab. 4.3). Die übrige Fläche war leicht blau-grau angelaufen und zeigte punktuell und an den Rändern der braun-grauen Schichten eine helle, gelbe Verfärbung. Letztere stammt entweder von Nickel, das sich unter der transparenten Oxidschicht geringfügig anreichert [Bor95], oder von einer Mischung aus Cr_2O_3 (grün) und Fe_2O_3 (rot-braun) (vgl. Tab. 4.3 und 4.4). Die Dicke der weitgehend strukturlosen Zunderschicht ließ sich mit dem Mikroskop auf ca. 2-3 μm bestimmen. Keimzellen der Zunderschicht waren an vielen Stellen zu beobachten.

Probe H war gleichmäßig grau und gelb gesprenkelt (vgl. Abb. 5.10b). Die Oberfläche war an einzelnen Stellen von Lochfraß und von zahlreichen Riefen (dunkle Geraden Abb. 5.10b) durchsetzt, d.h. die Folgen des mechanischen Polierens waren noch sichtbar. Das Wachstum der Oxidkeime erfolgte homogen über die Oberfläche verteilt.

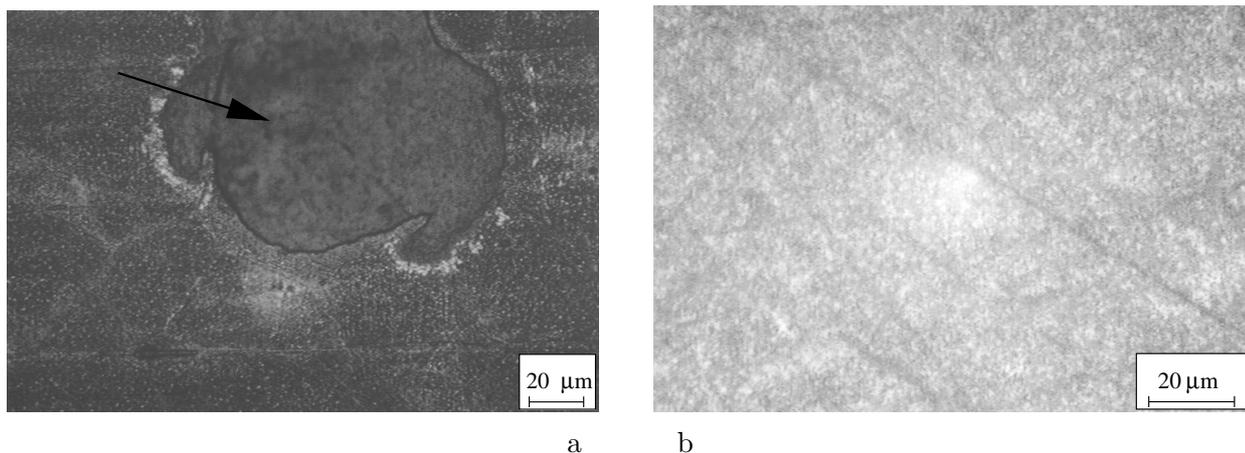


Abbildung 5.10: Mikroskopaufnahmen der bei 650 bis 900°C oxidierten elektrolytisch bzw. mechanisch polierten Proben F (a) und H (b).

Beide Proben wurden vor und nach der Oxidation an den K-Kanten von Fe und Cr mittels GIXAS und CEY untersucht.

Die Spektren von Probe F vor der Oxidation entsprechen in allen vier Fällen dem nicht oxidierten Austenit (vgl. Abb. 5.11 und 5.12), was vor allem an der charakteristischen Doppelstruktur der Austenitspektren bei 6005 eV und 6013 eV sowie bei 7126 eV und 7136 eV zu erkennen ist. Eine numerische Anpassung des Cr-K CEY-Spektrums im Bereich von 5985 eV bis 6030 eV ergibt einen Anteil von 10% Cr_2O_3 gegenüber 90% Austenit, wobei der Oxidanteil mit einem Fehler von ca. 15-20% behaftet ist. Als weitere Cr-Referenzen wurden α -Cr, CrO_2 und Chromit angepasst, was zu geringen Anteilen führte, die jeweils unter dem angegebenen Fehler lagen.

Bei den GIXAS Spektren sind eine leichte Verflachung und eine erhöhte Vorkantenschulter, die wahrscheinlich durch Wölbung bedingt ist, zu beobachten. Vor der numerischen Anpassung von

GIXAS Spektren müssen zunächst die geeigneten Referenzen sowie deren Rauigkeit und effektiver Einfallswinkel ermittelt werden. Hinweise zur Auswahl der Referenzsubstanzen ergeben sich u.a. aus den CEY-Messungen und der Lage der charakteristischen Strukturen im Nahkantenbereich. Bei letzteren ist zu beachten, dass sich die Lage der Peaks in Folge von Rauigkeit und Wölbung

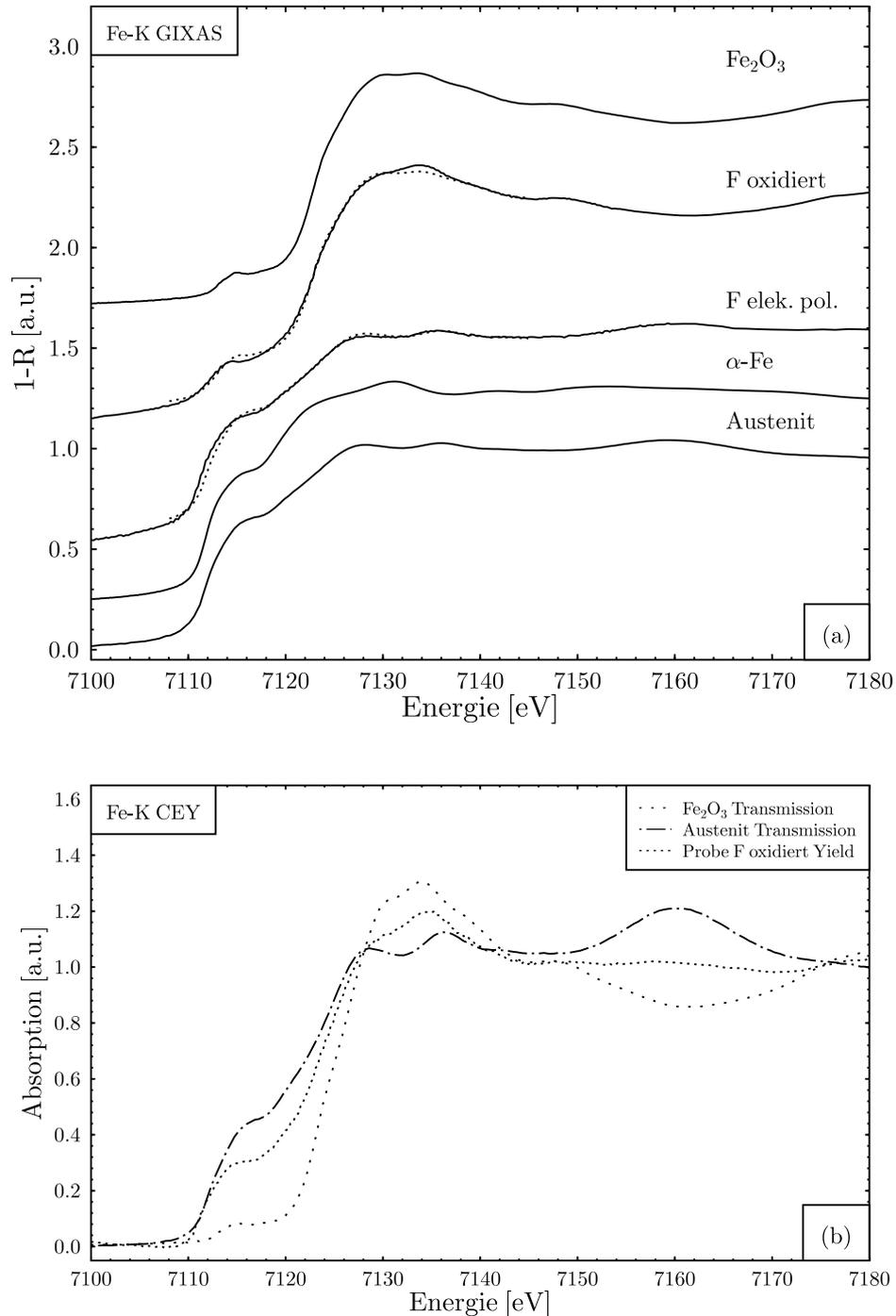


Abbildung 5.11: Fe-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe F nach dem elektrolytischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Fe, Austenit und Fe_2O_3 . (a) enthält zusätzlich die Fit-Kurven

verändert. Besonders bei den Fe-K Spektren sind Verschiebungen zu niedrigeren Energien zu erwarten, die in der Größenordnung von 1 eV liegen können (vgl. Kap. 2).

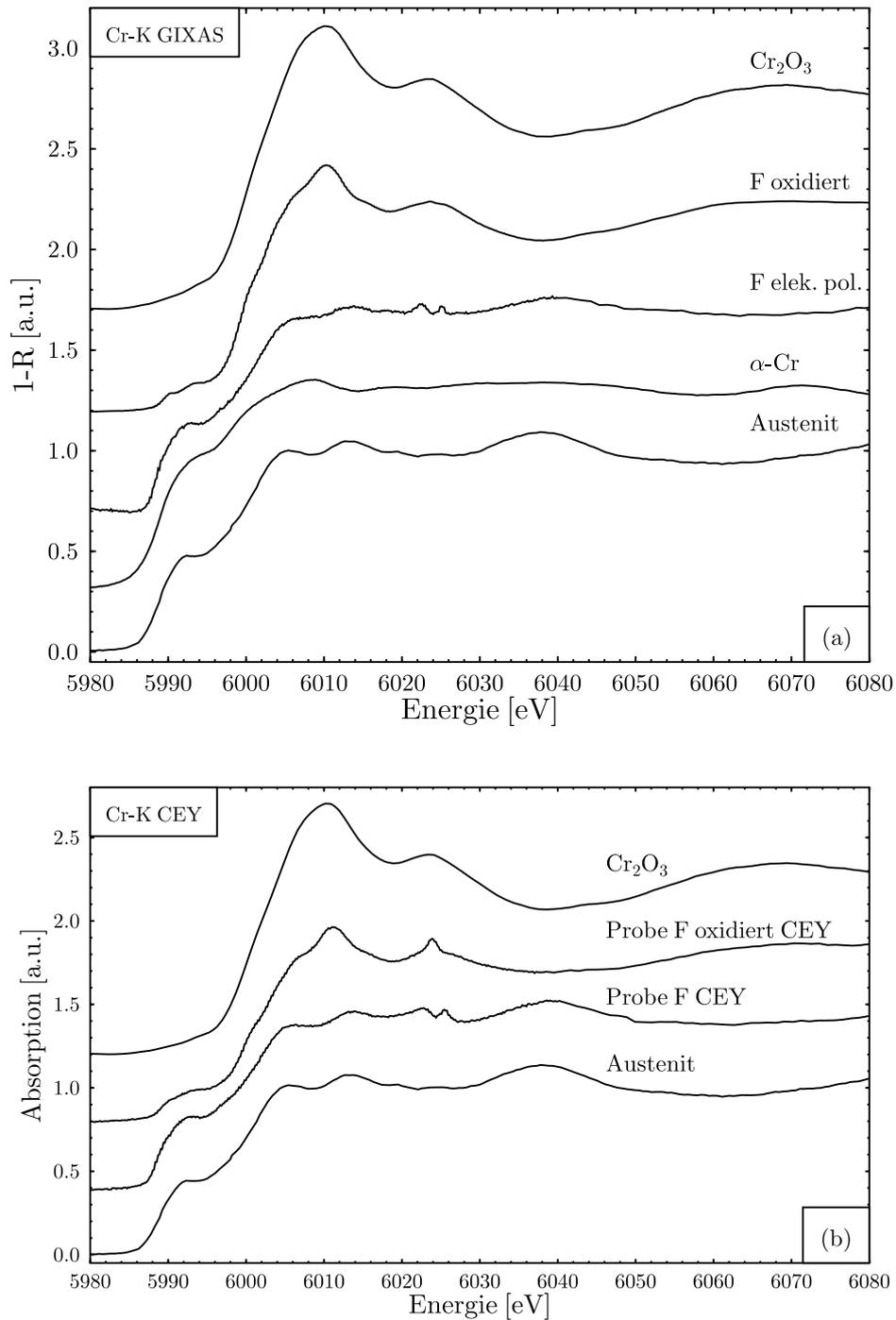


Abbildung 5.12: Cr-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe F nach dem elektrolytischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit $\alpha\text{-Cr}$, Austenit und Cr_2O_3

Im Bereich von 7108 eV bis 7145 eV wurden Austenit und Fe_2O_3 mit einer Rauigkeit von $\sigma=10$ nm sowie mit einem durch Wölbung erhöhten effizientem Einfallswinkel von 0.28° für den Fit verwendet. Das Resultat sind 93% Austenit und 7% Fe_2O_3 , wobei der Fehler bei ca. 10-20% (absolut) liegt. Fehlerquellen sind neben der numerischen Anpassung auch die Wahl der Bereichsgrenzen und der Parameter für die Referenzen. Während eine Verschiebung der Bereichsgrenzen um einige 5 bis 10 eV die Anteile nur um wenige Prozent verändert, können die Auswirkungen von Rauigkeit und Wölbung bei nicht korrekt gewählten Parametern zu Abweichungen der Fit-Anteile von deutlich über 10% führen. Im Bereich 5988 eV bis 6030 eV für Cr-K ergab die Anpassung mit Austenit ($\sigma=10$ nm, 0.28°) und Cr_2O_3 ($\sigma=10$ nm, 0.28°) ein Verhältnis von 89% zu 11%. Vor der Oxidation besteht somit kein signifikanter Unterschied zwischen den Oxidanteilen bei Cr-K und Fe-K. Da die zu erwartende 2 nm dicke Passivierungsschicht in den GIXAS Spektren nur ansatzweise nachweisbar ist, liegt die effektive Eindringtiefe hier offenbar deutlich über dem optimalen Wert von ca. 3.5 nm (vgl. Abb. 2.17).

Nach der Oxidation weisen die CEY-Spektren, fokussiert auf den nicht verzünderten Bereich der Oberfläche, einen Oxidationsgrad von ca. 33% für Fe-K und ca. 67% für Cr-K auf. Die GIXAS-Spektren von Probe F entsprechen fast vollständig den Referenzen Fe_2O_3 bzw. Cr_2O_3 (vgl. Abb. 5.11 und 5.12). Da ca. 80% der Oberfläche nicht von dickem Zunder bedeckt sind, der wahrscheinlich zudem schlechter reflektiert, charakterisieren die GIXAS Spektren die blau-grau angelaufene Fläche. Die Anpassung ergibt einen Oxidanteil von 94% bei Cr und 81% bei Fe. Aus dem geringeren Anteil des Austenitsubstrats bei den GIXAS-Spektren lässt sich zunächst schließen, dass die Informationstiefe der GIXAS-Spektren zwar nicht ideal ist, aber immer noch deutlich geringer als der für CEY typische Wert von 100-150 nm [Jim97]. Die Dicke der Oxidschicht beträgt grob mit Hilfe der CEY Daten geschätzt 40 nm [Jim97], was gleichzeitig ein Maß für die Obergrenze der Eindringtiefe bei GIXAS darstellt. Bemerkenswert ist, dass Cr stärker oxidiert wurde als Fe, d.h. im Temperaturbereich von 650°C bis 900°C wurde bevorzugt Cr_2O_3 gebildet. Da im Falle einer Schichtabfolge Fe-Oxid | Cr-Oxid | Substrat das Signal vom Substrat durch die Cr-Oxidschicht gedämpft wird, kann die Fe_2O_3 -Schicht deutlich dünner sein als das Verhältnis von Fe^{3+} zu Fe im Spektrum mit Blick auf die Oxidation einphasiger Metalle [Jim97] suggeriert. Ebenso wird bei starker Cr-Anreicherung im Oxid das Verhältnis Cr^{3+} zu Cr steigen, so dass die Schichtdicke überschätzt wird. Der Wert von ca. 40 nm ist daher nur als grobe Abschätzung der oberen Grenze zu sehen.

Die Spektren von Probe H zeigen bereits vor der Wärmebehandlung eine Abweichung vom Austenitspektrum (vgl. Abb. 5.11 und 5.12). Für das Cr-K Yield-Spektrum (CEY) ergibt die Anpassung bei großem Fehler ca. 28% α -Cr, 45% Austenit und 27% Cr_2O_3 . Bei starker Cr-Anreicherung im Oxid kann dieses Verhältnis von Cr^{3+} zu Cr einer wenige Nanometer dicken Oxidschicht zugeordnet werden. Zusätzlich zur Oxidschicht ist eine bcc-Phase entstanden, deren mittlere Dicke in der Größenordnung von 20 bis 40 nm liegt [Jim97]. Die Entstehung von α -Fe und α -Cr an mechanisch polierten Austenitstahloberflächen wird an den Proben I und J noch genauer untersucht und dort diskutiert (vgl. Kap. 5.3.5). Bei der Anpassung des Fe-K GIXAS-Spektrums lassen sich α -Fe und 10% Austenit (beide mit $\sigma=10$ nm und Einfallswinkel 0.2°) nur schwer trennen und der Anteil von Fe_2O_3 ($\sigma=12$ nm und Einfallswinkel 0.2°) ist verschwindend gering. Eine Zerlegung in α -Fe und Austenit allein zeigt ein Verhältnis von 90 zu 10%. Das Cr-K GIXAS-Spektrum besteht aus ca. 40% α -Cr, ca. 2% Austenit (beide $\sigma=10$ nm und Einfallswinkel 0.2°) und ca. 58% Cr_2O_3 ($\sigma=12$ nm und Einfallswinkel 0.28°). Die Informationstiefe der GIXAS-Spektren reicht somit nur geringfügig in das Austenitsubstrat hinein. Die spontan an Luft gebildete und evtl. durch die Wärmeentwicklung und die Oberflächendeformation beim mechanischen Polieren begünstigte Passivierungsschicht besteht also überwiegend aus Cr_2O_3 . Die Schichtdicke kann mit Blick auf Abb. 2.24 unter Vernachlässigung der Cr-Anreicherung und der erhöhten Eindringtiefe grob auf 1-2 nm abgeschätzt werden. Beim

Vergleich der Ergebnisse von GIXAS und CEY ist zu beachten, dass bei GIXAS fast die gesamte Oberfläche beleuchtet wird, wogegen bei CEY nur ein Strahlfleck von ca. 10 x 0.5 mm vorliegt. In letzterem Fall besteht die Möglichkeit, eine nicht repräsentative Stelle der Oberfläche zu treffen, z.B. eine Schleifriefe oder eine besonders stark oxidierte Zone. Ein Hinweis darauf ist auch der im Cr-K CEY-Spektrum leicht gestörte Untergrund, der durch eine Strahlbewegung im Bereich einer Oberflächenanomalie entstanden sein könnte.

Nach der Oxidation beträgt der Oxidanteil in den Yield-Spektren ca. 76% bei Cr-K und 19% bei Fe-K, so dass die Oxidschichtdicke in der Größenordnung von 20 bis 40 nm liegt [Jim97]. Die bcc-Phase tritt nur bei Fe mit einem Anteil von ca. 16% auf, wobei auch hier α -Fe und Austenit nur schwer trennbar sind. In den GIXAS-Spektren sind fast nur noch Cr_2O_3 bzw. Fe_2O_3 enthalten (vgl. Abb. 5.11 und 5.12). Die Zerlegung liefert eine Zusammensetzung aus 0% α -Cr, 7% Austenit und 93% Cr_2O_3 sowie für Fe-K 16% α -Fe, 0% Austenit und 84% Fe_2O_3 . Die vorher vorhandene α -Cr-Schicht ist offenbar vollständig in Cr_2O_3 umgewandelt worden. Dass α -Fe dagegen noch nachweisbar ist, lässt sich dadurch erklären, dass weniger Fe-Oxid als Cr-Oxid gebildet wurde.

Probe	Modus	α -Cr [%]	Austenit [%]	Cr_2O_3 [%]	α -Fe [%]	Austenit [%]	Fe_2O_3 [%]
F	CEY	—	90	10	—	—	—
F-ox	CEY	—	33	67	—	67	33
F	GIXAS	—	89	11	—	93	7
F-ox	GIXAS	—	6	94	—	19	81
H	CEY	28	45	27	—	—	—
H-ox	CEY	0	24	76	16	65	19
H	GIXAS	40	2	58	90	10	0
H-ox	GIXAS	0	7	93	16	0	84

Tabelle 5.3: Übersicht der Ergebnisse der numerischen Zerlegungen für die Proben F und H

Eine Übersicht der Ergebnisse findet sich in Tabelle 5.3. Der Vergleich der Cr-K CEY-Spektren vor der Oxidation zeigt, dass zu Beginn bei Probe H mehr Oxid vorhanden ist als bei der elektrolytisch polierten Probe F. Die bessere Reflektivität von Probe H (vgl. Tab. 5.1) weist darauf hin, dass hier bei den GIXAS Spektren eine geringere Informationstiefe gegeben ist. Dies erschwert den direkten Vergleich der GIXAS Spektren. Auch hier zeigt Probe H deutlich mehr Cr-Oxid. Bemerkenswert ist, dass bei der mechanisch polierten Probe H eine Schicht aus α -Cr und α -Fe auftrat.

Nach der Oxidation bei 650°C bis 900°C ist im nicht verzünderten Bereich der Oberfläche in den CEY-Spektren zu erkennen, dass sich auf Probe H etwas mehr Cr-Oxid und weniger Fe-Oxid gebildet als auf Probe F. Die Yield-Spektren der beiden Proben zeigen bei gleicher Informationstiefe jeweils vergleichbare Oxidanteile. In den GIXAS-Spektren sind die Oxidanteile sehr ähnlich, was wiederum auf die geringere Informationstiefe bei Probe H zurück zu führen ist. Der auf Probe F (vgl. Abb. 5.10 a) ausgeprägte Zunder mit inselförmigen Keimzellen ist wahrscheinlich durch die geringere Diffusion im Bereich der Oberfläche zu erklären, die eine Oxidation nur an Fehlstellen und Korngrenzen zulässt. Das mechanische Polieren von Probe H (vgl. Abb. 5.10 b) hat durch die Deformation der Oberfläche die Diffusivität dagegen offenbar erhöht und so die gleichmäßige Oxidbildung gefördert (vgl. [Gra00]).

Hinweise auf die Entstehung von Spinellen, z.B. Chromit oder Fe_3O_4 , die man bei Temperaturen oberhalb von ca. 900°C erwartet (vgl. Kap. 4), sind in den Spektren nicht zu erkennen.

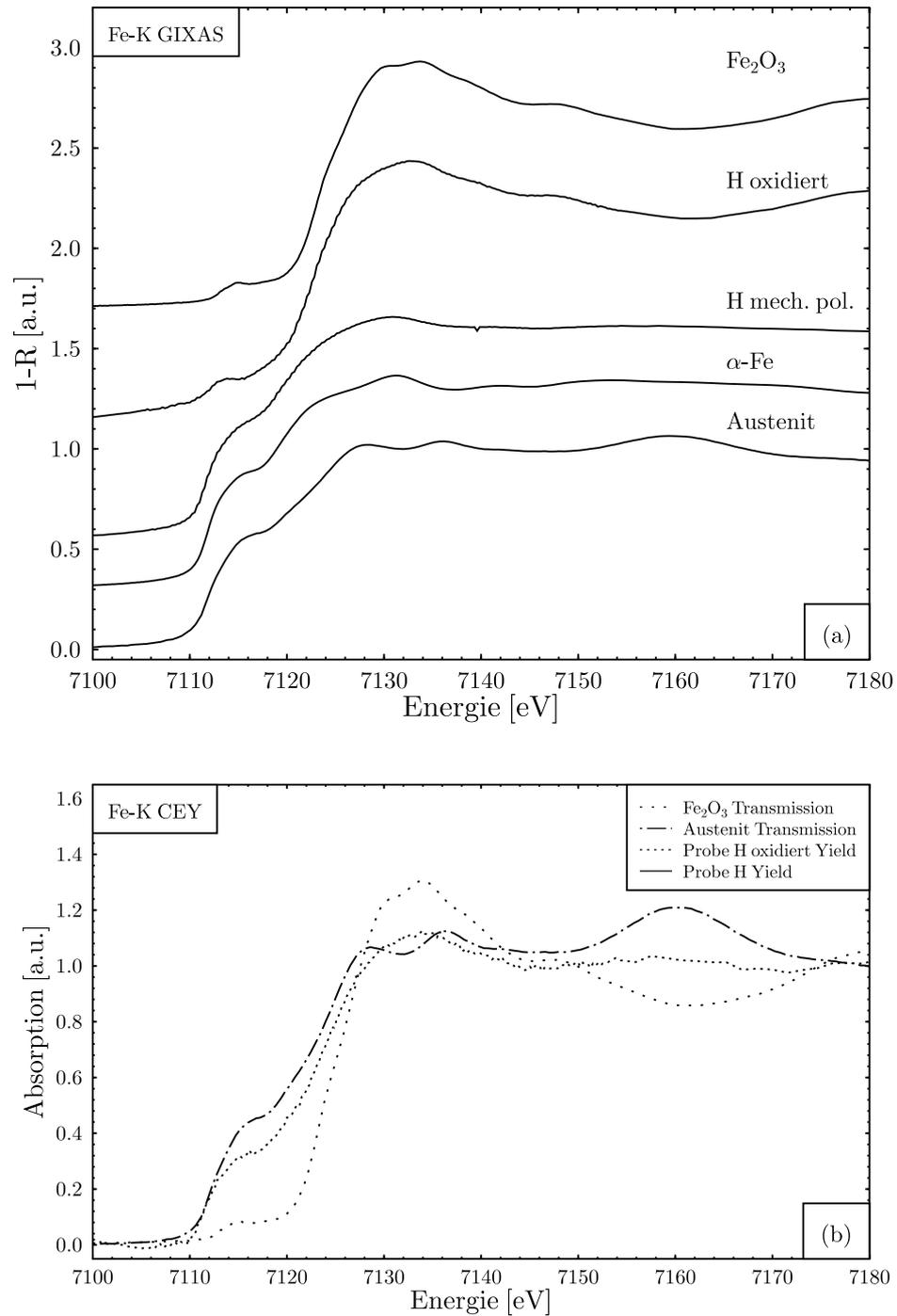


Abbildung 5.13: Fe-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe H nach dem mechanischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit $\alpha\text{-Fe}$, Austenit und Fe_2O_3

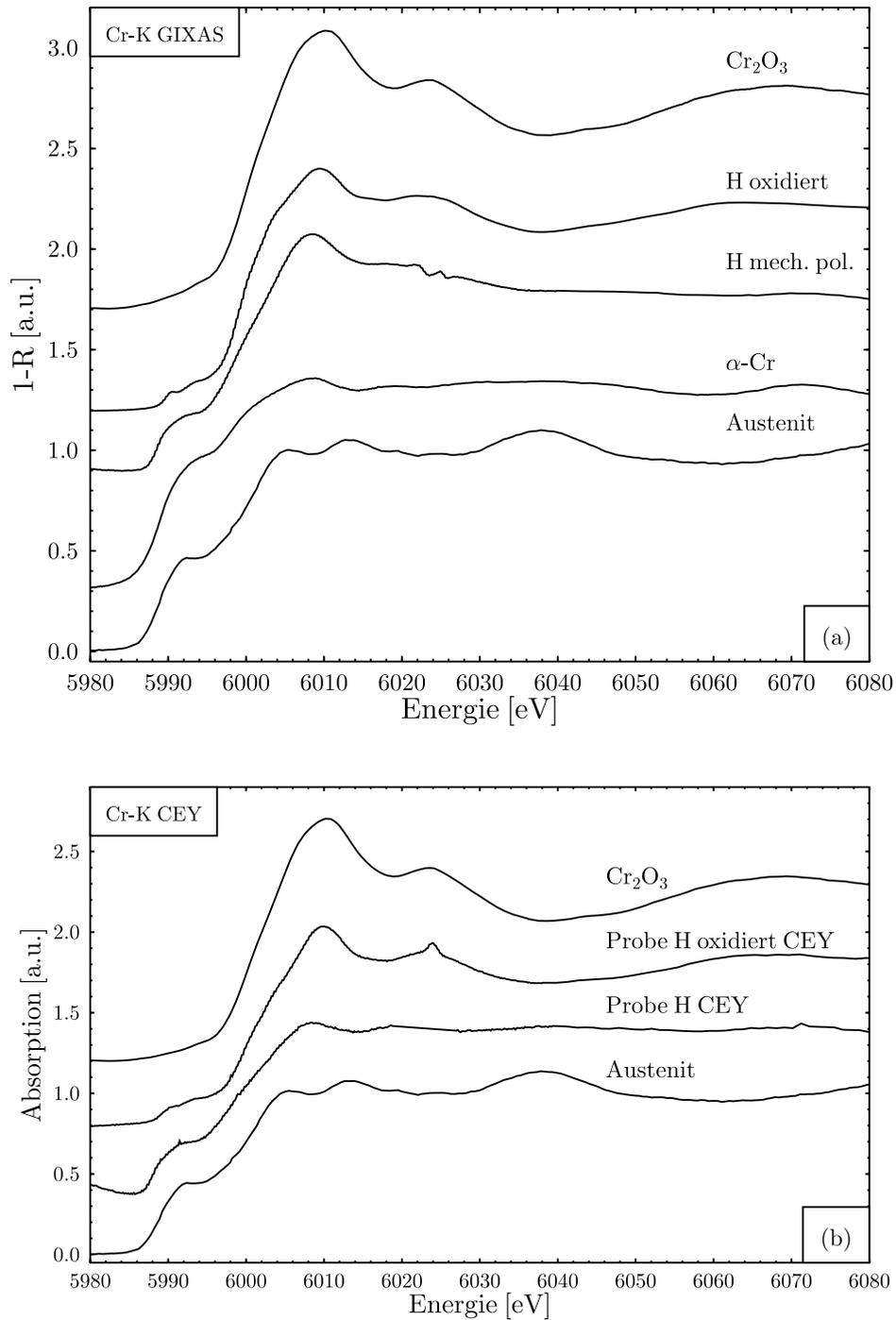


Abbildung 5.14: Cr-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe H nach dem mechanischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit $\alpha\text{-Cr}$, Austenit und Cr_2O_3

5.3.3 Messungen nach Oxidation bei 650°C

Um das Einsetzen der Oxidation zu dokumentieren, wurde die vorab 5 Minuten lang electropolierte Probe G (vgl. Tab. 5.1) für 7 Minuten bei 650°C geheizt. Anschließend besitzt die Probe eine goldgelbe Färbung mit vereinzelt roten Flecken. Unter dem Mikroskop lassen sich eine gleichmässige, großflächige gelbe Tönung sowie feine rote Punkte und Linien unterscheiden, die sich an den verbliebenen Schleifriefen orientieren (vgl. Abb. 5.15). Die roten Strukturen treten in einigen Bereichen verstärkt auf (dunklere Zonen) und werden aufgrund der Farbe Fe_2O_3 zugeordnet (vgl. Tab. 4.3). Die gelbe Färbung (helle Bereiche) stammt von angereichertem Nickel oder von gleichzeitig gebildetem Cr_2O_3 (grün) und Fe_2O_3 (rot-braun).



Abbildung 5.15: Mikroskopaufnahme der bei 650°C oxidierten mechanisch polierten Probe G.

Vor der Oxidation von Probe G weichen die Spektren von Cr-K GIXAS und CEY (vgl. Abb. 5.16) mit einem Oxidanteil von 15% bzw. 17% nur geringfügig von der Austenitreferenz ab. Die Parameter der numerischen Anpassungen entsprechen denen von Probe F, die ähnlich bearbeitet wurde. Die Oxidschichtdicke kann damit auf weniger als 20 nm geschätzt werden [Jim97].

Probe	Modus	α -Cr [%]	Austenit [%]	Cr_2O_3 [%]	α -Fe [%]	Austenit [%]	Fe_2O_3 [%]
G	CEY	—	83	17	—	90	10
G-ox	CEY	—	—	—	—	—	—
G	GIXAS	—	85	15	—	—	—
G-ox	GIXAS	—	31	69	—	34	66

Tabelle 5.4: Übersicht der Ergebnisse der numerischen Zerlegungen für Probe G

Nach der Oxidation bei 650°C weist das Fe-K CEY-Spektrum einen geringen Oxidationsgrad von ca. 10% auf (vgl. Abb. 5.16). Im Fe-K GIXAS Spektrum liegt ein höherer Oxidanteil von ca. 66% vor, d.h. die Informationstiefe von CEY ist auch hier größer als bei GIXAS. Zusätzlich wird der Beitrag des Substrats wahrscheinlich durch eine Cr-reiche Oxidschicht gedämpft, wogegen sich das Fe-Oxid direkt an der Oberfläche befindet. Der Oxidanteil im Cr-K GIXAS Spektrum (vgl. Abb. 5.17) hat mit ca. 69% in etwa den gleichen Wert. Insgesamt liegen Fe_2O_3 und Cr_2O_3 somit in ähnlicher Menge vor. Der Beitrag des insel- bzw. linienförmig aufgewachsenen Fe_2O_3 (dunkle

Strukturen in Abb. 5.15) zum Gesamtoxid kann nicht separat bestimmt werden. Daher lässt sich lediglich qualitativ feststellen, dass der Oxidfilm in der übrigen Fläche mehr Cr als Fe enthält.

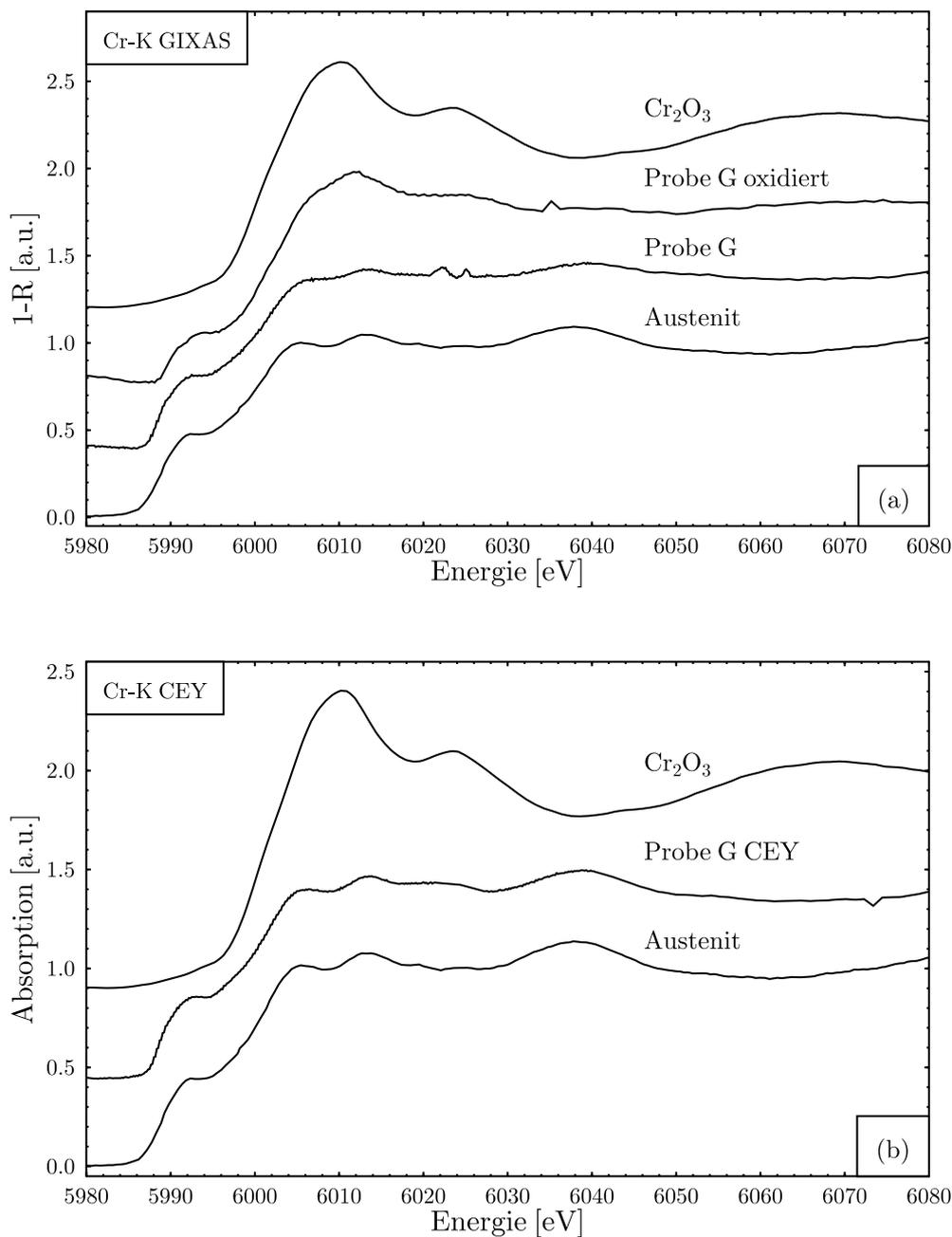


Abbildung 5.16: Cr-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe G nach dem mechanischen Polieren und nach der Oxidation bei 650°C im Vergleich mit Austenit und Cr₂O₃

Eine Temperatur von 650°C ist also ausreichend, um Anlauffilme in der Größenordnung von ca. 10-20 nm Dicke herzustellen, die auch unter nicht idealen Bedingungen in den GIXAS Spektren deutlich sichtbar sind. Darüber hinaus wurde die Passivierungsschicht durchbrochen und Keimbildung von

Fe_2O_3 an der Oberfläche setzte ein. Die bei Probe F beobachtete dicke Zunderschicht entstand dagegen erst bei höheren Temperaturen (wie bei Austenitstahl zu erwarten, vgl. Kap. 4).

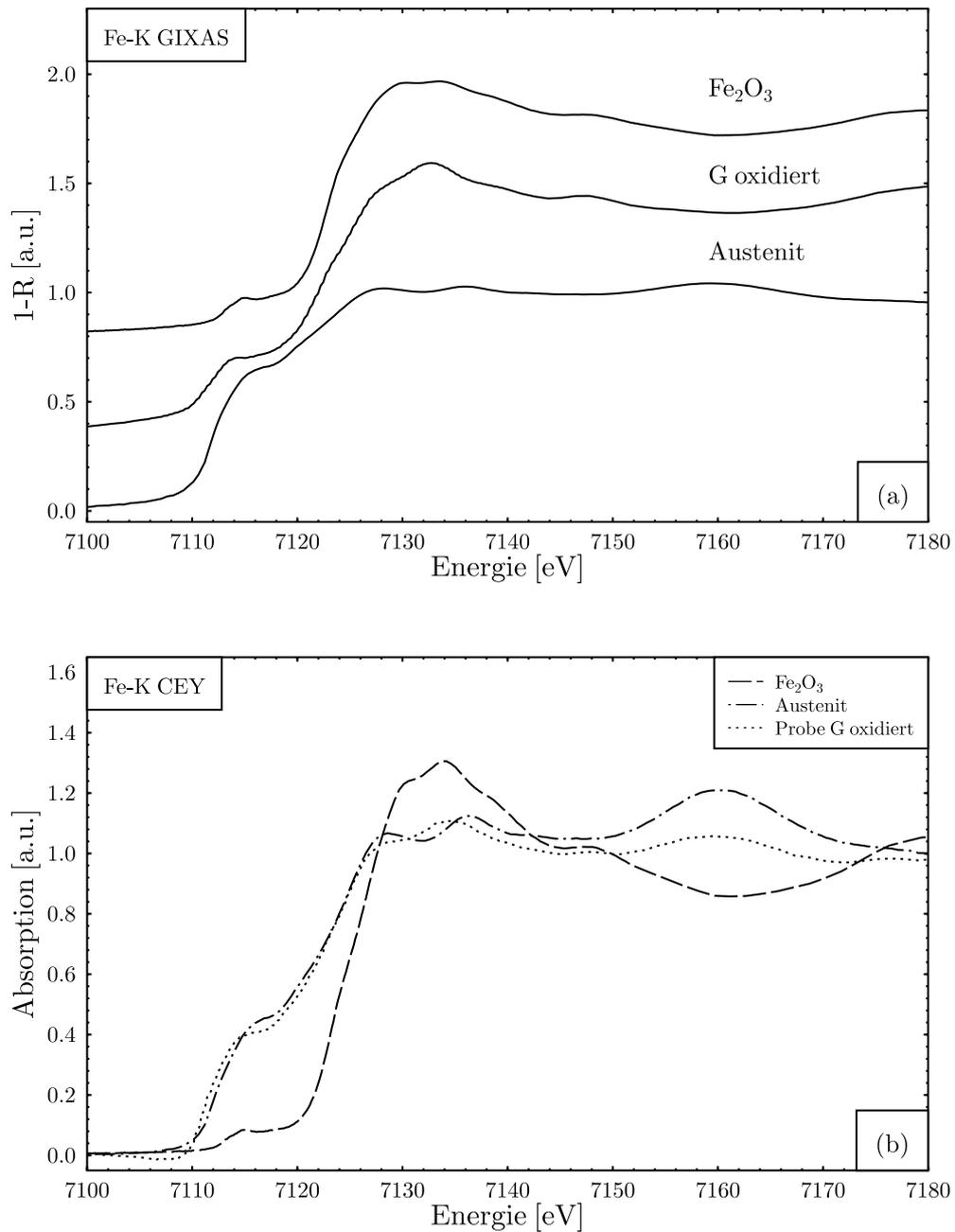


Abbildung 5.17: Fe-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe G nach dem mechanischen Polieren und nach der Oxidation bei 650°C im Vergleich mit Austenit und Fe_2O_3

5.3.4 Messungen nach Oxidation bei 320°C bis 600°C

Der Temperaturbereich oberhalb 320°C wird mit den elektrolytisch bzw. mechanisch polierten Proben A und E (vgl. Tab. 5.1) in mehreren Schritten abgetastet, um die Temperatur zu bestimmen, ab der eine sichtbare Oxidation der Proben auftritt. Die Oxidation erfolgt ex situ an Luft in einem Ofen.

Die Oxidationsschritte von Probe A sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Ab Oxidationsschritt A-os4 (550°C) ist eine leichte Gelbfärbung zu bemerken. Die gemessene Reflektivität I/I_0 , die direkt vor der Cr bzw. Fe K-Kante jeweils einen ähnlichen Wert hat, nimmt zunächst leicht zu und sinkt erst ab Oxidationsschritt A-os8. Bei A-os9 hat die Probe eine goldgelbe Farbe angenommen, die nach A-os10 noch dunkler ist und von zahlreicheren roten Flecken durchzogen wird. Unter dem Mikroskop wird sichtbar, dass die rote Färbung wie bei Probe G durch feine insel- und linienförmige Strukturen entsteht (dunkle Linien in Abb. 5.18 b). Ein Teil der Linien beschreibt ein wabenförmiges Muster, das wahrscheinlich den Korngrenzen folgt. Weitere Linien sind entlang der Schleifriefen entstanden. Die roten Strukturen haben eine vertikale Ausdehnung von weniger als 1 μm . Abb. 5.18 (a) zeigt einen ungewöhnlich großen schwarzen Krater, der ca. 2-5 μm tief ist.

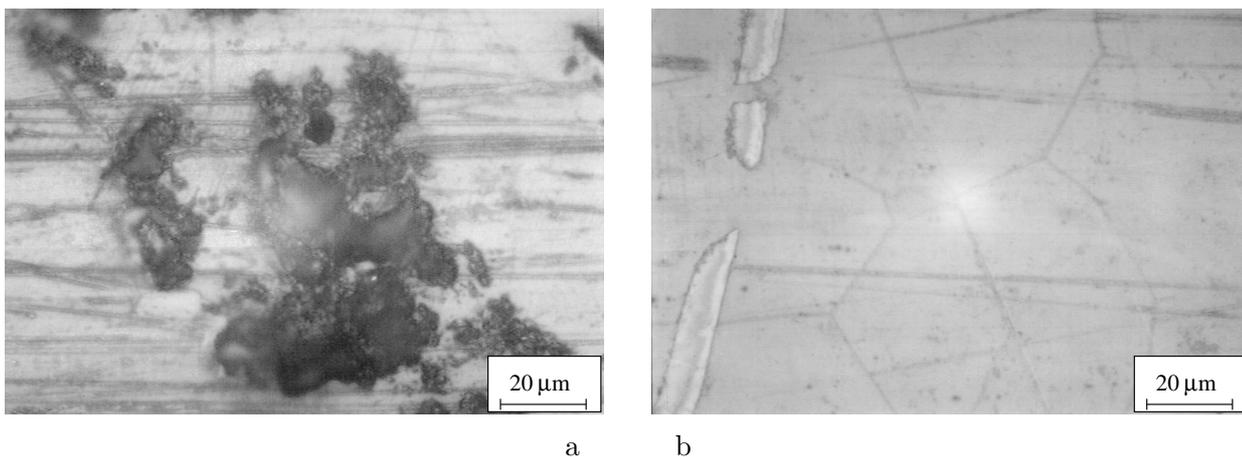


Abbildung 5.18: Zwei Mikroskopaufnahmen der bei bis zu 600°C oxidierten elektrolytisch polierten Probe A: (a) ein ungewöhnlich großer Krater, (b) ein typischer Ausschnitt der Oberfläche.

Die Fe-K CEY-Spektren von A-os4, A-os5 und A-os8 zeigen keine wesentliche Abweichung von der Austenitreferenz und voneinander (vgl. Abb. 5.19 b). Tendenziell ist ein Einsetzen der Oxidation bei A-os8 zu beobachten. Die Resultate der numerischen Anpassung finden sich in Tabelle 5.6. An der Fe K-Kante entspricht das GIXAS-Spektrum an Probe A zu Beginn, bei A-os1, fast reinem Austenit (vgl. Abb. 5.19 a). Für die Anpassung wurden Austenit mit einer Rauigkeit von $\sigma=10$ nm und bei 0.28° Einfallswinkel sowie Fe_2O_3 mit $\sigma=8$ nm und ebenfalls 0.28° Einfallswinkel verwendet. Bei A-os4, d.h. bei 550°C, ist mit ca. 29% Anteil ein deutlicher Ansatz von Oxidation zu erkennen. Im Vergleich mit den CEY-Spektren wird die geringere Informationstiefe der GIXAS-Spektren sichtbar (vgl. Abb. 5.19 a, b). Bis A-os7 verändern sich die Fe-K GIXAS-Spektren praktisch nicht mehr, d.h. eine Reaktionszeit von 5 Minuten bei 550°C war für die Oxidation ausreichend. Erst bei höherer Temperatur, bei A-os8, tritt mit ca. 37% eine weitere Zunahme des Oxidanteils auf. Bei A-os9 und bei A-os10 beträgt der Oxidationsgrad ca. 59% bzw. 54%. Obwohl I/I_0 von A-os9 zu A-os10 deutlich sinkt, was auf eine fortschreitende Reaktion hindeutet, bleibt der Oxidanteil im

Fe-K GIXAS-Spektrum fast unverändert. Eine mögliche Erklärung ist die Zunahme der Rauigkeit bei der fortschreitenden Bildung der Inseln und Linien, die zudem einen größeren Flächenanteil einnehmen bzw. abschatten und nur wenig zur Reflektivität beitragen. Da die Oxidschichtdicke mit abnehmendem Austenitanteil schnell zunimmt (vgl. Abb. 2.24), ist bei A-os4 für Cr- und Fe-Oxid und bei A-os9 für Fe-Oxid jeweils mit einem Wachstum um einen Faktor von 2-5 zu rechnen.

Schritt	Oxidation	I / I ₀ [10 ⁻³]	Kanten
A-os1		10-20	Cr, Fe
A-os2	2 Min. 320°C		Cr
A-os3	5 Min. 410°C		Cr
A-os4	5 Min. 550°C	20	Cr, Fe
A-os5	2 Min. 500°C	24	Fe
A-os6	3 Min. 530°C	24	Fe
A-os7	3 Min. 555°C	23	Fe
A-os8	7 Min. 580°C	19	Fe, Cr
A-os9	9 Min. 600°C	1	Cr, Fe
A-os10	10 Min. 595°C	0.06	Fe

Tabelle 5.5: Abfolge der Oxidationsschritte von Probe A

Schritt	Modus	α -Cr [%]	Austenit [%]	Cr ₂ O ₃ [%]	α -Fe [%]	Austenit [%]	Fe ₂ O ₃ [%]
A-os4	CEY	—				99	1
A-os5	CEY	—			—	99	1
A-os8	CEY	—	90	10	—	95	5
A-os10	CEY	—	80	20	—		
A-os1	GIXAS	—			—	95	5
A-os2	GIXAS	—	80	20	—		
A-os3	GIXAS	—	80	20	—		
A-os4	GIXAS	—	63	37	—	71	29
A-os5	GIXAS	—			—	72	28
A-os6	GIXAS	—			—	72	28
A-os7	GIXAS	—			—	71	29
A-os8	GIXAS	—	61	39	—	63	37
A-os9	GIXAS	—	58	42	—	41	59
A-os10	GIXAS	—	62	38	—	46	54

Tabelle 5.6: Übersicht der Ergebnisse der numerischen Zerlegungen für Probe A

In den Cr-K GIXAS-Spektren (vgl. Abb. 5.20) ist bei Oxidationsschritt A-os4 mit 37% Oxidanteil eine Zunahme der Oxidschicht gegenüber dem anfänglichen Wert von 20% bei A-os2 und A-os3 zu bemerken. Die Anpassung erfolgt hier mit den Referenzspektren von Austenit mit einer Rauigkeit von $\sigma=10$ nm und bei 0.28° Einfallswinkel sowie Cr₂O₃ mit $\sigma=12$ nm und 0.28° Einfallswinkel. Die Oxidschicht wächst im weiteren Verlauf bis A-os8 nur wenig. Eine deutliche Veränderung des Spektrums ist bei A-os9 zu beobachten, was sich in der Anpassung mit 42% Oxidanteil jedoch kaum auszuwirken scheint. A-os10 ist gegenüber A-os9 kaum weiter oxidiert, aber von zunehmender

Rauigkeit geprägt, die durch eine Verschiebung der Kante zu niedrigeren Energien sichtbar wird). Der Oxidationsgrad liegt bei A-os9 und A-os10 mit ca. 42% bzw. 38% niedriger als bei den Fe-K GIXAS-Spektren. Dagegen war bis A-os8 einschließlich der Oxidationsgrad von Cr stets höher als der von Fe. Das Cr-K CEY-Spektrum (vgl. Abb. 5.20, b) bei A-os8 zeigt mit ca. 10% eine stärkere

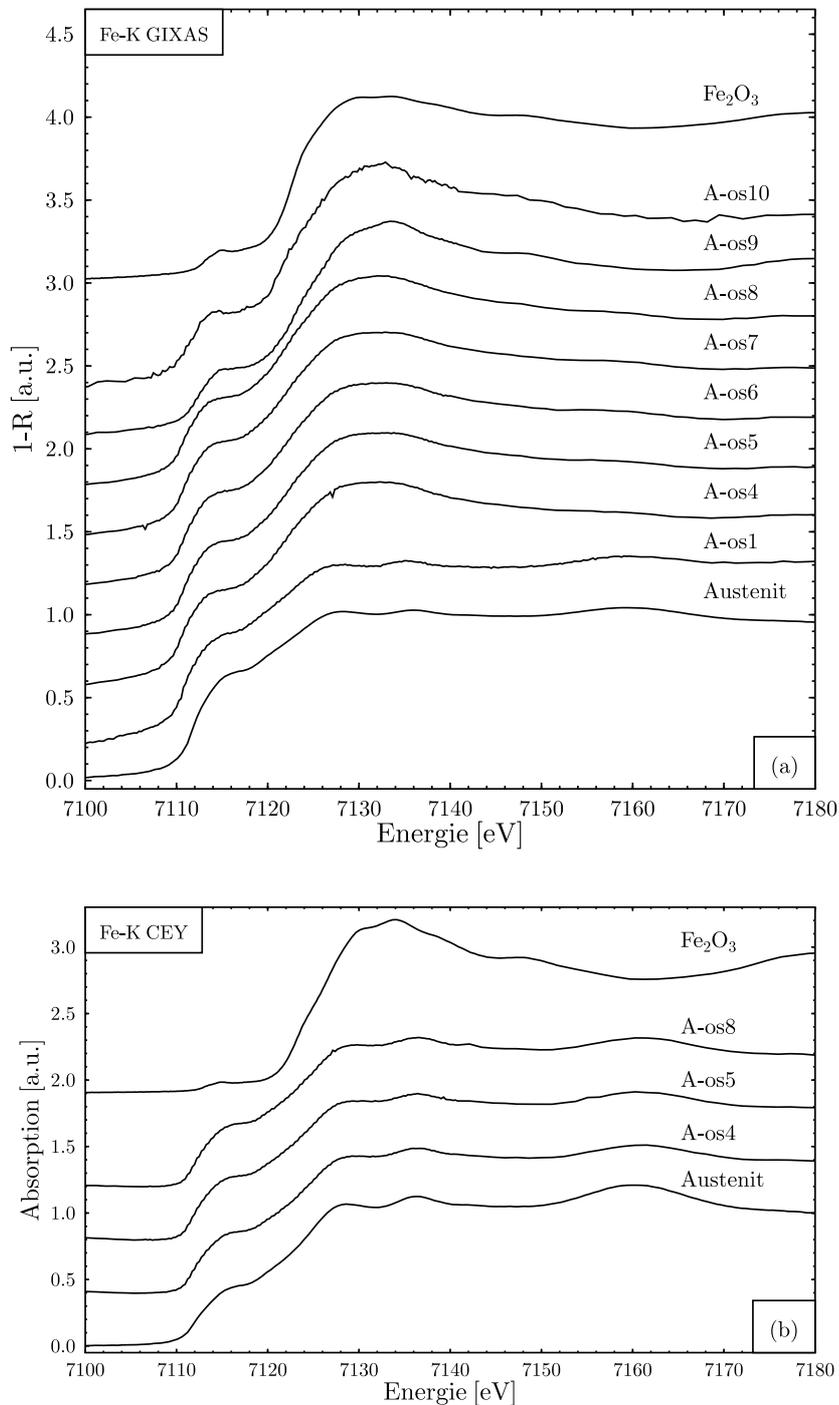


Abbildung 5.19: Fe-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe A nach dem elektrolytischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Fe, Austenit und Fe₂O₃

Oxidation als das CEY-Spektrum an der Fe K-Kante. A-os10 weist etwa 20% Oxidanteil auf, was den Übergang zu schnellerer Oxidation von A-os8 zu A-os9 bzw. A-os10 bestätigt. Die gemäß der GIXAS-Spektren scheinbar stagnierende Oxidation bei A-os10 ist daher wahrscheinlich auf einen Anstieg der Informationstiefe durch die zunehmende Rauigkeit zurück zu führen.

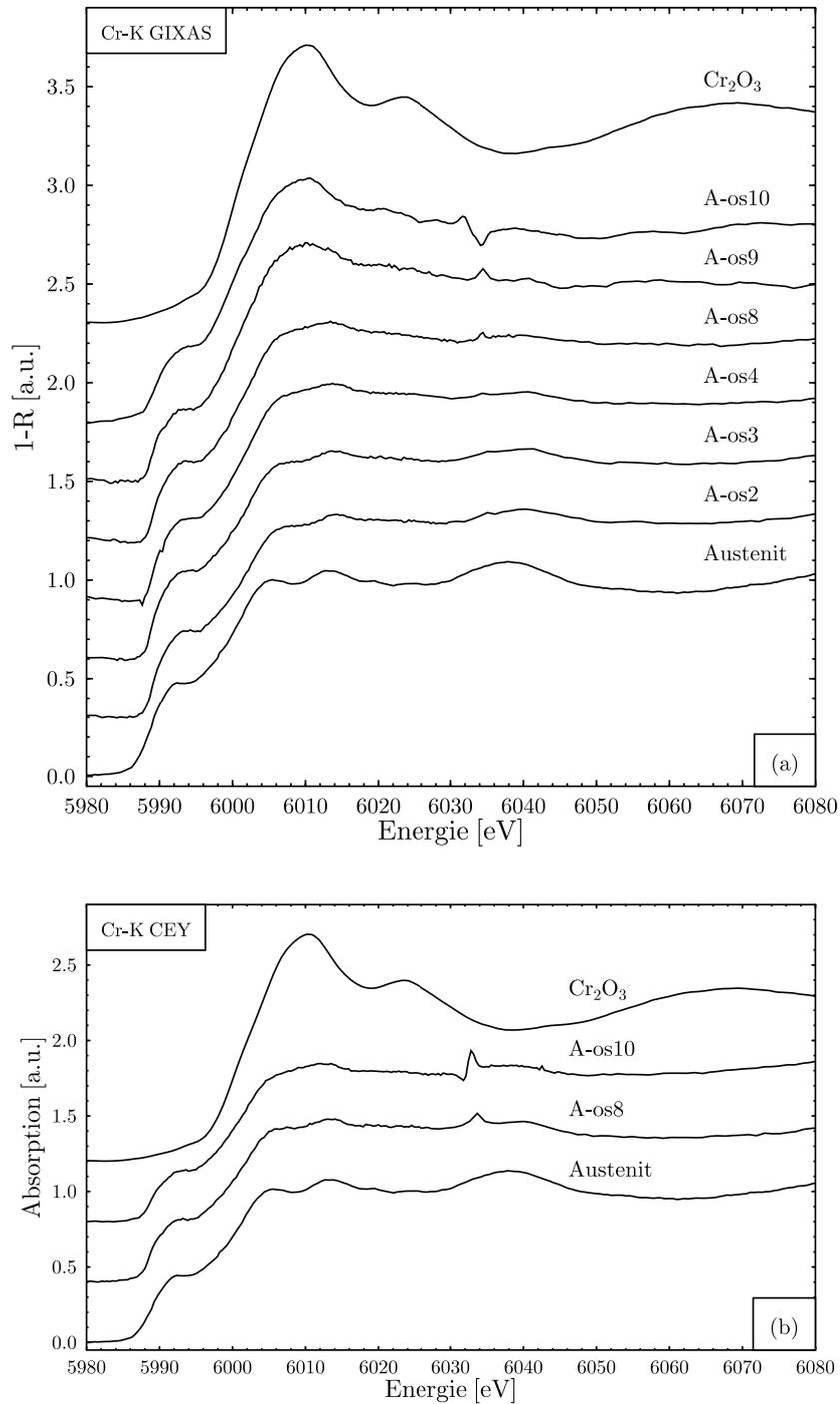


Abbildung 5.20: Cr-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe A nach dem elektrolytischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Cr, Austenit und Cr₂O₃

Im Temperaturbereich von 320°C bis ca. 600°C erfolgt auf der elektrolytisch polierten Probe A somit eine insgesamt ähnlich schnelle Oxidation von Fe und Cr. Bemerkenswert ist, dass beim Übergang von 410°C zu 550°C sowohl Cr-Oxid als auch Fe-Oxid stark anwachsen. Ab ca. 580°C und verstärkt bei ca. 600°C nimmt der Oxidationsgrad von Fe nochmals deutlich zu, während die Oxidationsrate von Cr nur langsam steigt. D.h. bei ca. 600°C tritt ein Übergang zu schnellerer Fe-Oxidation auf, obwohl der Wüstitpunkt bzw. die Zunderbildung zu höheren Temperaturen verschoben ist (vgl. Kap. 4). Die entstehenden Oxide können in den CEY-Spektren und in den GIXAS Spektren unter nicht idealen Bedingungen nachgewiesen werden, d.h. die Schichtdicke des Oxids beträgt mindestens 5-10 nm. Als Obergrenze lassen sich ca. 30 nm angeben [Jim97]. Mit steigender Temperatur verändert sich das Verhältnis der Oxidationsraten wieder zugunsten von Cr (vgl. Probe G bei 650°C und Proben F und H bei bis zu 900°C).

Schritt	Oxidation	I / I ₀ [10 ⁻³]	Kanten
E-os1		33	Cr
E-os2	3 Min. 320°C 5 Min. 410°C		Cr Cr
E-os3	9 Min. 550°C	25	Cr, Fe
E-os4	2 Min. 500°C	28	Fe
E-os5	3 Min. 530°C		Fe
E-os6	4 Min. 550°C	27	Fe, Cr
E-os7	7 Min. 580°C 7 Min. 600°C	15	Fe, Cr
E-os8	8 Min. 605°C		Fe, (Cr)

Tabelle 5.7: Abfolge der Oxidationsschritte von Probe E

Die mechanisch polierte Probe E wird der gleichen Temperaturbehandlung unterzogen wie Probe A (vgl. Tab. 5.5), wobei jedoch die Schritte A-os2 und A-os3 zu E-os2 sowie A-os8 und A-os9 zu E-os7 zusammengefasst wurden (vgl. Tab. 5.7). Die Probe ist ab Oxidationsschritt E-os3 leicht gelblich. Nach Oxidationsschritt E-os5 ist Probe E von allen Seiten goldgelb, mit Ausnahme der zuvor mechanisch polierten Oberfläche, die matt blieb.

Die Cr-K GIXAS-Spektren (vgl. Abb. 5.22) an Probe E besitzen ein besseres Verhältnis von Signal zu Rauschen als die an Probe A. Die Anpassung erfolgt mit den Referenzspektren von α -Cr, Austenit und Cr₂O₃ jeweils mit einer Rauigkeit von $\sigma=10$ nm und einen Einfallswinkel von 0.2° (vgl. Tab. 5.8). Zu Beginn (E-os1) liegen die Anteile von α -Cr und Austenit bei ca. 8% bzw. 46% und der Oxidanteil bei ca. 46%. Mit der leichten Zunahme des Oxidanteils bei E-os2 auf ca. 53% verschwindet der Anteil von α -Cr praktisch komplett. Ab Oxidationsschritt E-os3, d.h. nach einem Temperatursprung von 410°C zu 550°C, ist ein weiterer Anstieg des Oxidationsgrads auf ca. 72% festzustellen. Bei E-os7 (600°C) wächst der Oxidanteil auf ca. 81% an. Nach Oxidationsschritt E-os8 ist die Reflektivität niedriger und die Qualität des Spektrums sowie der Anpassung sind geringer. Das GIXAS-Spektrum zu E-os8 suggeriert durch die höhere Vorkantenschulter, dass der Oxidanteil gegen den Trend abgenommen hat. Die Ursache liegt jedoch in der zunehmenden Rauigkeit während der Entstehung der Oxidschicht und in einer Zunahme der Informationstiefe. Im Cr-K CEY-Spektrum von E-os8 liegt der Oxidanteil bei ca. 57%. Wegen der Ähnlichkeit der beiden Spektren schwankt das Verhältnis der Anteile von α -Cr und Austenit hier sehr stark in Abhängigkeit von den Fit-Parametern. Daher ist davon auszugehen, dass zwischen α -Cr und Austenit nicht

korrekt unterschieden wird. Der Oxidanteil ist weiterhin mit einem absoluten Fehler von ca. 10-20% behaftet, wobei auch geringere relative Änderungen der Spektren für verschiedene Sätze von Fit-Parametern in der Regel konsistent ausgewiesen werden.

Schritt	Modus	α -Cr [%]	Austenit [%]	Cr ₂ O ₃ [%]	α -Fe [%]	Austenit [%]	Fe ₂ O ₃ [%]
E-os3	CEY				26	47	27
E-os5	CEY				28	41	31
E-os8	CEY	37	6	57			
E-os1	GIXAS	8	46	46			
E-os2	GIXAS	0	47	53			
E-os3	GIXAS	1	27	72	53	0	47
E-os4	GIXAS	0	26	74	42	0	58
E-os5	GIXAS						
E-os6	GIXAS				50	0	50
E-os7	GIXAS	18	1	81	59	0	41
E-os8	GIXAS	24	17	59	27	24	49

Tabelle 5.8: Übersicht der Ergebnisse der numerischen Zerlegungen für Probe E

In den Fe-K CEY-Spektren von E-os3 und E-os5 findet sich ein Oxidationsgrad von ca. 27% bzw. 31%, d.h. eine leicht zunehmende Tendenz (vgl. Tab. 5.8). Die Unterscheidung der bcc und fcc Phasen funktioniert bei den Fe-K Spektren insgesamt besser als bei Cr-K. Die Anpassung der Fe-K GIXAS Spektren erfolgt mit den Referenzspektren von α -Fe und Austenit mit einer Rauigkeit von $\sigma=10$ nm und bei 0.2° Einfallswinkel sowie Fe₂O₃ mit $\sigma=18$ nm und ebenfalls 0.2° Einfallswinkel. Die Spektren sind von einer starken Verflachung der Strukturen geprägt. Die Fe-K GIXAS Spektren weisen bei E-os3 einen Oxidanteil von ca. 47% auf. Dieser steigt nur leicht auf ca. 50% bei E-os6. Danach finden sich bei E-os7 sowie E-os8 Anzeichen für eine zunehmende Rauigkeit, welche die Vorkantenschulter ansteigen und den Oxidanteil damit scheinbar auf ca. 49% sinken lässt. Tatsächlich bedeutet der gleichbleibende Wert bei zunehmender Eindringtiefe einen starken Anstieg des Oxidanteils, wie der Vergleich mit den Cr-K GIXAS Spektren (Übergang E-os7 zu E-os8) zeigt. Dafür spricht auch der bei E-os8 gegenüber α -Fe erhöhte Austenitanteil. Ein Anstieg der Fe-Oxidation am Wüstitpunkt ist somit nicht direkt durch die numerischen Zerlegungen der Fe-K Spektren nachzuweisen. Dass die Zunahme der Rauigkeit bei den Fe-K Spektren früher einsetzt (E-os7 statt E-os8) und tendenziell stärker ausfällt, ist jedoch ein klarer Hinweis auf die Entstehung von Fe₂O₃-Strukturen an der Oberfläche.

Insgesamt folgt aus den Cr-K und Fe-K CEY-Spektren, dass die Oxidschicht bei Probe E bei 600°C deutlich dicker ist als bei Probe A. Ein Vergleich der GIXAS Spektren zeigt, dass die Dicke der Oxidschicht bei Probe E über den gesamten Temperaturbereich größer ist als bei Probe A. Während bei Probe A Fe₂O₃ und Cr₂O₃ in ähnlichem Umfang entsteht, wird bei Probe E im Verhältnis mehr Cr₂O₃ gebildet. Eine Erklärung bietet die unterschiedliche Probenpräparation. Das mechanische Polieren von Probe E hat die Diffusivität im relevanten Tiefenbereich nahe der Oberfläche stark erhöht. Durch die Wärmeentwicklung und die mechanische Verformung beim Polieren ist zudem bereits eine dickere Oxidschicht entstanden. Bei steigender Temperatur können wesentlich mehr Metallionen zur Oberfläche diffundieren als bei Probe A. Dadurch entsteht mehr Oxid, das aber gleichmäßiger aufwächst, da der Ionen-Transport nicht auf wenige lokale Kanäle beschränkt ist. Bei höheren Temperaturen wird durch die dickere Oxidschicht die Zunderbildung unterdrückt, wie im Vergleich der Proben H und F bei 900°C zu sehen ist (Kap. 5.3.2). Das

unterschiedliche Auftreten der gelben Verfärbung an verschiedenen behandelten Flächen ist ebenfalls durch die Deformation einer oberflächennahen Schicht zu erklären. Der charakteristische Anstieg des Oxidationsgrads von Cr beim Übergang von ca. 410°C zu 550°C ist bei beiden Proben zu beobachten. Da die bevorzugte Bildung von Cr_2O_3 für die Passivierung von besonderem Interesse ist, wird dieser Temperaturbereich im nächsten Abschnitt genauer untersucht.

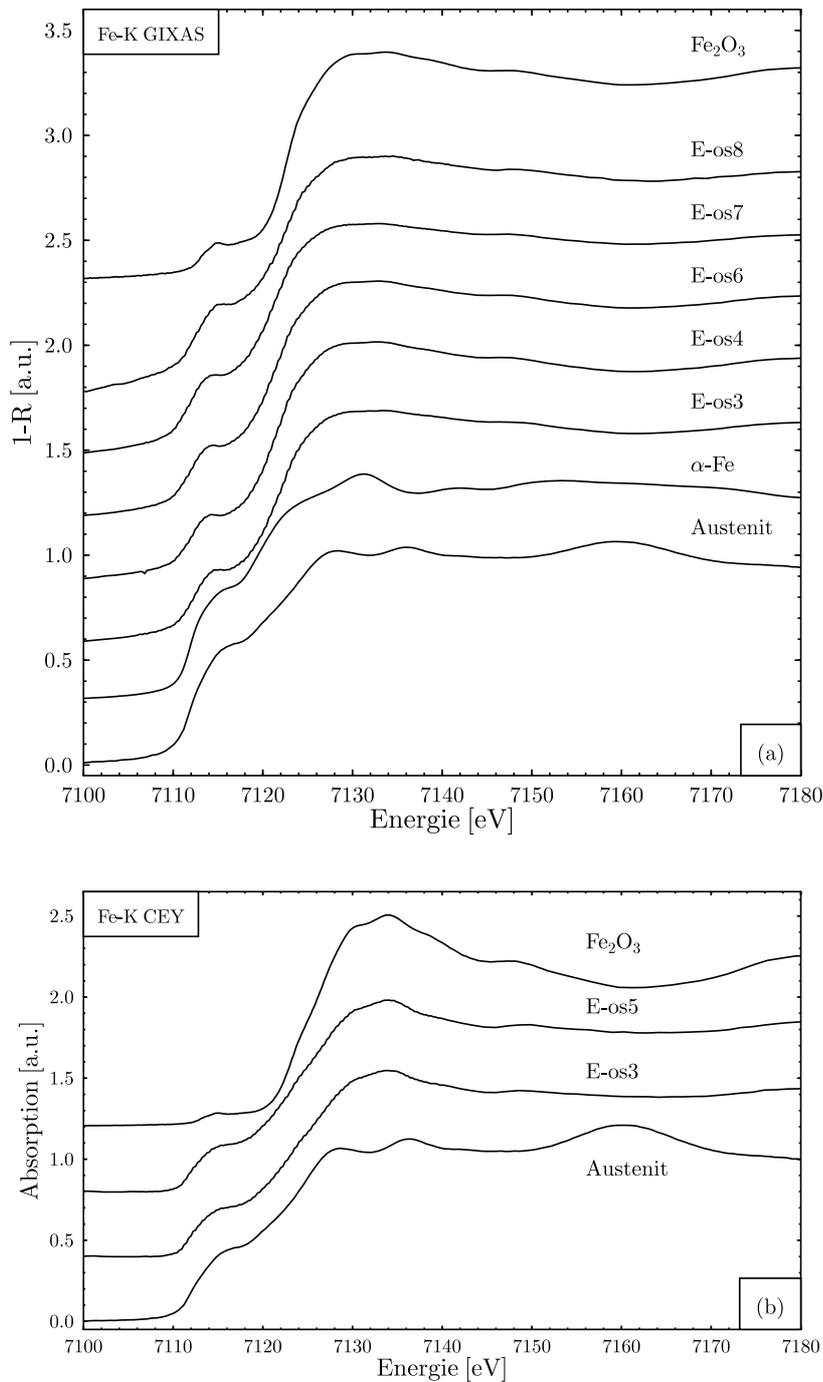


Abbildung 5.21: Fe-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe E nach dem mechanischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit $\alpha\text{-Fe}$, Austenit und Fe_2O_3

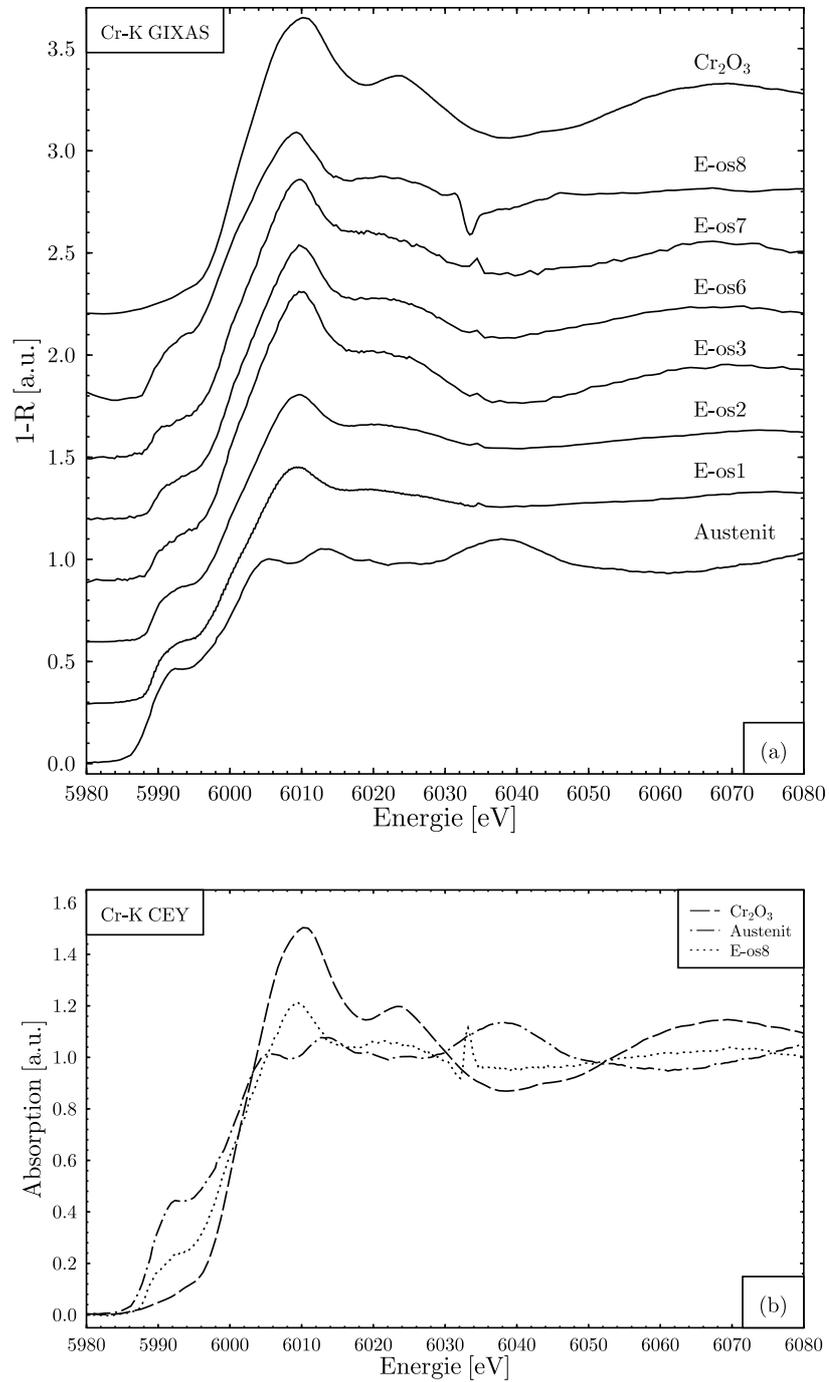


Abbildung 5.22: Cr-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe E nach dem mechanischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Cr, Austenit und Cr₂O₃

5.3.5 Entstehung von Anlauffilmen bei 470-510°C

Die erste deutliche Zunahme der Oxidschicht bei Probe A bzw. Probe E war beim Temperaturanstieg von 410°C zu 550°C zu beobachten. Dieser Bereich wird im Folgenden an den Proben I und J genauer untersucht. Zusätzlich werden die beiden Proben erst im mechanisch polierten Zustand gemessen und danach kurz (3 Minuten) elektrolytisch poliert. Damit soll die bereits in Kapitel 5.3.2 bemerkte Entstehung von α -Fe bzw. α -Cr beim mechanischen Polieren sichtbar gemacht werden.

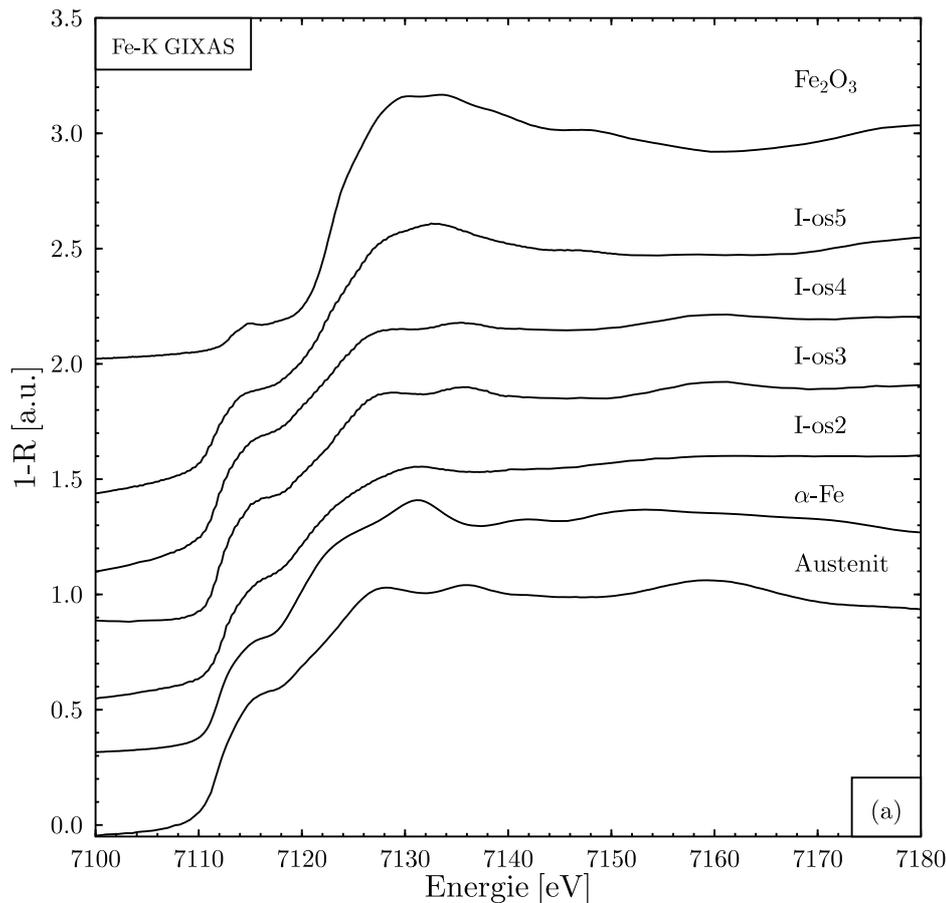


Abbildung 5.23: Fe-K GIXAS Spektren von Probe I nach mechanischem Polieren, nach elektrolytischem Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Fe, Austenit und Fe₂O₃

Die einzelnen Schritte der Oberflächenpräparation und Oxidation von Probe I sind in Tab. 5.9 dargestellt. Eine Mikroskopaufnahme von Probe J wird in Abb. 5.26 gezeigt. Nach jedem Bearbeitungsschritt wurden Cr-K und Fe-K GIXAS Spektren aufgenommen (vgl. Abb. 5.23 und 5.24).

Nach dem mechanischen Polieren, Schritt I-os2, setzt sich das Cr-K GIXAS Spektrum aus ca. 57% α -Cr, 10% Austenit und 33% Cr₂O₃ zusammen. Grundlage der numerischen Zerlegung der Cr-K und Fe-K Spektren sind die entsprechenden Referenzspektren mit einer Rauigkeit von $\sigma=8$ nm bzw. 10 nm für Oxide und einem Einfallswinkel von 0.28°. Das intensive mechanische Polieren hat offenbar zu einer Wölbung der Probe geführt. Die gegenüber den Proben E und H schwächer ausge-

prägte Oxidschicht kann daher auf eine höhere Informationstiefe zurück geführt werden. Das Fe-K GIXAS Spektrum besteht nach dem mechanischen Polieren aus ca. 60% α -Fe und und 26% Austenit und besitzt mit 14% Fe_2O_3 einen geringeren Oxidanteil als Cr. Die Unterscheidung zwischen der bcc-Phase und der fcc-Phase ist hier bei der Anpassung der Fe-K Spektren etwas schwieriger als bei Cr-K. Nachdem Probe I drei Minuten lang elektrolytisch poliert wurde (I-os3), ist der Übergang von bcc zu fcc an beiden Absorptionskanten deutlich sichtbar. Die GIXAS Spektren an beiden Absorptionskanten entsprechen mit 83% (bcc) zu 0% (fcc) bei Cr bzw. 73% zu 18% bei Fe überwiegend den Austenitreferenzen. Die Oxidanteile von 29% bei Cr und 9% bei Fe sind tendenziell geringer als zuvor. Sowohl das ursprüngliche Oxid als auch fast die gesamte Deckschicht aus α -Fe und α -Cr wurden vom elektrolytischen Polieren abgetragen. Die Passivierungsschicht hat sich daraufhin neu ausgebildet. Aufgrund der Wölbung ist die Oberflächensensitivität nicht ideal. Daraus lässt sich schließen, dass die bei I-os2 beobachtete bcc-Schicht insgesamt zumindest dicker als ca. 5-10 nm war. Eine obere Grenze von ca. 20-30 nm ergibt sich daraus, dass in den GIXAS Spektren hier das Austenitsubstrat noch sichtbar ist und in den CEY-Spektren von Probe H dominiert (vgl. Tab. 5.3). Diese $\gamma \rightarrow \alpha$ -Phasenumwandlung einer 5-30 nm dicken Schicht bietet einen Erklärungsansatz für das unterschiedliche Oxidationsverhalten von mechanisch und elektrolytisch polierten Oberflächen.

Schritt	Präparation und Oxidation	I / I ₀ [10 ⁻³]	Kanten
I-os1	unbehandelt		
I-os2	mech. pol.	15-25	Cr, Fe
I-os3	3 Min. elek. pol.	15-25	Cr, Fe
I-os4	5 Min. 470°C	15-25	Cr, Fe
I-os5	15 Min. 510°C	15-25	Cr, Fe

Tabelle 5.9: Abfolge der Oxidationsschritte von Probe I

Die Erwärmung auf 470°C (I-os4) verändert die GIXAS Spektren nur sehr wenig (vgl. Abb. 5.24 und 5.23). Die Erhöhung der Temperatur auf 510°C (I-os5) führt dagegen zu einer deutlichen Zunahme der Oxidanteile in den Spektren, wobei Cr mit ca. 41% ähnlich stark oxidiert ist wie Fe mit ca. 39%. Somit besteht eine größere Ähnlichkeit zu den Spektren von A-os4 als zu denen von E-os3. Zudem ist nach der Oxidation eine gelbliche Verfärbung der Probe zu bemerken, welche an den Seiten etwas stärker ausfällt als an der behandelten Oberfläche (vgl. Probe E). Die schwächere Färbung an der Oberfläche steht wiederum in Zusammenhang mit Resten der bcc-Phase.

Schritt	Modus	α -Cr [%]	Austenit [%]	Cr_2O_3 [%]	α -Fe [%]	Austenit [%]	Fe_2O_3 [%]
I-os2	GIXAS	57	10	33	60	26	14
I-os3	GIXAS	0	83	17	18	73	9
I-os4	GIXAS	0	77	23	13	80	7
I-os5	GIXAS	1	58	41	8	53	39

Tabelle 5.10: Übersicht der Ergebnisse der numerischen Zerlegungen für Probe I

Der Temperaturschritt von 470 zu 510°C wird bei Probe J nochmals halbiert, indem die Probe auf 490°C erwärmt wird (vgl. Tab. 5.11). Zuvor wird, wie bei Probe I, die Oberfläche erst mechanisch und dann elektrolytisch poliert (J-os2 bzw. J-os3). Die GIXAS Spektren an den beiden Absorpti-

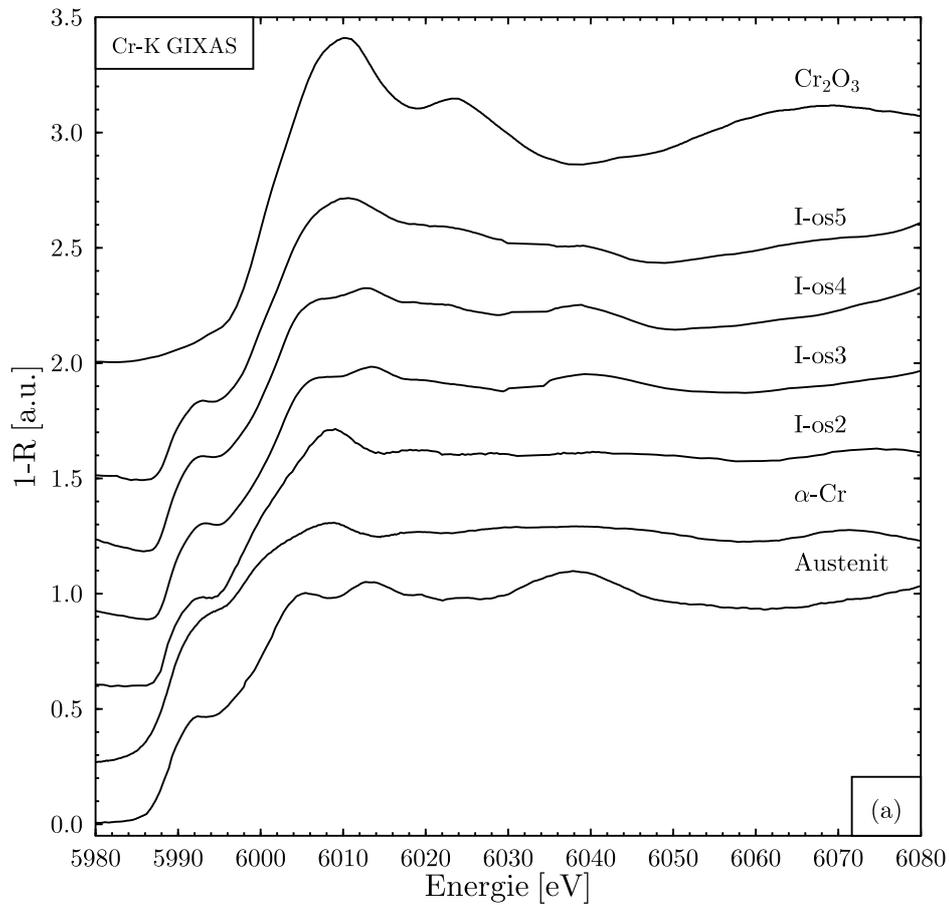


Abbildung 5.24: Cr-K GIXAS Spektren von Probe I nach mechanischem Polieren, nach elektrolytischem Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Cr, Austenit und Cr_2O_3

onskanten zeigen die gleiche Phasenumwandlung wie bei Probe I (vgl. Abb. 5.27 und 5.25). Für die numerische Anpassung (vgl. Tab. 5.12) wurden die gleichen Referenzen und Parameter verwendet wie bei Probe I. Die Ergebnisse für die Schritte J-os2 und J-os3 stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Das Einsetzen der Oxidation ist bereits bei 490°C zu beobachten (J-os4), wobei die Resultate der Anpassungen von I-os5 und J-os4 praktisch identisch sind. Die Mikroskopaufnah-

Schritt	Präparation und Oxidation	$I / I_0 [10^{-3}]$	Kanten
J-os1	unbehandelt		
J-os2	mech. pol.	15-25	Cr, Fe
J-os3	3 Min. elek. pol.	15-25	Cr, Fe
J-os4	6 Min. 490°C	15-25	Cr, Fe

Tabelle 5.11: Abfolge der Oxidationsschritte von Probe J

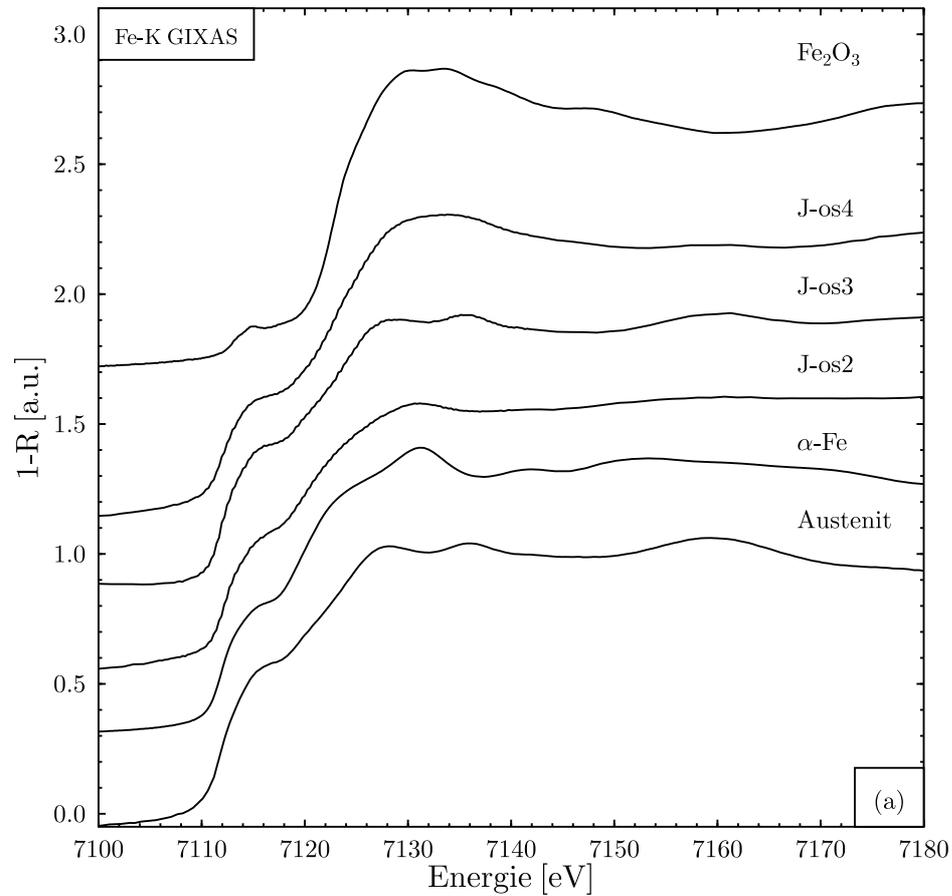


Abbildung 5.25: Fe-K GIXAS Spektren von Probe J nach dem mechanischen Polieren, nach dem elektr. Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Fe, Austenit und Fe_2O_3

me nach der Oxidation (vgl. Abb. 5.26) zeigt nur wenig Riefen und Kratzer (dunkle Linien) an der Oberfläche. Das bei höheren Temperaturen sonst auftretende Muster aus roten Punkten und Linien (z.B. in Abb. 5.18) ist hier nicht vorhanden.

Schritt	Modus	α -Cr [%]	Austenit [%]	Cr_2O_3 [%]	α -Fe [%]	Austenit [%]	Fe_2O_3 [%]
J-os2	GIXAS	55	11	34	65	21	14
J-os3	GIXAS	0	71	29	17	74	9
J-os4	GIXAS	0	57	43	7	54	39

Tabelle 5.12: Übersicht der Ergebnisse der numerischen Zerlegungen für Probe J

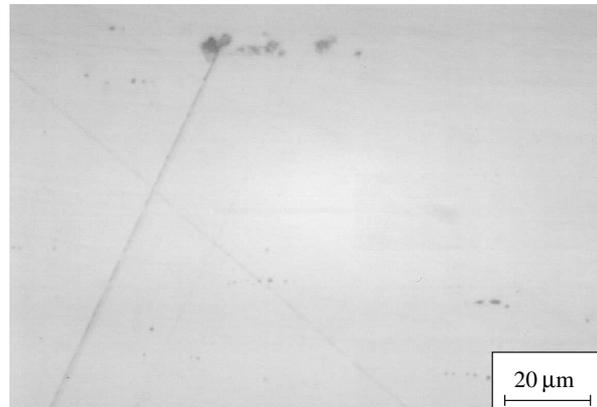


Abbildung 5.26: Mikroskopaufnahme der bei 490°C oxidierten mechanisch und elektrolytisch polierten Probe J.

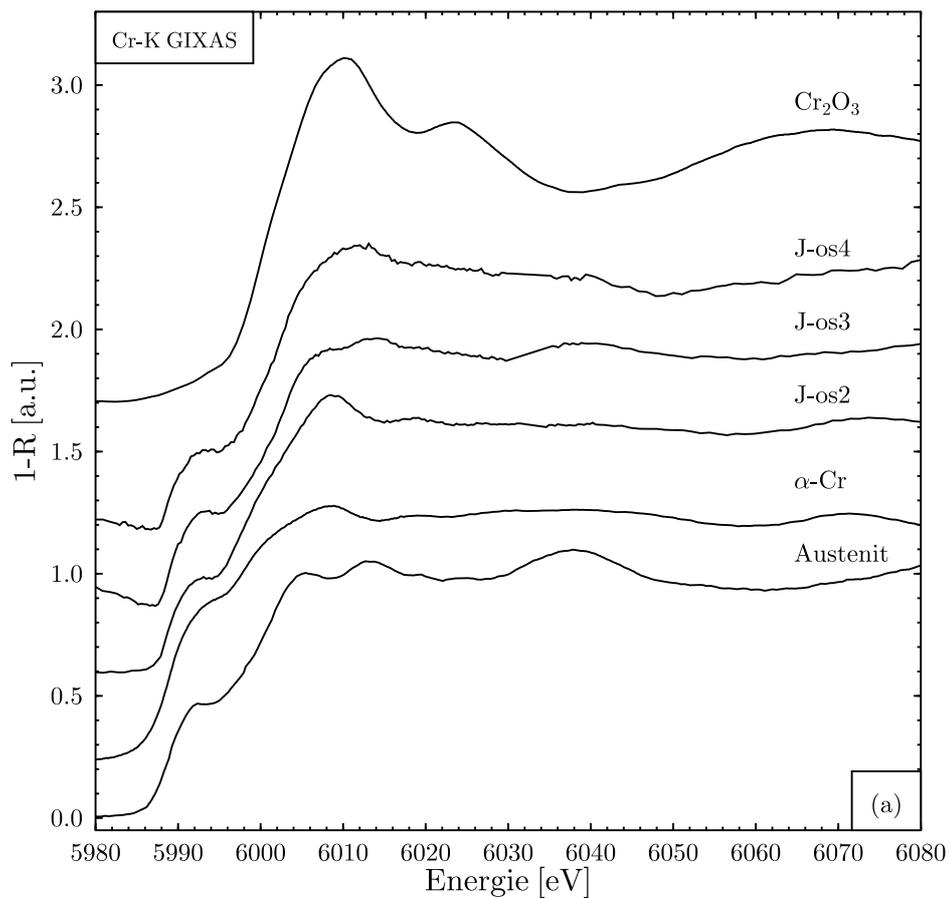


Abbildung 5.27: Cr-K GIXAS Spektren von Probe J nach dem mechanischen Polieren, nach dem elektr. Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Cr, Austenit und Cr₂O₃

5.3.6 Übersicht des Oxidationsverlaufs

Um eine übersichtliche Darstellung des Oxidationsverlaufs bis 900°C zu ermöglichen, werden die aus den CEY- und GIXAS-Spektren ermittelten Oxidanteile für die mechanisch bzw. elektrolytisch behandelten Proben in Schichtdicken umgerechnet.

Die Oxidschichtdicken wurden zunächst anhand der Fit-Ergebnisse für die Cr-K und Fe-K CEY-Spektren bestimmt [Jim97]. Die Unsicherheiten der Anpassung führen zu einer großen Bandbreite bei den Werten für die Schichtdicken. Der Temperaturverlauf ist in Abb. 5.28 und Abb. 5.29 dargestellt. Da die Schichtdickenbestimmung für Cr-K und Fe-K separat erfolgt, wird eine möglicherweise stattfindende Veränderung der Zusammensetzung nicht berücksichtigt. Dadurch führt eine Anreicherung eines Elements im Oxid bei der Untersuchung an der zugehörigen K-Kante zu einem höheren Wert für die Schichtdicke. Eine Abweichung der Schichtdicken von Cr-Oxid und Fe-Oxid ist daher ein Hinweis auf eine veränderte Zusammensetzung.

Die mechanisch polierten Proben besitzen im gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 900°C eine dickere Oxidschicht an der Oberfläche als die elektrolytisch polierten Proben. Dies ist eine Folge der mechanischen Oberflächenbehandlung [Gra00]. Bei 900°C kommt es zu einer Angleichung und die Dicke der Oxidschicht, unter Berücksichtigung der Cr-Anreicherung im Oxid, beträgt ca. 35-65 nm bzw. 30-65 nm. Zusätzlich bildet sich bei 900°C auf der elektrolytisch polierten Probe F stellenweise eine 2-3 μm dicke Zunderschicht aus. Eine mögliche Ursache für die Zunderbildung auf der elektrolytisch polierten Probe F ist eine Cr-Verarmung in der Übergangszone zwischen Oxid und Substrat (vgl. Kap. 4). Diese Cr-Verarmung ist eine Folge der Cr-Anreicherung im Oxid. Die mechanische Oberflächenbehandlung erzeugt dagegen durch Deformation und Erwärmung eine bcc-Phase in der Übergangszone zwischen Oxid und Substrat, welche wahrscheinlich eine höhere Fehlstellendichte besitzt als die fcc-Phase des Substrats. Durch die somit erhöhte vertikale und laterale Beweglichkeit der Cr-Atome wird die Cr-Verarmung zumindest teilweise ausgeglichen und die Zunderbildung bei 900°C unterdrückt.

Auf den mechanisch polierten Proben entsteht mehr Cr-Oxid, d.h. eine stärkere Cr-Anreicherung im Oxid, als auf den elektrolytisch polierten Proben. Auch dies ist durch eine erhöhte Beweglichkeit des Cr zu erklären.

Bei 550°C liegt auf den mechanisch polierten Proben mehr Fe-Oxid vor als auf den elektrolytisch polierten Proben. Bei ca. 600°C kehrt sich das Verhältnis um, da das Fe-Oxid auf den elektrolytisch polierten Proben schneller wächst. Ein zunehmende Fe-Oxidationsrate bei 550-600°C ist also auch dann zu beobachten, wenn der Wüstitpunkt bzw. das schnelle Wachstum der Zunderschicht zu höheren Temperaturen verschoben sind (vgl. Kap. 4).

Die Oxidschichtdicken lassen sich zusätzlich aus den Fit-Ergebnissen für die Cr-K und Fe-K GIXAS-Spektren bestimmen (vgl. Abb. 2.24). Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Eindringtiefe zunimmt, falls der Einfallswinkel steigt oder der kritischer Winkel sinkt (vgl. Abb. 2.17). Der kritische Winkel nimmt mit steigender Rauigkeit ab (vgl. Abb. 5.6), so dass die Eindringtiefe bei den untersuchten Oberflächen über dem Idealwert liegt. Dies gilt insbesondere bei den mechanisch polierten Proben und bei fortgeschrittener Oxidation. Vorwiegend bei den elektrolytisch polierten Proben treten Wölbungseffekte an der Oberfläche auf, so dass der effektive Einfallswinkel steigt und dem kritischen Winkel nahe kommt. Dadurch steigt auch hier die mittlere Eindringtiefe stark an.

Die Eindringtiefe geht linear in die gemäß Abb. 2.24 ermittelte Schichtdicke ein. Die Werte können daher zunächst relativ zueinander betrachtet und verglichen werden. Die absoluten Werte in Abb. 5.28 und Abb. 5.29 wurden für die Darstellung mit Blick auf die aus den CEY-Spektren bestimmten Schichtdicken mit einem konstanten Faktor von 8 skaliert.

Auf den mechanisch polierten Proben findet schnelleres Wachstum von Cr-Oxid statt als auf den elektrolytisch polierten Proben. In beiden Fällen nimmt die Schichtdicke im Bereich von 550°C bis 600°C deutlich zu. Insbesondere die elektrolytisch polierten Proben zeigen in diesem Temperaturbereich sowohl bei Cr als auch bei Fe eine Zunahme der Wachstumsrate.

Bei 900°C ist die Oxidschicht zu dick für die Dickenbestimmung mit Hilfe der GIXAS-Spektren. Das Oxidwachstum oberhalb von ca. 500°C, d.h. ab ca. 10 nm Schichtdicke, konnte nur auf Grund der durch die Oberflächenbehandlung erhöhten Eindringtiefe untersucht werden. Das volle Potential

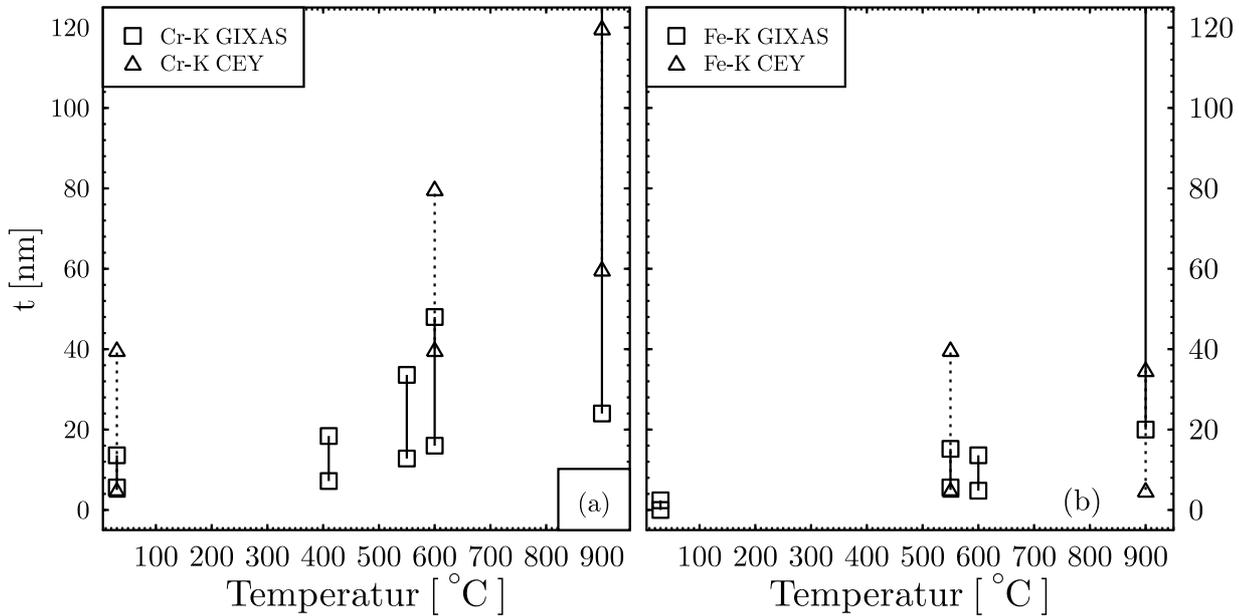


Abbildung 5.28: Übersicht der mit Cr-K (a) und Fe-K (b) CEY und GIXAS-Spektren bestimmten Oxiddicken für die mechanisch polierten Proben

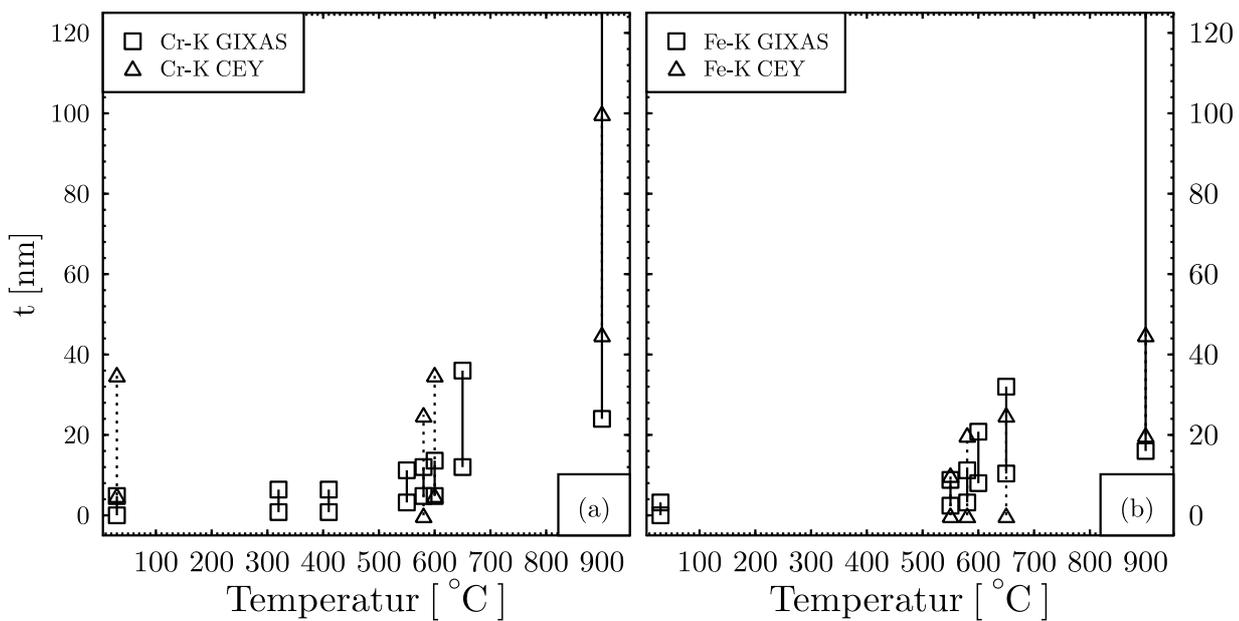


Abbildung 5.29: Übersicht der mit Cr-K (a) und Fe-K (b) CEY und GIXAS-Spektren bestimmten Oxiddicken für die elektrolytisch polierten Proben

der Schichtdickenbestimmung mittels GIXAS lässt sich nur durch eine intensivere Oberflächenbehandlung zur Reduzierung von Rauigkeit und Wölbung und nur bei dünneren Schichten, d.h. bei niedrigeren Temperaturen, ausschöpfen (vgl. Kap. 6).

5.3.7 Ergänzende Messungen

Das Legierungselement Nickel hat weniger Einfluß auf das Oxidationsverhalten von Edelstahl als Chrom oder Eisen (vgl. Kap. 4). Man erwartet, dass sich Ni bzw. NiO unterhalb der Oxidschicht von Cr und Fe anreichert. Als Referenzen standen eine Nickelfolie (fcc) und die Austenitstahlfolie zur Verfügung. Vergleichsspektren finden sich bei [Gru83]. Das Transmissionsspektrum der Nickelfolie stimmt mit dem Spektrum in [Gru83] überein, wogegen das Spektrum der Austenitstahlfolie geringfügige Abweichungen zeigt (vgl. Abb. 5.30).

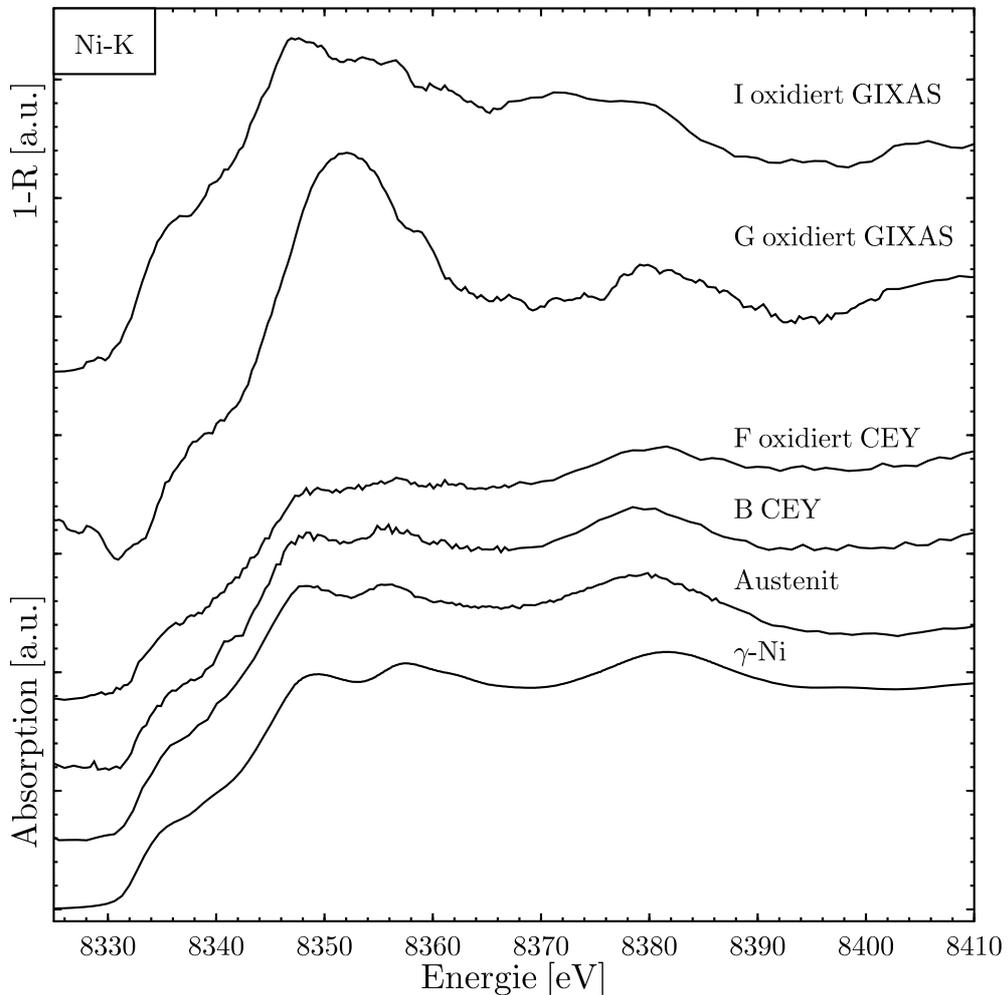


Abbildung 5.30: Transmissions-, CEY und GIXAS Spektren an der Ni K-Kante.

An der elektrolytisch polierten und nicht oxidierten Probe B sowie an der bei 900°C oxidierten Probe F wurden Yield-Spektren aufgenommen. Diese entsprechen dem Spektrum der Austenit-

stahlfolie, wobei ein evtl. vorhandener Beitrag von NiO selbst bei der stark oxidierten Probe F nicht eindeutig nachgewiesen werden kann. D.h. die Dicke der NiO-Schicht beträgt weniger als ca. 10 nm.

Die Messung von GIXAS Spektren an den gegebenen Stahloberflächen wird durch die Rauigkeit und Wölbung sowie den geringen Ni-Gehalt erschwert. Die reflektierte Intensität ist mit einem starken Rauschen behaftet und der Untergrund weist Schwankungen auf. Da der kritische Winkel mit zunehmender Photonenenergie sinkt (vgl. Kap. 2), ist mit tendenziell höheren Eindringtiefen zu rechnen als bei den Fe-K und Cr-K Spektren. Die GIXAS Spektren der bei 520°C bzw. 650°C oxidierten Proben I und G weichen dennoch klar von den CEY-Spektren und damit vom nicht oxidierten Zustand ab. Beide Spektren entsprechen einer Mischung aus Ni und NiO, wobei der Oxidanteil nicht zuverlässig abgeschätzt werden kann. Die insgesamt stärker oxidierte Probe G weist eindeutig auch einen höheren Ni-Oxidationsgrad auf, der wahrscheinlich zwischen 60 und 100% liegt. Rückschlüsse auf die minimale Dicke der NiO-Schicht lassen sich nicht ableiten. Die hier gemessenen Ni-K Spektren stehen jedoch nicht im Widerspruch zu der in der Literatur angegebene Schichtdicke von ca. 1 nm bei Raumtemperatur [Shi00].

Zum Abschluss wurden Fe-K CEY Spektren von Werkzeugstahl und Baustahl aufgenommen (vgl. Abb. 5.31). In beiden Fällen entspricht das Spektrum dem der α -Fe Referenz mit geringfügiger Dämpfung.

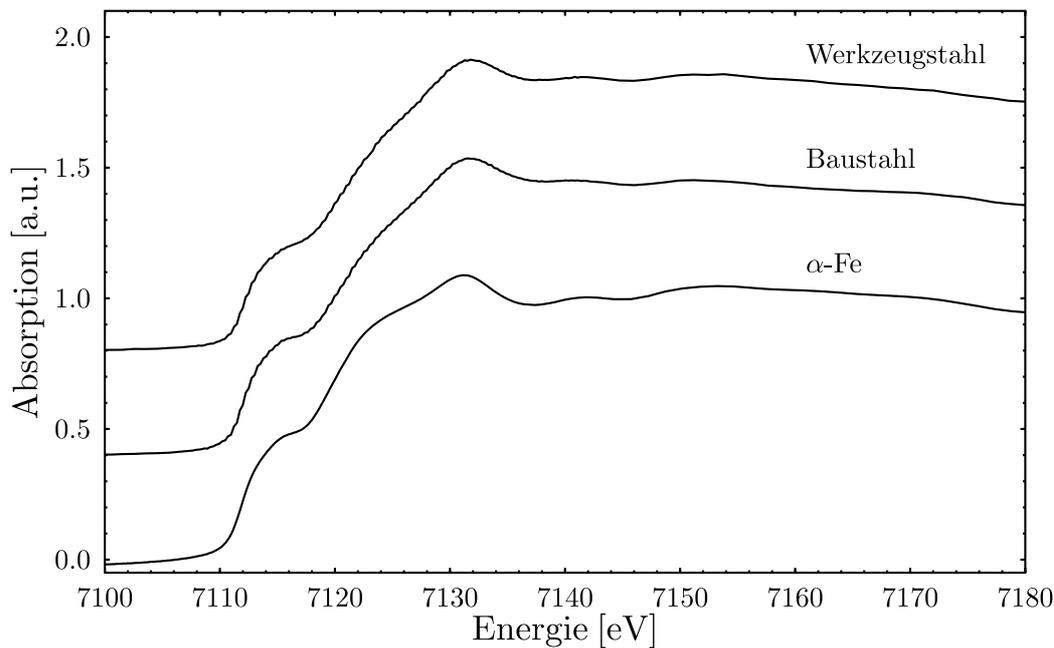


Abbildung 5.31: Fe-K CEY Spektren von Baustahl und Werkzeugstahl

6 Untersuchungen an FeCr-Legierungen

In diesem Kapitel werden die spontan gebildete Passivierungsschicht von wenigen Nanometern Dicke und das davon ausgehende Wachstum dünner Oxidschichten bei steigender Temperatur untersucht. Um Schichten von wenigen Nanometern Dicke auflösen zu können, sind die Anforderungen an die Oberflächenbeschaffenheit in Bezug auf Rauigkeit und Wölbung wesentlich höher als in Kapitel 5.

Die für das Oxidationsverhalten entscheidenden Elemente sind Fe und Cr (vgl. Kap. 4). Um Einflüsse von anderen Elementen, z.B. Ni oder Spurenelemente, zu vermeiden und nur das Verhalten von Fe und Cr zu untersuchen, werden FeCr-Legierungen als Modellsysteme eingesetzt. In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass bei ca. 490°C auf Stahloberflächen eine Oxidschicht aufwächst, die deutlich dicker ist als die Informationstiefe bei idealen Bedingungen. Der experimentelle Aufbau mit der in situ Heizzelle ermöglicht Temperaturen bis ca. 420°C (vgl. Kap. 3). Dies wird sich für die FeCr-Legierungen als ausreichend herausstellen, um Oxidschichten von ca. 4 bis 10 nm Dicke zu erzeugen. Um die Messungen an den FeCr-Legierungen besser mit den Resultaten an den Stahloberflächen aus Kapitel 5 vergleichen zu können, wird eine Stahlprobe mit den gleichen Verfahren bearbeitet und gemessen wie die FeCr-Proben.

Untersucht wurden drei verschiedene FeCr-Legierungen, die 18, 28 bzw. 43 Massen-% Chrom enthalten. Dies entspricht 19, 30 bzw. 45 Atom-% Cr. Daraus werden die Bezeichnungen Fe-19Cr, Fe-30Cr und Fe-45Cr abgeleitet. Anhand der gewählten Legierungen kann der Einfluss des Chromanteils bei identischen präparativen und experimentellen Bedingungen verglichen werden. Gemessen wurde jeweils mit Ge(220)-Kristallen an den Absorptionskanten Fe-K und Cr-K.

6.1 Probenherstellung

Die drei untersuchten FeCr-Legierungen mit 18, 28 und 43 Gew.-% Cr wurden am Max Planck Institut für Eisenforschung in Düsseldorf hergestellt. Die Ausgangsmaterialien waren elektrolytisch erzeugtes Eisen (99,8 Massen-% Fe) mit einer Verunreinigung von 140 ppm Sauerstoff und aluminothermisch erzeugtes Chrom (99,4 Massen-%) mit einer Verunreinigung von 400 ppm Sauerstoff. Die Rohmetalle wurden mit dem Kohlenstoff-Äquivalent der Sauerstoffverunreinigung entgast. Die Legierungen wurden durch Induktionsschmelzen unter Argon-Atmosphäre erzeugt und anschließend in Kupferkokillen mit einem rechteckigen Querschnitt von 30 x 60 mm vergossen. Die resultierenden 5 kg schweren Blöcke wurden zersägt und in Stücke von 80 x 16 x 6 mm³ erodiert (spark erosion). Die Proben für die GIXAS-Messungen wurden zunächst maschinell überfräst, um zwei plan-parallele Flächen zu erhalten. Die zu untersuchende Oberfläche wurde in einer Rotationsschleifmaschine an einem um die eigene Achse rotierenden Probenhalter befestigt und bei konstantem Andruck auf rotierenden Scheiben mit Schleifpapier der Körnungen 320, 500, 1000 und 2000 geschliffen. Anschließend wurden die Proben in einer ähnlichen Maschine auf einem Tuch mit 3 µm Diamantpaste poliert. Da beim Schleifen an den Oberflächen lokal sehr hohe Temperaturen bis hin zur Oberflächenschmelze auftreten können, wurden die Proben während der Oberflächenbehandlung gekühlt. Als Kühlmittel wurden beim Schleifen Wasser und beim abschließenden Polieren Ethanol verwendet. Das Resultat war eine spiegelnde Oberfläche (mirror finish). Das Bearbeitungsverfahren wurde vorab an der bereits in Kapitel 5 vorgestellten, elektrolytisch polierten Probe C getestet. Die Oberflächenbeschaffenheit wurde nach jedem Schritt mit Mikroskopaufnahmen dokumentiert (vgl. Abb. 6.1). Abb. 6.1 (c) und (d) zeigen Einschlüsse in den Oberflächen mit höherer Auflösung. Die Diamantpaste mit 1 µm Körnung brachte keine weitere sichtbare Verbesserung der Oberfläche.

In die Rotationsschleifmaschinen wurden jeweils zwei Proben gleicher Legierung eingespannt. An einer dieser Proben wurden im Folgenden die Fe-K Messreihe an der zugehörigen anderen die Cr-K

Messreihe aufgenommen, um präparative Unterschiede und deren mögliche Auswirkungen auf das Oxidationsverhalten zu minimieren.

Unter einem hochauflösenden Lichtmikroskop war nur eine sehr geringe Zahl von keramischen Einschlüssen ($1\ \mu\text{m}$ typischer Durchmesser) und Kratzern auf den polierten Flächen sichtbar (vgl. Abb. 6.2). Die Störungen besaßen einen Flächenanteil von weniger als 0,1 %. Die Oberflächenrauigkeit wird in Kap. 6.4 behandelt.

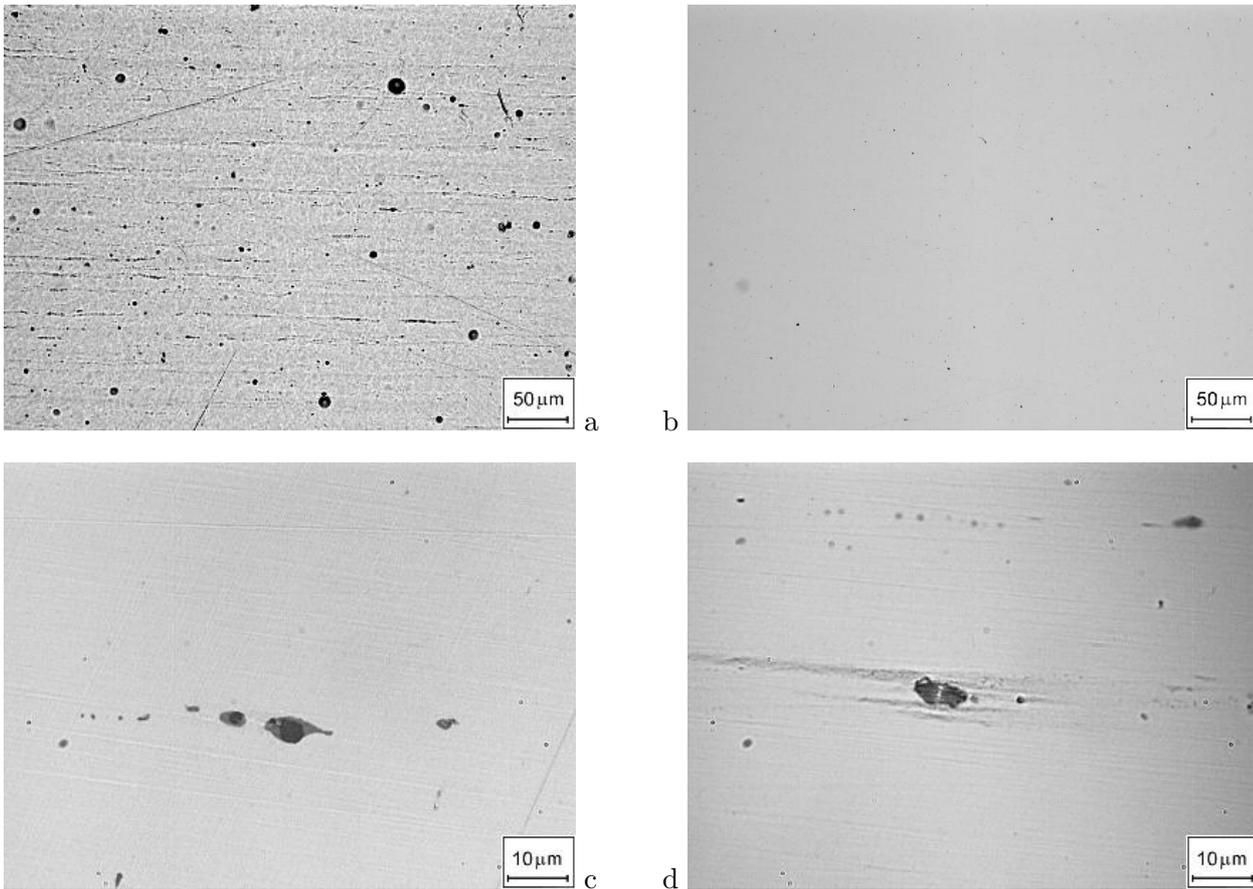


Abbildung 6.1: Mikroskopaufnahmen an Probe C bei fortschreitender Oberflächenbehandlung:
 (a) nach 60 Minuten elektrolytischen Polierens sowie nach mechanischem Polieren
 (b) mit Schleifpapier bis Körnung 4000, (c) mit $3\ \mu\text{m}$ und (d) $1\ \mu\text{m}$ Diamantpaste

6.2 Voruntersuchungen

Mit Hilfe der berechneten Reflexionsspektren (vgl. Kap. 2) lässt sich die zu erwartenden Reflektivität an den FeCr-Legierungen grob abschätzen. Da hierbei die XANES-Strukturen nicht von Interesse sind, kann die Berechnung für beliebige Systeme auch mit den auf der Internetseite des Center for X-Ray Optics (CXRO) angebotenen Programmen erfolgen [CXRO]. Die Ergebnisse für drei Legierungen mit Rauigkeit $\sigma = 2\ \text{nm}$ und bei einem Einfallswinkel von 0.28° sind in Abb. 6.3 dargestellt. Der Rückgang der Reflektivität an der Absorptionskante (vergleichbar dem Kantenhub bei Transmissionsspektren) fällt für die Cr-K Spektren deutlich geringer aus als für die Fe-K Spek-

tren. Daher ist bei letzteren ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erwarten. Dagegen sind die Cr-K Spektren besonders sensitiv für störende Einflüsse, wie z.B. Untergrundschwankungen.

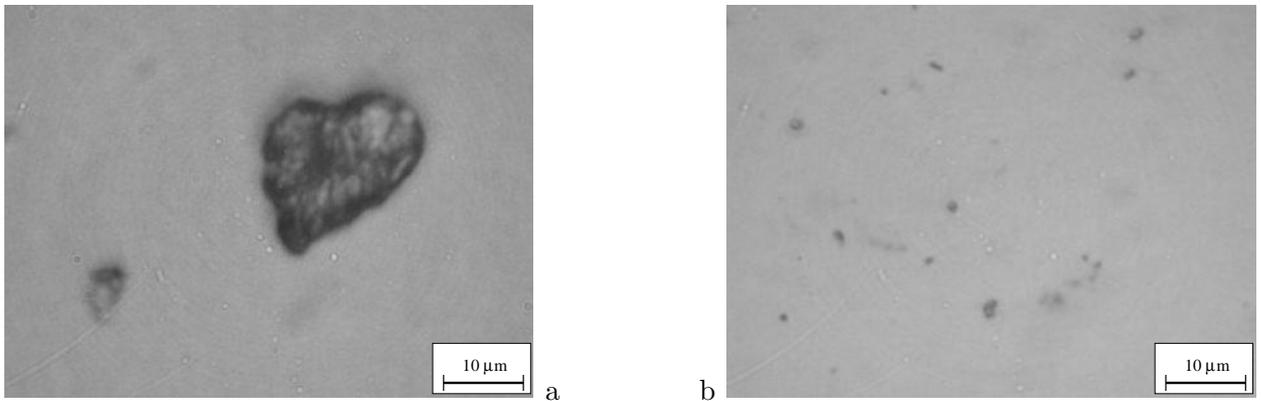


Abbildung 6.2: Mikroskopaufnahmen einer polierten Fe-19Cr Oberfläche (a) und einer oxidierten Fe-45Cr Oberfläche (b).

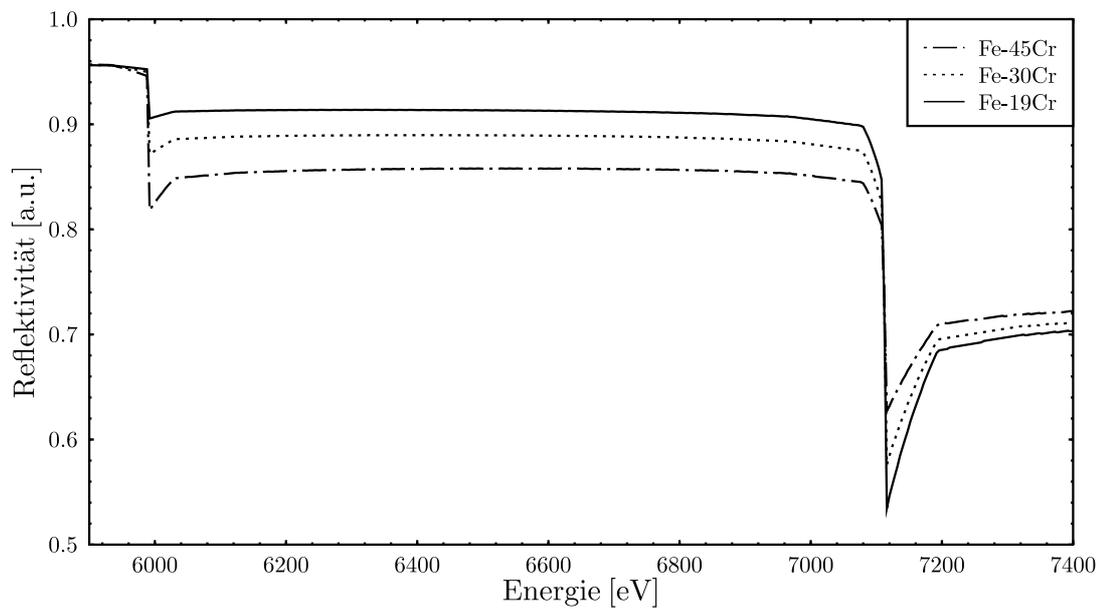


Abbildung 6.3: Berechnete Reflektivität von drei FeCr-Legierungen mit Rauigkeit $\sigma = 2$ nm bei 0.28° Einfallswinkel im Energiebereich 5900-7400 eV

6.3 Durchführung der GIXAS Messungen

Die folgenden GIXAS Spektren wurden an Strahlrohr BN2 an ELSA gemessen (vgl. Kap. 3). Die Ringenergie lag, soweit nicht anders angegeben, bei 2.3 GeV für die Cr-K Spektren und bei 2.7 GeV für die Fe-K Spektren. In den Monochromator wurden Ge(220)-Kristalle (Gitterabstand $2d=4.0 \text{ \AA}$) eingebaut.

Zur optimalen Ausleuchtung der 80 mm langen Proben wurden die Spalte 1 und 2 auf $250 \mu\text{m}$ und der Einfallswinkel auf 0.28° justiert. Spalt 3 wurde mit $700 \mu\text{m}$ Öffnung auf eine Höhe von 2.500 mm oberhalb der Strahlebene positioniert. Um die Absorption im Füllgas zu reduzieren, wurde die Heizzelle auf ca. 200 mbar evakuiert.

Die Fe-K Spektren wurden im Energiebereich 7070-7200 eV aufgenommen, wobei eine Schrittweite von 20 Encoder-Schritten (ca. 0.5 eV) verwendet wurde. Die Integrationszeit betrug in den meisten Fällen 1.0 s pro Datenpunkt, was einer Messzeit von ca. 15 Minuten pro Spektrum entspricht.

Für die Cr-K Spektren wurde der Energiebereich 5960-6090 eV mit einer Schrittweite von 30 Encoder-Schritten (ca. 0.5 eV) abgetastet. Die Integrationszeit betrug überwiegend 1.5 bis 2 Sekunden, bei zunehmender Temperatur und steigendem Rauschen bis zu 5 s. Die Messzeit pro Spektrum lag entsprechend bei 20-35 Minuten.

6.3.1 Der Temperaturverlauf

Die Proben temperatur, gesteuert von einem Newport PID-Regler, wurde im Verlauf der Messreihen von ca. 20°C auf ca. 405°C erhöht. Der Temperaturverlauf ist in Abb. 6.4, 6.5 und 6.6 dargestellt. Die Kurven sind nicht völlig identisch, da die experimentellen Faktoren, wie z.B. die verschiedenen und ggf. zunehmenden Messdauern der Spektren und die Injektionszeiten des Beschleunigers, zwar weitgehend aber nicht vollständig kompensiert werden konnten. Die Ähnlichkeit der Temperaturverläufe war jedoch hinreichend groß, um bei kontinuierlicher Oxidation vergleichbare Proben zu erhalten.

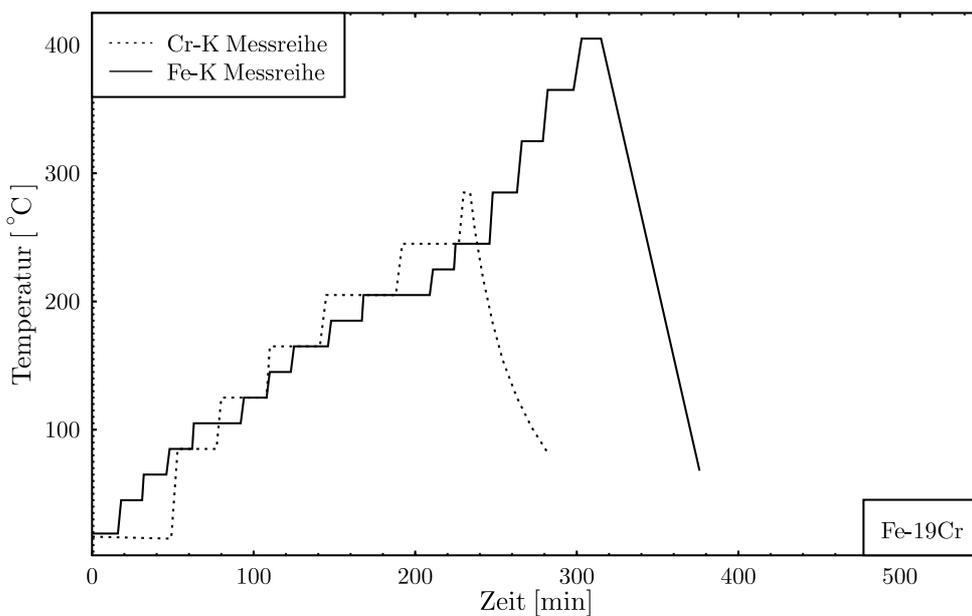


Abbildung 6.4: Temperatur-Verlauf für die Messreihen an Probe Fe-19Cr.

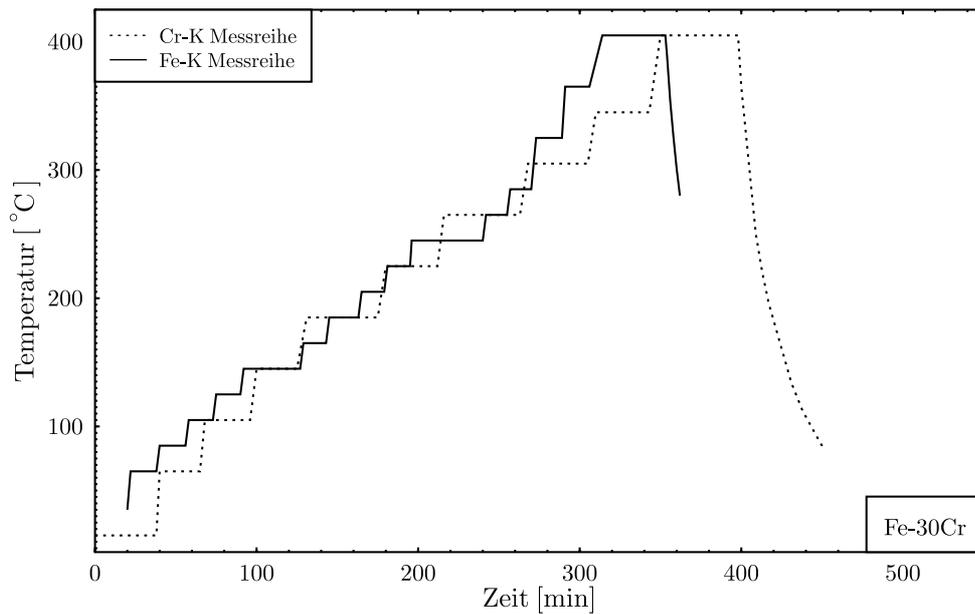


Abbildung 6.5: Temperatur-Verlauf für die Messreihen an Probe Fe-30Cr.

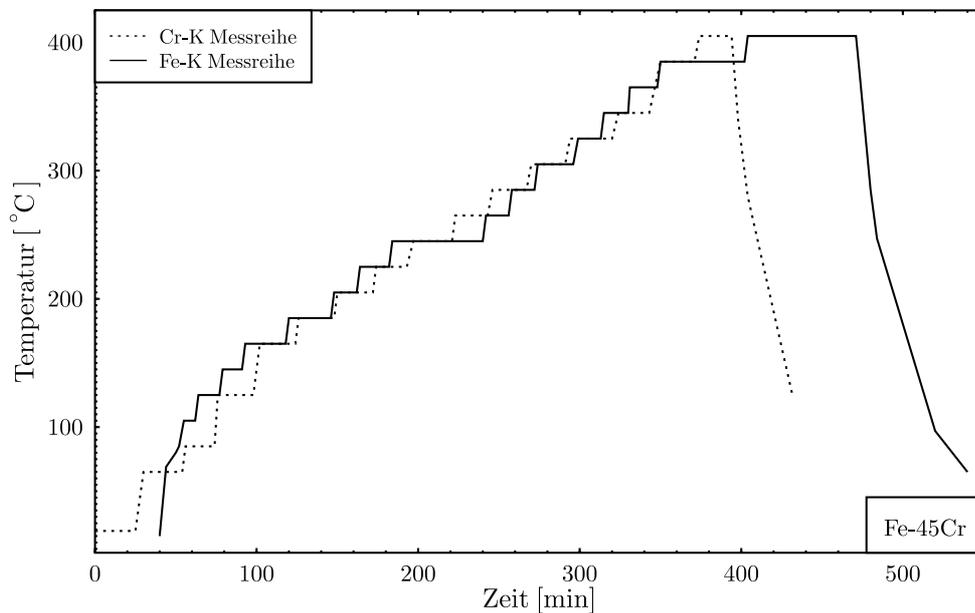


Abbildung 6.6: Temperatur-Verlauf für die Messreihen an Probe Fe-45Cr.

Die Erwärmung erfolgte überwiegend in Temperatur-Schritten von 20°C . Bei längerer Meßdauer pro Spektrum bzw. bei unveränderten Spektren wurde, vornehmlich bei Cr-K, jeder zweite Schritt übersprungen, so dass die Schrittweite bei 40°C lag.

Mit Hilfe dieser Vorkehrungen soll der Nachteil ausgeglichen werden, dass Fe-K und Cr-K Spektren nicht in kurzem Abstand an der selben Probe gemessen werden können. Letzteres ist wegen der aufwändigen Justierung, die ein Kantenwechsel erforderlich macht, nicht sinnvoll. Kleine Abweichungen beim Einbau der Proben für die verschiedenen Messreihen sind unproblematisch, da der Einfluß von Geometrie und Justierung im Laufe der Auswertung ohnehin korrigiert werden muss. Je nach Temperatur dauerten die Heizphasen 1-5 Minuten. Da bei Temperaturänderungen und bei eingeschaltetem Heizstrom (Relais-gesteuert) das Rauschen in den Spektren zunahm, wurde die Temperatur für die Dauer der Messung konstant gehalten. Dennoch war ein deutlicher Anstieg des Rauschens mit der Temperatur zu beobachten, u.a. weil der Regelkreis den Heizstrom in immer kürzeren Abständen zuschalten mußte. Die Gesamtdauer einer Temperatur-Rampe lag bei ca. 300 bis 400 Minuten. Die Rampe für die Cr-K Spektren an Probe Fe-19Cr wurde vorzeitig beendet, da keine verwendbaren Spektren mehr gemessen werden konnten (vgl. Kap. 6.3.2). Das Abkühlen der Probe auf Umgebungstemperatur nahm trotz der Wasserkühlung mehr als eine Stunde in Anspruch. Jedes Spektrum wurde unmittelbar nach Erreichen der Solltemperatur gestartet. Je nach Integrationszeit dauerte es 4-8 Minuten, um den Vorkantenbereich aufzunehmen. Zu diesem Zeitpunkt hat die Oxidationsrate bereits stark abgenommen, da bei dünnen Schichten typischerweise ein logarithmisches Oxidationsgesetz gilt [Rah77]. Im weiteren Verlauf der Aufnahme der Spektren wurden die XANES-Strukturen durch die fortschreitende Oxidation nur wenig verändert. Während des Abkühlvorgangs wurden die Proben ggf. geringfügig nachjustiert und nochmals gemessen. Dadurch konnte der Endzustand mit einem, besonders bei Cr-K Spektren, wesentlich rausch-ärmeren Spektrum bestätigt werden.

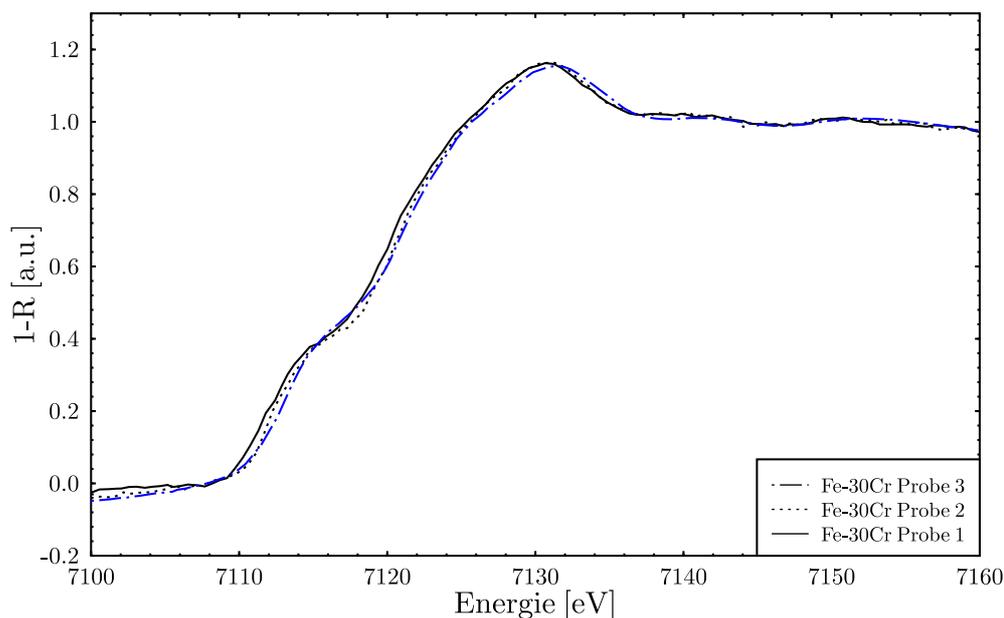


Abbildung 6.7: Vergleich der Fe-K Spektren von 3 Proben der Legierung Fe-30Cr.

Um die Reproduzierbarkeit der Präparation und somit die Vergleichbarkeit der Ausgangssituation der beiden Proben für die Cr-K und Fe-K Messreihen zu überprüfen, wurden drei verschiedene Proben der Legierung Fe-30Cr in drei Strahlzeiten an der Fe-K Kante gemessen. Die Spektren (vgl. Abb. 6.7) waren im Rahmen der Justierungs- und Messgenauigkeit als identisch anzusehen. Die leichte Verschiebung der Kantenlage resultiert aus den unterschiedlichen Einfallswinkeln von 0.25 bis 0.28°

6.3.2 Darstellung der gemessenen GIXAS Spektren

Um die XANES Strukturen in den GIXAS Spektren hervorzuheben, wird jeweils aus der gemessenen Reflektivität R die Größe $1-R$ berechnet und auf einen Kantenhub von 1 normiert. Dabei ist zu beachten, dass $1-R$ in der Regel nicht dem Absorptionskoeffizienten entspricht. Auch bei der vereinfachten Betrachtung einer Abfolge von Transmission eines absorbierenden aber nicht reflektierenden Materials der effektiven Dicke d und anschließender Reflexion an einem nicht absorbierenden Substrat der Reflektivität R geht der Absorptionskoeffizient μ_{lin} exponentiell in die reflektierte Intensität

$$I_{\text{Ref}} = I_0 e^{-\mu_{\text{lin}} d / \sin \theta} R \quad (6.1)$$

ein (vgl. Gleichung (2.1)). Nur für Schichten, die wesentlich dünner sind als eine Absorptionslänge, d.h. $d / \sin \theta \ll (\mu_{\text{lin}})^{-1}$, kann der Exponentialterm durch eine lineare Näherung ersetzt werden. Dann stimmt $1-R$ gerade mit dem normierten Transmissionsspektrum überein.

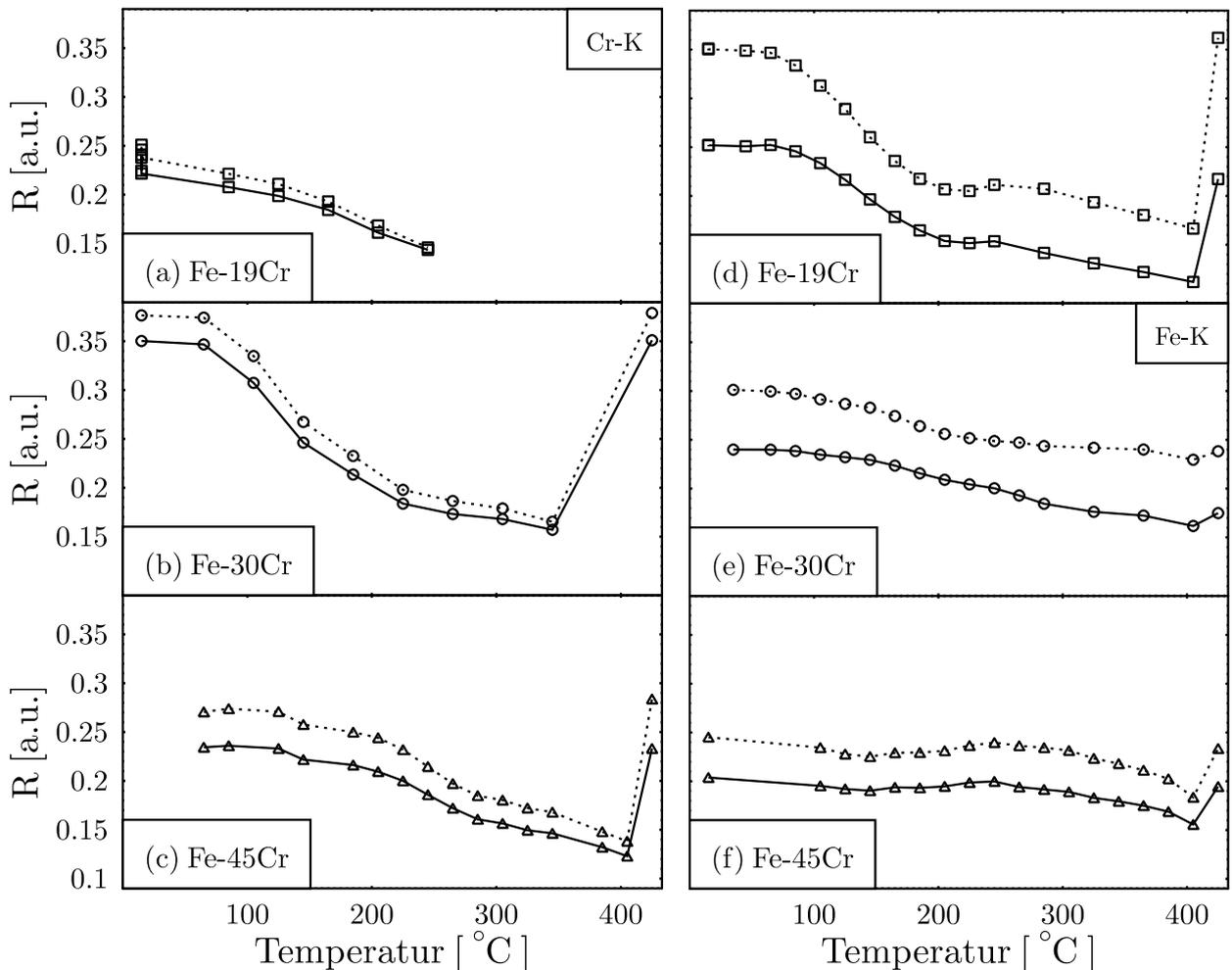


Abbildung 6.8: Reflektivitäten unter- und oberhalb (gepunktete bzw. durchgezogene Linien) der K-Kanten von Cr und Fe in Abhängigkeit von der Temperatur für die Legierungen Fe-19Cr (a, d), Fe-30Cr (b, e) und Fe-45Cr (c, f)

Um die bei der Normierung von 1-R verloren gehende Information ebenfalls nutzen zu können, werden die gemessenen Reflektivitätsspektren auf einfache Weise parametrisiert. Dazu wird jeweils in einem Energiebereich unterhalb und oberhalb der Absorptionskante der mittlere Wert für die Reflektivität bestimmt, d.h. jedem Spektrum wird je ein Wert für Vorkante (VK) und Nachkante (NK) zugeordnet. Für die Cr-K Spektren gelten die Bereiche 5982-5986 eV (VK) bzw. 6020-6025 eV (NK) und für die Fe-K Spektren die Bereiche 7105-7110 eV (VK) bzw. 7145-7155 eV (NK). Der Verlauf von VK und NK in Abhängigkeit von der Temperatur lässt sich an Abb. 6.8 verfolgen.

Zunächst ist zu bemerken, dass sich die Reflektivität an beiden Kanten und für alle Proben in einem recht ähnlichen Wertebereich bewegt. Tendenziell sinkt die Reflektivität bei steigender Temperatur. Die Messungen an abgekühlten Proben (in Abb. 6.8 (b), (c) und (f) bei 425°C eingezeichnet; in (d) nicht neu justiert) zeigen jedoch, dass das Absinken durch erneute Justierung weitgehend ausgeglichen werden kann und somit auf experimentelle Faktoren zurückzuführen ist. Diese apparativen Faktoren werden in Kap. 6.4 diskutiert.

Der Unterschied zwischen VK und NK nimmt mit der Absorption zu. Wie erwartet ist die Absorption für Cr-K bei Fe-19Cr nur gering (vgl. Abb. 6.8 a) und steigt für die verschiedenen Messungen in der Reihenfolge (a), (b), (c), (f), (e) und (d). Je größer die Absorption, desto deutlicher heben sich die XANES Strukturen vom Rauschen ab. Umgekehrt waren oberhalb von ca. 205°C die Strukturen des Cr-K Spektrums nicht mehr hinreichend klar vom Untergrund bzw. Rauschen zu trennen. Dieses Problem tritt bei höheren Temperaturen auch bei Fe-30Cr auf (vgl. Abb. 6.8 b). Die Spektren an der K-Kante des in den Legierungen dominierenden Fe waren durchgehend von besserer Qualität.

Die im Verlauf der Temperaturrampe (vgl. Abb. 6.4) an Probe Fe-19Cr aufgenommenen Cr-K und Fe-K GIXAS Spektren sind in Abb. 6.9 dargestellt. Entlang der Hilfslinien A bzw. B lässt sich mit steigender Temperatur ein Absinken der Vorkantenschulter und ein Anstieg der „whiteline“ in den Cr-K Spektren verfolgen. Die Spektren zeigen von Beginn an einen hohen Beitrag von Cr₂O₃. Oberhalb von ca. 125°C setzen deutliche Störungen durch Untergrund und Rauschen ein. Die „whiteline“ wird stark überhöht und die Vorkantenschulter verschwindet. Daher ist für Cr im Bereich der Informationstiefe von einer vollständigen Oxidation auszugehen.

Der Oxidationsverlauf in den Fe-K Spektren wird entlang der Hilfslinien E, F, G und H deutlich (vgl. Abb. 6.9b). Die anfangs ausgeprägte Vorkantenschulter (E) sinkt ab ca. 105°C sichtbar ab und verschwindet im weiteren Verlauf der Oxidation fast vollständig. Der Übergang von α -Fe zu Fe₂O₃ wird an der Verschiebung der Kantenlage (F) und an der Struktur der „whiteline“ (G und H) deutlich. Das Fe-K GIXAS Spektrum des Endproduktes entspricht jedoch nicht dem GIXAS Spektrum von Fe₂O₃, sondern dem zusätzlich eingezeichneten Transmissionsspektrum (vgl. F, G und H). Dies weist auf den eingangs erwähnten Fall hin, dass das an der Oberfläche entstandene Fe-Oxid zwar zur Absorption, aber nicht zur Reflexion beiträgt. Der genaue Oxidationsverlauf wird im Rahmen der numerischen Anpassung geklärt.

Ob ein ähnlicher Effekt auch in den Cr-K Spektren auftritt, ist hier nicht zu erkennen. Einerseits reicht die Temperaturrampe nicht weit genug und andererseits unterscheiden sich das GIXAS Spektrum und das Transmissionsspektrum von Cr₂O₃ nur geringfügig. Die Verschiebung der „whiteline“ beträgt weniger als 1 eV.

Hinweise auf andere Oxide, ausser Cr₂O₃ und Fe₂O₃, sind bei einem ersten Vergleich mit den umgerechneten Referenzen (vgl. Kap. 5.2) nicht sichtbar (vgl. auch die numerische Anpassung in Kap. 6.5).

Die Spektren zu Probe Fe-30Cr finden sich in Abb. 6.10, der Temperaturverlauf in Abb. 6.5. Insgesamt sind die Spektren und der Oxidationsverlauf ähnlich denen der Probe Fe-19Cr. Die Messung von Cr-K Spektren war bis 345°C möglich, dann wurde das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu schwach. Die anschließende Messung an der abgekühlten Probe, d.h. ohne Störung durch Heizungs- und

Temperatureffekte, stimmt sehr gut mit dem Spektrum von Cr_2O_3 überein. Zu Beginn ist die Vorkantenschulter (A) bei Fe-30Cr etwas ausgeprägter als bei Fe-19Cr.

In den Fe-K Spektren wird der Oxidationsverlauf entlang (E) und (F) deutlich. Die Struktur der „whiteline“ (Linien G und H) zeigt, dass das Endprodukt der Oxidation auch bei Fe-30Cr dem Transmissionsspektrum von Fe_2O_3 entspricht, d.h. das gebildete Fe-Oxid trägt nicht zur Reflexion bei.

Die im Verlauf der Temperaturrampe (vgl. Abb. 6.6) an Probe Fe-45Cr gemessenen Cr-K und Fe-K GIXAS Spektren sind in Abb. 6.11 dargestellt. Die Aussagen zu den Spektren von Fe-19Cr und Fe-30Cr gelten hier analog. Die Cr-K Spektren zeigen den Anstieg des Oxidanteils vom teilweise oxidierten Anfangszustand bis zum Endprodukt Cr_2O_3 . Die Fe-K Spektren entsprechen zu Beginn nahezu α -Fe und gehen ab ca. 185°C mit steigendem Oxidanteil über zum Transmissionsspektrum von Fe_2O_3 . Die Breite der „whiteline“ ist dabei etwas geringer als bei der Referenz (vgl. Abb. 6.11 Linien G und H).

Allgemein ist bei den Oxidspektren von Cr und Fe an allen drei Legierungen zu beobachten, dass die „whiteline“ schmäler und höher ist als bei den Referenzen. Anhand der Fe-K Spektren bei niedrigen Temperaturen erkennt man, dass dieser Effekt bei der Reflexion am nicht oxidierten Substrat nicht auftritt. Die XANES Struktur in den berechneten Reflexionsreferenzen wird durch die Struktur der zugrundeliegenden Transmissionsreferenz bestimmt. Die Referenzsubstanzen liegen dabei als Folie oder Pulver vor und besitzen eine Dicke bzw. Körnung im Mikrometerbereich. Dabei ist das Verhältnis von Oberflächenatomen zu Volumenatomen sehr gering. Dieses Verhältnis ist auch bei der GIXAS Messung an einem Halbraum bzw. einem dicken Substrat klein, so dass die XANES Strukturen sich mit der in Kap. 2 dargestellten Methode gut übertragen lassen. Bei einer dünnen Oxidschicht von wenigen Atomlagen Dicke ist eine andere Situation gegeben. Hier ist das Verhältnis von Oberflächenatomen zu Volumenatomen deutlich größer. Durch den Oberflächendipol und die fehlenden Nachbaratome erhalten die Metallatome eine etwas stärkere positive Ladung als im Volumen. In den XANES Spektren bewirkt dies eine Verschiebung zu höheren Energien. Zusätzlich zu den Oberflächeneffekten ist durch die geringe Materialmenge evtl. auch die Bandstruktur nicht mit der im Volumen ausgebildeten identisch. Dies könnte zu einer Veränderung der Endzustandsdichte und damit zu einer schmaleren „whiteline“ führen.

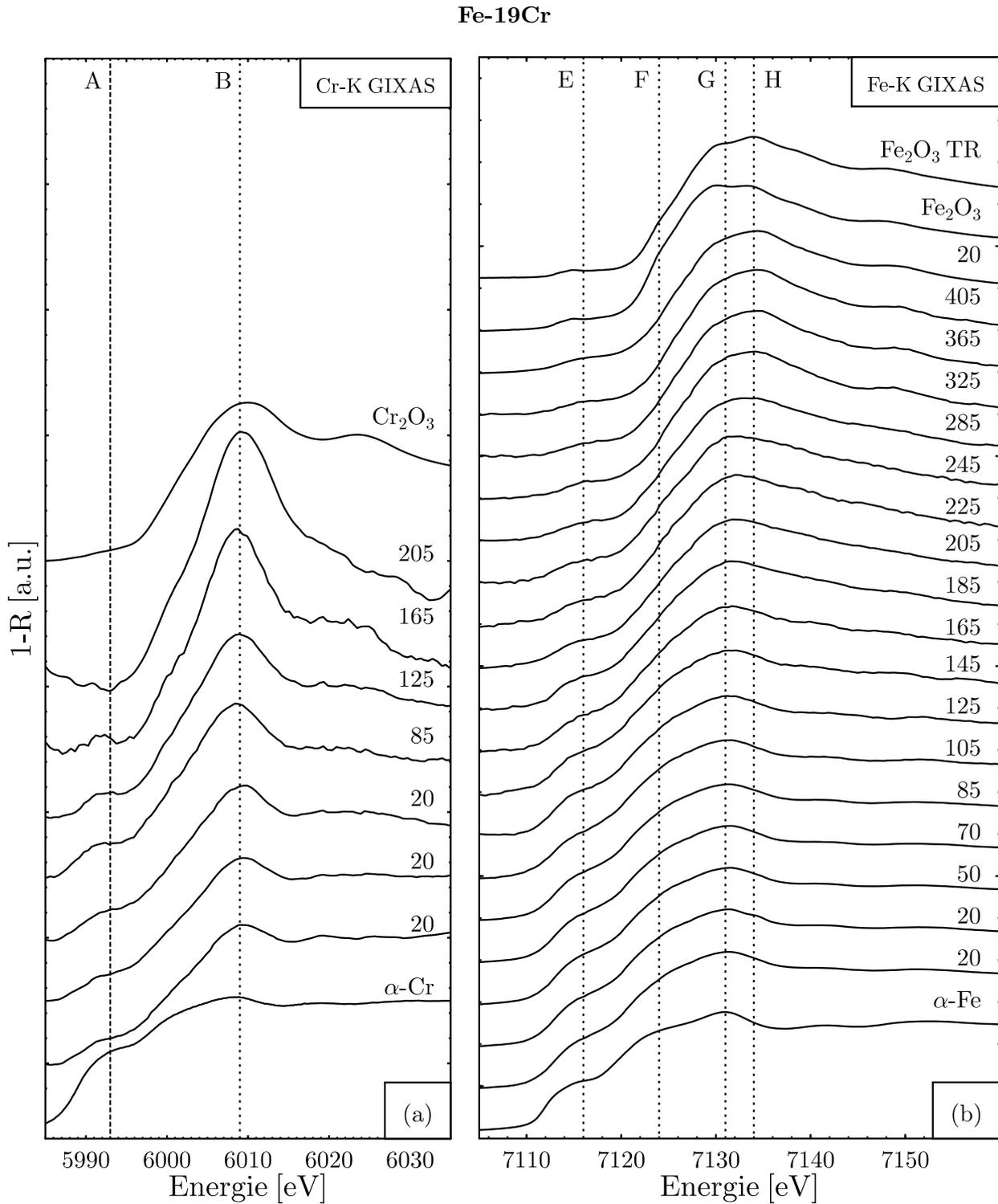


Abbildung 6.9: Normierte Cr-K (a) und Fe-K (b) GIXAS Spektren der Legierung Fe-19Cr bei zunehmender Temperatur [°C]. Zum Vergleich sind die GIXAS Spektren von α -Fe und Fe_2O_3 sowie das Transmissionsspektrum von Fe_2O_3 (TR) dargestellt. Strukturveränderungen im Verlauf der Oxidation lassen sich anhand der Hilfslinien verfolgen

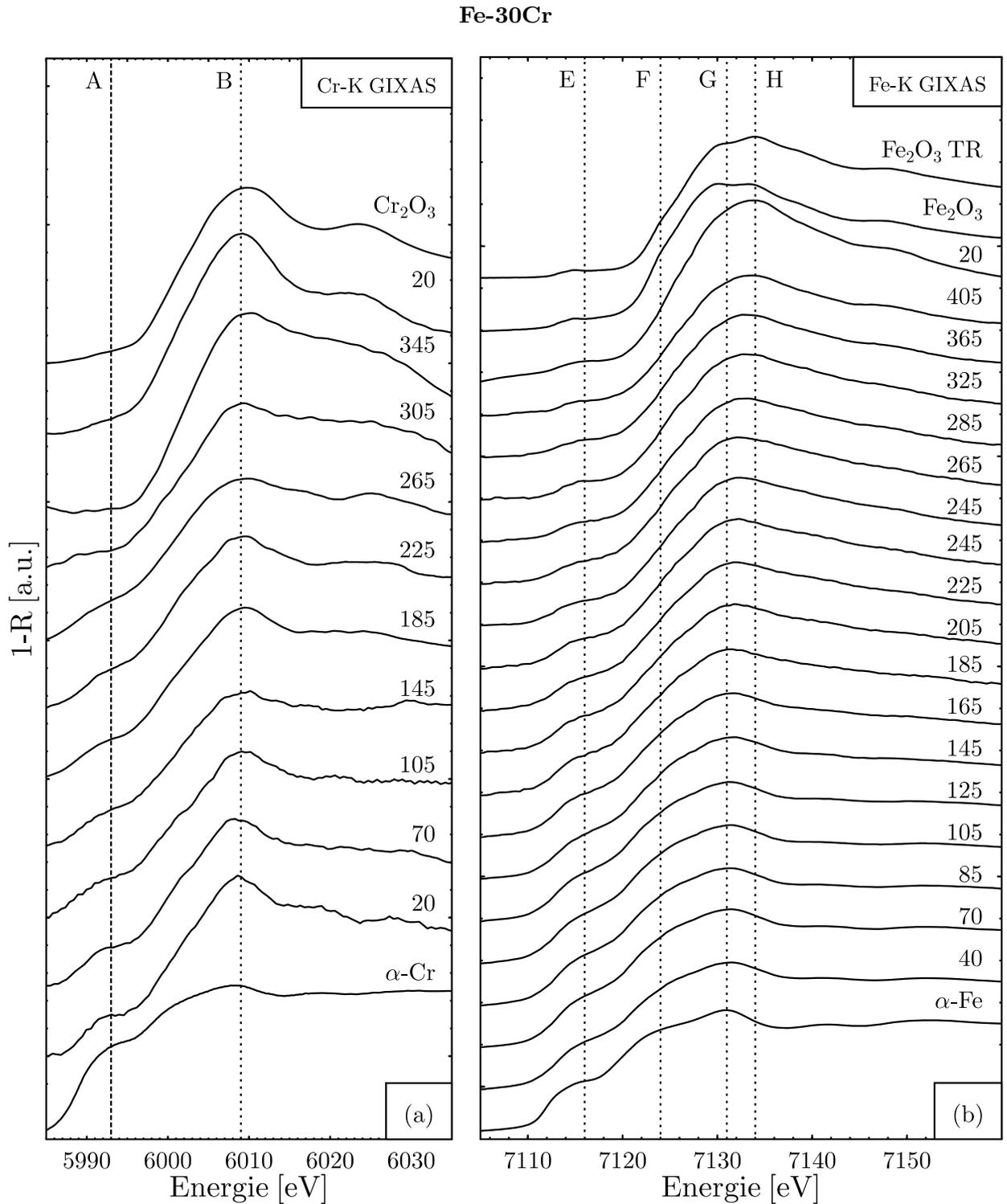


Abbildung 6.10: Normierte Cr-K (a) und Fe-K (b) GIXAS Spektren der Legierung Fe-30Cr bei zunehmender Temperatur [°C]. Zum Vergleich sind die GIXAS Spektren von α -Fe und Fe_2O_3 sowie das Transmissionsspektrum von Fe_2O_3 (TR) dargestellt. Strukturveränderungen im Verlauf der Oxidation lassen sich anhand der Hilfslinien verfolgen

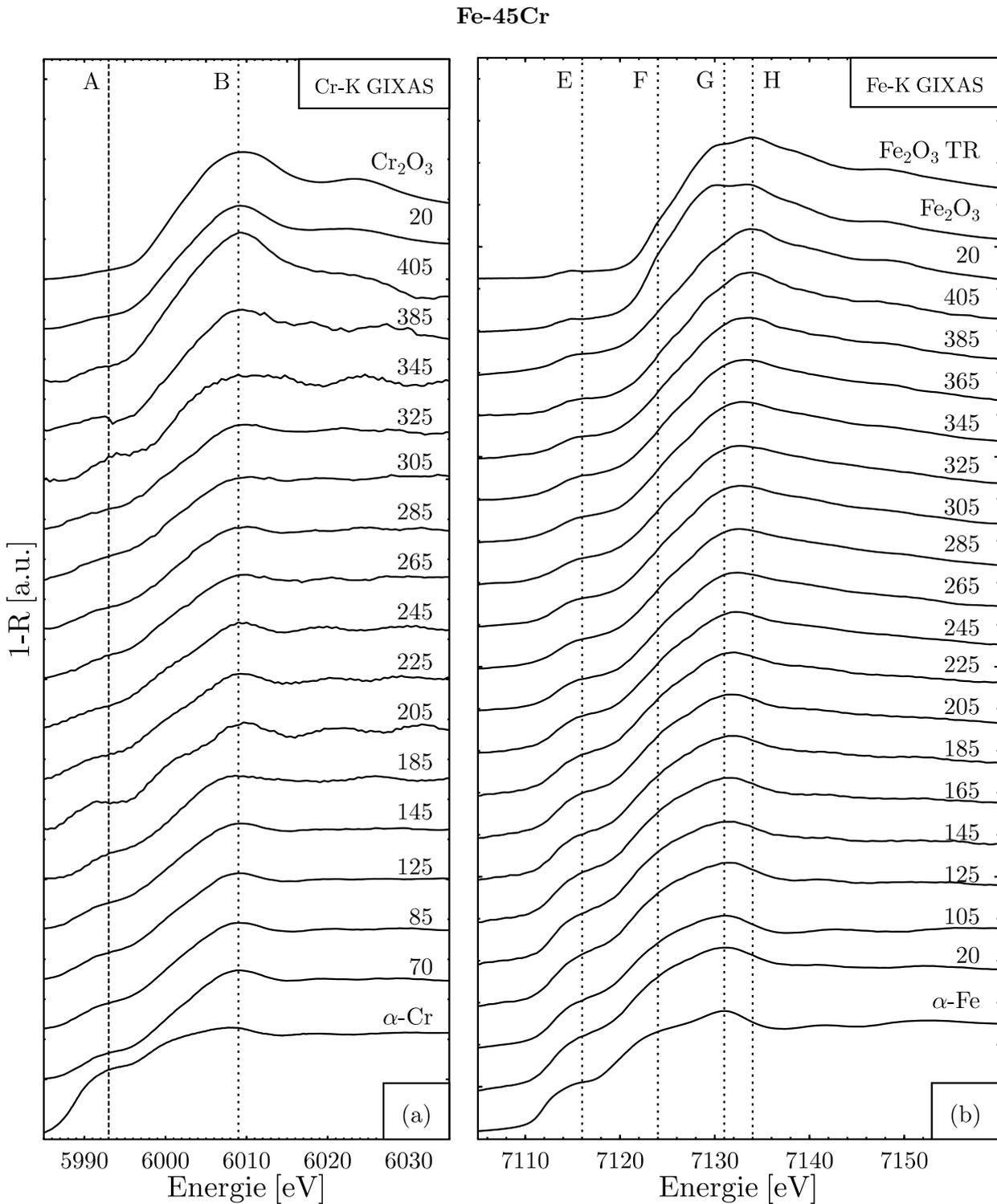


Abbildung 6.11: Normierte Cr-K (a) und Fe-K (b) GIXAS Spektren der Legierung Fe-45Cr bei zunehmender Temperatur [°C]. Zum Vergleich sind die GIXAS Spektren von $\alpha\text{-Fe}$ und Fe_2O_3 sowie das Transmissionsspektrum von Fe_2O_3 (TR) dargestellt. Strukturveränderungen im Verlauf der Oxidation lassen sich anhand der Hilfslinien verfolgen

6.4 Auswirkungen und Bestimmung der Rauigkeit

Für die Berechnung der transformierten Referenzen, die die Grundlage der numerischen Anpassung bilden, muß die Rauigkeit σ der Oberflächen bekannt sein (vgl. Kap. 2). Im Verlauf der Oxidschichtbildung kann es zur Ausbildung unterschiedlicher Oberflächen- bzw. Grenzflächenstrukturen der einzelnen Phasen kommen, so dass bis zu vier verschiedene Rauigkeitswerte denkbar sind. Dabei ist u.a. zu erwarten, dass die Rauigkeit der Oxidschicht zunimmt während die Rauigkeit der Oxid-Substrat-Grenzfläche sich nur wenig verändert.

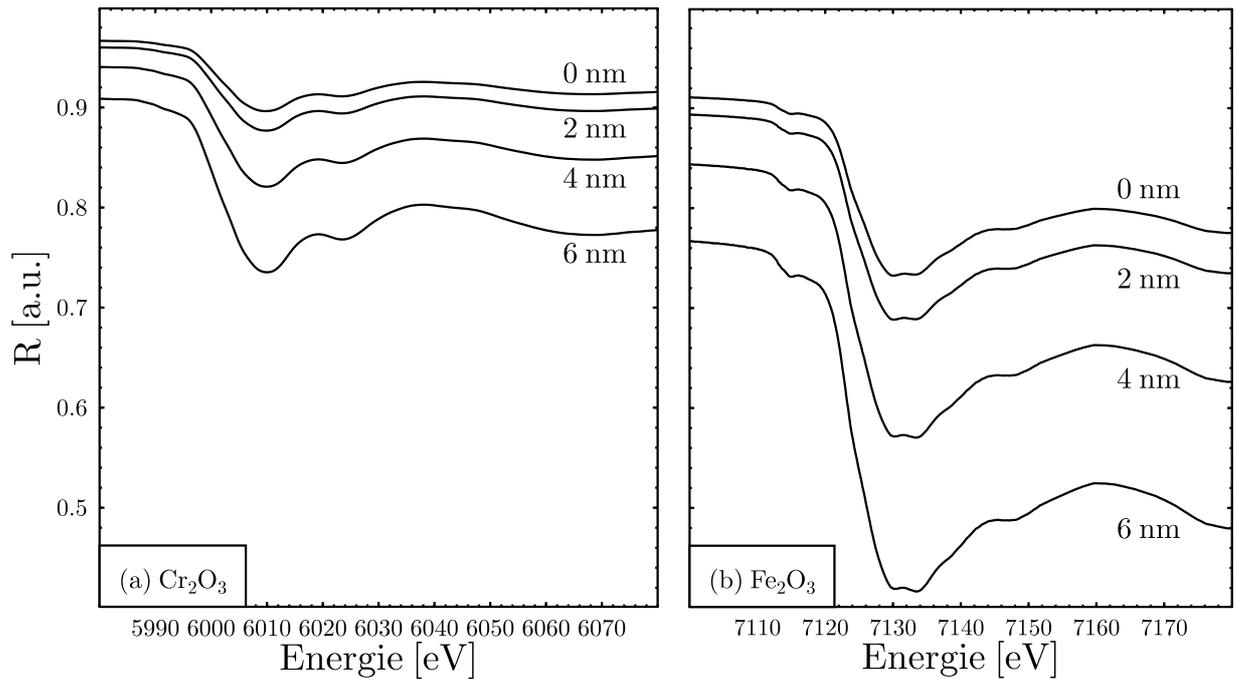


Abbildung 6.12: Berechnete Reflektivität R an (a) Cr_2O_3 und (b) Fe_2O_3 bei 30% Cr-Gehalt für Rauigkeiten σ von 0 nm, 2 nm, 4 nm und 6 nm.

Methoden zur Berechnung der Auswirkungen der Rauigkeit auf die Reflektivität und die Strukturen im XANES Bereich wurden bereits in Kap. 2.3.4 dargestellt. Abb. 6.12 zeigt die Reflektivität von (a) Cr_2O_3 und (b) Fe_2O_3 am Beispiel von Fe-30Cr für die Rauigkeiten 0 nm, 2 nm, 4 nm und 6 nm. Die Reflektivität nimmt im Vorkantenbereich (VK) und im Nachkantenbereich (NK) jeweils in verschiedenem Maße ab. Darin unterscheidet sich der Einfluss der Rauigkeit von den Auswirkungen des Cr-Gehalts, der sich bei den Cr-K Spektren nur auf den Nachkantenbereich und bei den Fe-K Spektren fast nur auf den Vorkantenbereich auswirkt (vgl. Abb. 6.21). In den normierten Spektren der Form $1-R$ wirken sich Rauigkeiten von 0 nm bis 6 nm kaum auf die XANES Strukturen aus (vgl. Abb. 5.7), d.h. durch die Normierung wird ein großer Teil der rauigkeitsbedingten Amplitudenveränderungen kompensiert.

Dennoch soll an dieser Stelle durch Modellrechnungen geklärt werden, wie sich eine abweichende Rauigkeit der Referenzen auf die numerische Analyse der gemessenen Spektren mit Fit-Gleichung (2.67) auswirkt. Dazu werden aus den transformierten Referenzen von Fe und Fe_2O_3 bzw. Cr und Cr_2O_3 mit Hilfe des einfachen Schichtmodells gemäß der Gleichung (2.66) für R_{ESM} Spektren für Oxidschichtdicken von 0.5 bis 9.5 nm generiert, wobei für die Rauigkeit $\sigma = 0$ nm angenommen wird. Diese Spektren werden wiederum auf den Bereich 7145-7155 eV für Fe-K bzw. 6020-6025 eV

für Cr-K normiert. Als Beispiel wurden bereits die Fe-K Spektren zu Fe-30Cr in Abb. 2.23 gezeigt. Anschließend werden die generierten Spektren nacheinander mit Referenzen der Rauigkeiten $\sigma = 0$ nm und $\sigma = 2.5$ nm numerisch angepasst. Das Ergebnis der Fe-K und Cr-K Anpassung für $d=0-9$ nm mit Rauigkeiten $\sigma = 2.5$ nm ist praktisch identisch zur Anpassung mit $\sigma = 0$ nm, die am Beispiel von Fe-30Cr in Abb. 2.24 bereits dargestellt wurde.

Bemerkenswert ist, dass bei Fe-K Anpassungen mit den drei Referenzen Fe, Fe₂O₃ und Fe₃O₄ zwar die Anteile von Fe und die ggf. addierten Anteile der Fe-Oxide unverändert bleiben, wobei aber mit zunehmender Abweichung der Rauigkeit der Anteil von Fe₃O₄ steigt, obwohl Fe₃O₄ in keinem der generierten Spektren enthalten ist.

Eine Differenz der Rauigkeit von Referenzspektren und zu untersuchenden Spektren in der Größenordnung 2.5 nm führt somit zu vernachlässigbaren Fehlern bei der Anpassung. Erst bei Differenzen ab ca. 6 nm sind deutliche Änderungen zu erwarten vgl. Abb. 5.7.

Auch wenn die numerische Anpassung der normierten Spektren durch eine fehlerhaft bestimmte Rauigkeit zunächst nicht beeinflusst wird, muss die Rauigkeit bei der Interpretation der Ergebnisse und bei der Übertragung in das Schichtmodell berücksichtigt werden. Die Notwendigkeit, die Rauigkeit zu bestimmen, besteht also unverändert.

Eine Bestimmung der Rauigkeit σ der realen Oberflächen kann mit Hilfe der gemessenen GIXAS-Spektren selbst erfolgen. Eine zweite Abschätzung ergibt sich aus Oberflächenprofilen, die durch Abtastung der Oberfläche mit einer Nadelspitze bestimmt wurden.

6.4.1 Bestimmung der Rauigkeit mittels GIXAS Spektren

Die gemessene Reflektivität $R' = I'/I'_0$ wird beeinflusst von der ausgeleuchteten Fläche, der Probenjustierung, der Strahldivergenz, der Absorption von Füllgas und Kaptonfenster, den Spaltöffnungen und den Eigenschaften der Ionisationskammern. Dadurch weicht die gemessene Reflektivität R' um einen Faktor, der hier als GF bezeichnet wird, von der tatsächlichen Reflektivität R der Oberfläche ab. GF kann für jedes Spektrum verschieden sein und sich z.B. beim Heizvorgang verändern. Innerhalb eines Spektrums ist GF jedoch annähernd konstant, so dass die Möglichkeit besteht, den Faktor von anderen Einflüssen zu trennen und zu eliminieren.

Rauigkeit, Chromgehalt der Legierung und die XANES Strukturen wirken sich in verschiedener, charakteristischer Weise auf die Spektren aus (vgl. Abb. 6.12 und 6.21). Für eine einfache Parametrisierung wurde jedem Spektrum ein Vorkanten- und ein Nachkantenwert, VK bzw. NK, für die Reflektivität zugeordnet (vgl. Kap 6.3.2). Die Werte für VK und NK lassen sich einerseits für gemessene Spektren direkt (vgl. Abb. 6.8) und andererseits für simulierte Spektren als Funktion von Rauigkeit, Chromgehalt und XANES Struktur berechnen. Da der apparative Faktor GF Vorkante und Nachkante in annähernd gleicher Weise beeinflusst, fällt er bei der Bildung des Quotienten NK/VK heraus. Der Quotient NK/VK für die gemessenen GIXAS Spektren ist in Abb. 6.13 dargestellt.

Somit können die Quotienten NK/VK für gemessene und simulierte Spektren prinzipiell miteinander verglichen werden, wobei für letztere einige Annahmen gelten, die den Parameterraum einschränken. Zunächst zeigt ein grober XANES „fingerprint“ Vergleich der Oxidationsmessreihen mit verschiedenen Referenzspektren, dass im Wesentlichen ein Übergang von Cr zu Cr₂O₃ bzw. von Fe zu Fe₂O₃ stattfindet (vgl. Kap. 6.3.2). Oberhalb von ca. 300°C dominiert an beiden Absorptionsskanten der Oxidanteil. Bei Raumtemperatur dominiert das nicht oxidierte Fe gegenüber Fe₂O₃ während Cr und Cr₂O₃ zu nahezu gleichen Anteilen vorhanden sind. Da bei den nicht oxidierten Spektren weniger Abweichung vom nominellen Cr-Gehalt zu erwarten ist, eignen sich Fe und Cr tendenziell besser als die oxidierten Referenzen für die Bestimmung der Rauigkeit. Daher wird bei Raumtemperatur die Referenz von α -Fe zum Vergleich herangezogen.

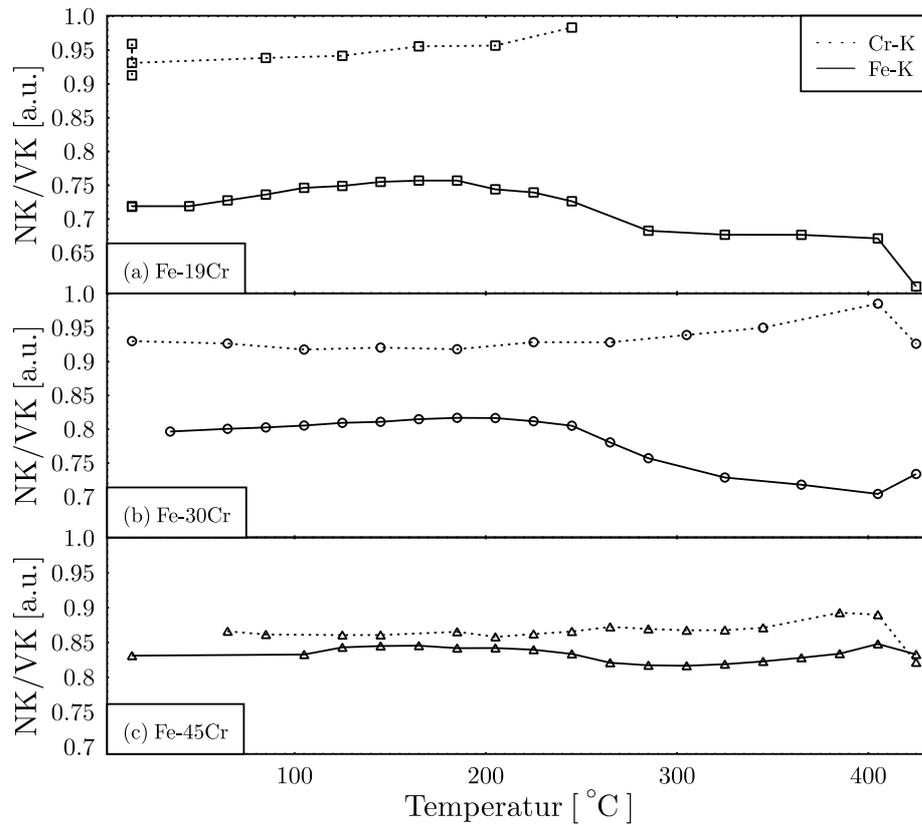


Abbildung 6.13: Quotient NK/VK für die Cr-K und Fe-K GIXAS Spektren der drei Legierungen (a) Fe-19Cr, (b) Fe-30Cr und (c) Fe-45Cr

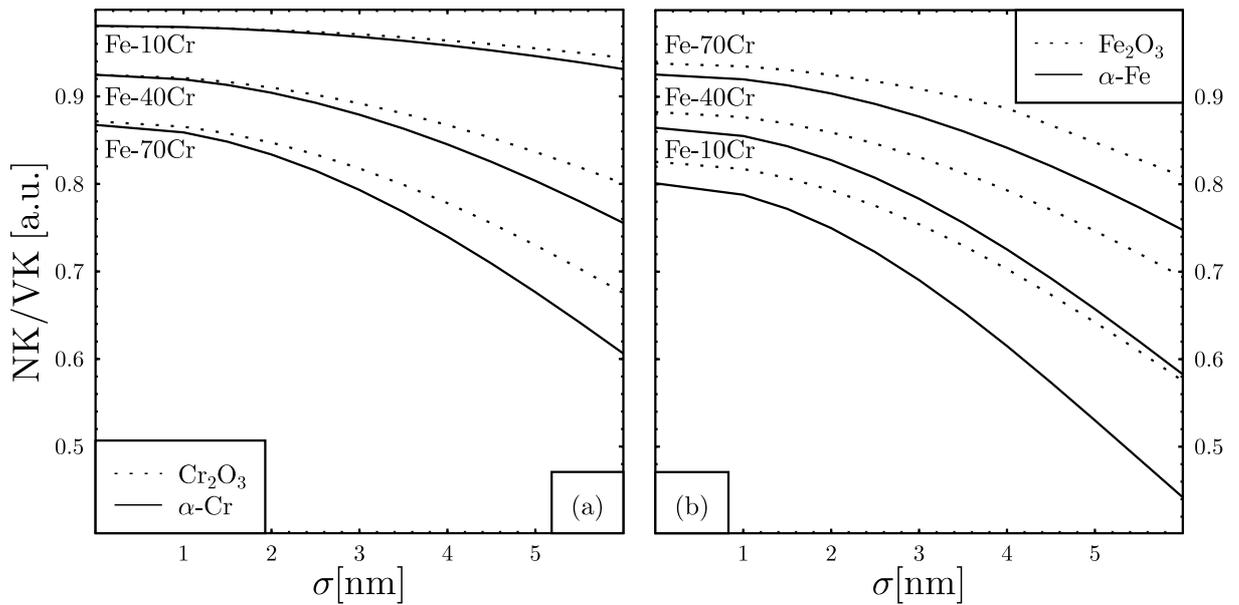


Abbildung 6.14: Quotient NK/VK als Funktion der Rauigkeit für die Referenzen α -Cr und Cr_2O_3 (a) sowie α -Fe und Fe_2O_3 (b) mit jeweils 10, 40 und 70 Atom-% Cr.

Neben der Rauigkeit lässt sich als zweiter Parameter auch der Cr Gehalt in den Referenzen variieren. Hier genügt für den Vergleich ein Wertebereich von $\pm 10\%$ um den nominellen Cr Gehalt in der Legierung. Dies widerspricht nicht den höheren Anreicherungen, die sich in den folgenden Kapiteln ergeben werden, da die An- bzw. Abreicherung sich in der Summe auf den Kantenhub der Spektren und damit auf den Vergleich mit einem einzelnen Referenzspektrum nur wenig auswirkt. Abb. 6.14 zeigt den Quotienten NK/VK als Funktion der Rauigkeit für die simulierten Referenzen von α -Cr und Cr_2O_3 sowie α -Fe und Fe_2O_3 bei einem Cr-Gehalt von 10, 40 und 70 Atom-%. Mit steigendem Cr-Gehalt nimmt NK/VK in den Cr-K Spektren ab und in den Fe-K Spektren zu.

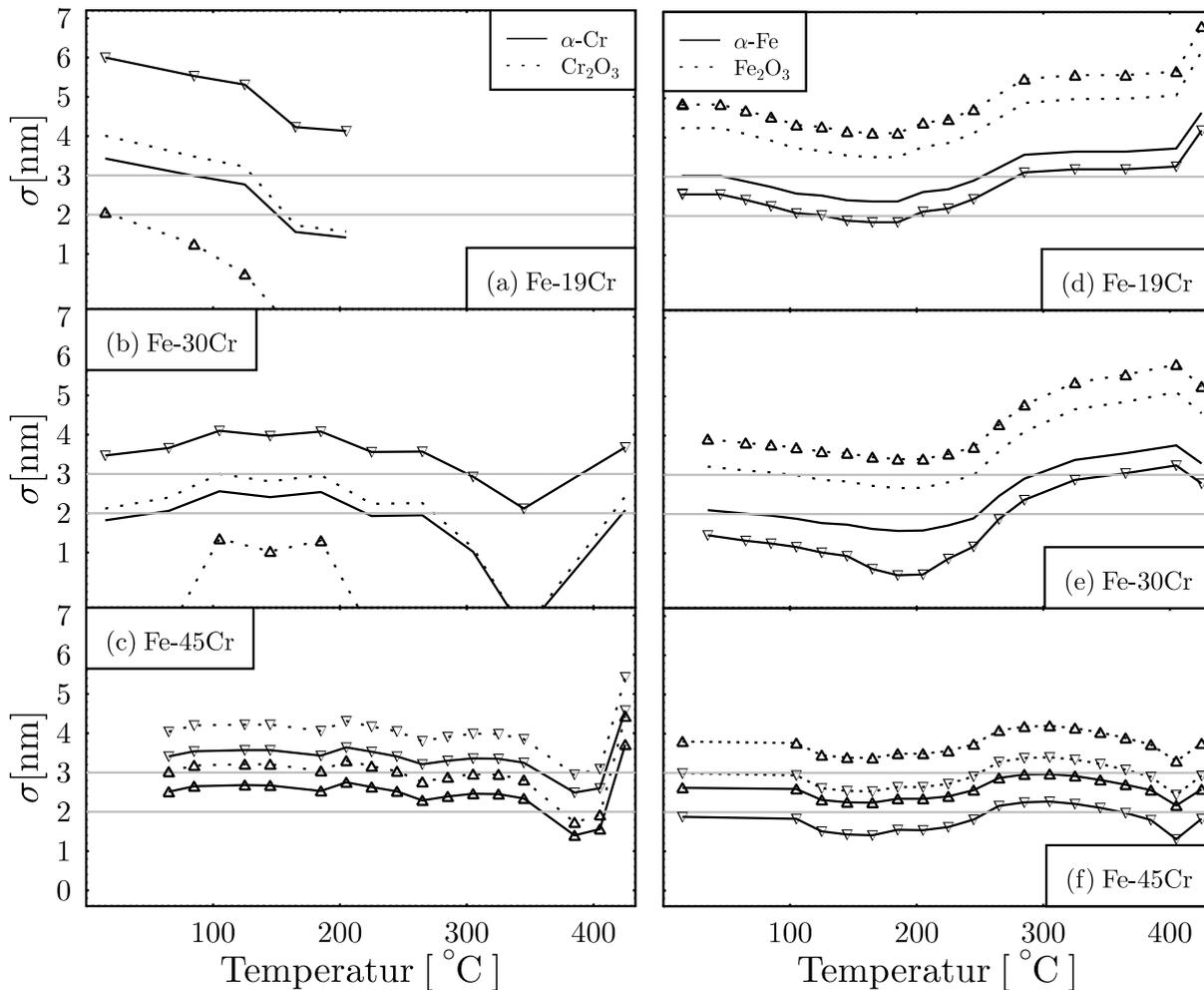


Abbildung 6.15: Bestimmung der Rauigkeit σ im Verlauf der Oxidation aus Cr-K und Fe-K Spektren der Legierungen Fe-19Cr (a,d), Fe-30Cr (b,e) und Fe-45Cr (c,f). Um 5% (c,f) bzw. 10% (Rest) nach oben und unten abweichende Cr-Gehalte der Referenzen sind mit Dreiecken gekennzeichnet

Abbildung 6.15 zeigt den Temperaturverlauf der Rauigkeit σ für die drei untersuchten Legierungen, wobei für Fe-19Cr die Referenzen von α -Cr und α -Fe mit einem Cr-Gehalt von jeweils 10 und 20 Atom-% und die Referenzen Cr_2O_3 und Fe_2O_3 mit einem Cr-Gehalt von je 20 und 30 Atom-% verwendet wurden. Bei der Legierung Fe-30Cr wurden 20 und 30 Atom-% für das Substrat sowie 30 und 40 Atom-% für die Oxide benutzt. Bei Fe-45Cr lauten die Werte in beiden Fällen 40 und

50 Atom-%. In Abb. 6.15 sind nach oben abweichende Cr-Gehalte der Referenzen mit einem nach oben gerichteten Dreieck markiert und umgekehrt. Rauigkeitswerte kleiner Null resultieren, wenn NK/VK-Werte nicht zugeordnet werden können. Es zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung der auf Cr-K und Fe-K basierenden Rauigkeitswerte, die von zwei verschiedenen, gleichzeitig polierten Proben stammen.

Bei Fe-19Cr lässt sich anhand der Fe-K Spektren die Rauigkeit bis ca. 300°C mit ca. 2.5 ± 0.5 nm angeben (vgl. Abb. 6.15 d). Wegen der stärkeren Oxidation von Cr und der unbekanntem Cr-Anreicherung im Oxid ist die Bestimmung mittels Cr-K mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Der Mittelwert von 2.5 nm wird in diesem Rahmen bestätigt. Oberhalb von ca. 300°C wird auch bei Fe-K das Oxid dominant, d.h. die Abschätzung von σ muss mit Fe₂O₃ erfolgen. Bis zum Endzustand (bei 425°C eingezeichnet) steigt die Rauigkeit auf bis zu 7 nm an.

Bei Fe-30Cr beträgt die Rauigkeit bei Bestimmung mit α -Cr und α -Fe im Bereich bis ca. 300°C etwa 2.0 nm (vgl. Abb. 6.15 b, e). Anschließend zeigen die Fe-K Spektren einen klaren Anstieg der Rauigkeit während bei Cr-K die Rauigkeit scheinbar zwischenzeitlich sinkt. Dies ist ein Hinweis auf Unterschiede im Oxidationsverhalten von Fe und Cr und darauf, dass das Oxid nach Aussen hin Fe-reicher wird. Am Ende liegt die Rauigkeit bei bis zu 6 nm.

Die Rauigkeit von Fe-45Cr verändert sich im gesamten Temperaturverlauf nur wenig (vgl. Abb. 6.15 c, f). Als Mittelwert wird $\sigma = 2.5$ nm verwendet. Erst nach dem Abkühlen ist bei Cr-K eine erhöhte Rauigkeit zu bemerken (vgl. Abb. 6.15c).

Für die Interpretation der numerischen Anpassung in Kap. 6.6 werden zunächst die genannten, relativ stabilen Rauigkeitswerte aus dem Intervall bis ca. 300°C eingesetzt. In diesem Zusammenhang wird auch der Einfluss des Fehlers von σ auf die Interpretation diskutiert. Die zunehmende Rauigkeit in den Fe-K Spektren bei höheren Temperaturen tritt zusammen mit dem Transmissionscharakter der Spektren auf.

6.4.2 Oberflächenprofile

Zur Kontrolle der Rauigkeitswerte wurde für jede Legierung an je einer frisch präparierten und einer geheizten Probe (an der die Fe-K Spektren gemessen wurden), ein Oberflächenprofil mit einem LOT-Oriel Tencor PL-10 aufgenommen. Dabei wurde die Auslenkung der Cantileverspitze, die in 100 Sekunden auf 1 mm Länge über die Oberfläche wandert, mit 50 Hz gemessen. Die Abtastung beträgt somit 5 Punkte pro Mikrometer. Die um den linearen Trend bereinigten Profile sind in Abb. 6.16 dargestellt. Zur Verdeutlichung der gestauchten Längenskala ist ein Strahl eingezeichnet, der die Oberfläche unter 0.28° trifft. Auffällig ist die Welligkeit einiger Profile (c, d, e, f), welche Amplituden bis zu 50 nm erreichen kann. Dieses Relief hängt nicht direkt mit der Oxidation zusammen. Wahrscheinlicher sind geringfügige Unterschiede in der Präparation, z.B. durch die Abnutzung der Schleifpapiere. Wie bereits bei der Beschreibung der Präparation erwähnt (vgl. Kap. 6.1), wurden die Proben jeweils paarweise poliert. Die nicht oxidierten Proben wurden einige Wochen später hergestellt und dienen daher nur unter Vorbehalt als Vergleichsproben für nicht oxidierte Oberflächen. Die Reproduzierbarkeit von Profil-Messungen ist zwar gering, d.h. eigentlich müsste für jede Probe über einige Profile gemittelt werden, aber dennoch sind die Profile in sich konsistent, was dafür spricht, dass die gewählten 1 mm Strecken repräsentativ für die gesamte Oberfläche sind. Die Oberflächen der geheizten Proben weisen eine deutlich erhöhte Zahl von Spitzen auf, die ca. 10-50 nm vertikale und 1-3 μ m horizontale Ausdehnung besitzen. Die laterale Ausdehnung ist kleiner als die erste Fresnelzone, d.h. die Spitzen tragen nicht zur Reflexion bei. Im Vergleich zum Strahlverlauf in Abb. 6.16 wird jedoch deutlich, dass ein großer Teil der Oberfläche im Schatten der Spitzen liegt und nur nach Transmission einer Spitze erreicht werden kann. Dies erklärt den Transmissionscharakter der Spektren, der insbesondere bei Fe-K beobachtet wurde (vgl. Abb. 6.9, 6.10 und 6.11).

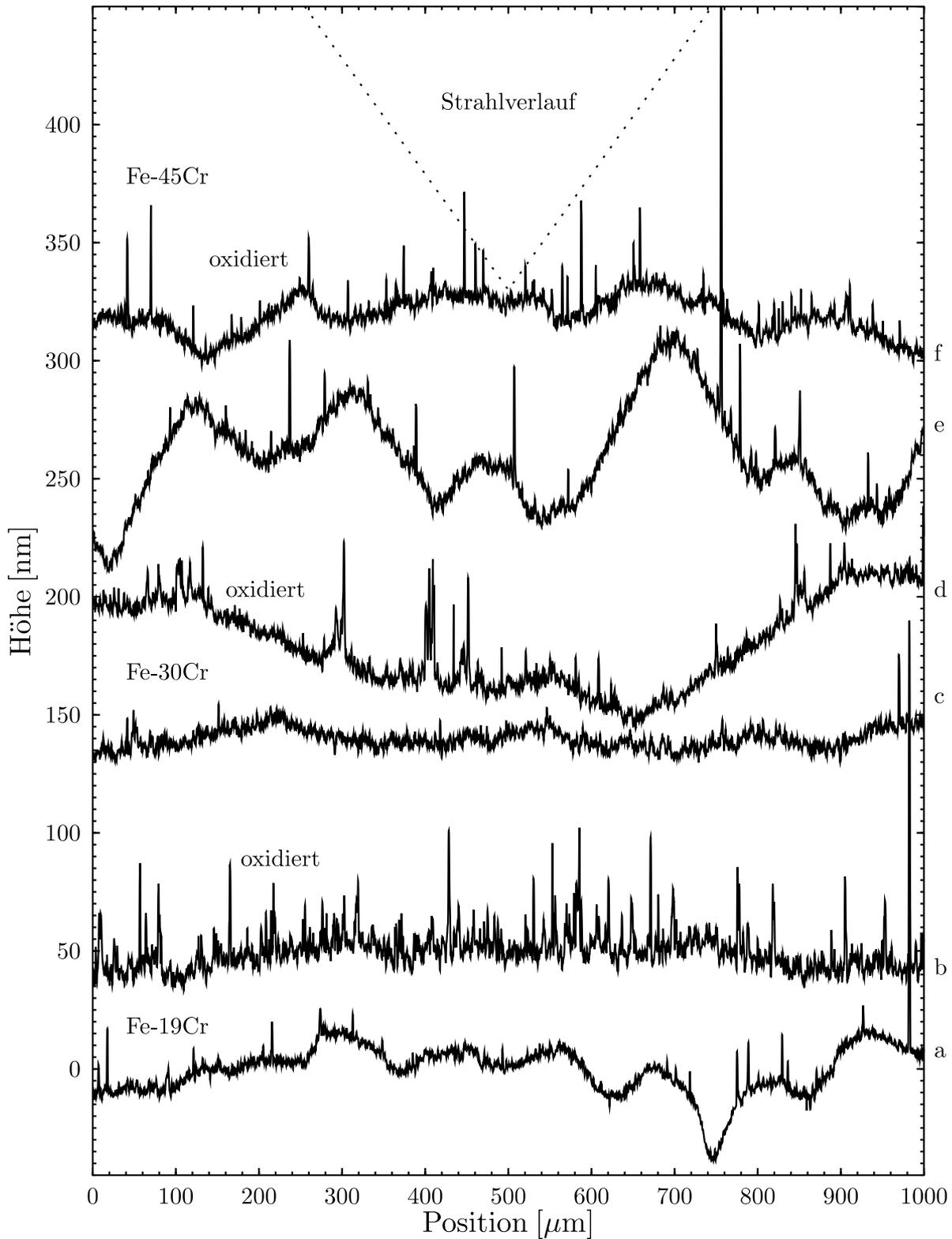


Abbildung 6.16: Oberflächenprofile von 1 mm Länge an je einer frisch präparierten bzw. einer geheizten Probe: (a, b) Fe-19Cr, (c, d) Fe-30Cr und (e, f) Fe-45Cr. Zur Illustration der Geometrie ist ein typischer Strahlverlauf bei 0.28° Einfallswinkel eingezeichnet.

Probe	Fe-19Cr	Fe-30Cr	Fe-45Cr
(a)	rms-Rauigkeiten für 1 mm Profile [nm]		
oxidiert	7.5	3.1	4.8
poliert	2.7	3.0	4.7
(b)	rms-Rauigkeiten für 20 μm Segmente [nm]		
oxidiert	3.0-3.5	2.0-2.5	2.0-2.5
poliert	1.5-2.0	2.0-2.5	3.5-4.0

Tabelle 6.1: RMS-Rauigkeiten, die mit (a) den kompletten 1 mm langen Oberflächenprofilen und mit (b) 20 μm Segmenten ermittelt wurden.

Für die Abweichung vom tiefpaßgefilterten Trend wird vom Gerät eine rms-Rauigkeit angegeben (siehe Tab. 6.1 a). Diese Werte werden weniger von der Zusammensetzung der Probe und dem Grad der Oxidation als von der Präparation bestimmt. Die strukturellen Unterschiede der Profile, z.B. bei Fe-30Cr (vgl. Abb. 6.16 e, f), spiegeln sich in den rms-Rauigkeiten kaum wieder.

Die rms-Rauigkeiten der hochpaßgefilterten Profile (vgl. Tab. 6.1 a) geben nicht die Rauigkeit im Sinne der Röntgenreflexion bzw. des verwendeten Rauigkeitsmodells an (vgl. Kap. 2.3.4). In das Modell geht die vertikale Abweichung von der (ggf. lokalen) Reflexionsebene ein. Um diese zu berechnen, wurden für kurze Profilssegmente von jeweils 20 μm Länge, was der Größenordnung der Ausdehnung der Fresnel-Zonen entspricht (vgl. Kap. 2), die Höhenabweichungen der Punkte vom Mittelwert des Segments bestimmt. Die Höhenabweichungen wurden in Bereiche von 4 \AA unterteilt und anschließend gegen die Anzahl der Punkte pro Bereich aufgetragen (vgl. Abb. 6.17).

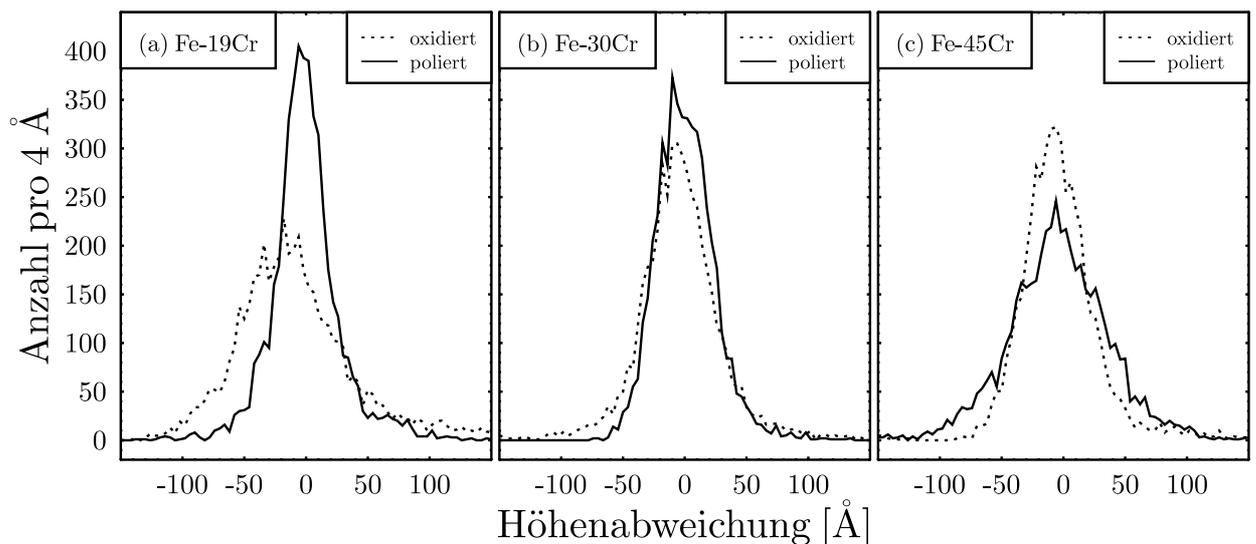


Abbildung 6.17: Häufigkeitsverteilung der Höhenabweichungen berechnet mit 20 μm Segmenten für die Oberflächenprofile von (a) Fe-19Cr, (b) Fe-30Cr und (c) Fe-45Cr.

Bei dieser Auftragung ergeben sich die für das Rauigkeitsmodell in Kap. 2.3.4 vorausgesetzten Gauß-Verteilungen. Die große Zahl der Spitzen bei den oxidierten Proben Fe-19Cr und Fe-30Cr führt zu einem Anstieg der mittleren Höhe, so dass die Gauß-Verteilungen um die Oberflächen nach unten verschoben erscheinen. Die Spitzen selbst liegen überwiegend außerhalb des dargestellten Bereichs von -150 \AA bis 150 \AA . Mittels der Formel (2.48) für die Verteilung folgt aus der Breite der Kurven die Rauigkeit (vgl. Tab. 6.1 b). Da die Wahl der Segmentlänge und die Lage der Profile auf der Oberfläche variiert werden und das Ergebnis beeinflussen können, wird der Fehler der so bestimmten Rauigkeit mit 1 nm abgeschätzt. Innerhalb dieser Grenzen werden die in 6.4.1 ermittelten Werte für die Rauigkeit σ bestätigt.

6.5 Numerische Anpassung der GIXAS Spektren

Nachdem gezeigt wurde, dass bei der gewählten Normierung Rauigkeit und Cr-Gehalt der Referenzen für die numerische Anpassung zunächst vernachlässigbar sind, kann nun die Anpassung mit „MINFIT“ durchgeführt werden (vgl. Kap. 2). Als Parameter für die GIXAS Referenzen werden jeweils die in Kap. 6.4 bestimmte Rauigkeit und der nominelle Cr-Gehalt der untersuchten Legierung angesetzt. Bei den Fe-K Spektren wird zusätzlich die Transmissionsreferenz von Fe_2O_3 gemäß (6.1) verwendet. Die Anpassung wurde eingeschränkt auf die Bereiche 5980 eV bis 6028 eV bei Cr-K und 7105 eV bis 7155 eV bei Fe-K Spektren.

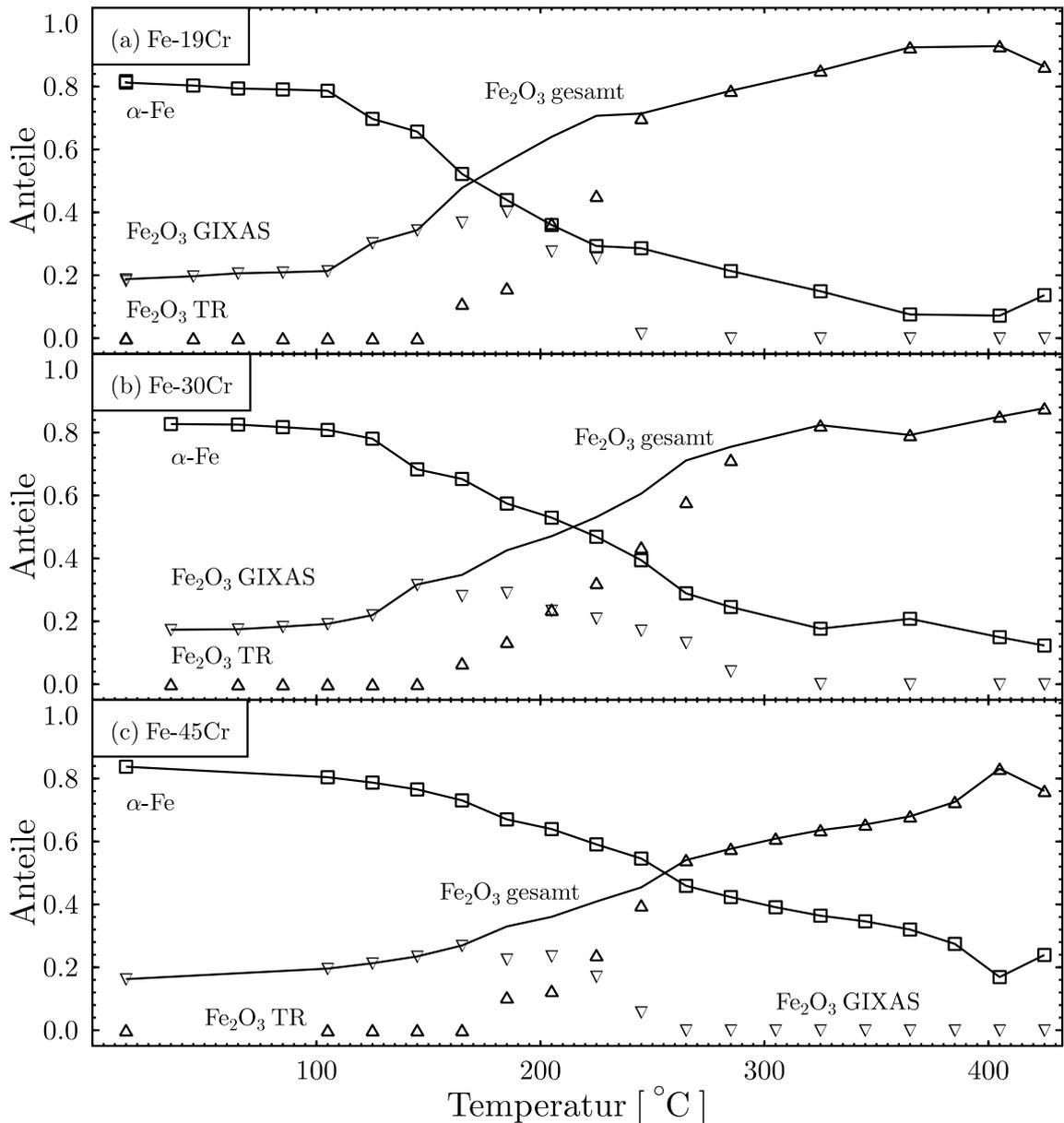


Abbildung 6.18: Ergebnisse der numerischen Anpassung der Fe-K GIXAS Spektren für (a) Fe-19Cr, (b) Fe-30Cr und (c) Fe-45Cr. Gezeigt werden jeweils die Anteile von α -Fe (\square), Fe_2O_3 GIXAS (∇), Fe_2O_3 Transmission (\triangle) und die Summe der Oxide (—)

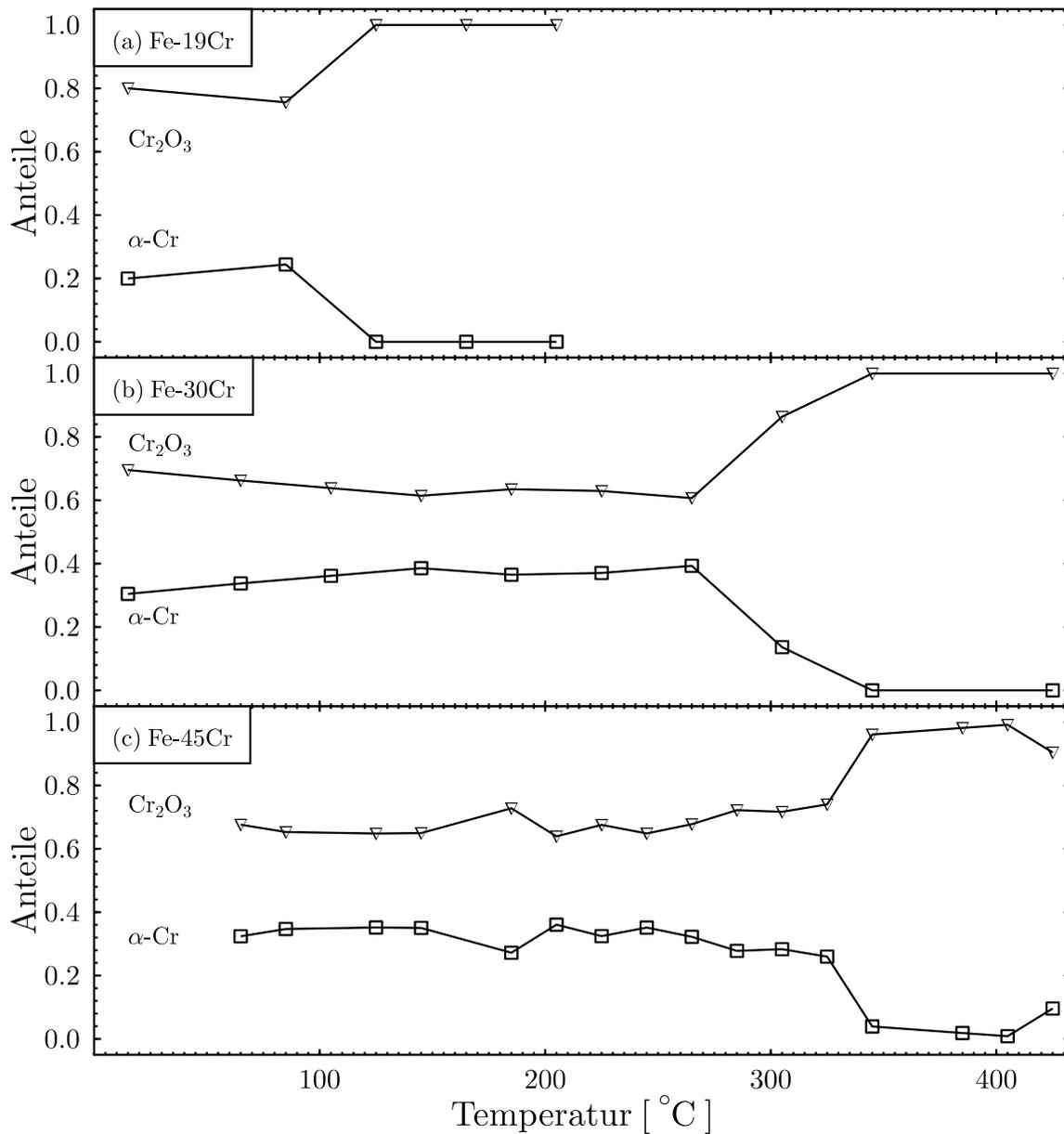


Abbildung 6.19: Ergebnisse der numerischen Anpassung der Cr-K GIXAS Spektren für (a) Fe-19Cr, (b) Fe-30Cr und (c) Fe-45Cr. Gezeigt werden jeweils die Anteile von α -Cr ($-\square-$) und Cr_2O_3 GIXAS ($-\nabla-$)

Der Temperaturverlauf der Anteile in den Fe-K Spektren ist in Abb. 6.18 dargestellt. Die Messungen an abgekühlten Proben sind wiederum bei 425°C eingezeichnet. Der absolute Fehler der Anteile beträgt bei Fe-K ca. 3%. Beobachtungen an den Verlaufskurven werden in der folgenden Beschreibung stets in der Reihenfolge (a) Fe-19Cr, (b) Fe-30Cr und (c) Fe-45Cr angegeben.

Zu Beginn beträgt der Oxidanteil ca. 20%, 19% bzw. 18%, d.h. es liegt bei nahezu gleichen Werten eine leicht sinkende Tendenz mit steigendem Cr-Gehalt vor. Die Bildung von zusätzlichem Fe-Oxid setzt bei ca. 105-125°C, 125-145°C bzw. 110-150°C ein. Dabei trägt das entstehende Fe_2O_3 zunächst zur Reflektivität bei, d.h. der Anteile von Fe_2O_3 GIXAS steigt. Erst ab 145-165°C, 145-165°C bzw. 165-185°C tritt nicht reflektierendes Fe_2O_3 auf. Eine Erklärung hierfür ist, dass geringe

Mengen von Fe_2O_3 an der Oberfläche die Topographie nicht entscheidend verändern und gemeinsam mit Cr_2O_3 zur Reflexion beitragen. Mit zunehmender Menge von Fe_2O_3 können Strukturen gebildet werden, die sich von der Cr_2O_3 -Oberfläche so stark abheben, dass eine gemeinsame Reflexion nicht mehr möglich ist. Gleiche Anteile liegen bei ca. 195°C , 205°C bzw. 215°C vor. Dieser Übergang der Oxidstruktur wird bis ca. 285°C , 300°C bzw. 265°C abgeschlossen.

Die Summe der Oxidanteile steigt mit abnehmendem Cr-Gehalt tendenziell steiler an. Ein Oxidationsgrad von 50% wird bei ca. 170°C , 215°C bzw. 255°C erreicht. Bei 405°C sowie nach dem Abkühlen der Proben beträgt der Oxidanteil ca. 90%, 85% bzw. 80%. Wie zu Beginn liegt eine sinkende Tendenz mit steigendem Cr-Gehalt vor.

Abb. 6.19 zeigt den Temperaturverlauf der Anteile bei der numerischen Anpassung der Cr-K Spektren. Die Messungen an abgekühlten Proben sind bei 425°C eingetragen. Die Fehler bei der Anpassung sind bei Cr mit ca. 5% größer als bei Fe mit ca. 3%. Bei Temperaturen ab ca. 300°C sinkt das Signal-zu-Rausch Verhältnis der Spektren und der Fehler kann um einen Faktor von 2 ansteigen. Bei den Cr-K Spektren wird die einfallende bzw. reflektierte Intensität zusätzlich durch die Fe_2O_3 -Strukturen an der Oberfläche gedämpft.

Das Oxidationsverhalten von Cr und Fe unterscheidet sich sehr stark. Zu Beginn beträgt der Cr_2O_3 -Anteil in den Legierungen (a) Fe-19Cr, (b) Fe-30Cr und (c) Fe-45Cr bereits ca. 80%, 70% bzw. 65%, d.h. der Oxidationsgrad ist deutlich höher als bei den Fe-K Spektren und nimmt mit sinkendem Cr-Gehalt noch etwas stärker zu. Der Oxidanteil ändert sich bis ca. 85°C , 265°C bzw. 325°C nur geringfügig. Danach steigt der Oxidanteil jeweils steil an und erreicht nach einer Temperaturerhöhung um ca. 40°C einen Wert nahe 100%. Dieser abrupte Anstieg geht jedoch mit einer Verschlechterung der Qualität der Spektren einher, so dass ein numerischer Effekt bei der Anpassung nicht ausgeschlossen werden kann. Auch wenn der Anstieg des Oxidanteils somit überschätzt wird, bleibt die einsetzende Oxidation von Cr bei Fe-30Cr und Fe-45Cr signifikant.

6.6 Übertragung der FeCr-Oberflächenstruktur in das Schichtmodell

Die oxidierten Oberflächen der FeCr-Legierungen sollen mit dem einfachen Schichtmodell beschrieben werden, das in Abschnitt 2.3.5 eingeführt wurde. Abb. 6.20 zeigt den allgemeinen Fall einer Oxidschicht der Dicke t auf einem FeCr-Substrat. Die Oxidschicht ist definiert als die Menge aller oxidierten Atome im System. Die Cr-Gehalte n_1^{Cr} in der Oxidschicht und n_2^{Cr} in der Übergangszone im Substrat (vgl. Abb. 6.20) können sich im Laufe des Experiments verändern und vom Nominalwert für die Legierung abweichen. Dabei treten keine Masseverluste auf, d.h. einer Chromanreicherung im Oxid muss eine entsprechende Eisenanreicherung im Substrat gegenüber stehen, die aber über einen größeren Tiefenbereich verteilt sein kann. Da die Mobilität der Atome in der Legierung gering ist, wird sich an der Grenzfläche ein Konzentrationsgradient ausbilden. Die Dicke des betroffenen Bereichs ist nicht bekannt, kann aber die Eindringtiefe des Röntgenstrahls überschreiten. Daher wird dem in Abb. 6.20 als Übergangszone bezeichneten Teil des Substrats, der zum reflektierten Spektrum beiträgt, ein effektiver Wert für den Cr-Gehalt zugeordnet. Die entsprechenden Fe-Gehalte lauten $n_1^{\text{Fe}} = 1 - n_1^{\text{Cr}}$ und $n_2^{\text{Fe}} = 1 - n_2^{\text{Cr}}$.

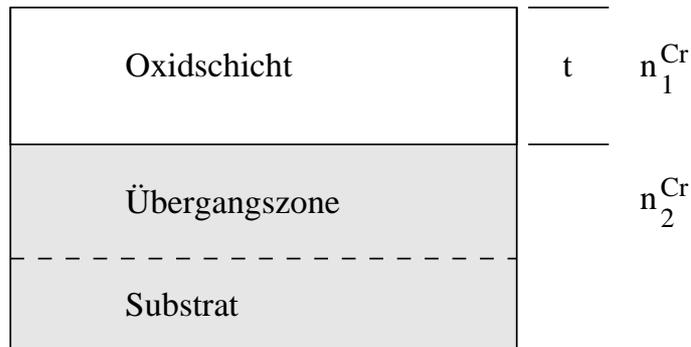


Abbildung 6.20: Einfaches Schichtmodell für eine Oxidschicht der Dicke t an der FeCr Oberfläche. Der Chromgehalt in Oxid- und Grenzschicht kann vom Substrat abweichen.

Die Auswirkungen des Cr-Gehalts auf die Reflektivität sind für die transformierten Referenzen Cr_2O_3 und Fe_2O_3 in Abb. 6.21 dargestellt. An der Cr-K Kante liegt Fe-10Cr nahe dem Grenzfall der Reflexion an reinem Eisen. Mit zunehmendem Cr-Gehalt nimmt die Absorption zu und die Reflektivität oberhalb der Kante sinkt entsprechend linear ab. An der Fe-K Kante ist Fe-95Cr vom Grenzfall der Reflexion an Cr kaum noch zu unterscheiden. Mit abnehmendem Cr-Gehalt stehen unterhalb der Fe-K Kante weniger Absorberatome zur Verfügung, d.h. die Reflektivität steigt. Oberhalb der Fe-K Kante sinkt die Reflektivität durch die Absorption an den Fe Atomen. Auch hier besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Cr-Gehalt (bzw. dem Fe-Gehalt) und der Abnahme der Reflektivität an der Absorptionskante.

In den zugehörigen normierten 1-R Spektren (vgl. Abb. 6.22) sind nur geringe Unterschiede zu erkennen. In den Cr-K Spektren ist mit zunehmendem Eisenanteil eine leichte Verflachung der „whiteline“ und eine geringfügige Verschiebung der Kantenlage zu erkennen. Die daraus resultierende Veränderung der numerischen Anpassung liegt jedoch innerhalb der Fehlergrenzen. Der Cr-Gehalt hat in den Fe-K Spektren praktisch keine Auswirkungen auf die XANES-Strukturen.

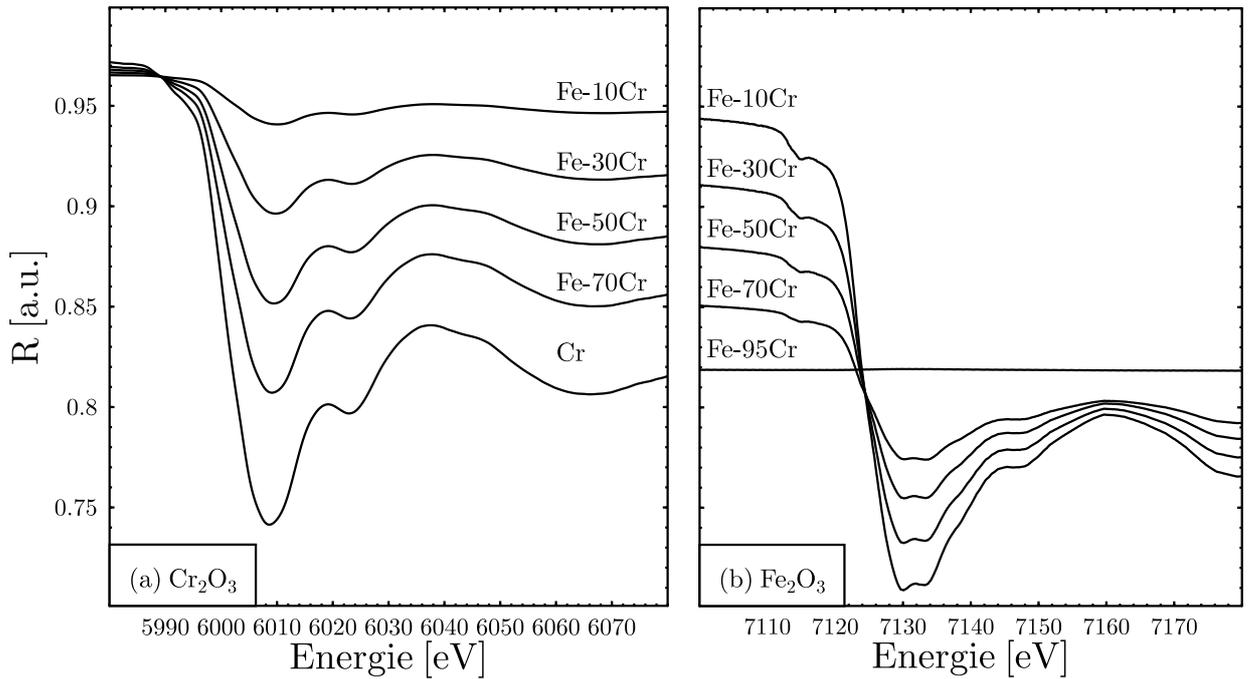


Abbildung 6.21: Auswirkung des Cr-Gehalts auf die berechneten Reflexionsspektren von (a) Cr_2O_3 und (b) Fe_2O_3

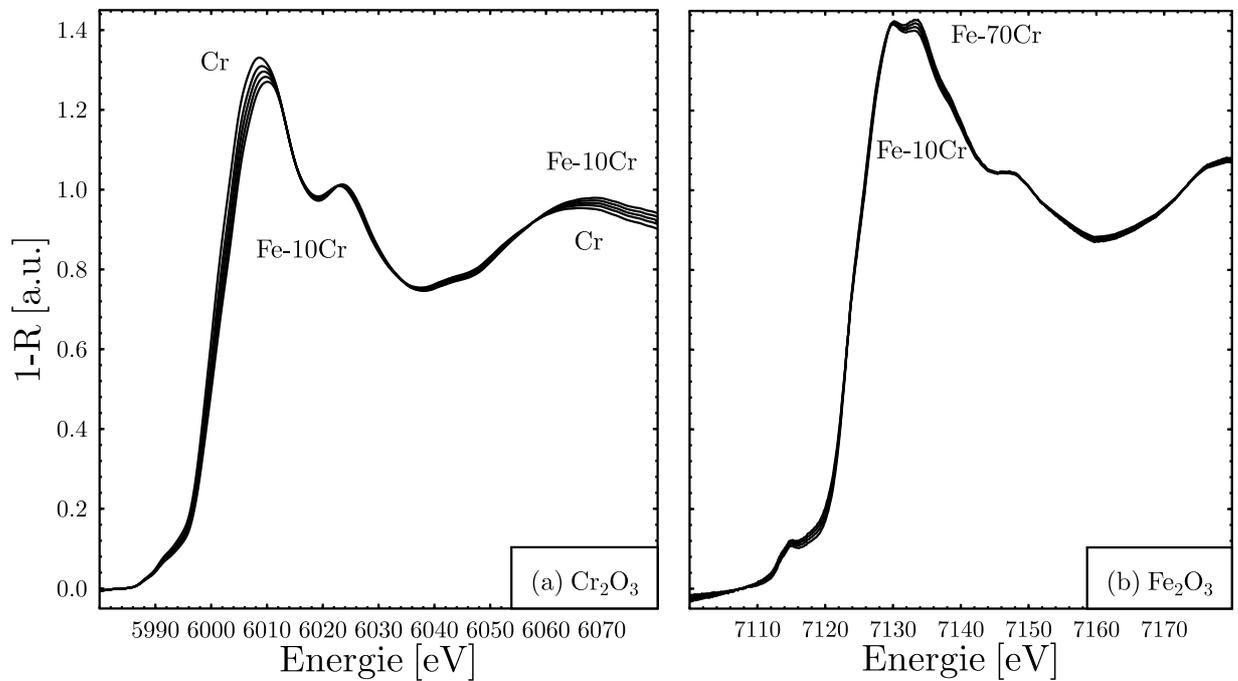


Abbildung 6.22: Auswirkung des Cr-Gehalts (Werte wie in Abb. 6.21) auf die berechneten 1-R Spektren von (a) Cr_2O_3 und (b) Fe_2O_3

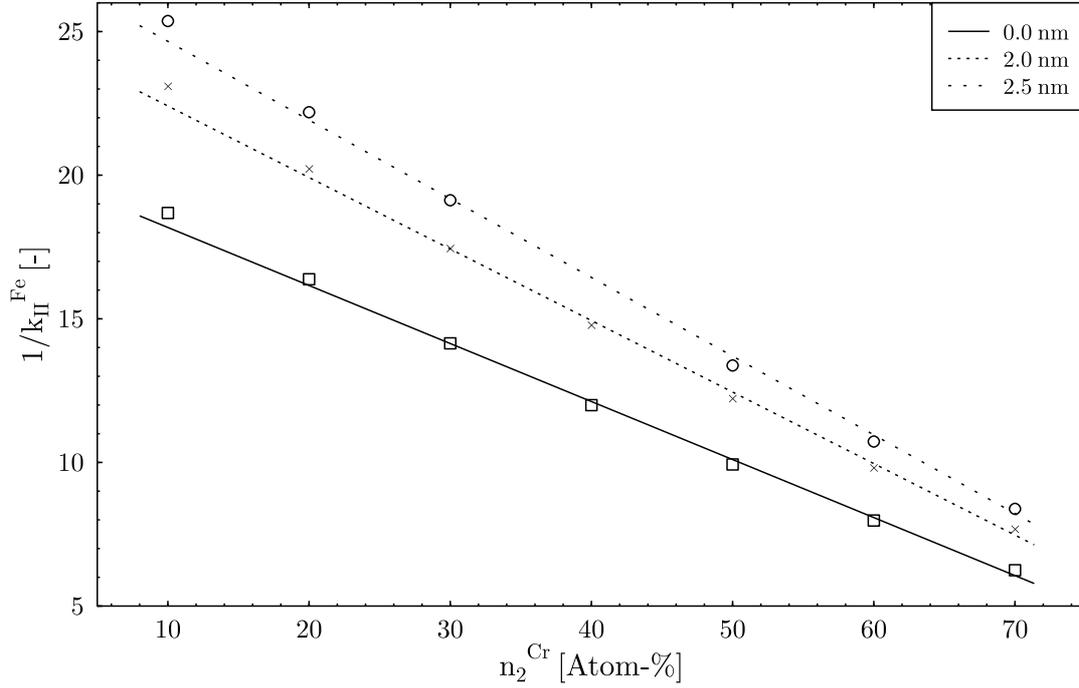


Abbildung 6.23: Bestimmung der Parameter $\kappa_{\text{II}}^{\text{Fe}}(\sigma)$ in Gleichung (6.5) bei Rauigkeiten σ von 0 nm, 2 nm und 2.5 nm.

Zu beachten bleibt, dass die Normierungsfaktoren k (vgl. (2.74) in Kap. 2.3.6) für die Umrechnung von Reflektivitäten in normierte 1-R Spektren von der Rauigkeit abhängig sind, so dass die Rauigkeit bei der Interpretation der Anpassungsergebnisse nochmals einfließt. Die Normierungsfaktoren für die transformierten Referenzen Cr_2O_3 und $\alpha\text{-Cr}$ bzw. Fe_2O_3 und $\alpha\text{-Fe}$ lassen sich (in dieser Reihenfolge) bei gegebener Rauigkeit σ als Funktionen des Cr-Gehalts ausdrücken:

$$k_{\text{I}}^{\text{Cr}} = \frac{1}{\kappa_{\text{I}}^{\text{Cr}}(\sigma) n_1^{\text{Cr}}} \quad (6.2)$$

$$k_{\text{II}}^{\text{Cr}} = \frac{1}{\kappa_{\text{II}}^{\text{Cr}}(\sigma) n_2^{\text{Cr}}} \quad (6.3)$$

$$k_{\text{I}}^{\text{Fe}} = \frac{1}{\kappa_{\text{I}}^{\text{Fe}}(\sigma) n_1^{\text{Fe}}} \quad (6.4)$$

$$k_{\text{II}}^{\text{Fe}} = \frac{1}{\kappa_{\text{II}}^{\text{Fe}}(\sigma) n_2^{\text{Fe}}}. \quad (6.5)$$

Trägt man jeweils $1/k$ gegen den Cr-Gehalt auf, so ergeben sich die Parameter κ aus der Geradensteigung. Dies ist in Abb. 6.23 für $\alpha\text{-Fe}$ gezeigt. Beispiele für Werte der Konstanten κ bei verschiedenen Rauigkeiten sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Der Fehler beträgt ca. 1-2%.

Die Berechnung der Schichtdicke der Oxidschicht mit den Gleichungen (2.69) und (2.76) erfolgt zunächst für Fe-K und Cr-K Spektren separat. Dadurch erhält man zwei möglicherweise verschiedene Werte für die Schichtdicke:

$$t^{\text{Cr}} = -\frac{1}{2} t_0^{\text{I,Cr}} \ln \left(1 + \frac{a_{\text{I}}^{\text{Cr}} k_{\text{I}}^{\text{Cr}}}{a_{\text{II}}^{\text{Cr}} k_{\text{II}}^{\text{Cr}}} \right)^{-1} \quad (6.6)$$

	0.0 nm	2.0 nm	2.5 nm
$\kappa_{\text{II}}^{\text{Cr}}$	0.180	0.228	0.253
$\kappa_{\text{I}}^{\text{Cr}}$	0.150	0.216	0.234
$\kappa_{\text{II}}^{\text{Cr}}/\kappa_{\text{I}}^{\text{Cr}}$	1.20	1.06	1.08
$\kappa_{\text{II}}^{\text{Fe}}$	0.202	0.249	0.274
$\kappa_{\text{I}}^{\text{Fe}}$	0.180	0.211	0.227
$\kappa_{\text{II}}^{\text{Fe}}/\kappa_{\text{I}}^{\text{Fe}}$	1.12	1.18	1.21

Tabelle 6.2: Parameter κ für verschiedene Rauigkeiten σ .

und

$$t^{\text{Fe}} = -\frac{1}{2} t_0^{\text{I,Fe}} \ln \left(1 + \frac{a_{\text{I}}^{\text{Fe}} k_{\text{I}}^{\text{Fe}}}{a_{\text{II}}^{\text{Fe}} k_{\text{II}}^{\text{Fe}}} \right)^{-1}. \quad (6.7)$$

In die Berechnung geht neben den Anpassungskoeffizienten das Verhältnis der Normierungsfaktoren $k_{\text{I}}^{\text{Cr}}/k_{\text{II}}^{\text{Cr}}$ bzw. $k_{\text{I}}^{\text{Fe}}/k_{\text{II}}^{\text{Fe}}$ ein. Durch Einsetzen von (6.2) bis (6.5) bleiben in den Gleichungen für t^{Cr} und t^{Fe} nur die Verhältnisse der Cr-Gehalte in Oxidschicht und Übergangszone als unbekannte Größen:

$$t^{\text{Cr}} = -\frac{1}{2} t_0^{\text{I,Cr}} \ln \left(1 + \frac{\kappa_{\text{II}}^{\text{Cr}}(\sigma)}{\kappa_{\text{I}}^{\text{Cr}}(\sigma)} \frac{a_{\text{I}}^{\text{Cr}} n_2^{\text{Cr}}}{a_{\text{II}}^{\text{Cr}} n_1^{\text{Cr}}} \right)^{-1} \quad (6.8)$$

und

$$t^{\text{Fe}} = -\frac{1}{2} t_0^{\text{I,Fe}} \ln \left(1 + \frac{\kappa_{\text{II}}^{\text{Fe}}(\sigma)}{\kappa_{\text{I}}^{\text{Fe}}(\sigma)} \frac{a_{\text{I}}^{\text{Fe}} (1 - n_2^{\text{Cr}})}{a_{\text{II}}^{\text{Fe}} (1 - n_1^{\text{Cr}})} \right)^{-1}. \quad (6.9)$$

An diesen Gleichungen läßt sich direkt ablesen, dass veränderte Cr-Gehalte einen signifikanten Einfluß auf die Bestimmung der Schichtdicken haben und nicht ignoriert werden dürfen.

Durch die gewählte Normierung haben Fehler bei der Bestimmung der Rauigkeit nur geringen Einfluß auf die numerische Anpassung. Für die Interpretation im Rahmen des Schichtmodells sind nicht die rauigkeitsabhängigen k-Faktoren selbst, sondern nur deren Verhältnisse $k_{\text{I}}^{\text{Cr}}/k_{\text{II}}^{\text{Cr}}$ bzw. $k_{\text{I}}^{\text{Fe}}/k_{\text{II}}^{\text{Fe}}$ relevant. Diese Verhältnisse besitzen eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Rauigkeit als die jeweiligen Faktoren (vgl. Tab. 6.2). Ein Fehler von ca. 1 nm bei der Bestimmung der Rauigkeit trägt somit deutlich weniger zum Gesamtfehler bei als der Fehler bei der numerischen Anpassung.

Da im angesetzten Modell alle Oxide zu einer einzigen Oxidschicht zusammengefasst wurden, müssen die Schichtdicken gemäß (6.8) und (6.9) identisch sein. Setzt man die beiden gleich, so erhält man für die beiden verbleibenden Unbekannten n_1^{Cr} und n_2^{Cr} die Gleichung

$$\left(1 + \frac{\kappa_{\text{II}}^{\text{Cr}}(\sigma)}{\kappa_{\text{I}}^{\text{Cr}}(\sigma)} \frac{a_{\text{I}}^{\text{Cr}} n_2^{\text{Cr}}}{a_{\text{II}}^{\text{Cr}} n_1^{\text{Cr}}}\right)^{t_0^{\text{I,Cr}}} = \left(1 + \frac{\kappa_{\text{II}}^{\text{Fe}}(\sigma)}{\kappa_{\text{I}}^{\text{Fe}}(\sigma)} \frac{a_{\text{I}}^{\text{Fe}} (1 - n_2^{\text{Cr}})}{a_{\text{II}}^{\text{Fe}} (1 - n_1^{\text{Cr}})}\right)^{t_0^{\text{I,Fe}}} \quad (6.10)$$

Gibt man beispielsweise für n_2^{Cr} einen Wert vor, so erhält man n_1^{Cr} aus der numerischen Lösung von (6.10). Anschließend resultiert die Schichtdicke der gesamten Oxidschicht aus (6.8) oder (6.9). Dieses Verfahren wird im Folgenden für die gemessenen Spektren durchgeführt.

Die mathematisch möglichen Kombinationen von Cr-Gehalt im Oxid n_1^{Cr} und Cr-Gehalt in der Übergangszone n_2^{Cr} (Wertebereich 5% bis 65%) sind für Probe Fe-19Cr in Abb. 6.24 dargestellt.

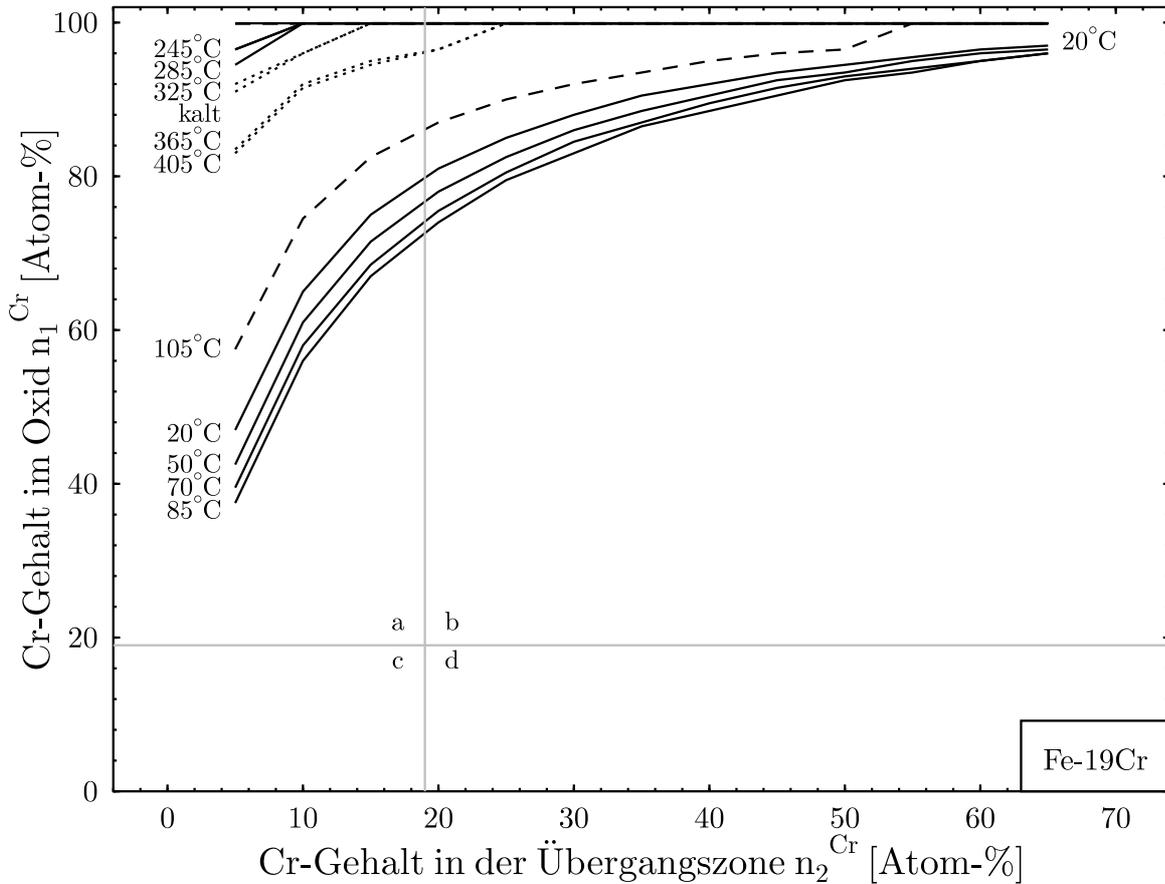


Abbildung 6.24: Cr-Gehalt in der Oxidschicht als Funktion des Cr-Gehalts in der Übergangszone für die Spektren von Fe-19Cr.

Eine Einschränkung der Wertebereiche von n_1^{Cr} und insbesondere n_2^{Cr} ergibt sich aus den physikalischen Eigenschaften des Systems. Aufgrund der Massenerhaltung muss eine Cr-Anreicherung in der Oxidschicht, die für FeCr-Oberflächen typisch ist (vgl. Kap. 4), mit einer Anreicherung von Fe in der Übergangszone einhergehen und umgekehrt. Von den vier in Abb. 6.24 eingezeichneten Quadranten (a-d) enthalten daher nur (a) und (d) physikalisch sinnvolle Werte. Für die FeCr-Legierungen ist zudem zu erwarten, dass der Cr-Gehalt in der Übergangszone im Substrat (vgl. Abb. 6.20) weniger stark vom nominellen Cr-Gehalt der Legierung abweicht als der Cr-Gehalt in der Oxidschicht. Dies wird durch Abb. 6.24 bestätigt. Bei Raumtemperatur liegt der Cr-Gehalt des Oxids bereits bei ca.

45-85% für n_2^{Cr} zwischen 5 und 19%. D.h. der Cr-Gehalt in der Übergangszone sinkt möglicherweise unter den Wert, der für spontane Passivierung erforderlich ist (vgl. Kap. 4). Mit steigender Temperatur sinkt n_1^{Cr} zunächst ab, was auf eine bevorzugte Entstehung von Fe-Oxid hinweist. Mit Blick auf die zugrunde liegenden Daten in Abb. 6.18 (a) und Abb. 6.19 (a) ist zu bemerken, dass dieser Trend auf wenigen Messpunkten basiert und innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Da weniger Cr-K als Fe-K Spektren vorliegen (vgl. Kap. 6.3.1), wurden die Temperaturverläufe der Anteile von α -Cr und Cr_2O_3 ggf. linear interpoliert. An der Flanke des schnellen Übergangs zu 100% Cr-Oxid, hier bei 105°C (vgl. Abb. 6.19 a), könnten dabei fehlerhafte Werte entstanden sein. Wenn ein Anteil für den Beitrag des Substrats, d.h. $a_{\text{II}}^{\text{Cr}}$ oder $a_{\text{II}}^{\text{Fe}}$, auf Null oder einen niedrigen Wert (ähnlich dem Fehler) absinkt, dann steigt durch den entsprechenden Quotienten in (6.10) der Fehler stark an. Ebenso steigt der Fehler in (6.8) bzw. (6.9). Bei der jeweiligen Berechnung wird zur Vermeidung der Singularität der Wert Null durch 0.1% ersetzt. Dies führt zu Artefakten, welche die entsprechenden Stellen in den Abbildungen sichtbar machen. Bei Temperaturen ab 125°C geht in die Berechnung für Fe-19Cr dieser willkürlich festgesetzte Wert für $a_{\text{II}}^{\text{Cr}}$ ein. Dabei ergeben sich mathematisch mögliche Kombinationen von n_1^{Cr} und n_2^{Cr} , die physikalisch nicht sinnvoll sind. Daher wird für n_1^{Cr} bei der Berechnung auf den maximalen Wert von 100% festgelegt. Die Bestimmung der Oxidschichtdicke im Rahmen des einfachen Schichtmodells ist dann nicht mehr möglich. In solchen Fällen kann nur mit (6.9) der Temperaturverlauf der Fe-Oxidation separat betrachtet werden.

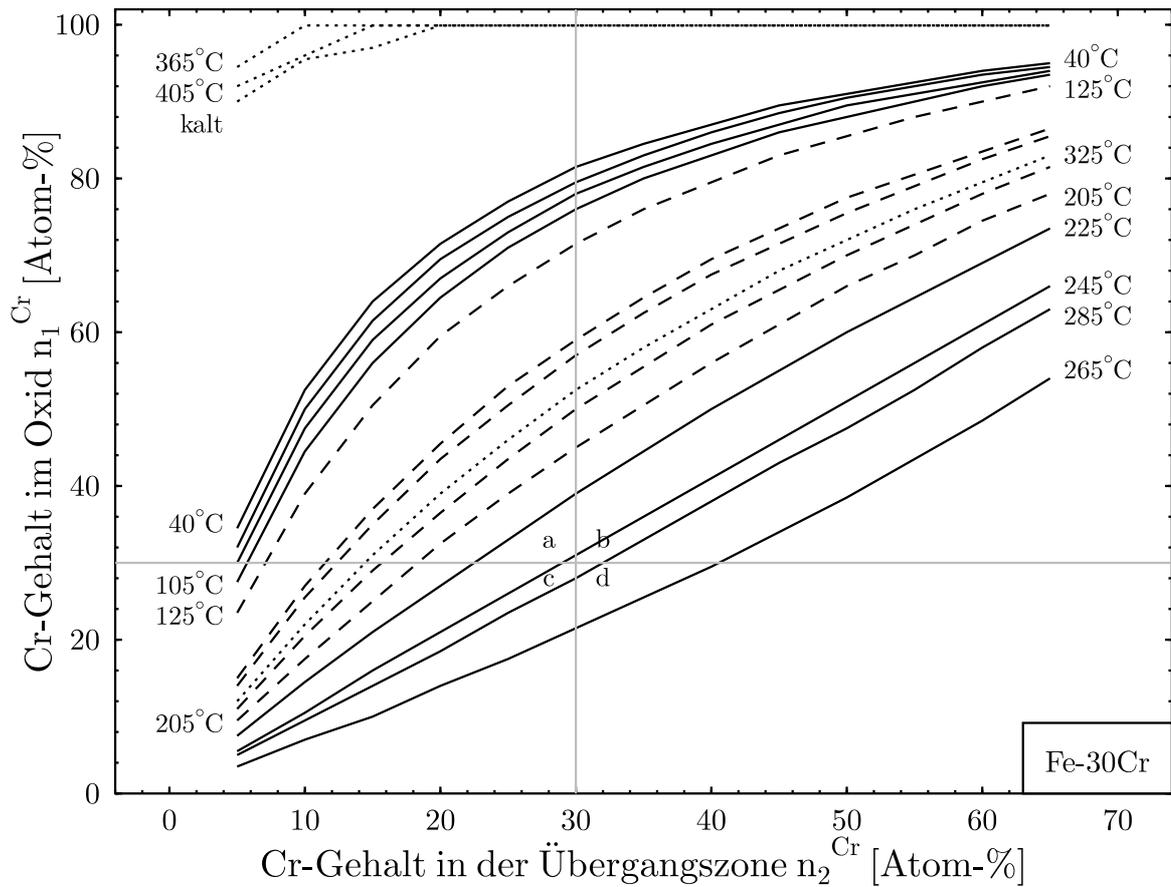


Abbildung 6.25: Cr-Gehalt in der Oxidschicht als Funktion des Cr-Gehalts in der Übergangszone für die Spektren von Fe-30Cr.

Der Cr-Gehalt im Oxid n_1^{Cr} als Funktion des Cr-Gehalts in der Übergangszone n_2^{Cr} im Wertebereich 5% bis 65% ist für Probe Fe-30Cr in Abb. 6.25 dargestellt. Physikalisch möglich sind wiederum nur Wertekombinationen in den Quadranten (a) und (d). Die Berechnung basiert auf den Anteilen aus Abb. 6.18 (b) und Abb. 6.19 (b). Zu Beginn liegt der Cr-Gehalt im Oxid bei ca. 50-85% für n_2^{Cr} zwischen 10% und 30%. Bei spontaner Passivierung an Luft wird bevorzugt Cr_2O_3 gebildet, wobei sich in der Übergangszone des Substrats Fe anreichert. Mit zunehmender Temperatur ist ein abnehmender Trend im Verhältnis n_1^{Cr} zu n_2^{Cr} zu beobachten. Der Cr-Gehalt im Oxid sinkt zunächst nur langsam bis ca. 105°C und nimmt dann deutlich schneller ab bis bei ca. 265°C das Oxid mehr Fe enthält als das Substrat. In diesem Temperaturbereich wird somit bevorzugt Fe-Oxid gebildet (vgl. Abb. 6.18 b). Ab ca. 265°C setzt die weitere Oxidation von Cr ein (vgl. Abb. 6.19 b) und der Cr-Gehalt im Oxid steigt wieder an. Ab ca. 325°C erreicht $a_{\text{II}}^{\text{Cr}}$ die Fehlerschwelle und die Ergebnisse der Berechnung werden unzuverlässig.

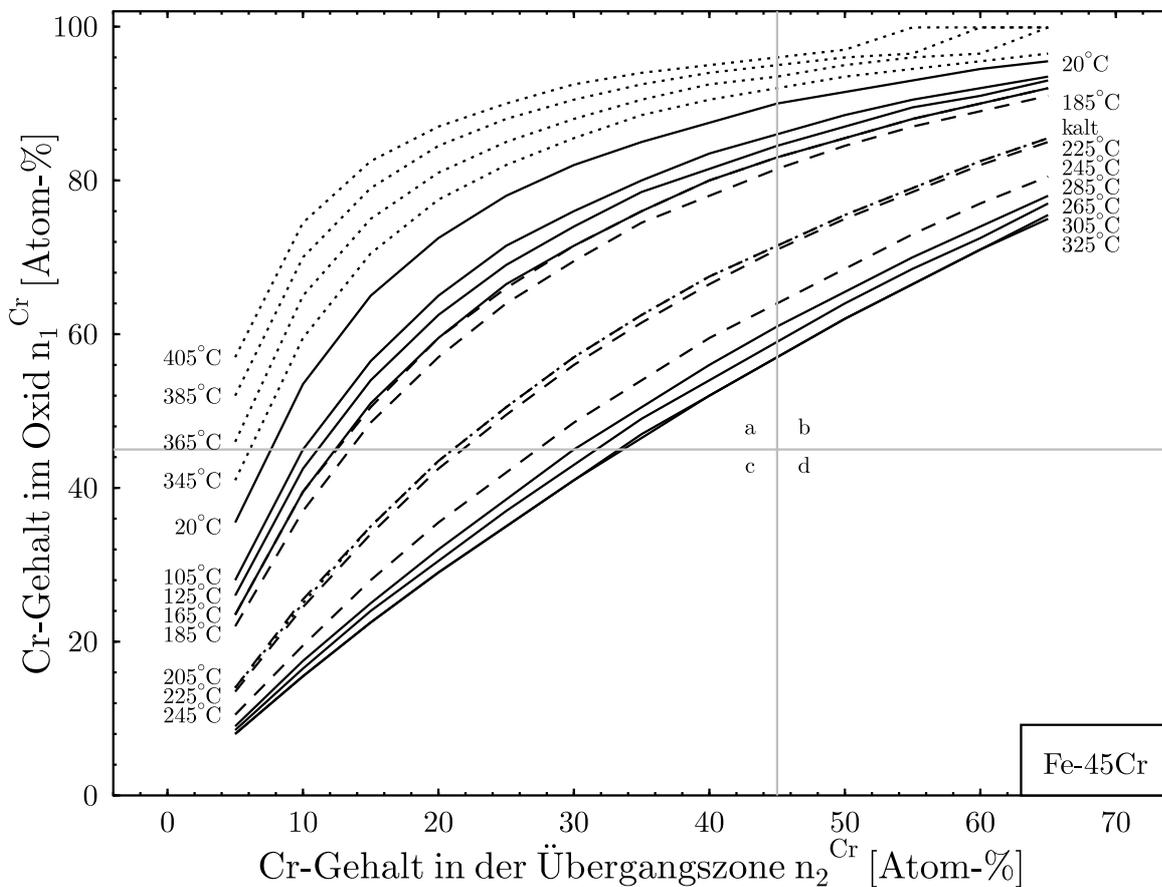


Abbildung 6.26: Cr-Gehalt in der Oxidschicht als Funktion des Cr-Gehalts in der Übergangszone für die Spektren von Fe-45Cr.

Die ausgehend von den Fit-Anteilen (vgl. Abb. 6.18 c und 6.19 c) mit (6.10) berechneten Kombinationen von Cr-Gehalt im Oxid n_1^{Cr} und Cr-Gehalt in der Übergangszone n_2^{Cr} (im Wertebereich 5% bis 65%) werden für Probe Fe-45Cr in Abb. 6.26 gezeigt. Physikalische Lösungen finden sich nur in Quadrant (a). Zu Beginn liegt n_1^{Cr} bei ca. 75-95% für n_2^{Cr} zwischen 25% und 45%. Bei steigender Temperatur sinkt das Verhältnis von n_1^{Cr} zu n_2^{Cr} langsam ab. Im Bereich von 185°C bis 265°C nähern sich n_1^{Cr} und n_2^{Cr} einander schnell an bis nur eine geringfügige Cr-Anreicherung im Oxid verbleibt. Bei 265°C bis 325°C stagnieren die Werte auf diesem Niveau. Anschließend erfolgt

der Übergang zu 100% Cr-Oxid in Abb. 6.19 (c) und die weiteren Kurven spiegeln nur den Verlauf Abb. 6.18 (c) von wieder. Bemerkenswert ist hier die Messung an der abgekühlten Probe, da ein Wert von weniger als 100% Cr-Oxid vorliegt. Der Cr-Gehalt im Oxid liegt bei 50-75% für n_2^{Cr} zwischen 25% und 45%.

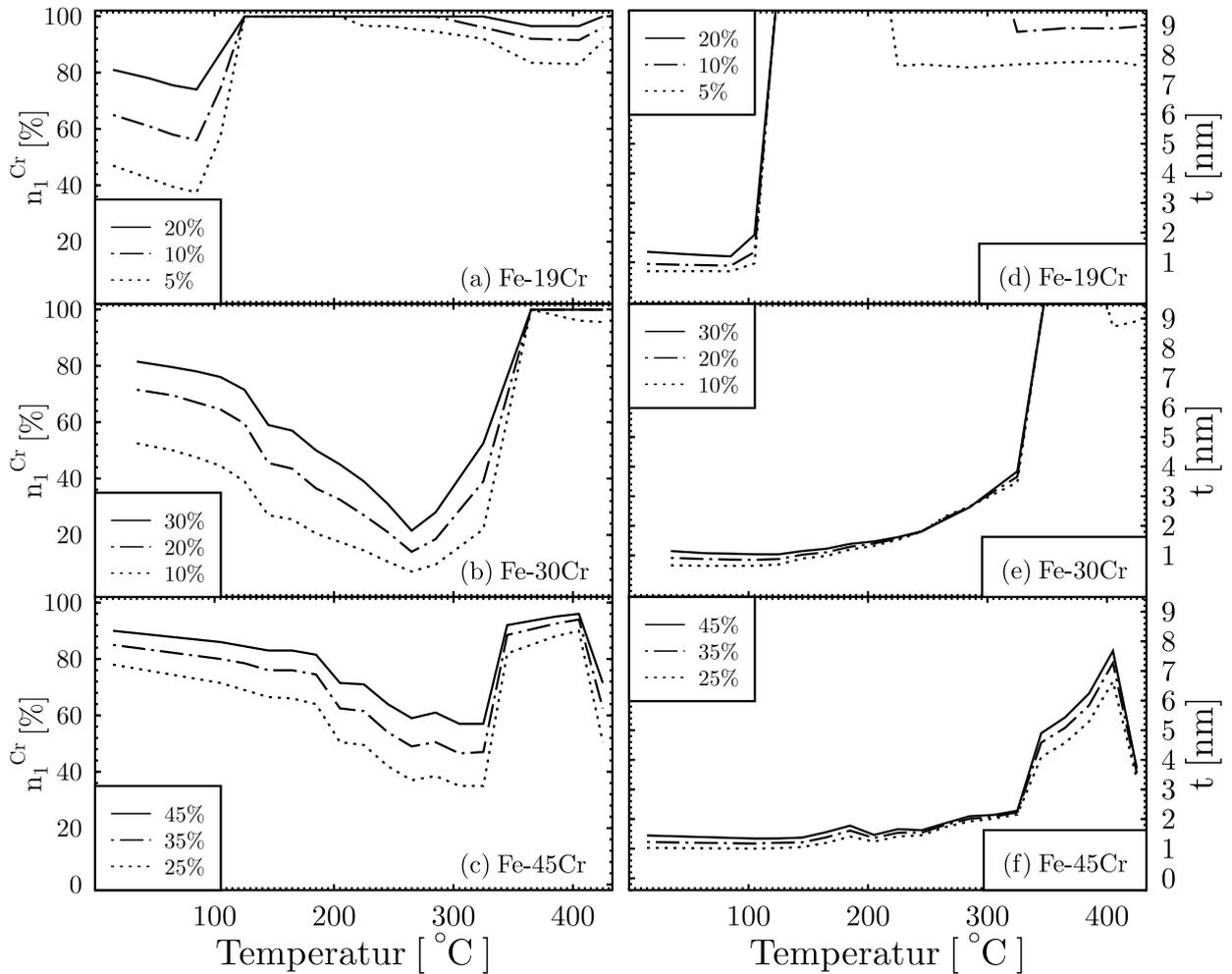


Abbildung 6.27: Temperaturverlauf von n_1^{Cr} und t für die Legierungen Fe-19Cr (a, d), Fe-30Cr (b, e) und Fe-45Cr (c, f) bei je drei verschiedenen Werten von n_2^{Cr}

Der Temperaturverlauf von n_1^{Cr} für jeweils drei feste Werte von n_2^{Cr} wird zur Übersicht für die drei Legierungen nochmals in Abb. 6.27 (a-c) dargestellt. Innerhalb der Bandbreite von 15-20% in n_2^{Cr} verändert sich n_1^{Cr} um 20 bis 40 Prozentpunkte. Das kontinuierlicher Absinken von n_1^{Cr} bei fortschreitender Bildung von Fe-Oxid ist bei den Proben Fe-30Cr und Fe-45Cr gut zu erkennen. Bei allen Proben steigt n_1^{Cr} steil an sobald der Oxidanteil in den Cr-K Spektren anwächst (vgl. Abb. 6.19). Die Steigung ist dabei ein Artefakt der numerischen Berechnung, die oberhalb der entsprechenden Temperaturen keine zuverlässigen Ergebnisse mehr liefert.

Im direkten Vergleich wird in Abb. 6.27 (d-f) die Oxidschichtdicke als Funktion der Temperatur für jeweils die gleichen drei Werte von n_2^{Cr} gezeigt. Bei Probe Fe-19Cr beträgt die Dicke der gesamten Oxidschicht bei Raumtemperatur und bis 85°C ca. 0.7 bis 1.3 nm. Darüber hinaus ist eine

Dickenbestimmung wegen numerischer Artefakte nicht möglich.

Bei Probe Fe-30Cr liegt bei Raumtemperatur eine Schichtdicke von ca. 0.7 bis 1.2 nm vor. Im Verlauf der Meßreihe nimmt die Dicke ab ca. 125°C kontinuierlich zu. Bei ca. 325°C setzen die Störungen in Folge des steilen Anstiegs des Cr-Oxidanteils ein. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die Schichtdicke ca. 3.5 bis 4.0 nm. Bei 400°C lässt sich die Schichtdicke bei mindestens linearer Fortsetzung mit 5 bis 9 nm abschätzen.

Die Schichtdicke bei Probe Fe-45Cr beträgt bei Raumtemperatur ca. 1.0-1.4 nm und bleibt bis ca. 145°C weitgehend konstant. Danach steigt die Oxidschichtdicke kontinuierlich auf 2.0 bis 2.5 nm an bis bei ca. 345°C die Artefakte auftreten. Die Datenpunkte bei 425°C stammen von der Messung an der abgekühlten Probe, die im Cr-K Spektrum weniger als 100% Cr-Oxid aufwies. Dadurch sind diese Punkte nicht mit Artefakten belastet. Die Schichtdicke liegt bei 3.5 bis 4.0 nm. Interpoliert man den Bereich zwischen 325°C und 405°C, so zeigt sich, dass der Kurvenverlauf etwas steiler ist als eine lineare Extrapolation aus dem vorhandenen Segment zwischen ca. 200°C und 325°C. Der Anstieg ist jedoch wesentlich flacher als die durch Fit-Artefakte gestörte Kurve zwischen 345°C und 405°C. Bei 400°C beträgt die gesamte Oxidschichtdicke somit ca. 3 bis 4 nm. Überträgt man die Interpolation bei Probe Fe-45Cr auf eine Extrapolation bei Probe Fe-30Cr, so ergibt sich der oben genannte Bereich von 5 bis 9 nm Schichtdicke. Bei Fe-19Cr ist eine Extrapolation nicht möglich. Bemerkenswert ist, dass für die drei Legierungen mit 19 bis 45 Atom-% Cr-Gehalt die Dicke der bei Raumtemperatur spontan gebildeten Passivierungsschicht sehr ähnlich ist und im Bereich 1.0 ± 0.3 nm liegt. Tendenziell nimmt die Schichtdicke mit dem Cr-Gehalt etwas zu, aber aus diesem Trend lässt sich nicht auf eine signifikante Abhängigkeit vom Cr-Gehalt schließen. Ein Legierungsanteil von 19 Atom-% Cr reicht offenbar aus, um eine geschlossene Cr-reiche Passivierungsschicht von ca. 1 nm Dicke zu bilden, die eine weitere Oxidation bei Raumtemperatur unterbindet.

Mit der hier vorgestellten Methode wurde ein Zusammenhang zwischen dem Resultat einer numerischen Zerlegung von GIXAS-Spektren und den charakteristischen Größen für das einfache Schichtmodell, d.h. Cr-Gehalt im Oxid n_1^{Cr} , Cr-Gehalt in der Übergangszone des Substrats n_2^{Cr} und Oxidschichtdicke t , hergestellt. Die verbleibende Unbestimmtheit lässt sich auf eine Variable reduzieren und wird durch physikalische Randbedingungen stark eingeschränkt.

Wenn man die Änderung der Cr-Gehalte ignoriert und für n_2^{Cr} und n_1^{Cr} bzw. deren Verhältnis feste Werte vorgibt, dann erhält man aus (6.8) und (6.9) zwei unabhängige Ergebnisse für die Oxidschichtdicke, die deutlich voneinander abweichen können. Eine starke Abweichung ist ein Hinweis auf starke Veränderungen in den Cr-Gehalten, d.h. die bevorzugte Oxidation eines Elements bewirkt eine Phasentrennung. Da als einzige Variablen die Anpassungskoeffizienten eingehen, reflektieren die so berechneten Schichtdicken direkt die Resultate der Anpassung (vgl. Abb. 6.18 und Abb. 6.19). Der prinzipielle Verlauf der Oxidation wird also richtig wiedergegeben, obwohl die absoluten Werte für die Schichtdicke mit einem systematischen Fehler behaftet sind.

In Abb. 6.28 wurden die Temperaturverläufe von t^{Cr} und t^{Fe} für verschiedene Berechnungsmethoden dargestellt. Zunächst wurde der Cr-Gehalt von Oxid und Übergangszone auf dem nominellen Wert für das Substrat festgehalten. Die Berechnung von t^{Cr} bzw. t^{Fe} erfolgte dann jeweils auf Basis von g_1 mit (2.70), (2.71) und (2.75) (vgl. Kap. 2) sowie über g_2 mit (6.8).

Die Berechnung über g_2 führt bei Fe-19Cr mittels Cr-K zu einer Schichtdicke des Oxids von ca. 3 nm (Abb. 6.28 a) und mittels Fe-K zu einem mit 0.4 nm Dicke wesentlich dünneren Oxid (Abb. 6.28 d). Ähnliche Verhältnisse liegen bei Fe-30Cr und Fe-45Cr vor, die ebenfalls für Fe-K ca. 0.4 nm Oxid sowie für Cr-K ca. 2 bis 2.5 nm Oxid aufweisen. In allen Fällen wird also bei Raumtemperatur mehr Cr-Oxid als Fe-Oxid gebildet, d.h. die Cr-Anreicherung im Oxid kann nicht vernachlässigt werden (wie z.B. bei [Suz95]). Exemplarisch wurde t^{Cr} für 100% Cr im Oxid berechnet und in Abb. 6.28 (a-c) als $g_2(1)$ eingezeichnet. Mit diesen Parametern sinkt die Oxidschichtdicke auf ca. 1 nm ab. Bei gleichzeitiger Fe-Anreicherung in der Übergangszone sind noch etwas niedrigere Werte

zu erwarten, d.h. Cr_2O_3 macht ca. 0.8 bis 1 nm der Gesamtoxidschicht aus. Bei der Berechnung mittels Fe-K ist zu beachten, dass die Cr_2O_3 -Schicht zwischen Fe-Oxid und Substrat liegt und das Signal vom Substrat dämpft, so dass die Dicke der Oxidschicht mit g_2 im Ergebnis überschätzt wird. Zu Beginn liegen somit weniger als 0.4 nm Fe-Oxid an der Oberfläche vor.

Mit zunehmender Temperatur wird Fe-Oxid gebildet während die Dicke der Cr_2O_3 -Schicht etwa konstant bleibt (vgl. Abb. 6.28). Die Steigung des genähert linearen Anstiegs von t^{Fe} ist dabei proportional zum Fe-Gehalt in der jeweiligen Legierung. Mit zunehmendem Fe-Gehalt setzt die Oxidation zudem bei leicht niedrigeren Temperaturen ein. Dagegen ist erst bei ca. 305°C bzw. 345°C auf den Proben Fe-30Cr und Fe-45Cr eine Zunahme des Cr-Oxids zu beobachten.

Die Berechnung mittels g_1 führt bei Cr-K und Fe-K stets zu Schichtdicken, die um 0.3 bis 0.7 nm größer sind als bei g_2 (vgl. Abb. 6.28). Die Ursache liegt darin, dass mit g_1 bei geringen Dicken (vgl. Abb. 2.26) oder rauen Schichten die Schichtdicke tendenziell zu hoch angegeben wird. Mit g_2 werden raue Schichten dagegen tendenziell leicht unterschätzt. Insgesamt liegt die Schichtdicke somit wahrscheinlich um ca. 0.2 nm über dem mit g_2 bestimmten Wert.

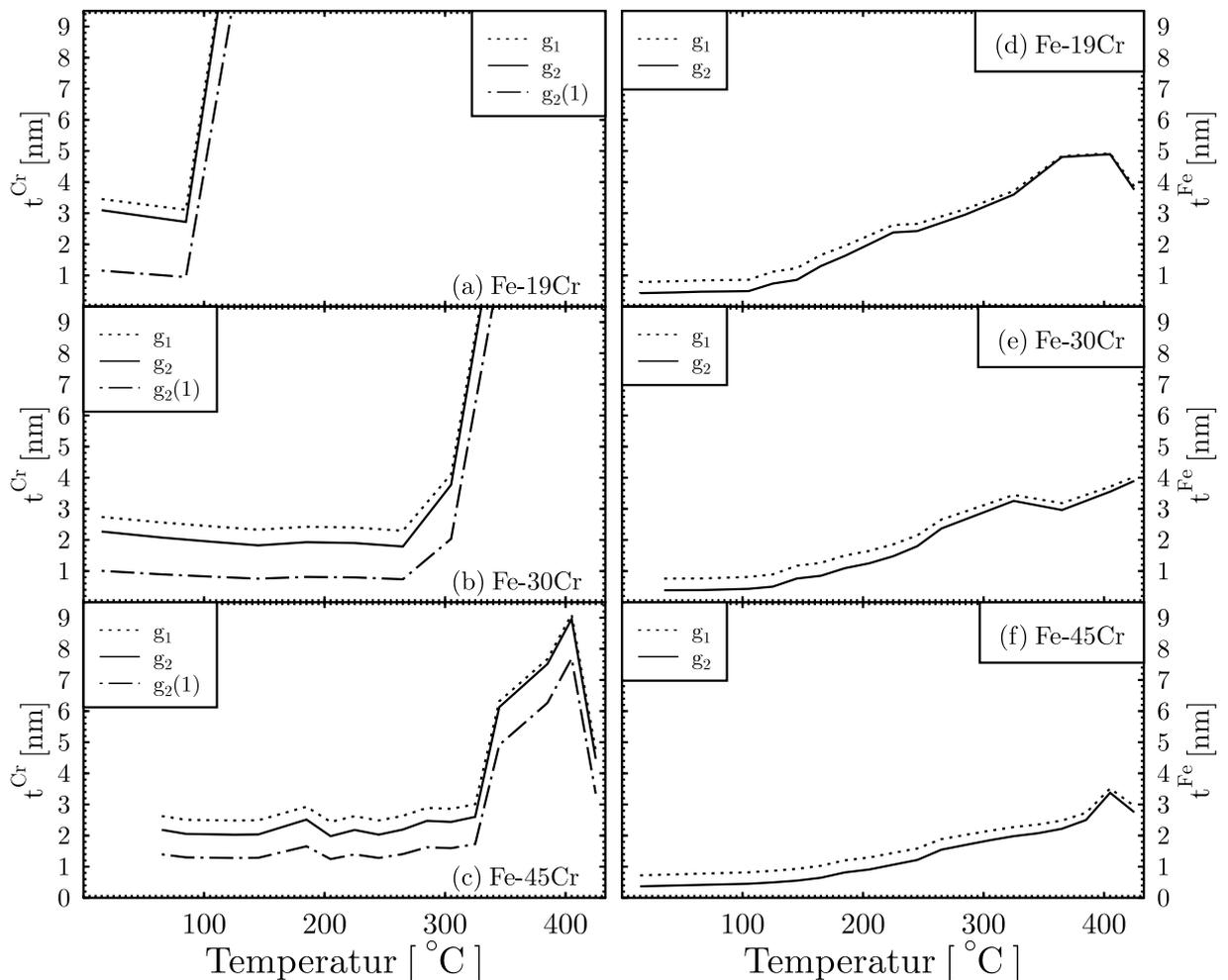


Abbildung 6.28: Temperaturverlauf der separat berechneten Oxidschichtdicken t^{Cr} und t^{Fe} für die Legierungen Fe-19Cr (a bzw. d), Fe-30Cr (b bzw. e) und Fe-45Cr (c bzw. f). Die Bestimmung erfolgte jeweils auf Basis von g_1 und g_2 , wobei für $g_2(1)$ der Cr-Gehalt im Oxid auf 100% festgelegt wurde.

6.7 Vergleichende Messungen an Fe- und Stahloberflächen

6.7.1 Untersuchung einer aufgedampften Fe-Oberfläche

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde die Reduktion und Oxidation von mit Eisen bedampften Si-Wafern (4 Zoll) unter streifendem Einfall bei 0.2° gemessen [Kle99]. Die Oxidationsmessreihe bis 400°C wurde mit den in dieser Arbeit entwickelten Methoden neu ausgewertet.

Die Bestimmung der Rauigkeit aus dem Quotienten NK/VK liefert den für eine aufgedampfte Oberfläche überraschend hohen Wert von $\sigma = 8$ nm. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass die Oberfläche zuvor bei bis zu 300°C oxidiert und bei ca. 420°C reduziert wurde. Bei der Oxidation entsteht, wie sich im Folgenden herausstellen wird, inselförmiges Fe_2O_3 an der Oberfläche. Diese Inseln bilden sich bei der Reduktion offenbar nicht zurück, sondern führen zu erhöhter Rauigkeit. Eine weitere, wenn auch unwahrscheinliche, Möglichkeit zur Erklärung der starken Absorption oberhalb der K-Kante besteht darin, dass durch das Bedampfen eine leichte Wölbung der Oberfläche entstanden sein könnte, die zu verminderter Oberflächensensitivität führt.

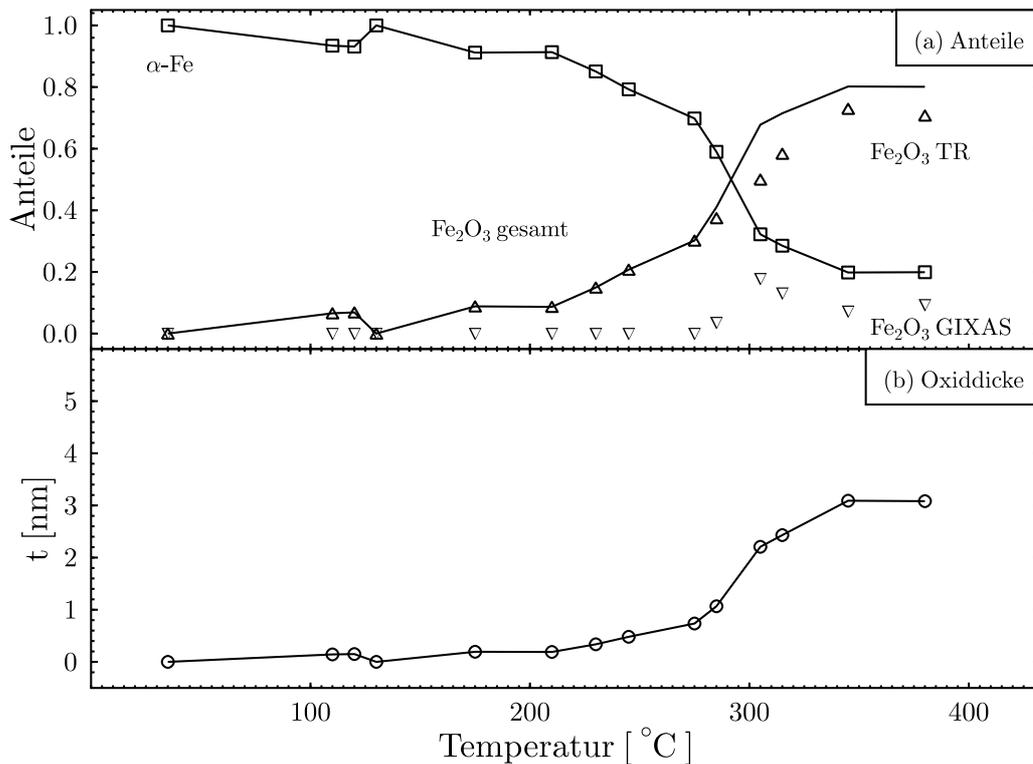


Abbildung 6.29: Temperaturverlauf der Fit-Anteile (a) und der resultierenden Schichtdicke des Oxids (b) für den mit Fe bedampften Wafer.

Die numerische Anpassung erfolgt wie bei den FeCr-Proben mit $\alpha\text{-Fe}$ und Fe_2O_3 in Reflexion sowie Fe_2O_3 in Transmission (vgl. Abb. 6.29 a). Die Anpassung der Spektren bei niedrigen Temperaturen funktioniert vergleichsweise schlecht, so dass ein Fehler von 10-15% angenommen wird. Die Oxid-schichtdicke bei Raumtemperatur und das Einsetzen der weiteren Oxidation können dadurch nicht genau bestimmt werden (vgl. Abb. 6.29 b). Der Fehler der Schichtdickenbestimmung liegt in der Größenordnung von 1 nm, wobei die Dicken systematisch unterschätzt werden. Die Entstehung an-

derer Oxide, neben Fe_2O_3 , in geringeren Mengen kann nicht ausgeschlossen werden. Bei 200°C bis 300°C ist die Bildung von Fe_2O_3 mit Transmissionscharakter zu beobachten. Erst später bildet sich scheinbar reflektierendes Fe_2O_3 , was jedoch auf eine Verzerrung der XANES Strukturen mit zunehmender Oxidschichtdicke und stark abnehmender Reflektivität zurückzuführen ist. Entsprechend ist das Stagnieren der Oxidation ab ca. 350°C in Abb. 6.29 (b) nicht signifikant. Statt dessen ist von einer weiter wachsenden Oxidschicht mit deutlich über 3 nm Dicke auszugehen. Bemerkenswert ist, dass das Schichtwachstum auf Fe ab ca. 280°C von einem linearen Verlauf zu einem deutlich schnelleren Anstieg übergeht. Ein solcher Effekt war bei den FeCr-Legierungen in t^{Fe} nicht zu sehen (vgl. Abb. 6.28 d-f), was auf die oxidationshemmende Wirkung der Passivierungsschicht zurück zu führen ist.

6.7.2 Untersuchung einer polierten Stahloberfläche

Um die Vergleichbarkeit der Oberflächenoxidation von FeCr-Legierungen und Stahl zu überprüfen und die Verbindung von Kap. 5 und Kap. 6 herzustellen, wurde eine der Stahlproben (Probe C) erneut bearbeitet und untersucht. Die Oberfläche wurde abgeschliffen und wie in Kap. 6.1 beschrieben poliert. Mikroskopaufnahmen der Oberfläche wurden bereits in Abb. 6.1 dargestellt. Fe-K GIXAS Spektren wurden nach den Angaben aus Kap. 6.3 bei 20, 125, 205, 245, 285, 345 und 405°C gemessen. Auf Cr-K Spektren wurde mit Blick auf die Ergebnisse von Probe Fe-19Cr verzichtet. Die Rauigkeit σ wurde aus dem Verhältnis von Nachkanten- und Vorkantenreflektivität NK/VK zu 1 bis 2 nm bestimmt (vgl. Kap. 6.4.1). Für die numerische Anpassung wurden die Reflexionsspektren von Austenitstahl sowie α -Fe und Fe_2O_3 mit jeweils 20 Atom-% Cr und das Transmissionsspektrum von Fe_2O_3 verwendet. Die übrigen Parameter entsprechen denen aus Kap. 6.5.

Die Ergebnisse der Anpassung sind in Abb. 6.30 (a) dargestellt (vgl. Abb. 6.18 (a) für Fe-19Cr). Bei Raumtemperatur liegen ca. 64% α -Fe und 36% reflektierendes Fe_2O_3 vor. Wie bereits in Kap. 5 bemerkt wurde, liegt Fe nach der mechanischen Bearbeitung der Austenitstahlproben im oberflächennahen Bereich in einer bcc-Phase vor. Eine Inselbildung von Fe_2O_3 ist bei Raumtemperatur noch nicht erfolgt. Ab ca. 125°C setzt die weitere Oxidation ein, in deren Verlauf ab ca. 245°C auch Fe_2O_3 mit Transmissionscharakter entsteht. Bei 345°C und 405°C zeigt der Fit einen Anteil von ca. 9% γ -Fe, wobei der Anteil von α -Fe weniger als 0.5% beträgt und somit unterhalb der Fehlergrenzen liegt.

Aus den Fit-Anteilen wurde basierend auf g_1 und g_2 die anteilige Oxidschichtdicke t^{Fe} berechnet (vgl. Kap. 6.6) und in Abb. 6.30 (b) dargestellt. Für den direkten Vergleich wurde auch die über g_2 für Probe Fe-19Cr berechnete Oxiddicke t^{Fe} eingezeichnet (vgl. Abb. 6.28 d). Die Fe_2O_3 -Schicht an der Stahloberfläche besitzt bei Raumtemperatur eine Dicke von ca. 1 nm und ist damit etwas dicker als das Fe-Oxid an der Oberfläche der Legierung Fe-19Cr. Eine mögliche Ursache hierfür ist die etwas intensivere Oberflächenbearbeitung der Stahlprobe durch den zusätzlichen Polierschritt mit 1 μm Diamantpaste (vgl. Kap. 6.1). Die geringere Rauigkeit bietet auch eine Erklärung für die weniger ausgeprägte Inselbildung. Im Verlauf der Oxidation bei steigender Temperatur gleichen sich die Schichtdicken durch stärkere Oxidation von Fe-19Cr bis ca. 180°C an. Der weitere Oxidationsverlauf ist im Rahmen der Genauigkeit der Bestimmung von t^{Fe} als identisch anzusehen. Die anfangs etwas dickere Oxidschicht führt somit nicht zu langsamerem Oxidwachstum als Funktion der Temperatur. Obwohl der Fe-Gehalt in Austenitstahl liegt näher bei Fe-30Cr als bei Fe-19Cr, entspricht der Oxidationsverlauf dennoch dem von Fe-19Cr. Austenitstahl und Fe-19Cr besitzen sowohl einen etwa gleichen Cr-Gehalt als auch mit ca. 3.8 bzw. 4.2 ein ähnliches Verhältnis von Fe-Gehalt zu Cr-Gehalt im Substrat. Da ein höherer Cr-Gehalt bei den FeCr-Legierungen nicht zu einer dickeren Passivierungsschicht führt, muss ein indirekte Abhängigkeit vorliegen. Ein ähnliches

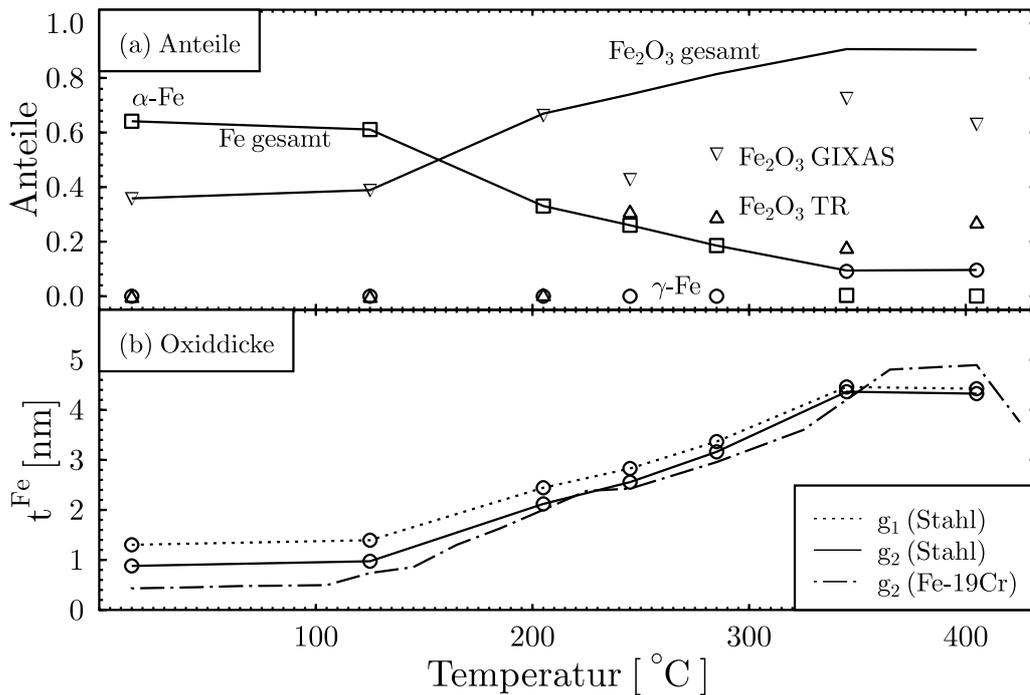


Abbildung 6.30: Temperaturverlauf der Fit-Anteile von α -Fe (□), γ -Fe (○), Fe_2O_3 GIXAS (▽) und Fe_2O_3 Transmission (Δ) (a) und der resultierenden Schichtdicke des Oxids t^{Fe} (b) für die polierte Stahlprobe.

Anteilverhältnis von Fe zu Cr im Substrat führt bei Bildung der Cr_2O_3 -Schicht zu einer vergleichbaren Fe-Anreicherung in der Übergangszone. Diese Anreicherung entsteht indirekt durch ein Defizit an Cr, welches gleichzeitig eine erhöhte Fehlstellendichte bewirkt. Mit zunehmender Leerstellenkonzentration steigt die Diffusivität des Fe, die für die Oxidation geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Verwendung der Legierung Fe-19Cr als Modellsystem für Austenitstahl ist somit gerechtfertigt. Die unterschiedliche Diffusivität von Fe im bcc bzw. im fcc Gitter [Hor94] wirkt sich im untersuchten Temperaturbereich nicht signifikant aus, da die Diffusion in beiden Fällen bevorzugt an Korngrenzen stattfindet.

Der Übergang von α -Fe zu γ -Fe bei höheren Temperaturen ist ein Hinweis darauf, dass die bcc-Phase nach der Entstehung von ca. 4-5 nm Fe-Oxid komplett oxidiert ist. Bei den ohne Wasserkühlung polierten Stahloberflächen wurde die Dicke der bcc-Phase mit 5-30 nm abgeschätzt (vgl. Kap. 5). Eine mit ca. 2-3 nm etwas geringere Dicke der bcc-Phase beim Einsatz von Kühlmitteln erscheint daher plausibel. Andererseits ist es möglich, dass die Unterscheidung der strukturell ähnlichen Spektren von α -Fe und γ -Fe bei insgesamt geringem Anteil nicht korrekt erfolgt. Ein größere Dicke der bcc-Phase lässt sich daher nicht ausschließen.

6.8 Diskussion

Anhand der GIXAS Messungen an den Legierungen Fe-19Cr, Fe-30Cr und Fe-45Cr im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 400°C lassen sich Rückschlüsse auf die Oxidationsmechanismen ziehen. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden im Folgenden in Zusammenhang mit den in Kapitel 4 dargestellten Untersuchungen an Fe-, Cr- und FeCr-Oberflächen diskutiert.

Bei Raumtemperatur bildet sich an den Oberflächen der drei Legierungen eine ca. 1 nm dicke Passivierungsschicht, die stark mit Cr angereichert ist. Gleichzeitig wird in der Übergangszone zum Substrat Fe angereichert. Die Tatsache, dass die Schichtdicke nicht vom Cr-Gehalt (19 bis 45 Atom-%) der Legierung abhängt, ist auf den in [Pal93] beschriebenen Oxidationsmechanismus zurückzuführen (vgl. Kap. 4.4). Demnach kommt die spontane Oxidation zum Stillstand, sobald die erste Passivierungsschicht aus Cr₂O₃ die Oberfläche bedeckt. Ein Cr-Gehalt von 19 Atom-% ist für die Entstehung dieser Schicht offenbar ausreichend.

Im Temperaturbereich bis ca. 280°C dominiert die Bildung von Fe-Oxid, das an verschiedenen Stellen der Oberfläche aufwächst und mit zunehmender Menge zu Fe₂O₃ Spektren mit Transmissionscharakter führt. Gleichzeitig ist ein Anstieg der anhand von Fe-K Spektren bestimmten Rauigkeit zu beobachten (vgl. Abb. 6.15). Die in den Oberflächenprofilen (vgl. Abb. 6.16) beobachteten Spitzen lassen sich somit inselförmig aufwachsendem Fe₂O₃ zuordnen. Die angegebenen Schichtdicken sind als effektive Dicken bei Berechnung der Oxidmenge pro Flächeneinheit zu verstehen. Inselförmiges Wachstum von Fe-Oxiden erfolgt auch auf reinen Fe-Oberflächen [Mat86] und führte bei GIXAS Messungen an einer aufgedampften Fe-Schicht zu Fe₂O₃-Spektren mit Transmissionscharakter (vgl. Kap. 6.7.1).

Die Fe₂O₃-Inseln können insbesondere an Korngrenzen eine lineare Ausdehnung entlang der Oberfläche besitzen (vgl. Abb. 5.18 b). Es ist denkbar, dass auch Kraterstrukturen (z.B. durch Lochfraß) zu Absorption mit Transmissionscharakter führen. Da Krater jedoch keine Abschattung bewirken, ist ihr Beitrag zum Spektrum deutlich geringer als bei einer Inselbildung mit vergleichbarer Materialmenge.

Die Wachstumsrate der effektiven Oxiddicke auf den FeCr-Legierungen, ist geringer als bei reinen Fe-Oberflächen und proportional zum Fe-Gehalt im Substrat bzw. in der Übergangszone. Mit zunehmendem Fe-Gehalt in der Übergangszone und steigender Temperatur wächst die Zahl der Fe-Ionen, welche die Diffusionsbarriere durchdringen können. Das beobachtete Oxidationsverhalten lässt sich dadurch erklären, dass die Oxidation vom Fe³⁺-Kationentransport durch die Passivierungsschicht bestimmt wird. Das Fe-Oxid selbst hat keine passivierende Wirkung in Bezug auf die Oxidation von Fe und Cr.

Ab ca. 305°C bei Fe-30Cr und ab ca. 345°C bei Fe-45Cr wird zusätzliches Cr-Oxid gebildet. Die Oxidationsrate des Fe bleibt davon weitgehend unbeeinflusst. Auf reinen Cr-Oberflächen wächst Cr₂O₃ ab 320°C schichtweise auf und bildet einen nichtkristallinen Film mit einer Fehlstellendichte von ca. 13% (vgl. Kap. 4 und [Sti95, Mau00]). Die überwiegend aus Cr₂O₃ bestehende Passivierungsschicht unterliegt im Wesentlichen dem gleichen Mechanismus. Dies ist die Ursache für das schnelle Anwachsen des Anteils von Cr₂O₃ und den Anstieg des Cr-Gehalts in der gesamten Oxidschicht. Das kurzzeitige Absinken der anhand von Cr-K Spektren bestimmten Rauigkeit (vgl. Abb. 6.15) lässt sich ebenfalls durch schichtförmiges Oxidwachstum erklären, das beispielsweise Senken auffüllt. Mit zunehmendem Fe-Oxid an der Oberfläche bzw. mit steigendem Fe-Gehalt der Legierungen sinkt dabei die Temperatur, bei der die weitere Entstehung von Cr₂O₃ einsetzt.

Die zunehmende Schichtdicke des Cr₂O₃ stellt zunächst keine zusätzliche Diffusionsbarriere für die Fe-Oxidation dar. Dies lässt darauf schließen, dass die Fe-Oxidation nicht im Bereich der intakten Cr₂O₃-Schicht, sondern an deren Fehlstellen und in Zonen mit erhöhter Diffusivität stattfindet. Da Fe in der Legierung beweglicher ist als Cr [Hor94], gelangt an den Fehlstellen bevorzugt Fe zur Oberfläche. Für diesen Mechanismus der separaten bzw. räumlich getrennten Oxidation spricht auch

die geringe Löslichkeit von Fe^{3+} in Cr_2O_3 und von Cr^{3+} in Fe_2O_3 . Bereits gebildete Fe_2O_3 -Inseln, die 10 bis 50 nm Höhe erreichen können (vgl. Abb. 6.16), werden durch das schichtförmig aufwachsende Cr_2O_3 nicht überdeckt und stehen als Ansatzpunkte für weitere Oxidation zur Verfügung. Bei höheren Temperaturen entstehen daraus an den Stahloberflächen die in den Mikroskopaufnahmen sichtbaren Fe_2O_3 -Strukturen (vgl. Kap. 5).

Die Übertragbarkeit der Ergebnisse an den FeCr-Legierungen auf das Oxidationsverhalten der Austenitstahloberflächen wurde in Kap. 6.7.2 exemplarisch gezeigt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Untersuchung von Oberflächenreaktionen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie unter streifendem Einfall (GIXAS). Im Rahmen des DFG Schwerpunktprogramms 1010 „Reaktivität von Festkörpern“ wurden Oxidationsprozesse an Oberflächen von FeCr-Legierungen (19, 30 und 45 Atom-% Cr) und von Austenitstahl untersucht.

Bei GIXAS wird durch Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels für externe Totalreflexion von etwa 0.4° die primäre Anregung auf eine Eindringtiefe von 3-10 nm reduziert. Die Methode der XANES „fingerprint“-Analyse zur Bestimmung der elektronischen Struktur und der chemischen Verbindung wird auf die GIXAS-Auswertung übertragen, indem die XANES-Referenzspektren in Abhängigkeit von Einfallswinkel und Oberflächenrauigkeit in Reflektivitätsspektren umgerechnet werden. Für die Bestimmung der Rauigkeit der untersuchten Oberflächen, welche in die Umrechnung der Referenzen einfließt, wurden zwei unabhängige Verfahren demonstriert. Die Rauigkeit kann aus den gemessenen GIXAS-Spektren selbst oder mittels separater Messungen von Oberflächenprofilen ermittelt werden.

Zur quantitativen Interpretation der GIXAS-Spektren bezüglich der chemischen Zusammensetzung und zur Extraktion der Tiefeninformation wurde ein Schichtmodell für die Röntgenreflektivität bei streifendem Einfall entwickelt. Damit lassen sich GIXAS-Spektren für ein System aus Deckschicht und Substrat verschiedener Zusammensetzung als Funktion von Schichtdicke und Einfallswinkel berechnen. Umgekehrt können im Rahmen des Modells die Schichtdicke und die Zusammensetzung von Deckschicht und Substrat durch eine numerische Anpassung der umgerechneten Referenzen an die gemessenen GIXAS-Spektren bestimmt werden. Die vorgestellte Analysemethode wurde mit simulierten GIXAS-Spektren überprüft und bestätigt.

Die Bildung von Oxidschichten auf Austenitstahloberflächen wurde im Temperaturbereich bis 900°C mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie sowohl unter streifendem Einfall (GIXAS) als auch durch Messung der Elektronenausbeute (CEY) an den Cr-K und Fe-K Kanten untersucht. Dabei wurden zwei Verfahren zur Oberflächenbehandlung, mechanisches und elektrolytisches Polieren, im Hinblick auf die Spektroskopie bei streifendem Einfall und in ihren Auswirkungen auf das Oxidationsverhalten verglichen. Das mechanische Polieren führt an der Oberfläche des Substrats durch Verformung und Reibungswärme zur Ausbildung einer deformierten Schicht, die eine Dicke von ca. 20-40 nm und in der Nahordnung eine bcc-Struktur besitzt. Diese Oberflächenbehandlung erhöht die Beweglichkeit von Cr und Fe und führt im Vergleich zu elektrolytisch polierten Oberflächen zu dickeren Oxidschichten und verstärkter Cr-Anreicherung. In den Oxidschichten wurden Cr_2O_3 und Fe_2O_3 nachgewiesen, wobei sich die Bildung anderer Oxide in geringeren Mengen, beispielsweise bei lokaler Oxidation oder als Reaktionszwischenprodukte, nicht ausschließen lässt. Die Oxidationsrate, insbesondere von Fe, nimmt im Bereich von ca. 550°C bis 600°C deutlich zu. Bei 900°C entsteht auf der elektrolytisch polierten Oberfläche stellenweise eine etwa 2-3 μm dicke Zunderschicht. Ursache ist eine Cr-Verarmung in der Übergangszone zwischen Oxid und Substrat. Bei den mechanisch polierten Oberflächen können sich durch die erhöhte Beweglichkeit in der deformierten Zone keine starken Konzentrationsgradienten ausbilden, so dass eine weniger ausgeprägte Cr-Verarmung und keine Zunderschicht auftritt. Statt dessen bildet sich eine große Zahl von homogen über die Oberfläche verteilten Oxidationskeimen.

Bei der Untersuchung der Oberflächen mittels GIXAS traten in Folge der Oberflächenbehandlung, d.h. durch Rauigkeit und Wölbungseffekte, gegenüber dem Idealwert erhöhte Eindringtiefen auf. Das volle Potential der Schichtdickenbestimmung mittels GIXAS lässt sich nur durch eine intensivere mechanische Oberflächenbehandlung zur Reduzierung von Rauigkeit und Wölbung ausschöpfen, wogegen sich das elektrolytische Polieren als weniger geeignet erwies. Eine verbesserte Oberflächen sensitivität ermöglicht die detaillierte Untersuchung dünnerer Oxidschichten von bis zu etwa 5-8 nm Dicke, die bei Temperaturen bis etwa 400°C gebildet werden.

Die Entstehung dünner Oxidschichten an den Oberflächen von FeCr-Legierungen mit einem Cr-Gehalt von 19, 30 und 45 Atom-%, die als Modellsystem für Stahl dienen, wurde mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie unter streifendem Einfall (GIXAS) in situ untersucht. Die Legierungen wurden am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf hergestellt und maschinell, bei konstantem Andruck und stetiger Kühlung, mit Schleifpapier und Diamantpaste von 3 μm Körnung poliert. Gemessen wurde wiederum an den Absorptionskanten Cr-K und Fe-K. Die Oxidation erfolgte an Luft (200 mbar) in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ca. 400°C. Die XANES „fingerprint“-Analyse mit Hilfe von Referenzspektren, die auf den Einfallswinkel von 0.28° und Rauigkeiten von ca. 2 nm umgerechnet wurden, zeigte, dass bei steigender Temperatur ein Übergang von $\alpha\text{-Fe}$ (bcc) zu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rhombisch) und von $\alpha\text{-Cr}$ (bcc) zu Cr_2O_3 (rhombisch) stattfindet. Zusätzlich erfolgt ein Übergang von reflektierendem zu transmittiertem Fe_2O_3 , das zur Absorption aber nicht zur Reflexion beiträgt.

Der Oxidationsverlauf wurde mit Hilfe des Schichtmodells analysiert. Auch wenn die Annahme einer einzelnen Oxidschicht an der Oberfläche eine Einschränkung darstellt, lassen sich aus den Resultaten für die Modellparameter umfangreiche Rückschlüsse auf das Oxidationsverhalten ziehen. Bei Raumtemperatur wurde auf den FeCr-Legierungen eine spontan gebildete Passivierungsschicht von ca. 1.0 nm bis 1.4 nm Dicke gefunden. Diese Schicht besteht aus einem ca. 0.8 nm bis 1.0 nm dicken flächendeckenden Cr_2O_3 -Film, der stellenweise von inselförmig aufwachsendem Fe_2O_3 durchbrochen wird. Der Cr-Anreicherung im Oxid steht eine Fe-Anreicherung in der Übergangszone des Substrats gegenüber. Die weitere Oxidation von Fe wird durch die Passivierungsschicht gegenüber der Oxidation an einer reinen Fe-Oberfläche mit zunehmendem Cr-Gehalt der Legierung verlangsamt, aber nicht vollständig verhindert. Insbesondere die vertikale Ausdehnung der Fe_2O_3 -Inseln steigt an und der mittlere Cr-Gehalt des gesamten Oxids sinkt. Wie auf reinen Cr-Oberflächen setzt bei höheren Temperaturen ein schichtweises Wachstum des Cr_2O_3 -Films ein, welches aber die entstandenen Fe_2O_3 -Inseln nicht bedeckt und die Fe-Oxidation nicht weiter verlangsamt. Die Oxidationsrate von Cr übersteigt die von Fe, so dass der Cr-Gehalt im Oxid wieder steigt.

Zum Vergleich der Oberflächenoxidation der FeCr-Legierungen und des Austenitstahls wurde eine Austenitprobe unter gleichen Bedingungen wie die FeCr-Legierungen maschinell poliert und im Temperaturbereich bis 400°C untersucht. Dadurch wurde gezeigt, dass die Ergebnisse an den FeCr-Legierungen prinzipiell auf das Oxidationsverhalten der Austenitstahloberflächen übertragbar sind. Der weitere Verlauf der Oxidation und damit die Frage, ob und wie das fortschreitende Wachstum der Passivierungsschicht vom Cr-Gehalt der Legierung abhängt, lässt sich mit GIXAS nur eingeschränkt untersuchen, da die Oxidschichtdicke die mittlere Informationstiefe übersteigt. Mit größeren Einfallswinkeln ergeben sich zwar steigende Eindringtiefen, aber gleichzeitig nehmen die Energie- und Winkelabhängigkeit der Eindringtiefe ebenfalls zu, so dass die XANES-Strukturen stark verzerrt werden und die Anforderungen an die Geometrie des Experiments deutlich wachsen. Da die Röntgenspektroskopie unter streifendem Einfall einen großen Bereich der Oberfläche erfasst und über diesen integriert, liefern die erstellten Mikroskopaufnahmen und Oberflächenprofile neben der Überprüfung der Rauigkeit wertvolle ergänzende Informationen zur Oberflächentopographie. Der Einsatz einer ortsauflösenden Messtechnik zur Charakterisierung von Oberflächenstrukturen ist in Zusammenhang mit GIXAS-Messungen im Allgemeinen sehr empfehlenswert.

GIXAS ist, wahrscheinlich bedingt durch die höheren Anforderungen an Experiment und Datenanalyse, im Vergleich zu den anderen Techniken der Röntgenabsorptionsspektroskopie (z.B. Transmission und Fluoreszenz) und der Oberflächenanalytik (z.B. AES und XPS) nur wenig verbreitet. Da Reaktionen an Oberflächen bei verschiedenen Atmosphären und Temperaturen in situ verfolgt, die chemischen Verbindungen der Reaktionsprodukte bestimmt und gleichzeitig auf nicht destruktivem Wege mit Hilfe des Schichtmodells Tiefenprofile erstellt werden können, erweitert die Röntgenabsorptionsspektroskopie unter streifendem Einfall die experimentellen Möglichkeiten für die Untersuchung von Oberflächenreaktionen.

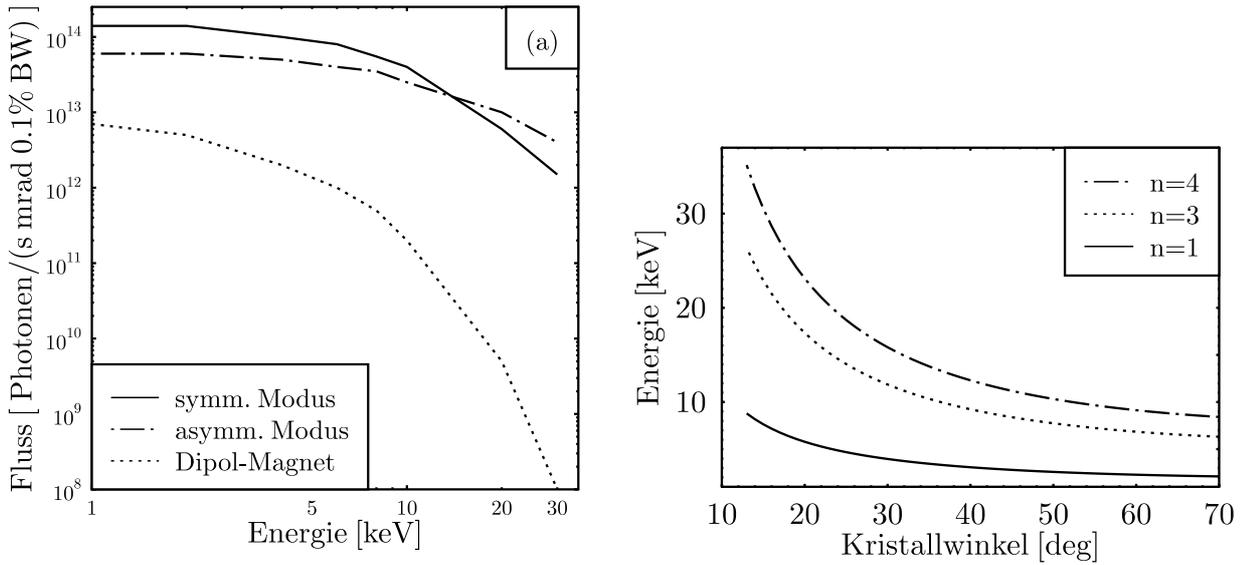


Abbildung A.2: Photonfluss am SAW als Funktion der Energie (a) und Energiebereich des Monochromators mit Si(111)-Kristallen für $n=1$, $n=3$ und $n=4$ (b)

Wiggler-Modus	symmetrisch	asymmetrisch
maximales Magnetfeld	2.69 Tesla	5.3 Tesla
Anzahl der Perioden	10	5
Länge der Perioden	14.4 cm	28.8 cm
k-Wert	36	149
Charakteristische Energie	4.1 keV	7.9 keV
Öffnungswinkel der Strahlung	± 13 mrad	± 25 mrad

Tabelle A.1: Charakteristische Parameter des SAW nach [Sch94]

abstand von $2d = 6.2712 \text{ \AA}$ verwendet (vgl. z.B. [Dru95]). Der zugängliche Energiebereich ergibt sich aus der Bragg-Bedingung

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{A.1})$$

und dem Winkelbereich des Monochromators (vgl. Abb. A.2 b). Anhand von Abb. A.2 (a) wird deutlich, dass die sogenannten höheren Harmonischen bei $n > 1$ einen erheblichen Anteil der Gesamtintensität ausmachen. Der Strahl hinter dem Monochromator ist daher nicht monochromatisch, sondern besitzt mehrere „diskrete“ Energien. Bei XAS-Messungen an komplexen Proben muss daher beachtet werden, dass für verschiedene Werte von n mehrere Absorptionskanten im Winkelbereich eines Spektrums liegen können.

Aufgrund der höheren Energien und Intensitäten sind die Anforderungen an die Strahlungsabschirmung und das Personenschutzinterlock an den SAW-Strahlrohren deutlich größer als z.B. im Bonner Synchrotronlabor. Die drei SAW-Experimente befinden sich in jeweils einer abgetrennten „Hütte“, die aus Strahlenschutzgründen mit Bleiplatten abgeschirmt wurden. Eine viertes Hütten-

segment, unmittelbar an der Ringmauer, enthält Vakuumkomponenten aber keinen Experimentierplatz. SAW2 endet in Hütte 1, so dass für das Personeninterlock nur zwei Hüttensegmente berücksichtigt werden müssen. Dennoch muss die Interlocküberwachung mit den anderen Strahlrohren gekoppelt sein, da SAW0 und SAW1 ebenfalls durch diese Segmente verlaufen. Um unabhängig vom Betrieb der anderen Strahlrohre die Hütte 1 betreten zu können (z.B. zum Probenwechsel), ist eine zusätzliche Unterteilung mit einer Bleiwand zwischen SAW2 und SAW1 geplant.

Die Hütten sind mit Türkontakten, Lichtschranken, Warnlampen und „Not Aus“-Tastern gesichert. Für die Absuchprozedur werden zudem Baken und Lautsprecher eingesetzt. Die Steuerung von Photonabsorber und Beamshutter und die Überwachung der Interlock-Komponenten erfolgen über eine SPS (Siemens Simatic S7), die mit dem Kontrollraum, dem Interlock des Speicherrings und den anderen Hütten verbunden ist. Ventilsteuerung und Vakuumüberwachung sind in einer separaten SPS untergebracht.

Das Vakuumsystem ist in drei Segmente unterteilt. Der Ringbereich, zu dem auch der wassergekühlte Photonabsorber gehört, wird durch das Ventil V0 abgetrennt. Im ersten ca. 19 m langen Segment zwischen V0 und V1, das innerhalb der Ringmauer liegt, befinden sich der Strahllagemonitor (BPM), der wassergekühlte Kollimator (13.5 m vom Quellpunkt) und der Beamshutter. Zusätzlich zur SPS-Überwachung wird dieses Vakuumsegment durch das Schnellschlussventil (SSV, Typ DN 100 CF) mit den Meßröhren M1 und M2 gesichert, um ein Belüften des Ringvakuums auszuschließen. Im zweiten ca. 10 m langen Segment, zwischen V1 und V2, erfolgt der Übergang von Ringvakuum ($< 10^{-9}$ mbar) zu Monochromatorvakuum ($< 10^{-4}$ mbar) mit Hilfe einer differentiellen Pumpstrecke (DP-01 von X-ray Instrumentation Associates). Das dritte Segment bildet der Monochromator, der durch das Ventil V3 vom Experimentbereich getrennt wird.

Komponente	Entfernung vom Quellpunkt	Strahlprofil (horiz., vert.)	Öffnungsweite (horiz., vert.)
Kollimator	13.5 m	67.5 mm x 9.5 mm	5 mm x 2.5 mm
Differentielle Pumpstrecke	29.1 m	10.8 mm x 5.4 mm	12 mm x 6 mm
Monochromator-Eintrittsspalt	ca. 31 m	11.5 mm x 5.7 mm	20 mm x 1-3 mm

Tabelle A.2: Strahlquerschnitt und begrenzende Bauelemente

Die Ausrichtung der Vakuumkomponenten relativ zum geplanten Strahlverlauf wurde mit einem Theodoliten von der differentiellen Pumpstrecke bis zum Ventil V0 kontrolliert und bestätigt. Die kritische Stelle für die Justierung der Strahlage ist die schmale Öffnung der differentiellen Pumpstrecke (vgl. Tab. A.2). Der Kollimator muss dem entsprechend genau einjustiert werden.

Zur Überprüfung der Strahlage unmittelbar vor dem Kollimator wurde ein Strahllagemonitor (BPM) konzipiert, der mit einem einachsigen Lineartisch die vertikale und horizontale Position gleichzeitig erfasst (vgl. Abb. A.3). Für das Strahlprofil wird in der Vertikalen eine Gauß-Verteilung angenommen. Der BPM besteht aus einem Stahlbügel, einem horizontalen und einem diagonalen Tantaldraht. Wenn der Röntgenstrahl eines der Bauteile trifft, werden Elektronen herausgeschlagen. Der resultierende Strom wird als Funktion der Position des Lineartisches gemessen. Beispiele für horizontal bzw. vertikal verschobene Strahlagen sind in Abb. A.4 (a) bzw. (b) dargestellt. Die vertikale Strahlage ergibt sich aus der Position des höheren Peaks, der vom horizontal gespannten Draht stammt. Die horizontale Strahlage ergibt sich aus dem Abstand der beiden Peaks.

Am Experiment werden zunächst drei Ionisationskammern für Transmissionsmessungen aufgebaut. Der Strom wird mit Keithley-Elektrometern gemessen. Die Elektrometer, die Datenübertragung zum Messrechner und das Messprogramm entsprechen dem bereits in Kapitel 3 beschriebenen Aufbau an BN2.

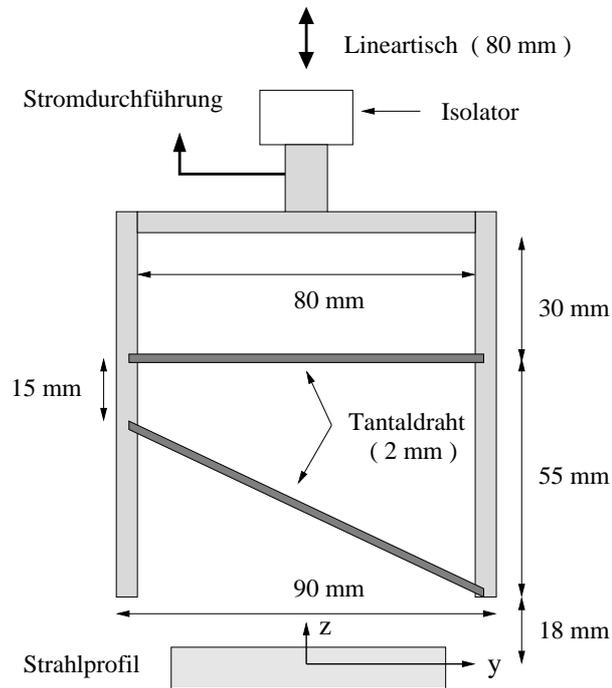


Abbildung A.3: Strahllagemonitor (BPM) in Ruheposition und Strahlprofil in der Strahlrohrmitte ($y=0$ und $z=0$). Die maximale Wegstrecke beträgt 80 mm.

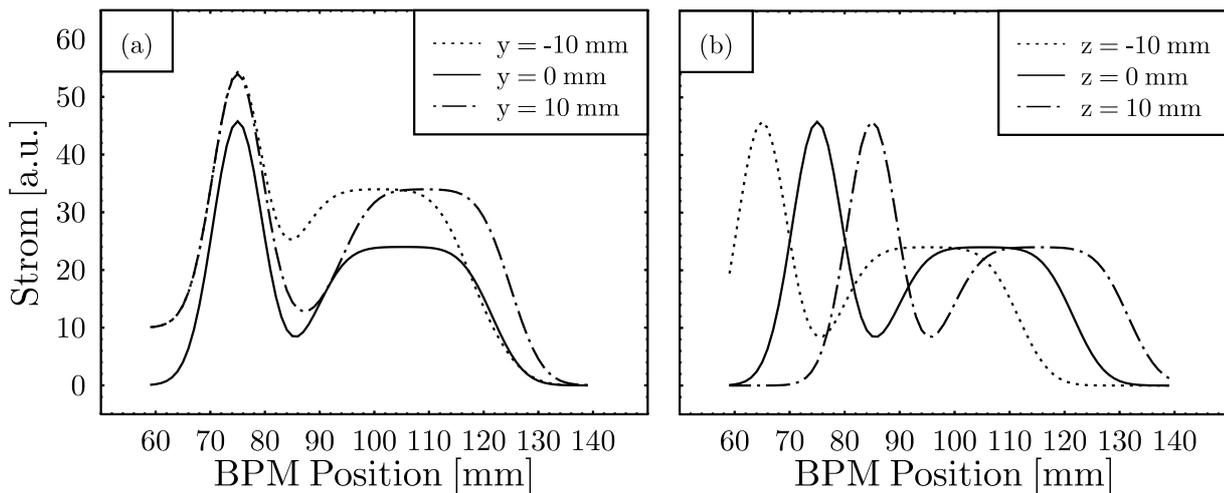


Abbildung A.4: BPM-Profile bei horizontaler (a) und vertikaler (b) Strahlverschiebung

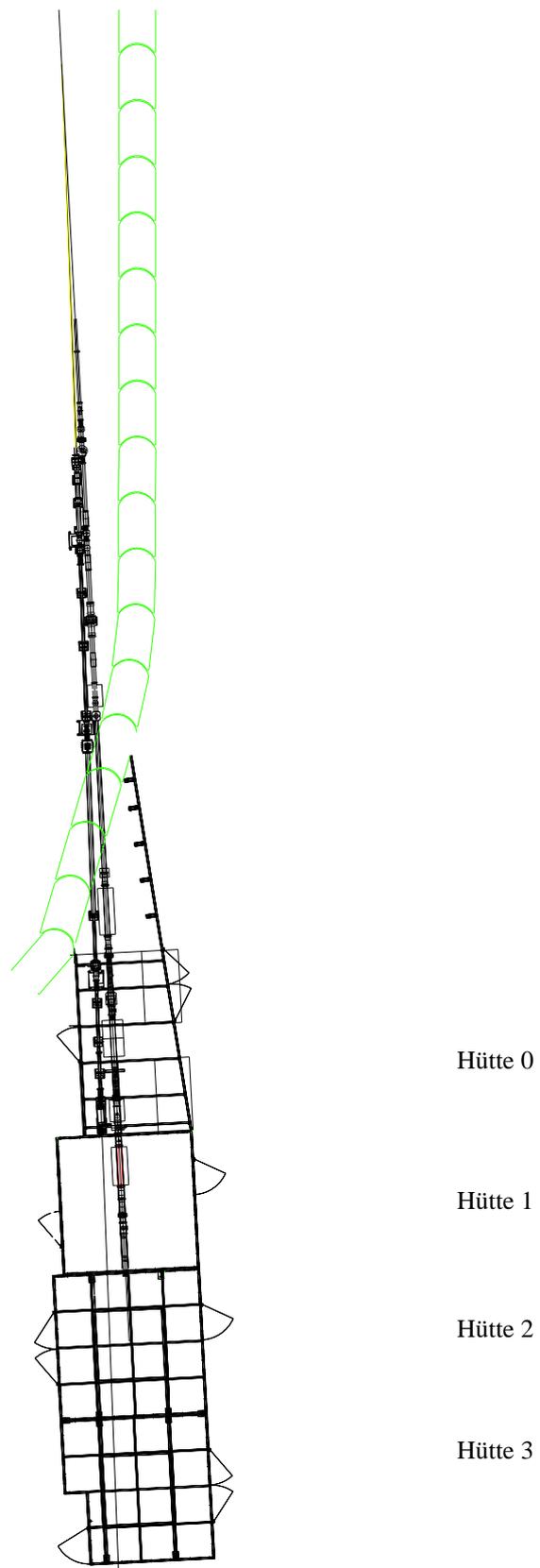


Abbildung A.5: SAW beamlines SAW2 (links) und SAW1 (rechts). SAW0 wird neben SAW1 aufgebaut.

Tabellenverzeichnis

2.1	Selbst-konsistenter Satz von Amplituden a_k .	24
2.2	Selbst-konsistenter Satz von Amplituden b_k .	25
2.3	Grenzfälle des Schichtmodells.	26
3.1	Typische Maschinenparameter nach [Kei00]	33
3.2	Energiebereich des verwendeten Kristallpaars	34
3.3	Charakteristische Parameter der Komponenten für das GIXAS-Experiment	38
3.4	Abstände der kollimierenden Elemente und maximale Winkelabweichung des Strahls	39
4.1	Typische Stähle [Hor94]	41
4.2	Eigenschaften von Cr, Fe, Ni und Austenitstahl 18/8	42
4.3	Eigenschaften der Eisenoxide	44
4.4	Eigenschaften einiger Chromoxide	45
5.1	Vergleich der reflektierten Intensitäten I/I_0 (ohne apparative Korrektur) bei Energien unterhalb der K-Kanten für mechanisch und elektrolytisch polierte Proben. Die Werte bei Cr-K und Fe-K sind jeweils sehr ähnlich.	53
5.2	Kritische Winkel einiger Referenzsubstanzen	55
5.3	Übersicht der Ergebnisse der numerischen Zerlegungen für die Proben F und H	64
5.4	Übersicht der Ergebnisse der numerischen Zerlegungen für Probe G	67
5.5	Abfolge der Oxidationsschritte von Probe A	71
5.6	Übersicht der Ergebnisse der numerischen Zerlegungen für Probe A	71
5.7	Abfolge der Oxidationsschritte von Probe E	74
5.8	Übersicht der Ergebnisse der numerischen Zerlegungen für Probe E	75
5.9	Abfolge der Oxidationsschritte von Probe I	79
5.10	Übersicht der Ergebnisse der numerischen Zerlegungen für Probe I	79
5.11	Abfolge der Oxidationsschritte von Probe J	80
5.12	Übersicht der Ergebnisse der numerischen Zerlegungen für Probe J	81
6.1	RMS-Rauigkeiten, die mit (a) den kompletten 1 mm langen Oberflächenprofilen und mit (b) 20 μm Segmenten ermittelt wurden.	105
6.2	Parameter κ für verschiedene Rauigkeiten σ	113
A.1	Charakteristische Parameter des SAW nach [Sch94]	128
A.2	Strahlquerschnitt und begrenzende Bauelemente	129

Abbildungsverzeichnis

2.1 Wirkungsquerschnitte 4

2.2 Illustration zu den Übergängen in einem Atom im Festkörper bei Anregung mit Röntgenstrahlung. 5

2.3 Streuung einer Kugelwelle 6

2.4 Illustration zur Streuung an einem Atom. 8

2.5 Fresnel-Zonen um einen Punkt P für die Reflexion von A nach B. 9

2.6 Transmittierter und Reflektierter Strahl an einer Schicht aus Einheitszellen. 10

2.7 Zur Berechnung des Imaginärteils des Brechungsindex: (a) gemessenes, normiertes Transmissionsspektrum, (b) Einpassung in die Victoreen-funktion, (c) Absorptionskoeffizient β und (d) Formfaktor f_2 12

2.8 Zur Berechnung der Parameter f_1 (a) und δ (b). 13

2.9 Transmittierte und reflektierte Amplitude an einer idealen Festkörperoberfläche. . . 14

2.10 Der kritischer Winkel θ_{1c} für Fe-10Cr, Fe-40Cr und Fe-70Cr an der Fe-K Kante. Die Fortsetzung zu höheren Energien wurde schematisch extrapoliert. 15

2.11 Reflexion als Funktion des Einfallswinkels 16

2.12 Reflexion R an einer Fe-30Cr Oberfläche für Einfallswinkel θ_1 von 0.15, 0.20, 0.28, 0.35, 0.40 und 0.45 Grad (von oben nach unten) 17

2.13 Normierte Reflexion 1-R an einer Fe-30Cr Oberfläche für Einfallswinkel θ_1 von 0.15, 0.20, 0.28, 0.35, 0.40 und 0.45 Grad (aufwärts) 17

2.14 Schematische Unterteilung einer realen Oberfläche in parallele Ebenen. 18

2.15 Oberflächenprofil einer polierten FeCr-Oberfläche (Fe-30Cr, vgl. Kap. 6) 18

2.16 Projektion des Oberflächenprofils auf die z-Achse. 19

2.17 Eindringtiefe als Funktion des Einfallswinkels 21

2.18 Reflektierte und transmittierte Amplituden an einem Stapel von Atomlagen (nach [Hen93]). 21

2.19 Transmittierte und reflektierte Amplituden an einer Einheitsschicht (nach [Hen93]). 22

2.20 Dämpfungskonstante t_0^{Fe} des Primärstrahls („primary extinction“) für Fe-K bei $\theta_1 = 0.28^\circ$ und Reflexion an verschiedenen oxidierten FeCr-Oberflächen. 23

2.21 Dämpfungskonstante t_0^{Cr} des Primärstrahls („primary extinction“) für Cr-K bei $\theta_1 = 0.28^\circ$ und Reflexion an verschiedenen oxidierten FeCr-Oberflächen. 23

2.22 Gesamtamplituden der auf- und abwärts gerichteten Teilwellen für einen von oben (a_1) bzw. von unten (b_4) kommenden Ursprungsstrahl. Die Überlagerung (c) beschreibt eine Deckschicht auf einem Substrat. 24

2.23 Simulierte Reflexionsspektren für $(\text{Fe-30Cr})_2\text{O}_3$ Schichten der Dicken 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 9 nm auf Fe-30Cr bei 0.28° an der Fe-K Kante 26

2.24 Anteile g_1 und g_2 aus (2.67), die aus der Zerlegung der simulierten Spektren für Schichtdicken von 0 bis 9 nm (vgl. Abb. 2.23) resultieren. 27

2.25 Berechnung der Schichtdicke anhand von g_2 (vgl. Abb. 2.24) mit Gleichung (2.68) für $\alpha = 1, 2$ und 3 im Vergleich zur tatsächlichen Schichtdicke (Diagonale). 28

2.26 Berechnung der Schichtdicke aus g_1 (vgl. Abb. 2.24) mit (2.71). Bei 5.5 nm liegt in den Fe-K Spektren ein Fit-Artefakt vor. 29

3.1 Skizze der Bonner Elektron-Stretcher-Anlage (ELSA) [Kei00]. Das Strahlrohr BN2 befindet sich im Synchrotronlabor (rechts unten) 32

3.2 Spektrale Brillianz am Dipolmagnet M9 von ELSA (Quellpunkt für BN1-3) bei einer Energie von 2.3 GeV und 70 mA Ringstrom nach [Kei00] und [Rum01b] 33

3.3 Schematischer Aufbau des Doppelkristallmonochromators mit Zwangskurve (nach [Sch99]) 34

3.4	Versuchsaufbau für Reflexionsmessungen (von D. Kadereit [Kad96a])	36
3.5	Veränderter Versuchsaufbau: IK 1 und Blende 2 wurden vertauscht, ein Probenhalter für Transmissionsmessungen kam hinzu	36
3.6	Wassergekühlte Heizzelle für Reflexionsmessungen [Kle99]	37
3.7	Schematischer Versuchsaufbau	38
3.8	Zwei Möglichkeiten zur Beleuchtung einer Probe: (a) der gesamte Strahl trifft die Probenoberfläche, (b) der Strahl geht über die Probenränder hinaus	39
4.1	Schichtmodelle für die Oxidation von FeCr-Legierungen unter UHV-Bedingungen [Pal93] (a) und an Luft [Suz96a] (b)	49
5.1	Unterschiedlichen Oberflächenabtragung bei mechanischem (a) und elektrolytischem Polieren (b)	51
5.2	Vergrößerung des effektiven Einfallswinkels und Abschattung durch Wölbung der Probenoberfläche	52
5.3	Cr-K Transmissionsspektren verschiedener Substanzen für die Oxidationsstufen 0 und II bis VI von Cr [Pan95]	54
5.4	Auswahl von Cr-K Transmissionsspektren als Referenzen. Cr ₂ O ₃ wurde mit verbesserter Auflösung neu gemessen	55
5.5	Fe-K Transmissionsspektren von Eisen, Eisenoxiden und Chromit.	56
5.6	Abnahme des kritischen Winkels von (Fe ₈₀ Cr ₂₀) ₂ O ₃ bei 5970 eV (Cr-K) für steigende Rauigkeiten $\sigma = 0$ nm, 8 nm und 14 nm. Die Kreise markieren Messwerte von Probe E vor der Oxidation	56
5.7	Umgerechnete Fe-K GIXAS Spektren bei 0.2° Einfallswinkel zur Illustration der Verflachung bei zunehmender Rauigkeit σ . Zum Vergleich das Transmissionsspektrum	57
5.8	Cr-K GIXAS-Spektren der Proben A, B und D dargestellt als Reflektivität R (a) und normiert als 1-R (b). Zum Vergleich dient in (b) das Transmissionsspektrum von Austenitstahl	58
5.9	Fe-K GIXAS-Spektren der Proben A, C und D dargestellt als Reflektivität R (a) und normiert als 1-R (b). Zum Vergleich dient in (b) das Transmissionsspektrum von Austenitstahl	59
5.10	Mikroskopaufnahmen der bei 650 bis 900°C oxidierten elektrolytisch bzw. mechanisch polierten Proben F (a) und H (b).	60
5.11	Fe-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe F nach dem elektrolytischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Fe, Austenit und Fe ₂ O ₃ . (a) enthält zusätzlich die Fit-Kurven	61
5.12	Cr-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe F nach dem elektrolytischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Cr, Austenit und Cr ₂ O ₃	62
5.13	Fe-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe H nach dem mechanischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Fe, Austenit und Fe ₂ O ₃	65
5.14	Cr-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe H nach dem mechanischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Cr, Austenit und Cr ₂ O ₃	66
5.15	Mikroskopaufnahme der bei 650°C oxidierten mechanisch polierten Probe G.	67
5.16	Cr-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe G nach dem mechanischen Polieren und nach der Oxidation bei 650°C im Vergleich mit Austenit und Cr ₂ O ₃	68
5.17	Fe-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe G nach dem mechanischen Polieren und nach der Oxidation bei 650°C im Vergleich mit Austenit und Fe ₂ O ₃	69
5.18	Zwei Mikroskopaufnahmen der bei bis zu 600°C oxidierten elektrolytisch polierten Probe A: (a) ein ungewöhnlich großer Krater, (b) ein typischer Ausschnitt der Oberfläche.	70

5.19	Fe-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe A nach dem elektrolytischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Fe, Austenit und Fe_2O_3	72
5.20	Cr-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe A nach dem elektrolytischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Cr, Austenit und Cr_2O_3	73
5.21	Fe-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe E nach dem mechanischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Fe, Austenit und Fe_2O_3	76
5.22	Cr-K GIXAS (a) und CEY Spektren (b) von Probe E nach dem mechanischen Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Cr, Austenit und Cr_2O_3	77
5.23	Fe-K GIXAS Spektren von Probe I nach mechanischem Polieren, nach elektrolytischem Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Fe, Austenit und Fe_2O_3 .	78
5.24	Cr-K GIXAS Spektren von Probe I nach mechanischem Polieren, nach elektrolytischem Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Cr, Austenit und Cr_2O_3	80
5.25	Fe-K GIXAS Spektren von Probe J nach dem mechanischen Polieren, nach dem elektr. Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Fe, Austenit und Fe_2O_3	81
5.26	Mikroskopaufnahme der bei 490°C oxidierten mechanisch und elektrolytisch polierten Probe J.	82
5.27	Cr-K GIXAS Spektren von Probe J nach dem mechanischen Polieren, nach dem elektr. Polieren und nach der Oxidation im Vergleich mit α -Cr, Austenit und Cr_2O_3	82
5.28	Übersicht der mit Cr-K (a) und Fe-K (b) CEY und GIXAS-Spektren bestimmten Oxiddicken für die mechanisch polierten Proben	84
5.29	Übersicht der mit Cr-K (a) und Fe-K (b) CEY und GIXAS-Spektren bestimmten Oxiddicken für die elektrolytisch polierten Proben	84
5.30	Transmissions-, CEY und GIXAS Spektren an der Ni K-Kante.	85
5.31	Fe-K CEY Spektren von Baustahl und Werkzeugstahl	86
6.1	Mikroskopaufnahmen an Probe C	88
6.2	Mikroskopaufnahmen einer polierten Fe-19Cr Oberfläche (a) und einer oxidierten Fe-45Cr Oberfläche (b).	89
6.3	Berechnete Reflektivität von drei FeCr-Legierungen mit Rauigkeit $\sigma = 2$ nm bei 0.28° Einfallswinkel im Energiebereich 5900-7400 eV	89
6.4	Temperatur-Verlauf für die Messreihen an Probe Fe-19Cr.	90
6.5	Temperatur-Verlauf für die Messreihen an Probe Fe-30Cr.	91
6.6	Temperatur-Verlauf für die Messreihen an Probe Fe-45Cr.	91
6.7	Vergleich der Fe-K Spektren von 3 Proben der Legierung Fe-30Cr.	92
6.8	Reflektivitäten unter- und oberhalb (gepunktete bzw. durchgezogene Linien) der Kanten von Cr und Fe in Abhängigkeit von der Temperatur für die Legierungen Fe-19Cr (a, d), Fe-30Cr (b, e) und Fe-45Cr (c, f)	93
6.9	Normierte Cr-K (a) und Fe-K (b) GIXAS Spektren der Legierung Fe-19Cr bei zunehmender Temperatur [$^\circ\text{C}$]. Zum Vergleich sind die GIXAS Spektren von α -Fe und Fe_2O_3 sowie das Transmissionsspektrum von Fe_2O_3 (TR) dargestellt. Strukturveränderungen im Verlauf der Oxidation lassen sich anhand der Hilfslinien verfolgen	96
6.10	Normierte Cr-K (a) und Fe-K (b) GIXAS Spektren der Legierung Fe-30Cr bei zunehmender Temperatur [$^\circ\text{C}$]. Zum Vergleich sind die GIXAS Spektren von α -Fe und Fe_2O_3 sowie das Transmissionsspektrum von Fe_2O_3 (TR) dargestellt. Strukturveränderungen im Verlauf der Oxidation lassen sich anhand der Hilfslinien verfolgen	97
6.11	Normierte Cr-K (a) und Fe-K (b) GIXAS Spektren der Legierung Fe-45Cr bei zunehmender Temperatur [$^\circ\text{C}$]. Zum Vergleich sind die GIXAS Spektren von α -Fe und Fe_2O_3 sowie das Transmissionsspektrum von Fe_2O_3 (TR) dargestellt. Strukturveränderungen im Verlauf der Oxidation lassen sich anhand der Hilfslinien verfolgen	98

6.12	Berechnete Reflektivität R an (a) Cr_2O_3 und (b) Fe_2O_3 bei 30% Cr-Gehalt für Rauigkeiten σ von 0 nm, 2 nm, 4 nm und 6 nm.	99
6.13	Quotient NK/VK für die Cr-K und Fe-K GIXAS Spektren der drei Legierungen (a) Fe-19Cr, (b) Fe-30Cr und (c) Fe-45Cr	101
6.14	Quotient NK/VK als Funktion der Rauigkeit für die Referenzen α -Cr und Cr_2O_3 (a) sowie α -Fe und Fe_2O_3 (b) mit jeweils 10, 40 und 70 Atom-% Cr.	101
6.15	Bestimmung der Rauigkeit σ im Verlauf der Oxidation aus Cr-K und Fe-K Spektren der Legierungen Fe-19Cr (a,d), Fe-30Cr (b,e) und Fe-45Cr (c,f). Um 5% (c,f) bzw. 10% (Rest) nach oben und unten abweichende Cr-Gehalte der Referenzen sind mit Dreiecken gekennzeichnet	102
6.16	Oberflächenprofile von 1 mm Länge an je einer frisch präparierten bzw. einer geheizten Probe: (a, b) Fe-19Cr, (c, d) Fe-30Cr und (e, f) Fe-45Cr. Zur Illustration der Geometrie ist ein typischer Strahlverlauf bei 0.28° Einfallswinkel eingezeichnet.	104
6.17	Häufigkeitsverteilung der Höhenabweichungen berechnet mit $20 \mu\text{m}$ Segmenten für die Oberflächenprofile von (a) Fe-19Cr, (b) Fe-30Cr und (c) Fe-45Cr.	105
6.18	Ergebnisse der numerischen Anpassung der Fe-K GIXAS Spektren für (a) Fe-19Cr, (b) Fe-30Cr und (c) Fe-45Cr. Gezeigt werden jeweils die Anteile von α -Fe ($-\square-$), Fe_2O_3 GIXAS (∇), Fe_2O_3 Transmission (Δ) und die Summe der Oxide ($-$)	107
6.19	Ergebnisse der numerischen Anpassung der Cr-K GIXAS Spektren für (a) Fe-19Cr, (b) Fe-30Cr und (c) Fe-45Cr. Gezeigt werden jeweils die Anteile von α -Cr ($-\square-$) und Cr_2O_3 GIXAS ($-\nabla-$)	108
6.20	Einfaches Schichtmodell für eine Oxidschicht der Dicke t an der FeCr Oberfläche. Der Chromgehalt in Oxid- und Grenzschicht kann vom Substrat abweichen.	110
6.21	Auswirkung des Cr-Gehalts auf die berechneten Reflexionsspektren von (a) Cr_2O_3 und (b) Fe_2O_3	111
6.22	Auswirkung des Cr-Gehalts (Werte wie in Abb. 6.21) auf die berechneten 1-R Spektren von (a) Cr_2O_3 und (b) Fe_2O_3	111
6.23	Bestimmung der Parameter $\kappa_{\text{II}}^{\text{Fe}}(\sigma)$ in Gleichung (6.5) bei Rauigkeiten σ von 0 nm, 2 nm und 2.5 nm.	112
6.24	Cr-Gehalt in der Oxidschicht als Funktion des Cr-Gehalts in der Übergangszone für die Spektren von Fe-19Cr.	114
6.25	Cr-Gehalt in der Oxidschicht als Funktion des Cr-Gehalts in der Übergangszone für die Spektren von Fe-30Cr.	115
6.26	Cr-Gehalt in der Oxidschicht als Funktion des Cr-Gehalts in der Übergangszone für die Spektren von Fe-45Cr.	116
6.27	Temperaturverlauf von n_1^{Cr} und t für die Legierungen Fe-19Cr (a, d), Fe-30Cr (b, e) und Fe-45Cr (c, f) bei je drei verschiedenen Werten von n_2^{Cr}	117
6.28	Temperaturverlauf der separat berechneten Oxidschichtdicken t^{Cr} und t^{Fe} für die Legierungen Fe-19Cr (a bzw. d), Fe-30Cr (b bzw. e) und Fe-45Cr (c bzw. f). Die Bestimmung erfolgte jeweils auf Basis von g_1 und g_2 , wobei für $g_2(1)$ der Cr-Gehalt im Oxid auf 100% festgelegt wurde.	119
6.29	Temperaturverlauf der Fit-Anteile (a) und der resultierenden Schichtdicke des Oxids (b) für den mit Fe bedampften Wafer.	120
6.30	Temperaturverlauf der Fit-Anteile von α -Fe (\square), γ -Fe (\circ), Fe_2O_3 GIXAS (∇) und Fe_2O_3 Transmission (Δ) (a) und der resultierenden Schichtdicke des Oxids t^{Fe} (b) für die polierte Stahlprobe.	122
A.1	Übersicht des Beschleunigers DELTA	127
A.2	Photonenfluss am SAW als Funktion der Energie (a) und Energiebereich des Monochromators mit Si(111)-Kristallen für $n=1$, $n=3$ und $n=4$ (b)	128

-
- A.3 Strahllagemonitor (BPM) in Ruheposition und Strahlprofil in der Strahlrohrmitte
($y=0$ und $z=0$). Die maximale Wegstrecke beträgt 80 mm. 130
- A.4 BPM-Profile bei horizontaler (a) und vertikaler (b) Strahlverschiebung 130
- A.5 SAW beamlines SAW2 (links) und SAW1 (rechts). SAW0 wird neben SAW1 aufgebaut. 131

Literatur

- [Aga91] B. K. Agarwal. *X-Ray Spectroscopy*, Springer, 2. Auflage, Berlin (1991)
- [Alt90] K. H. Althoff, W. v. Drachenfels, A. Dreist, D. Husmann, M. Neckening, H. D. Nuhn, W. Schauerte, M. Schillo, F. J. Schittko, C. Wermelskirchen, *Part. Accel.* **27**, 101-106 (1990)
- [Arl87] J.S. Arlow, D.F. Mitchell, M.J. Graham, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (4), 572 (1987)
- [Ank98] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **58**, 7565-76 (1998)
- [Baa93] B. Baasner, D. Nölle, D. Schirmer, *Nucl. Instr. and Meth. A*, **331**, 163-167 (1993)
- [Bae98] M. Baeva, A. Beskronyi, E. Jadrovski, S. Danilkin, *J. Mat. Sci. Lett.*, **17**, 1345-47 (1998)
- [Bar89] N.T. Barrett, P.N. Gibson, G.N. Greaves, P. Mackle, K.J. Roberts, M. Sacchi, *J. of Phys. D*, **22**, No. 4, 542-546 (1989)
- [Bat02] J.E. Bateman, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **187**, 367-382 (2002)
- [Bec63] P. Beckman and A. Spizzichino, *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces*, Pergamon/Macmillan, London (1963)
- [Beh92a] P. Behrens, *Trends in Analytic Chemistry*, **11**, 218-222 (1992)
- [Beh92b] P. Behrens, *Trends in Analytic Chemistry*, **11**, 237-244 (1992)
- [Bor75] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 5. ed., Pergamon Press (1975)
- [Bor95] W. Borges, S. Pießlinger-Schweiger, *Elektropolieren und Polieren nichtrostender Stähle*, Informationsstelle Edelstahl Rostfrei, Düsseldorf (1995)
- [Bor97] P. Borthen, D 61 (Dissertation Universität Düsseldorf), Shaker Verlag, Aachen (1997)
- [Boe91] D.K.G. de Boer, *Phys. Rev. B*, **44**, 498 (1991)
- [Bru89] H. van Brug, G.E. van Dorssen, M.J. van der Wiel, *Surf. Sci.*, **210**, 69 (1989)
- [Bry99] T. Brylewski, T. Maruyama, M. Nanko, K. Przybylski, *J. Therm. Anal. Calorimetry*, **55**, 681-690 (1999)
- [Cah96] R.W. Cahn, P. Haasen (eds.), *Physical Metallurgy*, 4. ed., North Holland, Amsterdam (1996)
- [Cas90] J.E. Castle, R. Ke, J.F. Watts, *Corr. Sci.*, **30**, No. 8/9, 771-798 (1990)
- [Cha95] C.T. Chantler, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **24**, No. 1, 71 (1995)
- [Cha87] R. Chauvistré, Diplomarbeit, BONN-IR-87-37, Bonn (1987)
- [Cha02] R. Chauvistré, persönl. Mitteilung

- [Cie00] J. Cieslak, S.M. Dubiel, B. Sepiol, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 6709-17 (2000)
- [Cla00] E. Clauberg, J. Janovec, C. Uebing, H. Viefhaus, H.J. Grabke, *Applied Surface Science*, **161**, 35-46 (2000)
- [Cli75] G. Cliff and G. W. Lorimer, *J. Microscopy*, **103**, 203 (1975)
- [Com35] A. H. Compton and S. K. Allison, *X-Rays in Theory and Experiment*, Van Nostrand, New York (1935)
- [Cra92] B. C. Craft, M. Feldman, E. Morikawa, E. D. Poliakoff, V. Saile, J. D. Scott, R. L. Stockbauer, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1561-62 (1992)
- [Cro70] D. T. Cromer and D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970)
- [Cul96] D. E. Cullen, EPICSHOW (Version 96-1), Lawrence Livermore National Lab, Livermore, CA, USA (1996)
- [CXRO] Center for X-Ray Optics at the Lawrence Berkeley Laboratories, Internetseite <http://www-cxro.lbl.gov/> (2003)
- [Dar14] C. G. Darwin, *Phil. Mag.*, **27**, 675, (1914)
- [Dav95] A. Davenport, M. Sanson, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 725 (1995)
- [Dav94] T. L. Davis, *Acta. Cryst.*, **A50**, 686, (1994)
- [Del03] Internetseite: www.delta.uni-dortmund.de (2003)
- [Dre84] P. Dreier, P. Rabe, W. Malzfeldt, W. Niemann, *J. Phys. C*, **17**, 3123 (1984)
- [Dru95] W. Drube, H. Schulte-Schrepping, H.-G. Schmidt, R. Treusch, G. Materlik, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, No. 2, 1668 (1995)
- [Eis81] P. E. Eisenberger, W. C. Marra, *Phys. Rev. Lett.* **46**, No.16, 1081-84 (1981)
- [Erb88] A. Erbil, G. S. Cargill, R. Frahm, R. f. Boehme, *Phys. Rev. B*, **37**, No. 5, 2450-2464 (1988)
- [Ewa16] P. P. Ewald, *Ann. Phys.*, **49**, 1, Leipzig, (1916)
- [Flo00] P. Floriano, O. Schlieben, E. Doomes, I. Klein, J. Janssen, J. Hormes, E. Poliakoff, R. McCarley, *Chem. Phys. Letters*, **321**, 175-181 (2000)
- [Fra89] R. Frahm, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 2525 (1989)
- [Gru83] L. A. Grunes, *Phys. Rev. B*, **27**, No. 4, 2111-2131 (1983)
- [Gra97] H.J. Grabke, E.M. Müller-Lorenz, B. Eltester, M. Lucas, D. Monceau, *Steel Res.*, **68**, 179 (1997)
- [Gra00] H.J. Grabke, *Surf. Interface Anal.*, **30**, 112-119 (2000)
- [Hak00] N.E. Hakiki, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, M. da Cunha Belo, *Corr. Sci.*, **42**, 687-702 (2000)
- [Hea88] S.M. Heald, H. Chen, J.M. Tranquada, *Phys. Rev. B*, **38**, 1016 (1988)

- [Hen93] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **54**, 181-342 (1993)
- [Hoi88] H. Hoischen, *Technisches Zeichnen*, Cornelsen-Verlag, Düsseldorf (1988)
- [Hor94] E. Hornbogen, *Werkstoffe*, 6. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg (1994)
- [Hue93] M. Hüppauff, Dissertation, ISSN 0366-0885, Jül-2730, D 82, RWTH Aachen (1993)
- [Ish95] Y. Ishikawa, T. Yoshimura, A. Moriai, H. Kuwano, *Materials Transactions, JIM*, **36**, No. 1, 16-22 (1995)
- [Jab99] A. Jablonski and C. J. Powell, *J. Elect. Spectrosc.*, **100**, 137 (1999)
- [Jam82] R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, Ox Bow Press, Woodbridge, CT (1982)
- [Jam98] F. James, *Minuit-Function Minimization and Error Analysis*, Reference Manual Version 94.1, CERN Program Library Long Writeup D506 (1998)
- [Jen76] F. A. Jenkins and H. E. White, *Fundamentals of Optics*, McGraw-Hill, New York (1976)
- [Jen82] C.P. Jensen, D.F. Mitchell, M.J. Graham, *Corr. Sci.*, **22**, No. 12, 1125-1150 (1982)
- [Jim97] V.M. Jimenez, A. Caballero, A. Fernandez, J.C. Sanchez-Lopez, a.R. Gonzales-Elipe, J.F. Trigo, J.M. Sanz, *Surf. Interface Anal.*, **25**, 707-714, (1997)
- [Kad96a] D. Kadereit, Dissertation, Bonn (1996)
- [Kad96b] D. Kadereit, J. Hormes, G. Mohn, A. El-Kholi, *Microsystem Technologies*, **2**, 71 (1996)
- [Kei00] J. Keil. Dissertation, BONN-IR-2000-09, Bonn (2000)
- [Ker90] M. Kerkar, J. Robinson, A.J. Forty, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **89**, 31 (1990)
- [Kim01] M. Kimura, M. Kaneko, T. Suzuki, *J. Synchr. Rad.*, **8**, 487-489, (2001)
- [Kle99] I. Klein, Diplomarbeit, BONN-IB-99-09, Bonn (1999)
- [Koe01] G. Köhl, Dissertation, BONN-IR-2001-14, Bonn (2001)
- [Kon88] D. C. Koningsberger und R. Prins (Herausg.), *X-Ray Absorption: Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley, New York (1988)
- [Kos96] T. Kosaka, S. Suzuki, H. Inoue, M. Saito, Y. Waseda, E. Matsubara, *Appl. Surf. Sci.*, **103**, 55-61 (1996)
- [Kra79] M. O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**, 307 (1979)
- [Kub79] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5. Ed., Pergamon Press, Oxford (1979)
- [Kue90] U. Kuetsgens, Dissertation, BONN-IR-90-43, Bonn (1990)

- [Kuw91] H. Kuwano, Y. Ishikawa, T. Yoshimura, Y. Hamaguchi, *Hyperf. Interactions*, **69**, 501-504 (1991)
- [Lem78] M. Lemonnier, O. Collet, C. Depautex, J. M. Esteva, D. Raoux, *Nucl. Instrum. Meth.* **152**, 109-111 (1978)
- [Len92] B. Lengeler, in: *Synchrotronstrahlung zur Erforschung Kondensierter Materie*, IFF-Ferienkurs, Jülich (1992)
- [Lor87] G. Lorang, M. Da Cunha Belo, J.P. Langeron, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, No. 4, 1213-19 (1987)
- [Mal91] E. R. Malinowski, *Factor analysis in chemistry*, 2. Aufl., Wiley-interscience publication, New York (1991)
- [Mar82] W. C. Marra, P. H. Fuoss, P. E. Eisenberger, *Phys. Rev. Lett.* **49**, No.16, 1169-72 (1982)
- [Mar80] G. Martens, P. Rabe, *Phys. Status. Solidi A*, **58**, 415 (1980)
- [Mat86] H.J. Mathieu, D. Landolt, *Corr. Sci.*, **26**, No 7, 547-559 (1986)
- [Mau00] V. Maurice, S. Cadot, P. Marcus, *Surf. Sci.*, **458**, 195-215 (2000)
- [May85] T. Mayer-Kuckuk, *Atomphysik*, Teubner Verlag, Stuttgart (1985)
- [Mis01] R.D.K. Misra, *Surf. Interface Anal.*, **31**, 509-521 (2001)
- [Mod99] H. Modrow, Dissertation, Bonn-IR-99-11, Bonn (1999)
- [Mor93] E.G. Moroni, T. Jarlborg, *Phys. Rev. B*, **47**, No 6, 3255 (1993)
- [Mue69] F. Müller und O. Kubaschewski, *High Temp.-High Press.*, **1**, 543 (1969)
- [Nak98] S. Nakamura, W. von Drachenfels, D. Durek, F. Frommberger, M. Hoffmann, D. Husmann, B. Kiel, F. Klein, F.-J. Klein, D. Menze, T. Michel, T. Nakanishi, J. Naumann, S. Okumi, T. Reichelt, H. Sato, B. Schoch, C. Steier, K. Togawa, T. Toyama, S. Voigt, M. Westermann, *Nucl. Instrum. Meth. A* **411**, 93-106 (1998)
- [Nev80] L. Nevot, P. Croce, *Rev. Phys. Appl.*, **15**, 761 (1980)
- [Noe90] D. Nölle, F. Brinker, M. Negrazus, D. Schirmer, K. Wille, *Nucl. Inst. and Meth. A*, **296**, 263-269 (1990)
- [Oda96] K. Odaka, S. Ueda, *Vacuum*, **47**, NO 6-8, 689-692 (1996)
- [Ose15] C. W. Oseen, *Ann. Phys.*, **48**, 1, Leipzig, (1915)
- [Pal87] C. Palacio, H.J. Mathieu, D. Landolt, *Surf. Sci.*, **182**, 41-55 (1987)
- [Pal93] C. Palacio, H.J. Mathieu, V. Stambouli, D. Landolt, *Surf. Sci.*, **295**, 251-262 (1993)
- [Pan95] A. Pantelouris, Dissertation, Bonn IR-95-11, Bonn (1995)
- [Par54] L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954)

- [Pre94] B. Predel, *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamical Data* in O. Madelung (Ed.), *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Group IV, Vol. 5d, Springer-Verlag, Heidelberg (1994)
- [Pri30] J. A. Prins, *Z. Phys.*, **63**, 477, (1930)
- [Pow99] C. J. Powell, A. Jablonski, I. S. Tilinin, S. Tanuma, and D. R. Penn, *J. Elect. Spectrosc.*, **98-99**, 1 (1999)
- [Rah77] A. Rahmel, W. Schwenk, *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*, Verlag Chemie, Weinheim (1977)
- [Reh86] J. J. Rehr, R. C. Albers, C. R., Natoli, and E. A. Stern, *Phys. Rev. B*, **34**, No. 6, 4350-4353 (1986)
- [Reh00] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 621-654 (2000)
- [Rei94] D. Reich, Diplomarbeit, Bonn-IB-94-10, Bonn (1994)
- [Rol95] H. Rollnik, *Quantentheorie, Band I: Grundlagen - Wellenmechanik - Axiomatik*, Vieweg, Wiesbaden (1995)
- [Ros00] A. Rossi, B. Elsener, G. Hähner, M. Textor and N. D. Spencer, *Surf. Interface Anal.*, **29**, 460-467, (2000)
- [Rum01a] H. Rumpf, H. Modrow, J. Hormes, H.-J. Gläsel, E. Hartmann, E. Erdem, R. Böttcher, K.-H. Hallmeier, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3415-3421 (2001)
- [Rum01b] H. Rumpf, Dissertation, Bonn-IR-2001-04, Bonn (2001)
- [Rum02] H. Rumpf, J. Janssen, H. Modrow, K. Winkler, J. Hormes, *J. Solid State Chem.*, **163**, 158-162 (2002)
- [Sae96a] I. Saeki, H. Konno, R. Furuichi, *Corr. Sci.*, **38**, No. 9, 1595-1612, (1996)
- [Sae96b] I. Saeki, H. Konno, R. Furuichi, *Corr. Sci.*, **38**, No. 1, 19-31, (1996)
- [Sch94] D. Schirmer, Dissertation, Uni Dortmund (1994)
- [Sch95] O. C. Schlieben, Diplomarbeit, Bonn-IB-95-28, Bonn (1995)
- [Sch99] O. C. Schlieben, Dissertation, Bonn-IR-99-15, Bonn (1999)
- [Sco92] J. D. Scott, H. P. Bluem, B. C. Craft, L. Marceau-Day, A. Mihil, E. Morikawa, V. Saile, Y. Vladimirovski, O. Vladimirovski, *Soc. Photo-Opt. Ins.* **1736**, 117 (1992)
- [Shi00] K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Surf. and Interf. Anal.*, **29**, 743-746 (2000)
- [Smi77] L. A. Smirnov, *Opt. Spec.*, **43**, 333 (1977)
- [Smi87] D. Y. Smith, *Phys. Rev. A* **35**, 3381 (1987)
- [Smi90] R. K. Smither, *Nucl. Inst. and Meth. A* , **291**, 286-299 (1990)
- [Sta03] Statistisches Bundesamt, www.destatis.de (2003)

- [Ste89] S. Steil, Diplomarbeit, Bonn IR-89-12, Bonn (1989)
- [Ste93] S. Steil, Dissertation, Bonn IR-93-75, Bonn (1993)
- [Sti95] A. Stierle, P. Bödecker, H. Zabel, *Surf. Sci.*, **327**, 9 (1995)
- [Sti97] A. Stierle, H. Zabel, *Surf. Sci.*, **385**, 167 (1997)
- [Sto96] J. Stöhr. *EXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin (1996)
- [Suz95] S. Suzuki, T. Kosaka, H. Inoue, Y. Waseda, *Materials Transactions*, **36**, No. 11, 1379-1385 (1995)
- [Suz96a] S. Suzuki, T. Kosaka, H. Inoue, M. Isshiki, Y. Waseda, *Appl. Surf. Sci.*, **103**, 495-502 (1996)
- [Suz96b] S. Suzuki, T. Kosaka, H. Inoue, M. Isshiki, Y. Waseda, *ISIJ International*, **36**, No. 4, 433-437 (1996)
- [Teo86] B. K. Teo. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Inorganic Chemistry, Concepts 9, Springer, Berlin (1986)
- [Tho82] S. Thomas (ed.), *Rough Surfaces*, Longman, London (1982)
- [Tök00] Zs. Tökei, H. Viefhaus, H.J. Grabke, *Appl. Surf. Sci.*, **165**, 23-33 (2000)
- [Ueb95] C. Uebing, H. Viefhaus, H.J. Grabke, *Fresenius J Anal Chem*, **353**, 254-258 (1995)
- [Ull75] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1975)
- [Vic48] J. A. Victoreen, *J. Appl. Phys.* **19**, 855 (1948)
- [Vin82] G. H. Vineyard, *Phys. Rev. B* **26**, No. 8, 4146 (1982)
- [Wan82] K. Wandelt, *Surf. Sci. Reports*, **2**, 1-121 (1982)
- [Web90] W. Weber, Dissertation, ISSN 0366-0885, Jül-2603, D 82, RWTH Aachen (1990)
- [Wie93] H. Wiedemann. *Particle Accelerator Physics*, Springer, Berlin (1993)
- [Wil92] K. Wille. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart (1992)
- [Wol98] R. Wollmann, Diplomarbeit, Uni Dortmund (1998)
- [Yan01] E. Yanase, K. Arai, I. Watanabe, M. Takahashi, Y. Dake, *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 490-492 (2001)
- [You92] H. You, C.A. Melendres, Z. Nagy, V.A. Maroni, W. Yun, R.M. Yonco, *Phys. Rev. B*, **45**, 11288 (1992)

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bedanken bei

- Herrn Prof. Dr. J. Hormes für die Möglichkeit in der Bonner Synchrotronstrahlungsgruppe zu promovieren und einen längeren Aufenthalt am CAMD in Baton Rouge, Louisiana/USA zu verbringen,
- Herrn Prof. Dr. K. Wandelt für hilfreiche Anregungen und für die Übernahme des Korreferats,
- Herrn Prof. Dr. G. Meyer für die freundliche Zusammenarbeit im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Reaktivität von Festkörpern“,
- Herrn Prof. Dr. D. Husmann, Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Hillert und der ELSA-Gruppe, besonders Herrn Dr. W. v. Drachenfels, Herrn Dr. F. Frommberger, Herrn N. Rick, und Herrn Dr. C. Raecke für den hervorragenden Strahlbetrieb,
- den Mitarbeitern am CAMD, besonders Herrn M. Schoonmaker, Herrn Dr. R. Tittsworth, Herrn L. Rupp, Herrn Dr. G. Aigeldinger, Herrn Dr. V. Palshin, Herrn C. Stevens und Herrn Dr. B. Craft III, für die ausgezeichnete Zusammenarbeit,
- Herrn Dipl.-Ing. R. Rablbauer und Herrn Prof. Dr. G. Frommeyer und seiner Arbeitsgruppe am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf für die Herstellung der FeCr-Proben und die vielfältige Unterstützung bei deren Bearbeitung,
- der Werkstatt des Physikalischen Instituts unter Leitung von Herrn H.-J. Liers und der Zentralwerkstatt unter Leitung von Herrn J. Vorzepf für die Bearbeitung der FeCr- und der Stahlproben sowie für zahlreiche Sonderanfertigungen,
- den Mitarbeitern von DELTA, besonders Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Kaprolat, Herrn Dr. C. Sternemann und Herrn Dr. U. Berges, für die ausgezeichnete Zusammenarbeit,
- Herrn Dipl.-Phys. M. Löcker aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. N. Wermes für seine Unterstützung und Hilfe bei der Erstellung von Mikroskopaufnahmen,
- Herrn Dr. F.-J. Pantenburg und Herrn Dr. M. Börner vom Forschungszentrum Karlsruhe für die ausgezeichnete Zusammenarbeit in den Strahlzeiten und darüber hinaus,
- Herrn Dr. H. Modrow für das Übernehmen zahlreicher Aufgaben in Vertretung von Herrn Prof. Dr. J. Hormes,
- Herrn H. Blank für die „Techniker-Ausbildung“, die ausgezeichnete Zusammenarbeit und seine umfangreiche Hilfe bei allen technischen Fragestellungen und darüber hinaus,
- Herrn Dr. H. Rumpf, dem letzten Mitbewohner in der Wegelerstrasse, für die kommunikative Atmosphäre, seine tatkräftige Unterstützung und das Korrekturlesen dieser Arbeit,
- Herrn Dr. R. Chauvistré für die Zusammenarbeit an BN2 und seine grosse Hilfsbereitschaft,
- Frau Dr. B. Frenzel, Frau Dr. G. Köhl, Frau Dipl.-Phys. K. Winkler und Herrn Dipl.-Phys. B. Brendebach für die Unterstützung rund um das Netzwerk,
- allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Syli-Gruppe für die lebhafteste und kooperative Arbeitsatmosphäre
- und besonders bei meinen Eltern, die mir das Physikstudium ermöglicht haben.

