

Röntgenspektrometrie mit Synchrotronstrahlung

Matthias Müller*, Martin Gerlach, Ina Holfelder, Philipp Hönicke, Janin Lubeck, Andreas Nutsch, Beatrix Pollakowski, Cornelia Streeck, Rainer Unterumsberger, Jan Weser, Burkhard Beckhoff

Einleitung

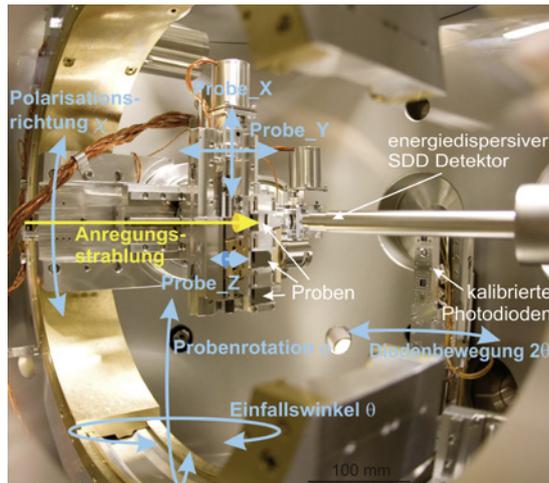
Die röntgenspektrometrische Methodik, welche u. a. durch radiometrisch kalibrierte Instrumentierung die physikalische Rückführbarkeit der Quantifizierung auf SI-Einheiten gewährleistet, stellt derzeit ein Alleinstellungsmerkmal der PTB dar. Für die Röntgenspektrometrie stehen verschiedene Strahlrohre im PTB-Laboratorium bei BESSY II in den Spektralbereichen weicher und harter Röntgenstrahlung (78 eV bis 10,5 keV) sowie darüber hinaus die BAMline für Photonenenergien bis 60 keV zur Verfügung [1–4]. Durch röntgenspektrometrische Verfahren können Oberflächen, Festkörper, Flüssigkeiten, Nanoschichten und Nanostrukturen hinsichtlich physikalischer und chemischer Eigenschaften wie Elementgesamtgehalte, Elementtiefenprofile, Schichtdicken, Spezies- und Koordinationsanteile charakterisiert werden. Die in den großen Themenbereichen wie Gesundheit, Energie, Verkehr und Klimaschutz angestrebte Funktionalität nanoskaliger Materialien wird durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften auf verschiedenen Größenskalen realisiert. Immer kürzere Technologieentwicklungszyklen solcher Materialien erfordern zuverlässige analytische Charakterisierungsmethoden für eine zeitnahe Korrelation der Funktionalitäten mit den zugrunde liegenden Materialeigenschaften. Lediglich einige wenige Referenzmaterialien in den verschiedenen Kategorien mit nanoskaligen Strukturen oder Nanoschichten stehen mehrere Dutzend neue Materialien pro Monat gegenüber. Dies reicht im zunehmenden Maße nicht mehr für eine zuverlässige Gewährleistung der chemischen Rückführbarkeit vieler Charakterisierungstechniken aus. Diesem die Materialforschung und -entwicklung begrenzende Umstand kann u. a. durch physikalische Referenzmessverfahren, wie der Röntgenspektrometrie, begegnet werden.

Aufbauend auf der Radiometrie mit Synchrotronstrahlung [5], nutzt die PTB kalibrierte Detektoren für Röntgenstrahlung zur Entwicklung und Anwendung röntgenspektrometrischer Messverfahren sowie Quantifizierungsalgorithmen für eine physikalisch auf SI-Einheiten rückführbare Charakterisierung von Materialien [6]. Die von der PTB entwickelte Methodik der referenzprobenfreien Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, engl. *X-Ray Fluorescence*, XRF) steht im Mittelpunkt der stetigen instrumentellen und wissenschaftlichen Weiterentwicklung der Röntgenspektrometrie für die Anwendung in den oben genannten Themenbereichen [7]. Insbesondere die Erweiterung der referenzprobenfreien RFA für die Geometrie des streifenden Einfalls (*Grazing Incidence XRF*, GIXRF) und die damit mögliche Nutzung der über den Einfallswinkel einstellbaren Informationstiefe sowie der erhöhten Nachweisempfindlichkeit für nanostrukturierte Materialien stellen Ziele dieser Arbeiten dar. Für die tiefensensitive Identifikation und Quantifizierung chemischer Bindungszustände in nanostrukturierten Materialien wurde die Röntgenabsorptionspektrometrie weiterentwickelt und die von dem Einfallswinkel und der Photonenenergie abhängige Informationstiefe untersucht. Neben der RFA wird die Synchrotronstrahlung im PTB-Labor auch für Forschung und Entwicklung im Bereich der hochauflösenden Röntgenspektrometrie (*X-ray Emission Spectrometry*, XES) genutzt. Die Aktivitäten im Bereich hochauflösender Röntgenemissionsspektrometrie konzentrieren sich bisher auf die Forschung zur Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie und die Bestimmung relevanter atomarer Fundamentalparameter (FP) wie Wirkungsquerschnitten, Übergangswahrscheinlichkeiten und Ausbeuten. Die genaue Kenntnis der FP ist essenziell für eine rückführbare Quantifizierung mit geringen Unsicherheiten.

Ziele der Entwicklung neuer röntgenspektrome-

* Dr. Matthias Müller, Arbeitsgruppe „Röntgen- und IR-Spektrometrie“, E-Mail: matthias.mueller@ptb.de

Bild 1:
UHV-Messplatz für
Röntgenspektrome-
trie mit dem 9-Ach-
senmanipulator in
GIXRF-Strahlgeo-
metrie.

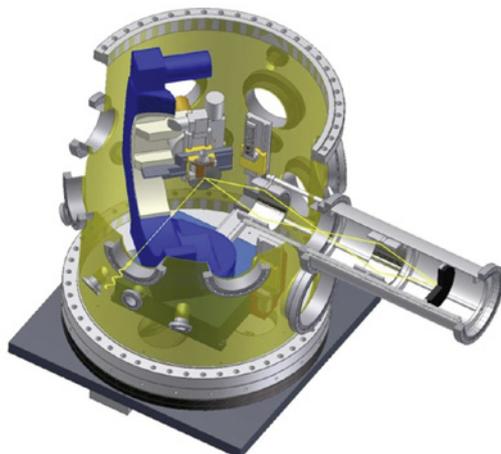


trischer Instrumentierung sind eine verbesserte mechanische Präzision sowie eine erhöhte geometrische Flexibilität der Messplätze, radiometrisch charakterisierbare wellenlängen-dispersive Spektrometer mit möglichst hoher Nachweisempfindlichkeit in einem erweitertem Spektralbereich. Des Weiteren wurden vakuumkompatible Messzellen für die Untersuchung von Flüssigkeiten und In-situ-Messungen an Batteriematerialien entwickelt. Die Forschung und Entwicklung zu neuer RFA-Instrumentierung und atomaren Fundamentalparametern erfolgt in enger Kooperation mit verschiedenen Herstellern röntgenanalytischer Geräte sowie mehreren Forschungsinstituten. In den folgenden Abschnitten werden neue instrumentelle Entwicklungen sowie aktuelle Anwendungsbeispiele der Röntgenspektrometrie mit Synchrotronstrahlung vorgestellt.

Instrumentierungsentwicklung für die Röntgenspektrometrie

Für die quantitative Nanoanalytik an bis zu 100 mm · 100 mm großen Proben mittels Synchrotronstrahlung wurde ein neuer Ultrahochvakuum(UHV)-Messplatz für Röntgenspektrometrie und -reflektometrie entwickelt [8]. Das Kernstück der UHV-Apparatur bildet

Bild 2:
Konzept des neuen kalibrierbaren „von-Hamos“-Spektrometers für hochauflösende Röntgenemissionsspektrometrie im Bereich harter Röntgenstrahlung (2,4 keV bis 20 keV).



ein 9-Achsen-Manipulator. Dieser spezielle Manipulator (Bild 1) erlaubt die zuverlässige Justage der Proben in allen translatorischen und rotatorischen Freiheitsgraden, die Auswahl verschiedener Photodioden auf einem 2-Theta-Arm sowie die Nutzung eines Blendensystems für die referenzprobenfreie RFA an den Plangitter- und Vierkristallmonochromatorstrahlrohren der PTB bei BESSY II [4]. Die flexible Strahlgeometrie von Totalreflektion (*Total Reflection XRF, TXRF*) über streifenden Einfall (*GIXRF*) bis hin zur konventionellen 45°-Geometrie und die simultan durchführbare Röntgenreflektometrie, ermöglichen die Charakterisierung von komplexen Proben-systemen wie Nanoschichten, Nanopartikeln und Grenzschichten bezüglich Massenbelegung, Schichtdicke, tiefenabhängiger Elementzusammensetzung und chemischer Spezies. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit, die molekulare Orientierung von organischen Bindungen mittels polarisationsabhängiger Experimente zu untersuchen. Das Design des Messplatzes ist zudem die Grundlage erfolgreich abgeschlossener Technologietransfer-vorhaben mit dem *Berlin Laboratory for innovative X-ray Technologies (BLiX)* an der Technischen Universität Berlin für die Nutzung mit einer Plasmaquelle sowie der *International Atomic Energy Agency (IAEA)* der Vereinten Nationen und dem *Laboratoire National Henri Becquerel (LNE-LNHB)* für den Einsatz an den Speicherringen *ELETTRA* in Trieste, Italien, und *SOLEIL* in Saclay, Frankreich.

Ein weiteres Beispiel für die Entwicklung röntgenspektrometrischer Instrumentierung bei der PTB ist die Erweiterung des mit kalibrierbaren wellenlängendispersiven Spektrometern hochauflösend erfassbaren Photonenenergiebereichs für Röntgenstrahlung mit Photonenenergien größer als 2,4 keV. Hierfür wird derzeit ein Kristallspektrometer konstruiert und in 2015 aufgebaut, siehe Bild 2. Besondere Anforderungen an das Spektrometer sind die Kalibrierbarkeit, eine möglichst hohe Sensitivität und ein breiter für XES-Experimente nutzbarer Spektralbereich. Eine hohe Sensitivität soll dadurch erreicht werden, dass die dispergierenden Kristalle in einer „von-Hamos“-Geometrie als Vollzylinder ausgeführt werden und Mosaikkristalle aus *Highly Annealed Pyrolytic Graphite (HAPG)* mit hohem Reflexionsvermögen und sehr kleinem Mosaikspread zum Einsatz kommen sollen. Zur Charakterisierung wurden verschiedene HAPG-Kristalle im Rahmen eines Verbundvorhabens mit der TU Berlin und der Fa. Optigraph an der *BAMline* mittels Diffraktometrie auf relevante Kenngrößen (Reflexionsvermögens und Homogenität) untersucht sowie in spektroskopischen Versuchen am Weißlichtdipolstrahlrohr der PTB hinsichtlich ihres energetischen Auflösungsvermögens charakterisiert.

Referenzprobenfreie Röntgenfluoreszenzanalyse

Die RFA ist eine weit verbreitete Methode zur zerstörungsfreien Materialcharakterisierung in Bezug auf Elementgesamtgehalte, Schichtdicken, Massenbelegungen und geringsten Kontaminationen [9]. Die Quantifizierung wird üblicherweise auf zertifizierte Kalibrierstandards und Referenzmaterialien mit möglichst ähnlicher Matrixelementzusammensetzung zurückgeführt (chemische Rückführbarkeit). Der wesentliche Vorteil der von der PTB entwickelten referenzprobenfreien RFA ist die völlige Unabhängigkeit von geeigneten Kalibrierstandards und Referenzmaterialien, da diese oft nicht zur Verfügung stehen oder mit hohem Aufwand entwickelt und zertifiziert werden müssen [7]. Insbesondere bei der Charakterisierung neuer Materialien im Bereich der Nanotechnologie, mit sehr kurzen und dynamischen Entwicklungszyklen, kann die referenzprobenfreie RFA sehr flexibel ohne eine Einschränkung aufgrund fehlender Kalibrierstandards zum Einsatz kommen.

Durch die Entwicklung und Validierung des Konzepts des effektiven Raumwinkels der Detektion kann die referenzprobenfreie RFA auch für Strahlgeometrien mit streifendem Einfallswinkel genutzt werden [10]. Hiermit konnte das Anwendungsspektrum der Methode deutlich erweitert werden. So können im Bereich der TXRF geringste Stoffmengen auf unterschiedlichen Substratmaterialien (z. B. Halbleitersubstrate wie Si, SiO₂, Ge, GaAs, InGaAs, InP, etc.) bestimmt werden [11]. Im Übergangsbereich zwischen Totalreflexions- und konventioneller 45°-Geometrie kann mittels GIXRF die Zusammensetzung und Dicke von dünnen Schichten und Multischichtsystemen bis in den Subnanometerbereich bestimmt werden [12]. Auch kann die einstellbare Informationstiefe für die quantitative Charakterisierung von Elementtiefenprofilen, wie beispielsweise ultraflachen Implantationen oder Diffusionsprofilen, genutzt werden [13].

Bestimmung atomarer Fundamentalparameter

Die quantitative RFA basiert auf der möglichst genauen Kenntnis der beteiligten atomaren Fundamentalparameter (FP), die eine physikalische Modellierung der von einer Probe emittierten charakteristischen Röntgenfluoreszenzstrahlung ermöglicht. Zu den FP gehören Massenabsorptionskoeffizienten, Ionisationsquerschnitte, Fluoreszenzausbeuten, Coster-Kronig-Faktoren und Übergangswahrscheinlichkeiten. Die verschiedenen zur Verfügung stehenden Datenbanken

für diese Fundamentalparameter basieren auf teilweise recht alten experimentellen und theoretischen Daten mit geschätzten Unsicherheiten von bis zu 50 % [14]. Unter Nutzung radiometrisch kalibrierter Instrumentierung der PTB [8] können verschiedene atomare FP mit rückführbaren und verringerten Unsicherheiten neu bestimmt werden [15–17]. Dazu werden dedizierte Experimente mit i. d. R. dünnen freitragenden Folien des zu untersuchenden Elementes durchgeführt. Beispielsweise können die photonenergieabhängigen Massenschwächungskoeffizienten aus Transmissionsmessungen gewonnen werden, wohingegen für die Bestimmung von Fluoreszenzausbeuten oder Coster-Kronig-Faktoren Experimente mit energiedispersiven bzw. wellenlängendispersiven Röntgendetektoren erforderlich sind [18].

Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall (GIXRF)

Referenzprobenfreie GIXRF kann unter anderem dafür genutzt werden, einen quantitativen und zerstörungsfreien Zugang zu Elementtiefengradienten in dünnen Schichten auf der Nanometer- und Mikrometerskala zu erhalten. Ein Anwendungsbeispiel für diese Methodik ist die Bestimmung von Elementtiefenprofilen für Ionenimplantationen [13]. Dieses Verfahren wird u. a. in der Halbleiterindustrie zur Erzeugung ultraflacher Dotierprofile mit Tiefen im Bereich einiger weniger Nanometer benutzt. Die optischen Eigenschaften des Substratmaterials werden im implantierten Bereich je nach implantierter Dosis und Materialkombination z. T. stark modifiziert. Werden diese Modifikationen bei der Berechnung des an Ober- und Grenzflächen sehr flacher Materialien entstehenden Wellenfeldes (XSW) nicht berücksichtigt, führt dies zu erheblichen Verschiebungen im berechneten Elementtiefenprofil [19, 20]. Die gleichzeitige Messung der von der Probe reflektierten Intensität der Strahlung ermöglicht jedoch den Zugang zu den optischen Konstanten der implantierten Probe, sodass durch gleichzeitige Modellierung der gemessenen Reflektivität eine deutlich bessere XSW-Berechnung und damit die zuverlässige Tiefenprofilierung der Implantation ermöglicht wird. Die in Bild 3 gezeigten Graphen veranschaulichen dies am Beispiel einer Aluminiumimplantation in Silizium [21]. Das in grün dargestellte Al-Tiefenprofil ist dabei mit einem XSW-Feld unter Nutzung tabellierter optischer Konstanten für Silizium, also unter Vernachlässigung des Einflusses der Implantation berechnet worden. Es zeigt deutliche Abweichungen im Vergleich zum simulierten Elementprofil (TRIM [22]) und den Ergebnissen komplementärer Messverfahren wie Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS). Die gleichzeitige Nutzung

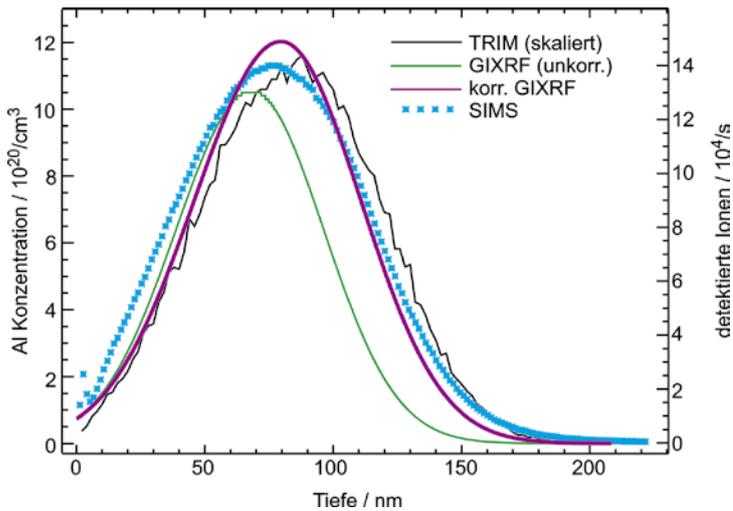
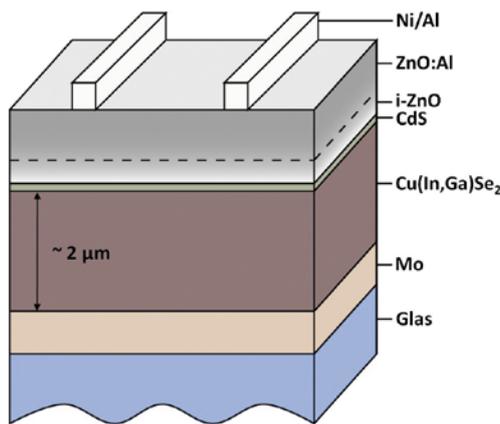


Bild 3: Vergleich der mittels GIXRF bestimmten Elementtiefenprofile für Al-Implantationen in Silizium mit einer Dosis von 10^{16} Atomen pro cm^2 und einer Implantationsenergie von 50 keV. Die veränderten optischen Konstanten des ionenimplantierten Siliziums führen bei Nichtberücksichtigung zu einer deutlichen Verschiebung des bestimmten Elementtiefenprofils.

Bild 4: Schichtmodell einer Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichtsolarzelle. Für die GIXRF-Untersuchungen wird der CIGS-Absorber auf dem Mo-Rückkontakt und Glas-Substrat ohne CdS-Pufferschicht und ZnO-Fensterschicht gemessen.



der aus Messungen bestimmten Reflektometriedaten bei der Berechnung des Wellenfeldes (violette Kurve) führt zu einer deutlich besseren Übereinstimmung der Ergebnisse.

Unter Berücksichtigung von Selbstabsorptions- und Sekundäranregungseffekten können auch Matrixelementgradienten in rauen Schichten mit Dicken von einigen Mikrometern bestimmt werden. Ein Beispiel für eine solche Anwendung ist die Bestimmung der Elementtiefenverteilung in Cu(In,Ga)Se_2 -Absorbern von hocheffizienten Dünnschichtsolarzellen (Bild 4), deren Effizienz von der optimalen Anpassung des Bandabstandes innerhalb der Absorberschicht durch eine Tiefenvariation der Elementzusammensetzung abhängt [23, 24]. Diese etwa $2 \mu\text{m}$ dicken Schichten weisen einen Doppelgradienten in der Ga-Konzentration auf. Während der durchschnittliche Ga-Anteil zwischen 8 at% und 9 at% liegt, zeigt sich gleichzeitig ein deutlicher Gradient der Ga-Konzentration mit einem Maximum an der Oberfläche und Unterseite der Absorberschicht (Bild 5). Da In und Ga die gleichen Gitterplätze belegen, ist der In-Gradient gegenläufig. Die Konzentrationen von Cu und Se verlaufen annähernd konstant. Dabei kann, abhängig von den Prozessparametern bei der Herstellung der Ga- zu In-Gradient über wenige Atomprozent bis hin zu 10 at% variieren. In und Ga bestimmen u. a. den Bandabstand in der Absorberschicht. Für eine maximale Effizienz der Solarzelle muss der Elementtiefengradient unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Prozessmethodiken optimal angepasst werden. Im Rahmen einer Kooperation von PTB, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie sowie der TU Berlin wurde ein Quantifizierungsalgorithmus basierend auf referenzprobenfreien GIXRF-Messungen entwickelt, der einen quantitativen Zugang zum Elementtiefengradienten in Dünnschichtsolarzellen gewährt [25]. Dabei zeigt der Winkelbereich zwischen 0° und 3° eine hohe Sensitivität für die Ga- zu In-Gradienten [26].

Die Verwendung referenzprobenfreier GIXRF-Methodik kann damit zur Entwicklung neuer Herstellungsverfahren für Dünnschichtsolarzellenabsorbern beitragen, beispielsweise durch die Qualifizierung geeigneter Kalibrierproben für komplementäre *inline*- und *offline*-Verfahren. Weiterführend kann die Methodik dabei nicht nur auf Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichten, sondern ebenso für die Charakterisierung verschiedenster mikro- und nanoskaliger Schichten aus unterschiedlichen materialwissenschaftlichen Bereichen angewendet werden.

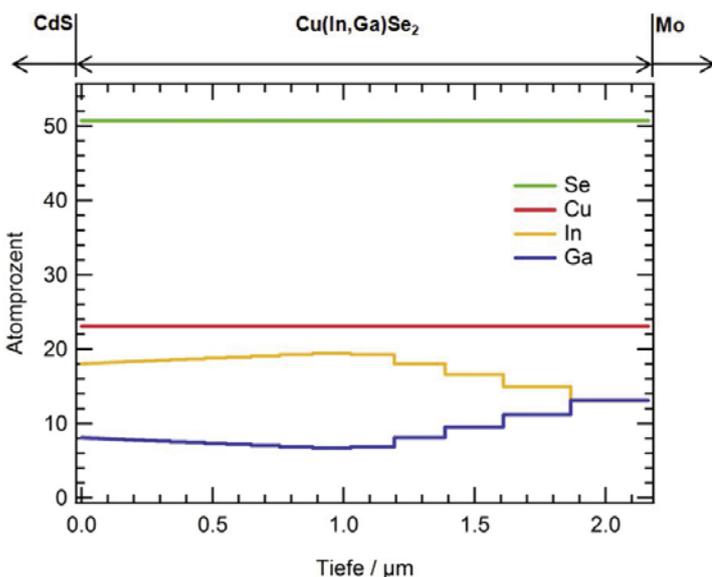


Bild 5: Referenzprobenfrei quantifizierte Elementtiefenverteilung von Cu, Ga, In und Se bei einem Cu(In,Ga)Se_2 -Absorber (Bild 4) [25].

Hochauflösende Röntgenabsorptionsspektrometrie

Die Kombination aus Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy*, NEXAFS) und GIXRF ermöglicht es, die chemischen Eigenschaften von vergrabenen Strukturen und Grenzschichten tiefensensitiv und nicht-präparativ, d. h. ohne eine unbeabsichtigte Modifikation des Untersuchungsgegenstandes, zu bestimmen. Der Einfallswinkel und die Photonenenergie der Anregungsstrahlung bestimmen dabei die Eindringtiefe der Strahlung sowie das an Ober- und Grenzflächen flacher Materialien entstehende XSW, wodurch die mittlere Informationstiefe variiert werden kann. Des Weiteren hängt das XSW vom energieabhängigen komplexen Brechungsindex des Materials ab. Mit der NEXAFS-Methodik wird die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten durch Variation der Photonenenergie der einfallenden Röntgenstrahlung untersucht. Wird die Photonenenergie im Bereich der Absorptionskante eines Matrxielements variiert, ändert sich die Eindringtiefe und damit die Informationstiefe deutlich. Für eine konstante mittlere Informationstiefe innerhalb einer NEXAFS-Messung muss daher der Einfallswinkel derart angepasst werden, dass die Energieabhängigkeit ausgeglichen wird. Für die Bestimmung der chemischen Spezies an einer Grenzfläche sind NEXAFS-Messungen bei unterschiedlicher Informationstiefe (obere Schicht, Grenzschicht und untere Schicht) erforderlich, um Vergleichs- und Differenzmethodiken anwenden zu können. Der jeweilige Einfallswinkel muss zuvor experimentell oder durch Modellierungen bestimmt werden [20]. Die Umsetzung und Validierung dieser Strategie wird anhand des in Bild 6 dargestellten Dünnschicht-Modellsystems demonstriert, welches aus dem Übergangsmetall Nickel und aus einem Bor-carbonitrid besteht [27]. Die in Bild 7 dargestellten NEXAFS-Spektren von Nickel an der Grenzfläche zeigen, dass Nickel in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur eine unterschiedliche Bindung an der Grenzschicht zu leichten Elementen ausbildet. Bei geringeren Temperaturen (200 °C) bildet sich neben dem metallischen Ni eine Ni-C-Bindung an der Grenzschicht. Bei höheren Temperaturen (von 400 °C bis 500 °C) sind die Nickelatome über das gesamte Schichtsystem verteilt mit einer dünnen metallischen Schicht an der Oberfläche sowie Ni-Si- und Ni-O-Verbindungen im Substrat. Die hier gezeigten Ergebnisse bestätigen das Potenzial dieser zerstörungsfreien und nicht-präparativen Methodik zur Grenzschichtspeziation. Insbesondere die Kombination von NEXAFS und kalibrierter Instrumentierung ermöglicht es, den Massenanteil der Spezies in absoluten Werten mit bekannten Unsicherheiten angeben zu können.

Röntgenemissionsspektrometrie

Die Messung der Röntgenemission einer Probe mit hoher spektraler Auflösung, wie sie wellenlängen-dispersive Spektrometer bieten, ermöglicht die Trennung der verschiedenen spektralen Anteile der beteiligten Fluoreszenzprozesse in Bezug auf Übergangsenergie und Linienintensität. Damit können zum einen chemische Verschiebungen der Übergangsenergie und zum anderen Übergangsraten quantitativ ermittelt werden. Die Messung von Übergangsraten mit einem bei der PTB entwickelten, kalibrierten Gitterspektrometer kann im spektralen Bereich weicher Röntgenstrahlung (< 2 keV) für die rückführbare Bestimmung von FP für die RFA-Quantifizierung mit reduzierten Unsicherheiten genutzt werden [16]. Die

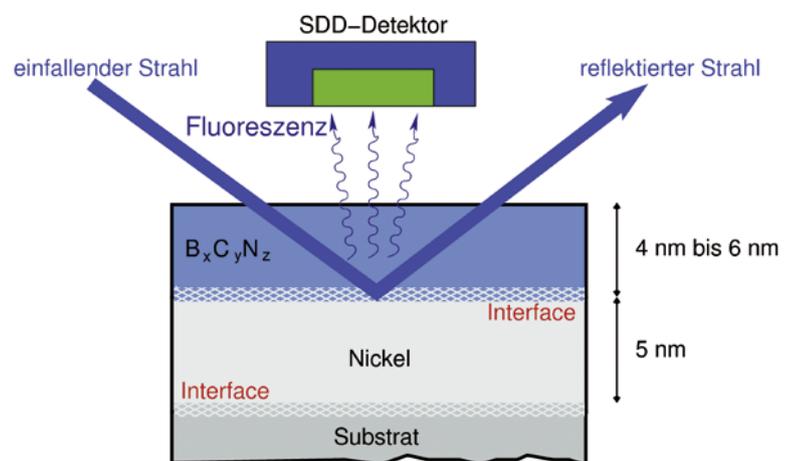


Bild 6:
GIXRF-NEXAFS an einer vergrabenen Ni/B_xC_yN_z-Grenzfläche.

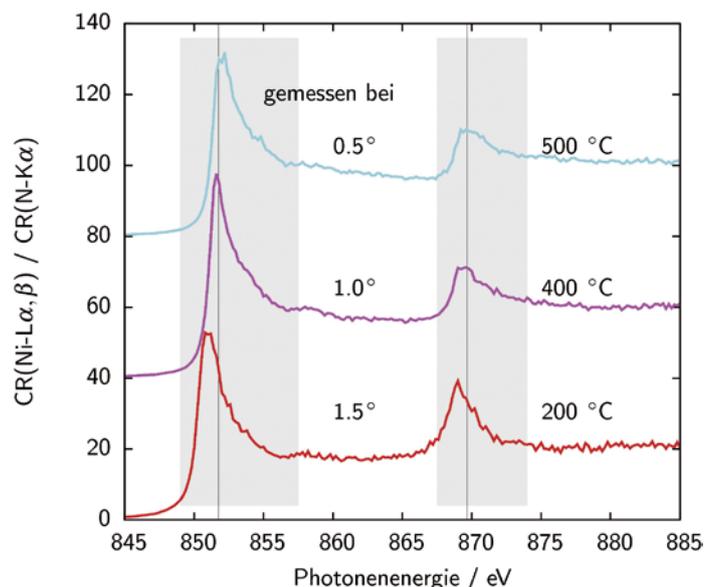


Bild 7:
NEXAFS-Spektren von Nickel an der Grenzfläche (Bild 6) für drei Proben mit unterschiedlicher Abscheidetemperatur. Das NEXAFS-Spektrum der Grenzfläche wurde durch Vergleichs- und Differenzmethodik aus mehreren NEXAFS-Messungen mit verschiedener Informationstiefe ermittelt.

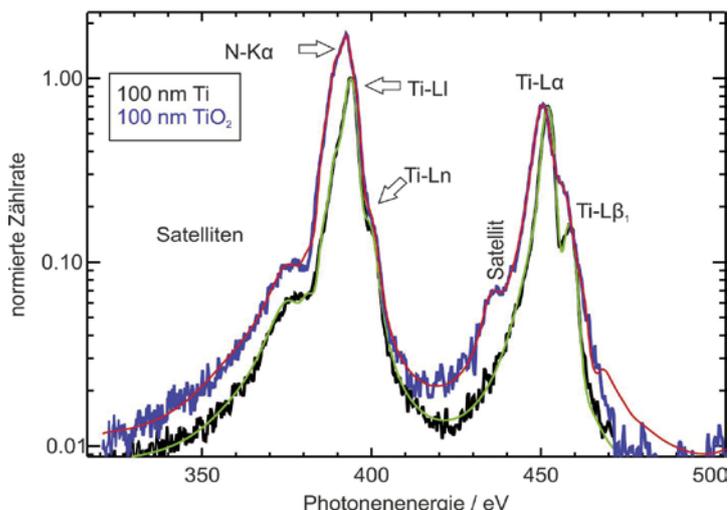


Bild 8: Röntgenemissionsspektren einer metallischen Ti-Schicht (schwarz) und einer TiO₂-Schicht (blau). Beide Spektren zeigen ein unterschiedliches Linienverhältnis für La und Li. Die mithilfe der Ansprechfunktionen des Gitterspektrometers angepassten Modellspektren für die Spektrenentfaltung sind in grün (Ti) und rot (TiO₂) dargestellt.

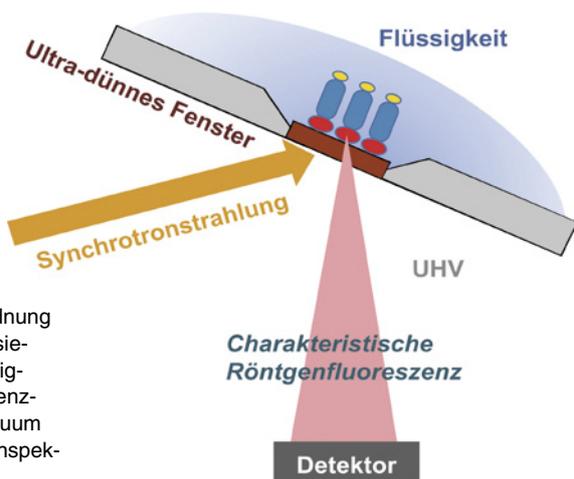


Bild 9: Versuchsanordnung zur Charakterisierung von Flüssigkeiten oder Grenzflächen im Vakuum mittels Röntgenspektrometrie.

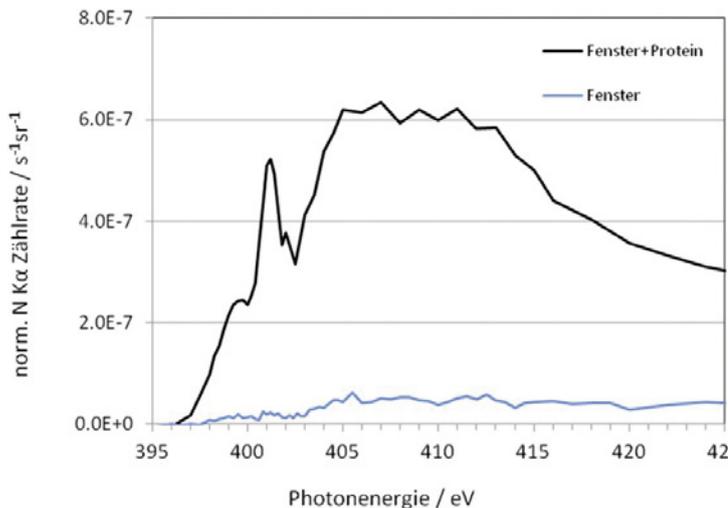


Bild 10: NEXAFS-Spektrum im Photonenergiebereich von 395 eV bis 425 eV eines SiC-Fensters als Referenz und im Vergleich dazu ein Fenster, das auf der Rückseite mit dem Protein der Jackbohne Concanavalin A beschichtet worden ist.

Beobachtung der chemischen Verschiebungen und bindungsabhängigen Satellitenübergänge im Emissionsspektrum einer Probe erlaubt die chemische Speziation der vorliegenden Verbindung oder die Bestimmung des Oxidationszustandes des untersuchten Elements [28].

Für die chemische Speziation geringer Stoffmengen und vergrabener Nanoschichten wurde das Gitterspektrometer um eine *Single-bounce*-Röntgenoptik im Anregungskanal in Form einer elliptischen Monokapillare erweitert, welche die Sensitivität des Spektrometers um bis zu einem Faktor 5 verbessert. Dadurch wird die Refokussierung der Undulatorstrahlung auf einen unter 15 µm großen Bereich auf der Probe ermöglicht, sodass hier unter Erhaltung des Auflösungsvermögens auf den Eintrittsspalt verzichtet werden kann, welcher ansonsten die Intensität der vom Spektrometer erfassbaren Fluoreszenzstrahlung deutlich reduziert. Bild 8 zeigt die Emissionsspektren einer metallischem Ti-Schicht und einer TiO₂-Schicht, welche mit dem Gitterspektrometer und der Monokapillare aufgenommen wurden. Beide Schichten sind 100 nm dick und wurden auf einer 200 nm dicken Si₃N₄-Membran abgeschieden. Neben den Satellitenlinien, die charakteristisch für kovalente Bindungen sind, sieht man für TiO₂ ein verändertes Intensitätsverhältnis der beiden L3-Diagrammlinien Ti-La und Ti-Li [28]. Dies wird durch die Formierung der Molekülorbitale verursacht, deren energetische Lage und Besetzung sich von den M_{4,5}-Schalen (3d) des metallischen Titans unterscheiden. Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse der L-Fluoreszenzlinien von Ti und TiO₂ belegen, dass die Fundamentalparameter abhängig von der chemischen Bindung sein können.

Flüssigkeitszellen und In-situ-Messtechnik

Die In-situ-Charakterisierung von Grenzflächen zwischen Flüssigkeiten und Festkörpern ist für die Bioanalytik, die medizinische Diagnostik, Charakterisierung von Batteriematerialien und das Grundlagenverständnis von chemischen sowie elektrochemischen Prozessen auf Oberflächen wichtig. In der Röntgenspektrometrie im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung sind dazu spezielle Anforderungen an den Versuchsaufbau erforderlich, da die Experimente unter UHV-Bedingungen durchgeführt werden. Dazu werden vakuumtaugliche Messzellen mit dünnen, für die Strahlung transparente oder schwach absorbierende Fenster verwendet. Hinter dem Fenster befindet sich die Flüssigkeit, bzw. auf der Fensterrückseite die Grenzfläche zwischen flüssig und fest. Bild 9 zeigt die typische Versuchsanordnung für die Charakterisierung von Grenzflächen

und Flüssigkeiten durch ultradünne Fenster im Ultrahochvakuum. Als Fenster werden zum Beispiel 150-nm-dünne Si_3N_4 - und SiC -Schichten verwendet.

Die chemische Charakterisierung der fest-flüssigen Grenzfläche erfolgt durch NEXAFS-Messungen. Beispielsweise werden organische Substanzen abhängig vom gewählten Fenstermaterial durch NEXAFS-Analyse der K-Kanten von Kohlenstoff und Stickstoff untersucht. Bild 10 zeigt den Nachweis von Concanavalin A, einem Protein aus der Jackbohne aufgebaut aus 237 Aminosäuren, anhand einer vergleichenden NEXAFS-Messung an der Stickstoff-Kante. Für das Protein charakteristisch ist die Resonanz der Amid-Bindung bei 401,2 eV.

Für die In-situ-Charakterisierung von Li-S-Batteriematerialien soll eine ähnliche Messzelle entwickelt werden. Diese zielt auf die spektrometrische Untersuchung des Schwefels in porösen Kathodenschichten ab. In diesem Entwicklungsstadium können die Ex-situ-Messzellen dazu genutzt werden, um NEXAFS-Messungen an Kathodenmaterial unter Schutzatmosphäre (Argon) durchzuführen, ohne das an Luft sehr reaktive Material nach der elektrochemischen Zyklisierung der Umgebung auszusetzen [29]. Die Weiterentwicklung dieser Ex-situ-Zelle hat zum Ziel, Li-Ionen-Batterien in operando röntgenspektrometrisch charakterisieren zu können, um damit Degradationsprozesse während des Auflade- und Entladezyklus direkt zu beobachten.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Senf, U. Flehsig, F. Eggenstein, W. Gudat, R. Klein, H. Rabus, G. Ulm: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 780 (1998).
- [2] M. Krumrey, G. Ulm: *Nucl. Instrum. Meth. A* **467-468**, 1175 (2001)
- [3] W. Görner, M. P. Hentschel, B. R. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diете, U. Klein, R. Frahm: *Nucl. Instrum. Meth. A* **467-468**, 703 (2001)
- [4] M. Richter, G. Ulm: *PTB-Mitteilungen* **124**, Heft 3, 3 (2014)
- [5] R. Klein, S. Kroth, W. Paustian, M. Richter, R. Thornagel: *PTB-Mitteilungen* **124**, Heft 3, 16 (2014)
- [6] F. Scholze, M. Procop: *X-ray Spectrom.* **30**, 69 (2001)
- [7] B. Beckhoff: *J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 845 (2008)
- [8] J. Lubeck, B. Beckhoff, R. Fliegau, I. Holfelder, P. Hönicke, M. Müller, B. Pollakowski, F. Reinhardt, J. Weser: *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 045106 (2013)
- [9] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolf (Hrsg.): *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer, Berlin, 1. Edition (2006)
- [10] B. Beckhoff, R. Fliegau, M. Kolbe, M. Müller, Jan Weser, G. Ulm: *Anal. Chem.* **79**, 7873 (2007)
- [11] M. Müller, A. Nutsch, R. Altmann, G. Borionetti, T. Holz, C. Mantler, P. Hönicke, M. Kolbe, B. Beckhoff: *Sol. State Phenom.* **187**, 291 (2012)
- [12] M. Müller, P. Hönicke, B. Detlefs, C. Fleischmann: *Materials* **7**, 3147 (2014)
- [13] P. Hönicke, B. Beckhoff, M. Kolbe, D. Giubertoni, J. A. van den Berg, G. Pepponi: *Anal. Bioanal. Chem.* **396**, 2825 (2010)
- [14] G. Zschornack: *Handbook of X-Ray Data*, Springer, Berlin (2007)
- [15] P. Hönicke, M. Kolbe, M. Müller, M. Mantler, M. Krämer, B. Beckhoff: *Phys. Rev. Lett.* **113**, 163001 (2014)
- [16] M. Müller, B. Beckhoff, R. Fliegau, B. Kanngießer: *Phys. Rev. A* **79**, 032503 (2009)
- [17] D. Sokaras, A. G. Kochur, M. Müller, M. Kolbe, B. Beckhoff, M. Mantler, Ch. Zarkadas, M. Andrianis, A. Lagoyannis, A. G. Karydas: *Phys. Rev. A* **83**, 052511 (2011)
- [18] M. Kolbe, P. Hönicke, M. Müller, B. Beckhoff: *Phys. Rev. A* **86**, 042512 (2012)
- [19] D. Windt: *Comput. Phys.* **12**, 360 (1998)
- [20] B. Pollakowski, B. Beckhoff, F. Reinhardt, S. Braun, P. Gawlitza: *Phys. Rev. B* **77**, 235408 (2008)
- [21] P. Hönicke, Y. Kayser, B. Beckhoff, M. Müller, J.-Cl. Dousse, J. Hozzowska, S. H. Nowak: *J. Anal. At. Spectrom.* **27**, 1432 (2012)
- [22] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **268**, 1818 (2010)
- [23] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, A. Schwartzlander, A. L. Tennant, M. A. Contreras, R. Noufi: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **41-2**, 247 (1996)
- [24] T. Dullweber, O. Lundberg, J. Malmström, M. Bodegård, L. Stolt, U. Rau, H. W. Schock, J. H. Werner: *Thin Solid Films* **387**, 11 (2001)
- [25] C. Streeck et al: *Appl. Phys. Lett.* **103**, 113904 (2013)
- [26] C. Streeck, B. Beckhoff, F. Reinhardt, M. Kolbe, B. Kanngießer, C. A. Kaufmann, H. W. Schock: *Nucl. Instrum. Meth. B* **268**, 277 (2010)
- [27] B. Pollakowski, P. Hoffmann, M. Kosinova, O. Baake, V. Trunova, R. Unterumsberger, W. Ensinger, B. Beckhoff: *Anal. Chem.* **85**, 193 (2013)
- [28] F. Reinhardt, B. Beckhoff, H. Eba, B. Kanngießer, M. Kolbe, M. Mizusawa, M. Müller, B. Pollakowski, K. Sakurai, G. Ulm: *Anal. Chem.* **81**, 1770 (2009)
- [29] M. Müller, S. Choudhury, K. Gruber, V. Cruz, B. Fuchsichler, T. Jacob, S. Koller, M. Stamm, L. Ionov, B. Beckhoff: *Spectrochim. Acta B* **94-95**, 22 (2014)