



Metrologie mit Synchrotronstrahlung, Teil II



**Fachorgan für Wirtschaft und Wissenschaft
Amts- und Mitteilungsblatt der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
Braunschweig und Berlin**

124. Jahrgang, Heft 4, Dezember 2014

Inhalt

Metrologie mit Synchrotronstrahlung, Teil II

- *Frank Scholze, Christian Laubis, Annett Barboutis, Christian Buchholz, Andreas Fischer, Jana Puls, Christian Stadelhoff:*
Radiometrie für die EUV-Lithographie 3
- *Frank Scholze, Anton Haase, Michael Krumrey, Victor Soltwisch, Jan Wernecke:*
Streuverfahren an nanostrukturierten Oberflächen 8
- *Michael Krumrey, Raul Garcia-Diez, Christian Gollwitzer, Stefanie Langner:*
Größenbestimmung von Nanopartikeln mit Röntgenkleinwinkelstreuung 13
- *Matthias Müller, Martin Gerlach, Ina Holfelder, Philipp Hönicke, Janin Lubeck, Andreas Nutsch, Beatrix Pollakowski, Cornelia Streeck, Rainer Unterumsberger, Jan Weser, Burkhard Beckhoff:*
Röntgenspektrometrie mit Synchrotronstrahlung 17
- *Peter Hermann, Arne Hoehl, Andrea Hornemann, Bernd Kästner, Ralph Müller, Burkhard Beckhoff, Gerhard Ulm:*
Mikro- und Nano-Spektroskopie und Detektorcharakterisierung im IR- und THz-Bereich an der Metrology Light Source 24
- *Michael Kolbe, Erik Darlatt, Rolf Fliegau, Hendrik Kaser, Alexander Gottwald, Mathias Richter:*
Oberflächenuntersuchungen mit Vakuum-UV-Strahlung 29

Amtliche Bekanntmachungen (eigenes Inhaltsverzeichnis) 33

Titelbild

Foto oben: Der Elektronenspeicherring BESSY II (linkes Teilbild) und das Gebäude der MLS (rechtes Teilbild, rechts oben).
Foto unten: Blick auf den Elektronenspeicherring *Metrology Light Source* (MLS) der PTB in Berlin Adlershof.

Impressum

Die PTB-Mitteilungen sind metrologisches Fachjournal und amtliches Mitteilungsblatt der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig und Berlin. Als Fachjournal veröffentlichen die PTB-Mitteilungen wissenschaftliche Fachaufsätze zu metrologischen Themen aus den Arbeitsgebieten der PTB. Als amtliches Mitteilungsblatt steht die Zeitschrift in einer langen Tradition, die bis zu den Anfängen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (gegründet 1887) zurückreicht. Die PTB-Mitteilungen veröffentlichen in ihrer Rubrik „Amtliche Bekanntmachungen“ unter anderem die aktuellen Geräte-Prüfungen und -Zulassungen aus den Gebieten des Eich-, Prüfstellen- und Gesundheitswesens, des Strahlenschutzes und der Sicherheitstechnik.

Verlag

Fachverlag NW in der
Carl Schünemann Verlag GmbH
Zweite Schlachtpforte 7
28195 Bremen
Internet: www.schuenemann.de
E-Mail: info@schuenemann-verlag.de

Herausgeber

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB),
Braunschweig und Berlin
Postanschrift:
Postfach 33 45,
38023 Braunschweig
Lieferanschrift:
Bundesallee 100,
38116 Braunschweig

Redaktion/Layout

Presse- und Öffentlichkeitsarbeit, PTB
Sabine Siems
Dr. Dr. Jens Simon (verantwortlich)
Prof. Dr. Mathias Richter
(wissenschaftlicher Redakteur)
Telefon: (05 31) 592-82 02
Telefax: (05 31) 592-30 08
E-Mail: sabine.siems@ptb.de

Leser- und Abonnement-Service

Karin Drewes
Telefon (0421) 369 03-56
Telefax (0421) 369 03-63
E-Mail: drewes@schuenemann-verlag.de

Anzeigenservice

Karin Drewes
Telefon (0421) 369 03-56
Telefax (0421) 369 03-63
E-Mail: drewes@schuenemann-verlag.de

Erscheinungsweise und Bezugspreise

Die PTB-Mitteilungen erscheinen viermal jährlich. Das Jahresabonnement kostet 55,00 Euro, das Einzelheft 16,00 Euro, jeweils zzgl. Versandkosten. Bezug über den Buchhandel oder den Verlag. Abbestellungen müssen spätestens drei Monate vor Ende eines Kalenderjahres schriftlich beim Verlag erfolgen.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages vervielfältigt oder verbreitet werden. Unter dieses Verbot fällt insbesondere die gewerbliche Vervielfältigung per Kopie, die Aufnahme in elektronische Datenbanken und die Vervielfältigung auf CD-ROM und in allen anderen elektronischen Datenträgern.

Printed in Germany ISSN 0030-834X

Die fachlichen Aufsätze aus dieser Ausgabe der PTB-Mitteilungen sind auch online verfügbar unter:
doi: 10.7795/310.20140499



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt, das nationale Metrologieinstitut, ist eine wissenschaftlich-technische Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie.

Radiometrie für die EUV-Lithographie

Frank Scholze*, Christian Laubis, Annett Barboutis,
Christian Buchholz, Andreas Fischer, Jana Puls, Christian Stadelhoff

Ein wesentlicher Schritt zur Herstellung integrierter Schaltkreise ist die lithographische Strukturierung von Halbleiterwafern für die Transistor- und Leiterbahnen. Dazu wird ein optisches Lithographieverfahren angewandt, dessen Auflösungsvermögen durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts begrenzt wird. Die derzeit verwendete Wellenlänge eines ArF-Lasers von 193 nm ist zu lang, um die zukünftig benötigten kleinen Strukturen in einem Belichtungsvorgang herzustellen. Nach der „Roadmap“ der Halbleiterhersteller soll für die Lithographie zur Chipfertigung mit Strukturbreiten von weniger als 10 nm zukünftig extrem ultraviolette (EUV) Strahlung bei einer Wellenlänge von 13,5 nm eingesetzt werden [1, 2]. Wesentliche Komponenten für eine EUV-Lithographiemaschine sind eine leistungsstarke EUV-Plasma-Strahlungsquelle, eine Beleuchtungsoptik, die Reflexionsmaske und eine Projektionsoptik, die die Maske verkleinert auf den Wafer abbildet. Alle diese Komponenten haben Spezifikationen, die eine technologische Herausforderung darstellen und umfangreiche Neu- und Weiterentwicklung erfordern. Damit verbunden besteht die Notwendigkeit, die Messtechnik weiterzuentwickeln, insbesondere auch bei der Arbeitswellenlänge um 13 nm („at wavelength“). Da für die Entwicklung hochwertiger Messtechnik brauchbare EUV-Strahlungsquellen fehlten, wurde diese „At-Wavelength-Metrologie“ weltweit zunächst an Elektronenspeicherringen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt, in den USA insbesondere an der *Advanced Light Source* (ALS) in Berkeley durch das *Center for X-ray Optics* (CXRO) [3] und beim NIST in Gaithersburg am Speicherring SURF III [4, 5] sowie in Europa bei der PTB in Berlin mit ihren EUV-Strahlrohren an den Speicherringen BESSY I (früher), BESSY II (derzeit) und seit Oktober 2013 auch an der *Metrology Light Source* (MLS) [6].

EUV-Reflektometrie

Die Reflektometrie [7] ist die Hauptmethode zur „At-Wavelength-Untersuchung“ von Komponenten für die EUV-Lithographie bei der PTB. Neben der Entwicklung leistungsstarker EUV-Strahlungsquellen ist die Herstellung geeigneter optischer Komponenten eine große Herausforderung. Es gibt keine für EUV-Strahlung transparente Materialien. Daher können nur Spiegel als optische Komponenten eingesetzt werden. Durch die Verwendung von periodischen Vielfachschichten als Bragg-Reflektoren kann dabei auch ein ausreichender Reflexionsgrad erreicht werden. Die Bestimmung der Eigenschaften dieser Mo/Si-Vielfachschichten muss jedoch bei der Arbeitswellenlänge erfolgen, da sich aus der sonst notwendigen Umrechnung auf die Arbeitswellenlänge inakzeptable Unsicherheiten durch die verwendeten numerischen Modelle und Materialparameter ergeben.

Von besonderer Bedeutung für die technologische

* Dr. Frank Scholze,
Arbeitsgruppe „EUV-
Radiometrie“, E-Mail:
frank.scholze@ptb.de

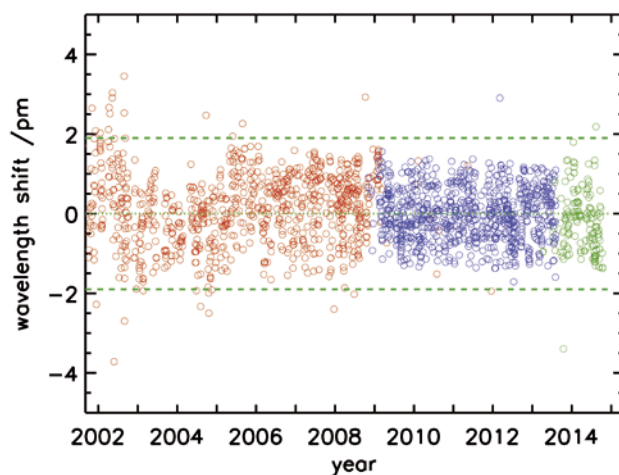


Bild 1:
Ergebnisse der täglichen Kontrolle der Wellenlänge durch Messung der Be-K- (rot) bzw. der Si-L-Absorptionskante (blau) am SX700-Strahlrohr. Ab 2009 aufgrund der besseren Stabilität Si als Referenzkante genutzt, seit September 2013 am EUVR-Strahlrohr der MLS (grün).

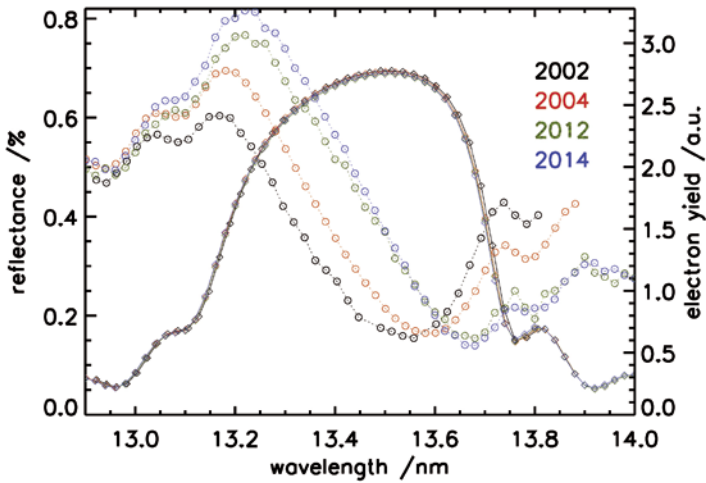


Bild 2: Wiederholungsmessung des Reflexionsgrades eines Spiegels mit 60 Mo/B₄C/Si/C-Schichten (Rauten, linke Skala). Der Photostrom von der Oberfläche des Spiegels (Kreise, rechte Skala) wurde ebenfalls gemessen. Die Phasenverschiebung des Signals entspricht einer Dickenzunahme der Oberflächenschicht durch Kohlenstoff-Kontamination von etwa 1,0 nm.

Entwicklung ist die Reproduzierbarkeit der Messungen über lange Zeiträume, um die asymptotisch immer kleineren Fortschritte der Technologie einerseits und die geforderte Langzeitstabilität der Komponenten andererseits sicher nachweisen zu können. Die Reproduzierbarkeit der Messung des Reflexionsgrades und der Wellenlänge wird daher kontinuierlich überprüft. Bild 1 zeigt über einen Zeitraum von mehr als 10 Jahren die im EUV-Reflektometer am SX700-Strahlrohr bei BESSY II [6, 8] bzw. ab September 2013 am EUVR-Strahlrohr an der MLS täglich zur Kontrolle gemessene Wellenlänge der Absorptionskante eines spektralen Filters [6, 9]. Die Streuung der Werte über längere Zeiträume resultiert aus minimalen Dejustagen der optischen Komponenten des Strahlrohres aufgrund von z. B. thermischen Effekten und der Setzung des Gebäudes. Für die Reproduzierbarkeit wurde ein Toleranzbereich von 2 pm für die Wellenlänge festgelegt [10] (grün gestrichelte Linien in Bild 1). Bei Überschreitung der Toleranz wird der Monochromator neu justiert.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wird regelmäßig auch mit einer Gruppe von Referenzspiegeln überprüft, deren Reflexionsgrad und Zentralwellenlänge gemessen werden. Dadurch werden nicht nur Änderungen des Strahlrohres sondern z. B. auch mögliche Abweichungen der Justierung oder Einflüsse der Alterung des Photodetektors im Reflektometer erfasst [7]. Zur Erfüllung der Bragg-Bedingung für 13,5 nm muss die Dicke einer Doppelschicht aus Mo und Si ca. 7 nm betragen. Diese sehr dünnen Schichten sind thermodynamisch nicht stabil. Es können sich beispielsweise Molybden-Silicide bilden. Dadurch erhöht sich die mittlere Dichte, und die Dicke der Doppelschichten nimmt ab. Bei erhöhter Temperatur wird der Prozess stark beschleunigt. Zur thermischen Stabilisierung werden deshalb weitere Zwischenschichten als Diffusionsbarrieren eingefügt. Bild 2 zeigt Messungen des Reflexionsgrades eines Spiegels mit diffusionsstabilisiertem Mo/Si-Vielschichtsystem (60 x Mo/B₄C/Si/C) über einen Zeitraum von mehr als 10 Jahren. Die Änderungen von Reflexionsgrad und Wellenlänge liegen an der Grenze der Nachweisbarkeit. Der Photostrom von der Spiegeloberfläche zeigt jedoch eine deutliche Änderung. Er korreliert mit der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche des Spiegels. Ausgehend von einer festen räumlichen Korrelation zwischen reflektiertem Wellenzug und Vielschichtsystem, kann diese Änderung nur durch eine Verschiebung der Oberfläche relativ zum stehenden Wellenfeld verursacht sein. In diesem Falle ist die Ursache das Aufwachsen einer Kohlenstoff-Kontaminationsschicht von ca. 1,0 nm Dicke. Damit ist die geringe Änderung des Reflexionsgrades eindeutig durch eine leichte Veränderung

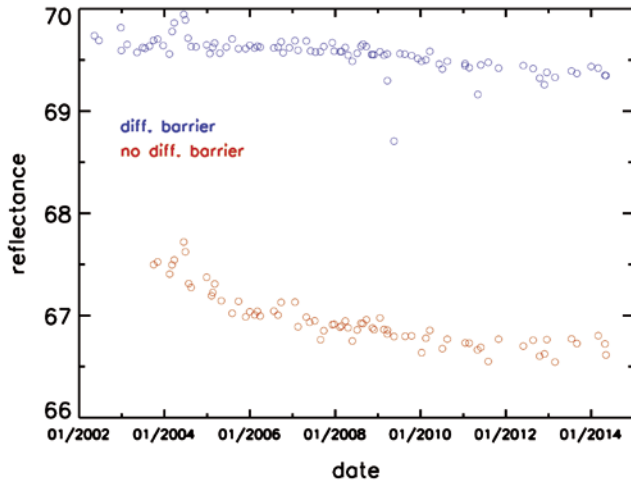


Bild 3: Reflexionsgrad für zwei EUV-Spiegel über einen Zeitraum von 12 Jahren, blau: Spiegel mit Diffusionsbarrieren, rot: ohne Diffusionsbarriere.

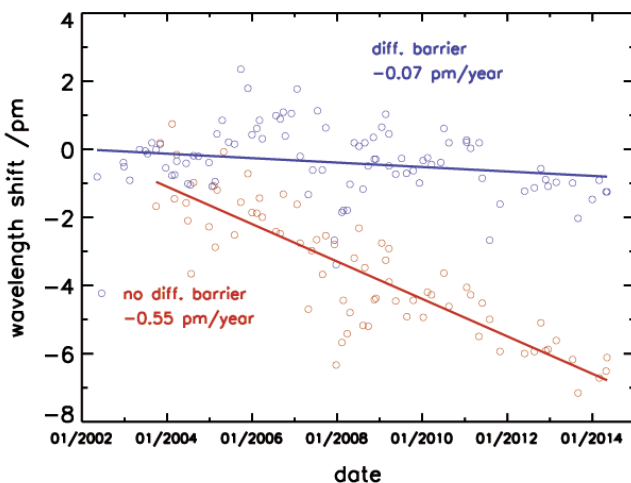


Bild 4: Gemessene Verschiebung der Zentralwellenlänge für zwei EUV-Spiegel über einen Zeitraum von 12 Jahren, blau: Spiegel mit Diffusionsbarrieren, rot: ohne Diffusionsbarriere.

der Probe und nicht durch Messabweichungen verursacht. Diese in der PTB entwickelte simultane Messung von Reflexionsgrad und Photostrom liefert besonders detaillierte Informationen über geringe Änderungen des Oberflächenzustandes von Spiegeln, die mit anderen Methoden nicht zugänglich sind [11]. Im August 2013 erfolgte der Umzug des EUV-Reflektometers [7] vom SX700-Strahlrohr bei BESSY II an das EUVR-Strahlrohr an der MLS [6]. Die gute Übereinstimmung der Messung von 2014 aus Bild 2 mit den vorhergehenden belegt gute Reproduzierbarkeiten nach dem Umzug.

Die Ergebnisse für zwei typische EUV-Spiegel über einen Zeitraum von mehr als 10 Jahren sind in Bild 3 und Bild 4 dargestellt. Obwohl die gemessenen Änderungen an der Nachweisgrenze liegen, zeigen sich deutliche Trends. Die beiden Spiegel unterscheiden sich in der fehlenden bzw. vorhandenen Diffusionsbarriere zwischen den Si- und Mo-Schichten. Der Reflexionsgrad weist in beiden Fällen einen sichtbaren Abwärtstrend auf, der sich auch hier mit dem langsamen Wachstum einer Oberflächen-Kontaminationsschicht erklären lässt. Der Spiegel ohne Diffusionsbarriere zeigt jedoch – vor allem zu Beginn – eine deutlich stärkere Abnahme, was auf die Verringerung des optischen Kontrastes an den Schichtgrenzen durch die Diffusionsprozesse hinweist.

Die reproduzierbare Einstellung der Wellenlänge (Bild 1) erlaubt die Kontrolle des Verhaltens von EUV-Spiegeln über lange Zeit. Bild 4 zeigt die Verschiebung der Zentralwellenlänge für die beiden o. g. EUV-Spiegel. Für den Spiegel mit der diffusionsstabilisierten Vielschicht bleibt die Zentralwellenlänge über den gesamten Zeitraum konstant, während sie für den Spiegel ohne Diffusionsbarriere leicht aber signifikant abnimmt. Neben der Stabilität der Messungen über lange Zeiträume belegen diese Ergebnisse gleichzeitig, dass die Messunsicherheiten der PTB ausreichen, auch sehr kleine Veränderungen über lange Zeit nachzuweisen. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für Lebensdaueruntersuchungen, wie sie ebenfalls abgestützt auf Messungen des PTB-Laboratoriums durchgeführt werden [12].

Mit der Inbetriebnahme des EUVR-Strahlrohrs an der MLS verfügt die PTB über zwei Strahlrohre für den Spektralbereich des EUV [6]. Die Messgeräte, das EUV-Reflektometer am EUVR-Strahlrohr der MLS und das EUV-Ellipso-Scatterometer am SX700-Strahlrohr bei BESSY II [7], sind in Bild 5 gezeigt. Als eine typische Probe für die EUV-Lithographie (EUVL) zeigt Bild 6 einen Kollektorspiegel für eine EUV-Laserplasmaquelle mit einem Durchmesser von 670 mm, montiert im EUV-Reflektometer. Bild 7 zeigt die Ergebnisse für eine Messung des Reflexionsgrades eines solchen Spiegels über die gesamte optische Fläche.

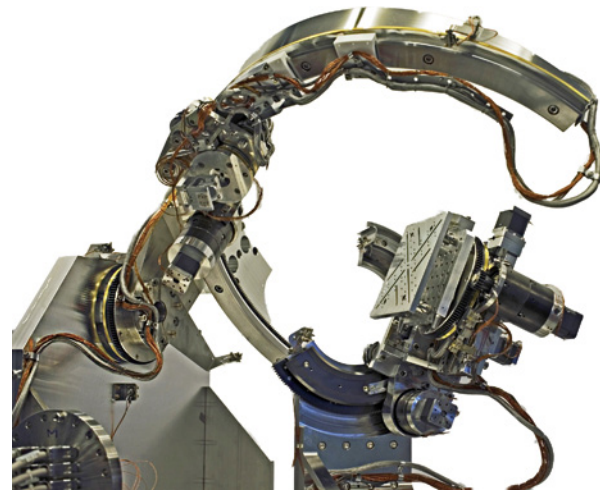


Bild 5: Messgeräte für die EUV-Reflektometrie: EUV-Reflektometer mit Reinraumumgebung am EUVR-Strahlrohr der MLS (oben), Mechanik für Probenmanipulation und Detektorbewegung des neuen EUV-Ellipso-Scatterometers am SX700-Strahlrohr bei BESSY II (unten).

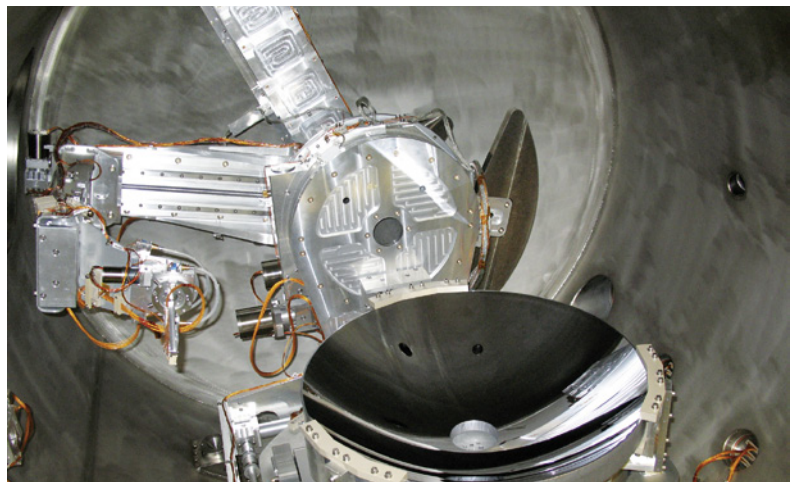


Bild 6: Kollektorspiegel für eine EUV-Plasmaquelle montiert auf dem Proben-Goniometer im EUV-Reflektometer (mit freundlicher Erlaubnis von Fraunhofer IOF und CYMER).

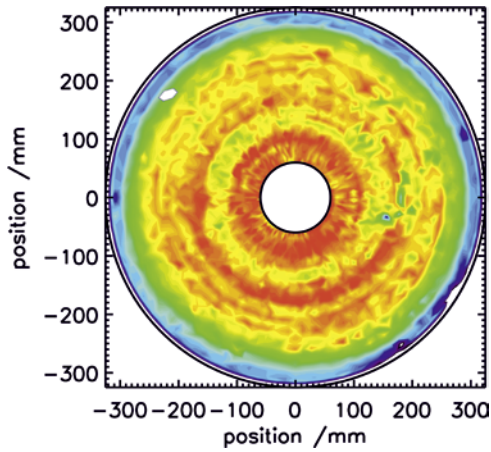


Bild 7: Beispiel des Messergebnisses bei 13,5 nm für eine Kollektoroberfläche mit einer Farbskala für den Reflexionsgrad von 50 % (dunkelblau) in Schritten von 0,1 % bis 55,5 % (rot).

Ein wichtiger Parameter für die Charakterisierung der Kollektoren für die Plasmaquellen ist der Polarisationszustand der einfallenden Strahlung. Die Plasma-Strahlungsquellen emittieren unpolarisierte Strahlung während die Messung bei der PTB mit hochgradig linear polarisierter Strahlung erfolgt. Mit dem neuen Ellipso-Scatterometer besteht die Möglichkeit, dieses zu berücksichtigen und mit hoher Auflösung polarisationsaufgelöst zu messen, ähnlich wie im VUV [7]. Insbesondere der Bereich des sog. Brewster-Winkels, an dem die Reflexion für P-Polarisation ausgelöscht wird, ist nun zugänglich. Dazu wird als Detektor ein linearer Brewster-Polarisationsanalysator eingesetzt [13]. Mit diesem Aufbau wurde ein Unterdrückungsverhältnis von 10^4 für die P-orientierte Komponente am Brewster-Winkel eines Mo/Si-Vielschichtspiegels gemessen (Bild 8). Untersuchungen dieser Art eröffnen auch den Zugang zu den optischen Konstanten vergrabener Schichten.

EUV-Detektoren

Ein anderes wichtiges Arbeitsfeld zur Unterstützung von EUV-Technologie ist auch die Charakterisierung von Strahlungsempfängern [14]. Für den Einsatz von Detektoren ist insbesondere deren Stabilität unter Bestrahlung und Lagerung sowie die Empfindlichkeit von Bedeutung. Hier wurden seitens der PTB schon vor längerer Zeit zahlreiche Untersuchungen durchgeführt [15]. Ein wesentliches Problem ist die geringe Anzahl kommerziell verfügbarer EUV-stabiler Photodetektoren. In einem gemeinsamen Projekt mit Partnern aus Industrie und Forschung wurden deshalb systematisch die kommerziell verfügbaren Detektoren untersucht und neue Varianten entwickelt. Die PTB hat diese Aktivitäten durch die Messung der spektralen Empfindlichkeit im Bereich des VUV und EUV unterstützt sowie umfangreiche Untersuchungen zur Detektorstabilität durchgeführt [16]. In Bild 9 sind typische Empfindlichkeiten entsprechender Photodioden gezeigt. Die neuen, an der TU Delft entwickelten „PureB-Diodes“ [17] kommen der idealen Empfindlichkeit sehr nahe und sind auch unter Bestrahlung stabil [18].

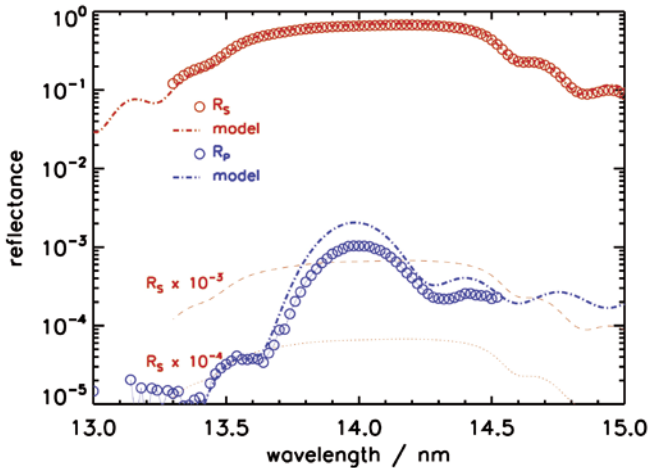


Bild 8: S- und P-Reflexionsgrad eines EUV-Spiegels am Brewster-Winkel. Zum Vergleich sind berechnete Werte gezeigt. Die Strukturparameter wurden an den gemessenen Reflexionsgrad für S-Polarisation angepasst.

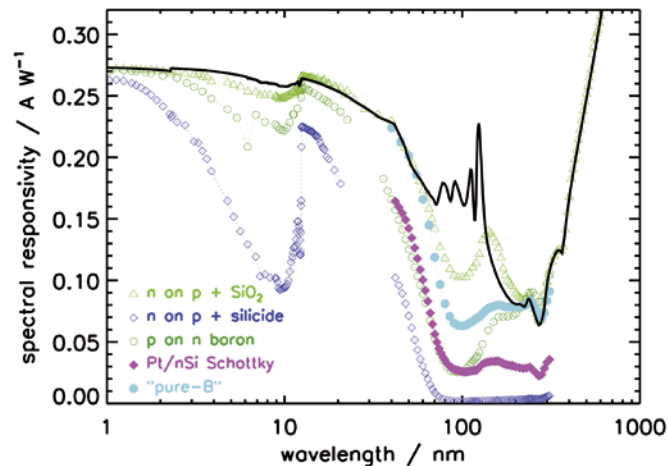


Bild 9: Spektrale Empfindlichkeit verschiedener Photodioden im Bereich der weichen Röntgenstrahlung sowie im EUV und VUV. Die schwarze Kurve zeigt eine Modellberechnung für eine ideale Diode.

Literaturverzeichnis

- [1] *P. Gargini*: Proc. SPIE **4688**, 25 (2002)
- [2] http://www.itrs.net/Links/2012Winter/1205%20Presentation/Lithography_12052012.pdf (letzter Aufruf: 22.10.2014)
- [3] *E. M. Gullikson, S. Mrowka, B. B. Kaufmann*: Proc. SPIE **4343**, 363 (2001)
- [4] *C. Tarrío, R. E. Vest, S. Grantham*: Proc. SPIE **4450**, 94 (2001)
- [5] *S. Grantham, C. Tarrío, M. B. Squires, T. B. Lucatorto*: Proc. SPIE **4688**, 348 (2001)
- [6] *M. Richter, G. Ulm*: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 3 (2014)
- [7] *M. Krumrey, L. Cibik, A. Fischer, A. Gottwald, U. Kroth, F. Scholze*: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 35 (2014)
- [8] *F. Scholze et al.*: Proc. SPIE **4344**, 402 (2001)
- [9] *F. Scholze, J. Tümmeler, G. Ulm*: Metrologia **40**, S224 (2003)
- [10] *C. Laubis, A. Kampe, C. Buchholz, A. Fischer, J. Puls, C. Stadelhoff, F. Scholze*: Proc. SPIE **7636**, 76362R (2010)
- [11] *M. Wedowski, F. Scholze, J. Tuemmler*: Method For Manufacturing Reflective Optical Element, Reflective Optical Elements, Euv-Lithography Apparatus And Methods For Operating Optical Elements And Euv-Lithography Apparatus, Methods For Determining The Phase Shift, Methods For Determining The Layer Thickness, And Apparatuses For Carrying Out The Methods, Patent US20070285643 (2007)
- [12] *R.-M. Klein, A. Gottwald, F. Scholze, R. Thornagel, J. Tümmeler, G. Ulm, M. Wedowski, F. Stietz, B. Mertens, N. B. Koster*: Proc. SPIE **4506**, 105 (2001)
- [13] http://www.ipfdd.de/fileadmin/user_upload/ax/OEA/8th_Workshop_Ellipsometry/Scholze.pdf (letzter Aufruf: 22.10.2014)
- [14] *A. Gottwald, U. Kroth, M. Krumrey, P. Müller, F. Scholze*: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 21 (2014)
- [15] *F. Scholze, R. Klein, T. Bock*: Appl. Opt. **42**, 5621 (2003)
- [16] *L. Shi, S. Nihtianov, S. Xia, L. K. Nanver, A. Gottwald, F. Scholze*: IEEE Trans. Instrum. Meas. **61**, 1268 (2012)
- [17] *F. Sarubbi, L. K. Nanver, T. L. M. Scholtes, S. N. Nihtianov, F. Scholze*: Proc. of 38th European Solid-State Device Research Conference (ESS-DERC 2008), Edinburgh, Scotland, UK, p. 278 (2008)
- [18] *L. Shi, S. N. Nihtianov, F. Scholze, L. K. Nanver*: Proc. 38th Annual Conference on IEEE Industrial Electronics Society (IEEE IECON12), Montreal, Canada, p. 3952 (2012)

Streuverfahren an nanostrukturierten Oberflächen

Frank Scholze*, Anton Haase, Michael Krumrey, Victor Soltwisch, Jan Wernecke

* Dr. Frank Scholze, Arbeitsgruppe „EUV-Radiometrie“, E-Mail: frank.scholze@ptb.de

Einleitung

EUV-Strahlung und Röntgenstrahlung eignen sich aufgrund ihrer kurzen Wellenlänge von wenigen Nanometern bis ca. 0,1 nm gut für die Untersuchung von Strukturen mit Dimensionen im Nanometer-Bereich. Derartige Strukturen gewinnen in vielen Gebieten der Technik an Bedeutung, vor allem in der Halbleiterindustrie. Moderne Computerchips sind sehr komplexe dreidimensionale Strukturen mit typischen Abmessungen der elektronischen Einzelkomponenten im Bereich weniger 10 nm. Nanostrukturierte Oberflächen werden zunehmend auch für viele andere Anwendungen eingesetzt, z. B. bei Antireflexionsschichten für Solarzellen oder biologisch-chemisch aktiven Oberflächen. Für die Charakterisierung dieser Oberflächen reicht die optische Mikroskopie wegen ihres durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes begrenzten Auflösungsvermögens nicht mehr aus. Scannende Mikroskopie-

Verfahren wie *Atomic Force Microscopy* (AFM) und *Scanning Electron Microscopy* (SEM) erreichen zwar die notwendige Auflösung, sind jedoch sehr langsam und können nur kleine Bereiche erfassen. Eine Alternative bietet die Messung über die Streuung kurzwelliger Strahlung, mit der – wie bei der Röntgenkleinwinkelstreuung (*Small-Angle X-ray Scattering*, SAXS) an Nanopartikeln [1] – Aussagen über die Ensemble-Eigenschaften der streuenden Objekte gewonnen werden können. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass man für die Untersuchung von Oberflächen nicht den Strahl in Vorwärtsrichtung nutzen kann, da dieser im Substrat absorbiert wird. Stattdessen beobachtet man den reflektierten Strahl. Da im Röntgenbereich die Strahlung nur unter streifenförmigem Einfall (engl. *Grazing Incidence*, GI) reflektiert wird, bezeichnet man dieses Verfahren als GISAXS. Im EUV-Bereich wird die Strahlung an geeigneten Strukturen allerdings auch bei nahezu senkrechtem Einfall reflektiert, was in der so genannten EUV-Scatterometrie ausgenutzt wird.

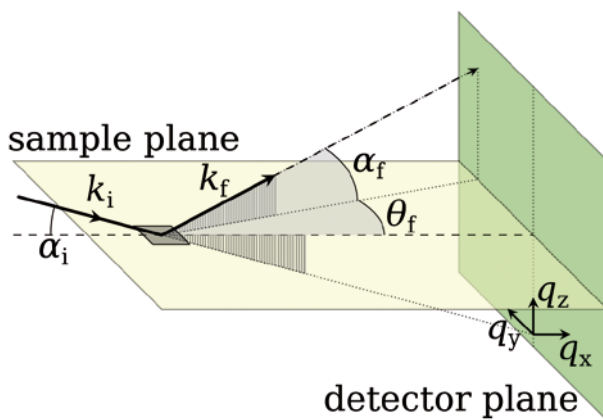


Bild 1: Geometrisches Schema einer GISAXS-Messung. Die Strahlung trifft unter streifenförmigem Einfall auf die Oberfläche, und gestreute Strahlung wird mit einem Flächendetektor senkrecht zur Probenoberfläche gemessen.

Messplätze

GISAXS-Messungen können im PTB-Labor bei BESSY II am FCM-Strahlrohr durchgeführt werden, während das SX700-Strahlrohr für EUV-Scatterometrie geeignet ist [2]. Diese beiden Strahlrohre stellen Strahlung mit einer sehr kleinen Divergenz auf der Probe zur Verfügung. Für die Positionierung der Probe werden jeweils Reflektometer verwendet [3]. Am FCM-Strahlrohr erfolgt der Nachweis der gestreuten Strahlung mit einem CCD-basierten Detektor oder inzwischen meist mit dem großflächigen, vakuumkompatiblen Hybrid-Pixel-Detektor PILATUS 1M [1]. Am EUV-Strahlrohr wird entweder ein CCD-Sensor für den Bereich sehr kleiner Streuwinkel oder sehr geringer Streuintensitäten verwendet oder die Photodiode des Reflektometers [3].

Messverfahren

Die Messgeometrie ist in Bild 1 dargestellt. Die Koordinaten für den Streuvektor q werden hier auf die unter streifendem Einfall orientierte Oberfläche der Probe bezogen. Damit ergeben sich folgende Beziehungen:

$$q_x = k_0 (\cos\theta_f \cos\alpha_f - \cos\alpha_i)$$

$$q_y = k_0 \sin\theta_f \cos\alpha_f$$

$$q_z = k_0 (\sin\alpha_i + \sin\alpha_f) \quad \text{mit: } k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} = |\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$$

wobei λ die Wellenlänge bezeichnet und \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_f die Wellenvektoren für die einfallende und gestreute Strahlung. Wie im Artikel zur Größenbestimmung von Nanopartikeln mit Röntgenkleinwinkelstreuung dargestellt [1], kann aus den Messungen in Abhängigkeit vom Streuwinkel und damit vom Impulsübertrag, also im so genannten reziproken Raum, auf dimensionale Größen aus dem realen Raum rückgeschlossen werden. Bei einer ausreichend kleinen Wellenlänge bzw. ausreichend großen periodischen Strukturen erhält man eine Vielzahl von Beugungsordnungen, aus denen man durch Fouriertransformation die Abmessungen der Strukturen im realen Raum direkt ermitteln kann. Dies ist jedoch nur möglich, wenn sich die Oberfläche mit einem effektiv zweidimensionalen Modell beschreiben lässt. Für kompliziertere dreidimensionale Strukturen sind Modellrechnungen z.B. durch Lösung der Maxwell-Gleichungen für die zu bestimmende Geometrie und iterative Anpassung der berechneten an die gemessenen Beugungsintensitäten zur Bestimmung der Strukturparameter notwendig.

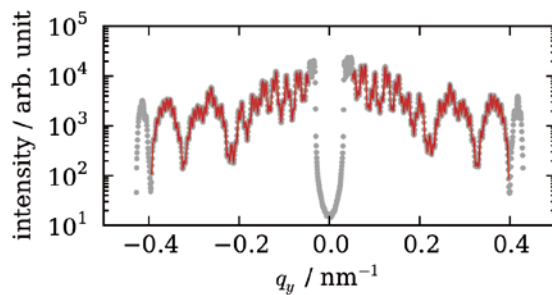


Bild 3: Links: Aus dem Streubild (Bild 2) ermittelte Intensitätsverteilung der Beugungsordnungen des Gitters auf dem Hauptkreis. Rechts: Durch Fouriertransformation der Intensitätsverteilung der Beugungsordnungen ermittelte Korrelationslängen für drei verschiedene Gitter (A, B, C) mit der gleichen Periode P , aber verschiedenen Linienbreiten G_A, G_B, G_C .

Anwendungen

Untersuchung von laminaren Strichgittern

Das Verfahren lässt sich am Beispiel von Gitterstrukturen gut darstellen. Die bevorzugte Geometrie zur Charakterisierung von Gittern mit GISAXS ist die parallele Orientierung von einfallender Strahlung und Gitterlinien. Die Periodizität des Gitters bedingt dann, dass der Wellenvektor der gestreuten Strahlung \mathbf{k}_f auf einer der Ebenen in periodischem Abstand parallel zu den Gitterlinien endet.

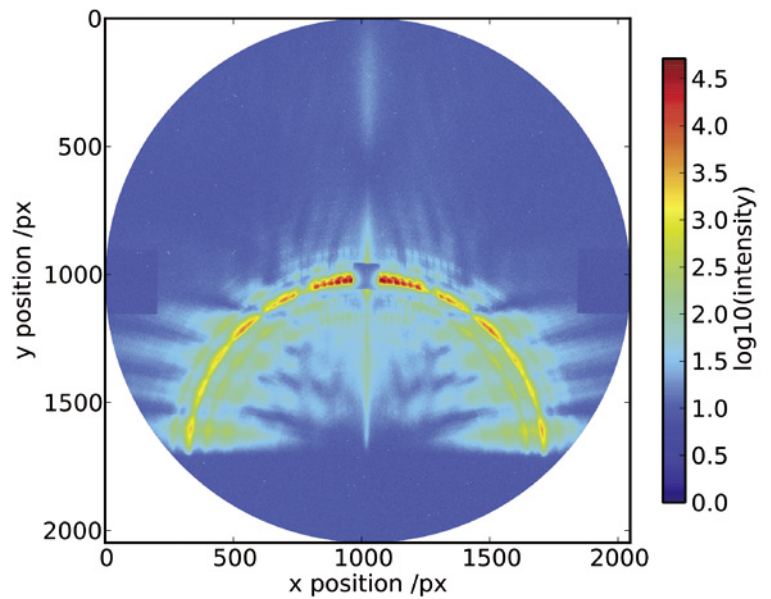
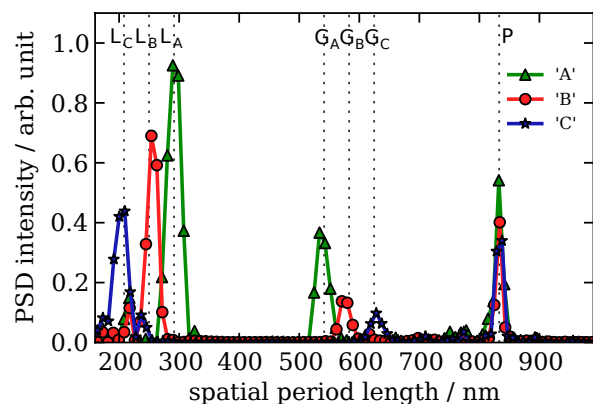


Bild 2: Beugungsordnungen eines Liniengitters in GISAXS-Geometrie, gemessen mit einem CCD-basierten Detektor. Wegen der logarithmischen Intensitätsskala kann man neben den Ordnungen auf dem Hauptkreis auch schwache Satellitenordnungen erkennen, die durch periodische Fluktuationen in der Linienbreite bzw. -position entstehen.



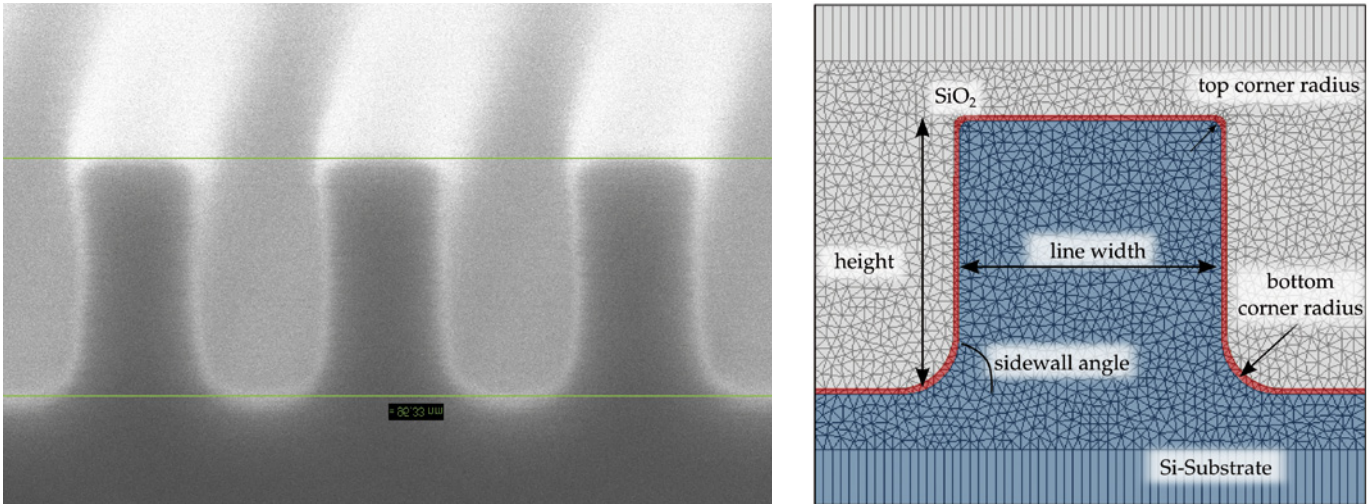


Bild 4: Parametrisierung der Linienstruktur eines Si-Gitters mit einer SiO₂-Schicht auf der Oberfläche. Links: SEM-Aufnahme einer Bruchkante durch ein Gitter. Man erkennt eine weitgehend flache obere Fläche der Linien, während der Boden des geätzten Grabens zwischen den Linien stark gerundet ist. Rechts: Diskretisierung der Struktur für die numerische Lösung der Maxwell-Gleichungen.

Für elastische Streuung gibt es außerdem die Bedingung, dass der Betrag des Wellenvektors erhalten bleibt, d. h. der Endpunkt muss auch auf der so genannten Ewaldkugel liegen. Außerdem ergibt sich aus der Randbedingung, dass kein Impulsübertrag in der x-Richtung stattfindet, der Wellenvektor also auf einem Kegel liegt, dessen

halber Öffnungswinkel gleich dem Einfallswinkel α_i der Strahlung zur Oberfläche ist. Aus diesen Bedingungen folgt, dass die Beugungsordnungen eines Gitters in dieser Geometrie auf einem Kreis in der Ebene des Detektors liegen wie in Bild 2 dargestellt. Für eine Auswertung nach der vereinfachten Methode der Fouriertransformation bleiben nach Vernachlässigung der 3-dimensionalen Parameter nur noch die Abstände und Breiten der Linien als zu bestimmende Parameter. Dieses Verfahren ist hier anhand der Daten von drei Gittern (A, B, C) mit einer Periode von $P = 833$ nm und nominellen Breiten der Linien von $G_A = 541$ nm, $G_B = 583$ nm und $G_C = 625$ nm gezeigt. Bild 3 (links) zeigt eine exemplarische Verteilung der Beugungsintensitäten der zahlreichen Beugungsordnungen und Bild 3 (rechts) die durch Fouriertransformation erhaltenen Korrelationslängen, die sehr gut die nominellen Strukturbreiten wiedergeben, d. h. neben Periode und Linienbreiten auch deren Differenzen L_A , L_B und L_C . Dieses stark vereinfachte Verfahren, das nur die Bestimmung weniger Parameter erlaubt, hat aber den Vorzug, dass außer den direkt der Messung zugänglichen Größen keine weiteren Annahmen über ein Modell einfließen. Damit ist diese Art der Messung direkt rückführbar [4].

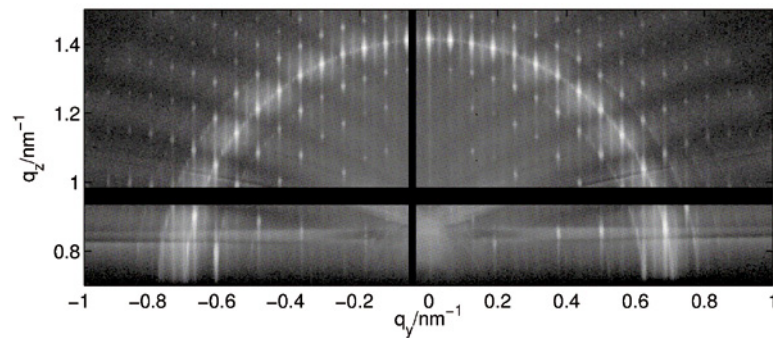


Bild 5: Beugungsordnungen eines Liniengitters mit einer Periode von 100 nm und einer nominellen Linienbreite von 50 nm in GISAXS-Geometrie.

Für die Bestimmung weiterer Parameter wie z. B. Kantenrundungen sind numerische Modelle zur Bestimmung der Beugungsintensitäten notwendig, wozu komplexe Programmpakete wie z. B. JCMsuite von JCMwave [5, 6] benötigt werden. Bild 4 zeigt für ein Gitter mit einer Periode von 100 nm und einer Linienbreite von 50 nm den an einem Prototyp auf einer Bruchkante gemessenen Querschnitt und das diskretisierte Maschenmodell

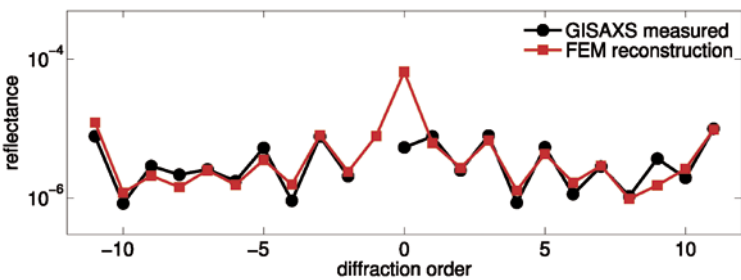


Bild 6: Vergleich der gemessenen und rekonstruierten Beugungsintensitäten eines Liniengitters mit den geometrischen Parametern aus Tabelle 1.

von JCMSuite. Dieses Modell wurde genutzt zur Auswertung der entsprechenden GISAXS-Daten (Bild 5) [7]. Da wegen der kleineren Periode deutlich weniger Beugungsordnungen als für das in Bild 2 gezeigte Gitter sichtbar sind, ist die Fouriermethode hier nur beschränkt anwendbar. Außerdem sollen neben der Linienbreite auch der Kantenwinkel, die Linienhöhe sowie die Rundung der unteren und oberen Kanten bestimmt werden. Bild 6 zeigt die gute Übereinstimmung der gemessenen Beugungsintensitäten mit den für das optimierte geometrische Modell berechneten Werten. Die so bestimmten geometrischen Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Untersuchung von EUV Photomasken

Eine weitere technologisch sehr bedeutende Klasse von Proben sind Linienstrukturen auf Bragg-reflektierenden Vielschichtsystemen (Bild 7). Sie finden Anwendung in der Herstellung von lithographischen Photomasken für die EUV-Lithographie, die derzeit in die Produktion in der Halbleiterindustrie für die Herstellung zukünftiger Strukturbreiten von 16 nm und kleiner eingeführt werden [8, 9]. Die Untersuchung dieser Strukturen ist besonders herausfordernd, da sie in Reflexion bei einer Wellenlänge von 13,5 nm eingesetzt werden. Für die Inspektion mit optischen Systemen ist der Kontrast sehr gering, und die Reflexion im Mo/Si-Bragg-Vielschichtsystemen kann durch Messungen mit SEM oder AFM nicht erfasst werden. Eine Untersuchung bei der Arbeitswellenlänge ist daher unerlässlich. Die Verwendung von Streuverfahren erlaubt eine schnelle Messung und erfordert kein aufwändiges EUV-Abbildungssystem. Die Messgeometrie unterscheidet sich vor allem durch den nahezu senkrechten Einfallswinkel auf der Probe von den vorher gezeigten GISAXS-Beispielen (Bild 8). Die mathematische Behandlung ist jedoch äquivalent. In der PTB werden seit vielen Jahren eingehende

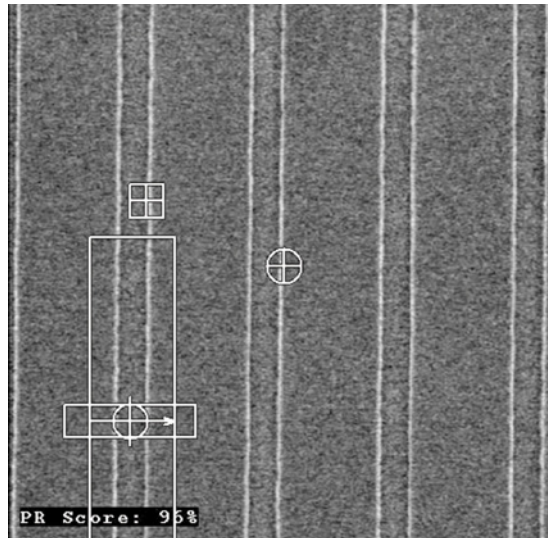


Bild 7: Bild einer Gitterstruktur auf einer EUV-Photomaske.

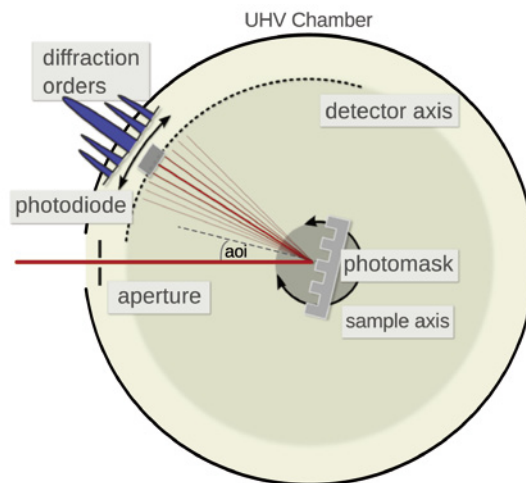


Bild 8: Schema der EUV-Scatterometrie. Hier fällt die Strahlung nicht streifend, sondern nahezu senkrecht auf die Probe ein. Die Gitterlinien sind senkrecht zur Reflexions-ebene orientiert und die Beugungsordnungen werden auf einem Detektionskreis mit einer Photodiode gemessen.

	Nominalwert	Messung
Periode / nm	100	-
Linienhöhe / nm	50	49,6
Linienbreite / nm	50	49,7
Kantenwinkel / nm	90	89,8
Radius der oberen Kanten / nm	-	1,8
Radius der unteren Kanten / nm	-	23
Dicke der Oxidschicht / nm	-	4,8
Rauheit (rms) / nm	-	2,4

Tabelle 1: Geometrische Parameter für die Rekonstruktion des Linienprofils aus den GISAXS-Daten in Bild 5 und Bild 6 mit der JCMSuite Software. Die Nominalwerte dienten als Startwerte für die Anpassung. Die Periode wird bei der Modellierung nicht angepasst.

Untersuchungen zu diesem Messverfahren durchgeführt [10], insbesondere auch zu Störungen der idealen Struktur durch z. B. Kantenrauheiten [10, 11] oder zur Bestimmung der Messunsicherheiten [12]. Ein Vergleich mit Messungen an einem metrologisch rückgeführten AFM zeigt dabei eine gute Übereinstimmung im Rahmen der kombinierten Unsicherheiten [13]. Als ein Beispiel ist in Bild 9 der Vergleich der Messung der Linienebreite (CD) mit EUV-Scatterometrie und AFM gezeigt.

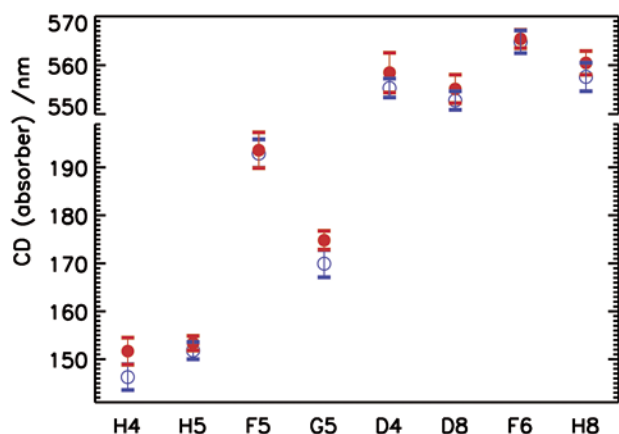


Bild 9: Bestimmung der Breite (CD) verschiedener Absorberlinien auf einer Testmaske (die Bezeichnungen auf der X-Achse stehen für die schachbrettartig bezeichneten Felder). Die blauen Datenpunkte sind die Ergebnisse der EUV-Scatterometrie, die roten Punkte wurden mit einem metrologisch kalibrierten AFM gemessen. Die Fehlerbalken zeigen das 95%-Vertrauensintervall.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Krumrey, R. Garcia-Diez, C. Gollwitzer, S. Langner: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 4, 13 (2014)
- [2] M. Richter, G. Ulm: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 3 (2014)
- [3] M. Krumrey, L. Cibik, A. Fischer, A. Gottwald, U. Kroth, F. Scholze: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 35 (2014)
- [4] J. Wernecke, F. Scholze, M. Krumrey: Rev. Sci. Instrum. **83**, 103906 (2012)
- [5] J. Pomplun, S. Burger, L. Zschiedrich, F. Schmidt: Phys. Status Solidi B **244**, 3419 (2007)
- [6] S. Burger, L. Zschiedrich, J. Pomplun, F. Schmidt: Proc. SPIE **8083**, 80831B (2011)
- [7] V. Soltwisch, J. Wernecke, A. Haase, J. Probst, M. Schoengen, M. Krumrey, F. Scholze: Proc. SPIE **9050**, 905012 (2014)
- [8] ITRS roadmap, Lithography [http://www.itrs.net/links/2012Winter/1205 %20Presentation/Lithography_12052012.pdf](http://www.itrs.net/links/2012Winter/1205%20Presentation/Lithography_12052012.pdf) (letzter Aufruf: 22.10.2014)
- [9] F. Scholze, C. Laubis, A. Barboutis, C. Buchholz, A. Fischer, J. Puls, C. Stadelhoff: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 4, 3 (2014)
- [10] A. Kato, S. Burger, F. Scholze: Appl. Opt. **51**, 6457 (2012)
- [11] A. Kato, F. Scholze: Appl. Opt. **49**, 6102 (2010)
- [12] M.-A. Henn, H. Gross, S. Heidenreich, F. Scholze, C. Elster, M. Bär: Meas. Sci. Technol. **25**, 044403 (2014)
- [13] F. Scholze, V. Soltwisch, G. Dai, M.-A. Henn, H. Gross: Proc. SPIE **8880**, 88800O (2013)

Größenbestimmung von Nanopartikeln mit Röntgenkleinwinkelstreuung

Michael Krumrey*, Raul Garcia-Diez, Christian Gollwitzer, Stefanie Langner

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (*Small-Angle X-ray Scattering*, SAXS) ist eine etablierte Methode zur dimensionellen Charakterisierung von Objekten in Nanometerbereich [1]. Sie erlaubt zum Beispiel die Größenbestimmung von Mikro- und Nanopartikeln mit mittleren Durchmessern im Bereich zwischen wenigen nm und etwa 300 nm. Für hinreichend monodisperse Nanopartikel konnte im PTB-Labor bei BESSY II in den letzten Jahren eine metrologische Rückführung auf das SI-Einheitensystem erreicht werden, was für viele Anwendungen der dimensionellen Nanometrologie von großer Bedeutung ist. Aber auch an Nanopartikeln mit breiterer Größenverteilung lassen sich dimensionelle Untersuchungen durchführen. Dieser Beitrag gibt einen Überblick über die Methode, den in der PTB verwendeten experimentellen Aufbau sowie die Auswertung von SAXS-Messungen und zeigt Beispiele für die rückgeführte Größenbestimmung von Referenzmaterialien und die Untersuchung von biologischen Nanoobjekten.

Bei dem Messverfahren trifft ein nahezu paralleler und monochromatischer Röntgenstrahl auf eine Probe, die z. B. in Form einer Suspension von Nanopartikeln in einer Flüssigkeit vorliegt und sich in einer dünnwandigen Glaskapillare befindet. Ebenfalls möglich ist die Untersuchung von festen Proben, etwa zur Bestimmung der Porengröße. In beiden Fällen wird die Röntgenstrahlung durch Diskontinuitäten in der Elektronendichte in Vorwärtsrichtung, also unter kleinen Winkeln zur Strahlrichtung, gestreut und dann von einem Flächendetektor aufgenommen (Bild 1). Die Streustrahlung ist dabei um mehrere Größenordnungen weniger intensiv als der transmittierte Strahl und nimmt von den achsnahen Strahlen bis zum Rand hin weiter über mehrere Größenordnungen ab. Daher muss der direkte Strahl mit einem *Beamstop* ausgeblendet werden, um den Detektor nicht zu übersteuern. Die Auswertung

der Streubilder erfolgt durch den Vergleich mit mathematischen Modellen, und man erhält, im Gegensatz zu mikroskopischen Techniken wie Elektronen- oder Rasterkraftmikroskopie, mit einer einzelnen Messung gleich die meist interessierende gemittelte Größe von sehr vielen Partikeln. Auch ist die Probenpräparation nicht sehr aufwändig. SAXS ist daher die in der PTB eingesetzte Ensemble-Methode zur Größenbestimmung von Nanopartikeln [2].

Für SAXS-Messungen wird intensive, monochromatische Röntgenstrahlung mit kleiner Divergenz benötigt. Synchrotronstrahlung ist daher optimal geeignet. Im PTB-Labor wird das Vierkristall-Monochromator-Strahlrohr (*Four-Crystal Monochromator*, FCM) verwendet, das den Photonenenergiebereich von 1,75 keV bis 10 keV abdeckt [3, 4]. Bis zu 15 gefüllte Kapillaren können gleichzeitig in das Röntgenreflektometer [5, 6], das als Probenkammer dient, eingeschleust werden. Zur Aufnahme des Streubilds dient ein großflächiger, ortsauflösender Detektor. Um im gesamten Energiebereich des Strahlrohrs messen zu können, wird ein speziell entwickelter, vakuumkompatibler Hybrid-Pixel-Detektor (Dectris PILATUS 1M)

* Dr. Michael Krumrey, Arbeitsgruppe „Röntgenradiometrie“, E-Mail: michael.krumrey@ptb.de

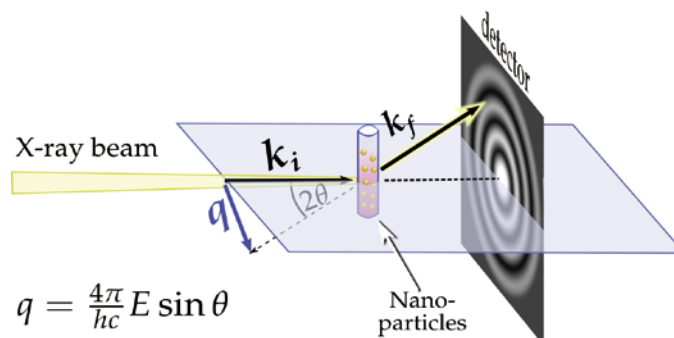


Bild 1: Prinzip von SAXS-Messungen.

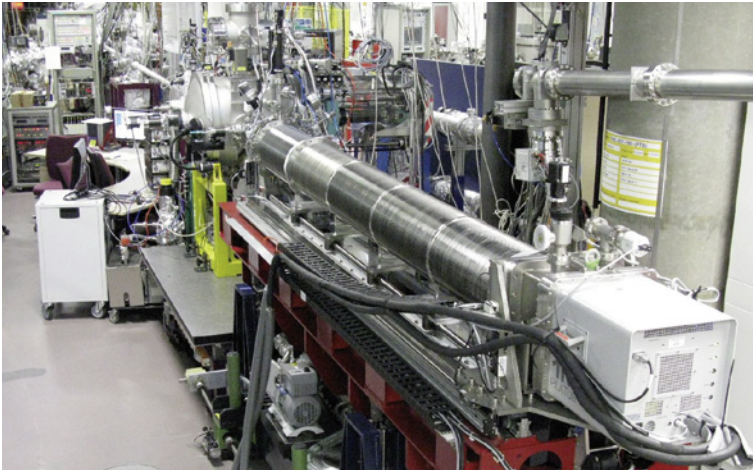


Bild 2: SAXS-Instrument des HZB am FCM(Four-Crystal-Monochromator)-Strahlrohr im PTB-Labor bei BESSY II. Rechts unten ist der direkt verbundene, vakuumkompatible PILATUS-Detektor zu erkennen.

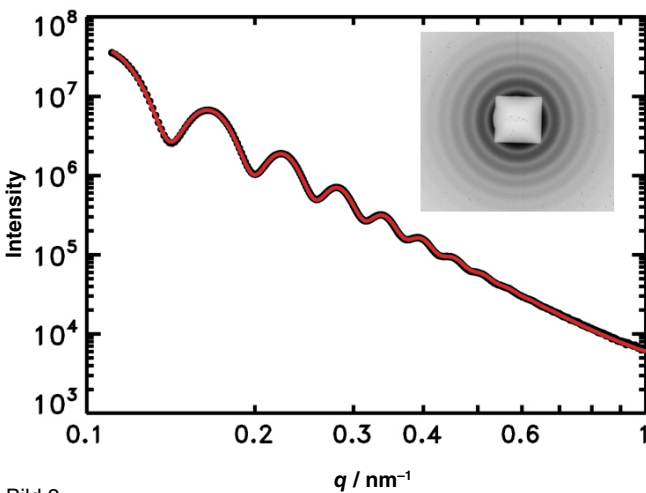


Bild 3: Streukurve für nahezu monodisperse PMMA-Partikel mit einem nominellen Durchmesser von 108 nm. Der Fit ergibt einen mittleren Durchmesser von $(109,0 \pm 0,8)$ nm.

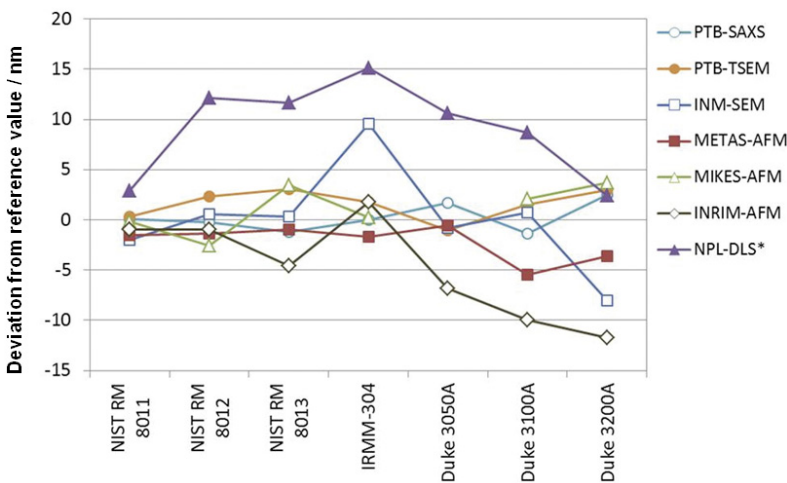


Bild 4: Ergebnis eines europäischen Projekts zur rückführbaren Größenbestimmung von Nanopartikeln mit 5 verschiedenen Messmethoden bei 6 Staatsinstituten. Die Partikel in den 7 untersuchten Proben hatten mittlere Durchmesser von 10 nm bis 200 nm.

mit einer Gesamtfläche von $179 \text{ mm} \cdot 169 \text{ mm}$ und einer Pixelgröße von $172 \mu\text{m}$ verwendet [7]. Der Abstand zwischen Probe und Detektor kann mithilfe der in Bild 2 gezeigten SAXS-Anlage des Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB), die mehrmals pro Jahr am FCM-Strahlrohr betrieben wird, stufenlos zwischen 2,2 m und 4,3 m variiert werden [8]. Für die Untersuchung von nanostrukturierten Oberflächen in Reflexionsgeometrie unter streifendem Strahlungseinfall, *Grazing Incidence*, (GI)-SAXS, die in einem anderen Beitrag dieses Heftes beschrieben wird [9], kann die gesamte Anlage auch um bis zu 3° gekippt werden. Auch Nanopartikel auf Oberflächen können mit GISAXS untersucht werden [10].

In normaler SAXS-Geometrie besteht das Streubild für monodisperse Nanopartikel, also Partikel mit einer schmalen Größenverteilung, wie in Bild 3 aus konzentrischen Kreisen. Die radialsymmetrischen Streubilder lassen sich durch Mittelung auf eindimensionale Streukurven reduzieren, die nur noch vom Streuwinkel abhängen. Für die weitere Berechnung wird der Betrag q des Streuvektors eingeführt, der durch folgende Beziehung definiert ist:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta = \frac{4\pi E}{hc} \sin\theta$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge bzw. E die Energie der Röntgenstrahlung und θ der halbe Streuwinkel. Eine so für monodisperse PMMA-Nanopartikel mit einem nominellen Durchmesser von 108 nm erhaltene Streukurve ist zusammen mit dem ursprünglichen Streubild in Bild 3 gezeigt [8]. Das Quadrat in der Mitte ist der Schatten des *Beamstops*, der den direkten, durch die Probe transmittierten Strahl abblockt. Bei der Berechnung der Streukurve wurde bereits die Transmission der Probe berücksichtigt und die Streuung einer wassergefüllten Kapillare abgezogen.

Die Streukurve kann mit einem analytischen Modell angepasst werden. Ähnlich wie bei der Schichtdickenbestimmung mit Röntgenreflektometrie [6] dient der Größenbestimmung auch hier die Periodizität der beobachteten Oszillationen, und auch hier wird die genaue Kenntnis der Wellenlänge ausgenutzt, die, im Gegensatz zur Lichtstreuung im sichtbaren Bereich, deutlich kleiner ist als die zu untersuchenden Objekte. Während die Periode der Oszillationen für kompakte kugelförmige Objekte nur vom mittleren Partikeldurchmesser abhängt, gehen in die Amplitude neben der Verteilungsbreite auch die Parameter des Untergrundes ein, sodass sich hier größere Unsicherheiten ergeben. Für monodisperse Partikel, die sich als homogene Kugeln beschreiben lassen, liefert SAXS jedoch inzwischen konsistente auf das

SI-System rückgeführte Ergebnisse für den mittleren Durchmesser mit sehr kleinen Unsicherheiten, wie auch das in Bild 4 dargestellte Ergebnis eines Methodenvergleichs von europäischen Metrologieinstituten zeigt [11]. Für die mit verschiedenen Methoden untersuchten Nanopartikel im Größenbereich von 10 nm bis 200 nm hatten die mit SAXS im PTB-Labor bestimmten Werte im Mittel die kleinste Abweichung vom jeweiligen Referenzwert. Wesentliche Beiträge zur Unsicherheit ergeben sich hier aus der Bestimmung des Probe-Detektor-Abstandes, der Pixelgröße des Detektors und aus der Anpassung des Modells. Für geeignete Partikel können relative Unsicherheiten von 1 % erreicht werden.

Im Bild 5 ist der kompliziertere Fall einer bidispersen Größenverteilung gezeigt, die durch Mischung von zwei monodispersen Anteilen erzeugt wurde. Für diese Mischung konnten die mittleren Durchmesser und die Verteilungsbreiten der beiden Komponenten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an den einzelnen Komponenten bestimmt werden [8].

Besonders interessante Anwendungen der Röntgenkleinwinkelstreuung liegen im Bereich biologischer Nanoobjekte bzw. bei Nanopartikeln in biologischen Medien. Für Partikel aus Materialien mit relativ geringer Dichte wie z. B. Polystyrol lässt sich die Anlagerung von Proteinen als Zunahme des Durchmessers nachweisen. Wie in Bild 6 gezeigt, wird die Proteinschale dicker mit steigender Konzentration von beispielsweise Immunglobulin G (IgG) in der umgebenden Lösung [12]. Für schwere Partikel ist der Einfluss der Schale dagegen sehr gering, sodass hier, im Gegensatz zu anderen Verfahren, immer der Durchmesser der eigentlichen Partikel bestimmt werden kann.

Biologisch relevante Nanoobjekte weisen meist eine relativ breite Verteilung des Durchmessers und auch der Form auf, äquidistante Ringe sind daher selten zu beobachten. Doch auch hier kann es ausgeprägte Strukturen geben, so wie in der in Bild 7 dargestellten Streukurve für synthetische Phospholipid-Vesikel, die als Modellsystem für biologische Membranen dienen [13]. Die Größe der Vesikel lässt sich aus der Streukurve bei kleinen q -Werten bestimmen, während die Dicke der Doppelschicht aus Streukurven bei großen q -Werten folgt.

Natürliche extrazelluläre Vesikel kommen in allen Körperflüssigkeiten vor. Im Rahmen eines europäischen Metrologieprojektes wird auch hier SAXS in Kombination mit anderen Techniken für die Größenbestimmung angewandt. Neben der großen Verteilungsbreite stellen dabei die geringe Konzentration der Vesikel und die Existenz anderer Partikel im ähnlichen Größenbereich große Herausforderungen dar. Mit sorgfältiger Probenvorbereitung konnten jedoch auch hier

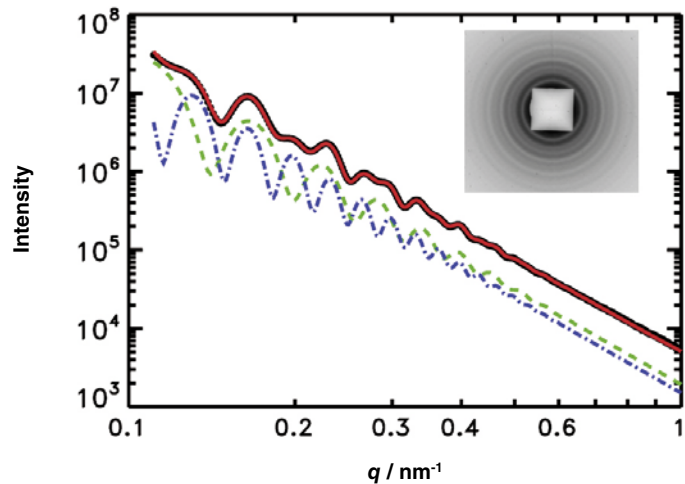


Bild 5: Streukurve für eine Mischung von PMMA-Partikeln mit nominellen Durchmessern von 108 nm und 192 nm. Der Fit liefert beide Größenverteilungen mit Mittelwerten von 109,2 nm und 188,2 nm.

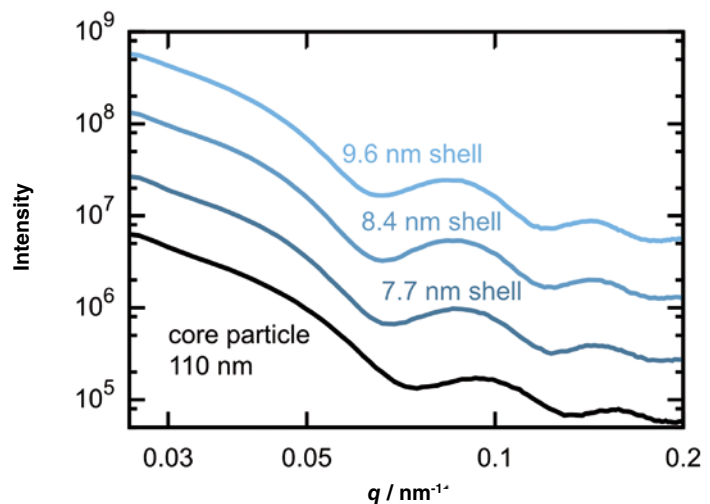


Bild 6: Größenzunahme von Polystyrol-Nanopartikeln durch die Anlagerung von Proteinen für zunehmende Konzentrationen von Immunglobulin G (IgG).

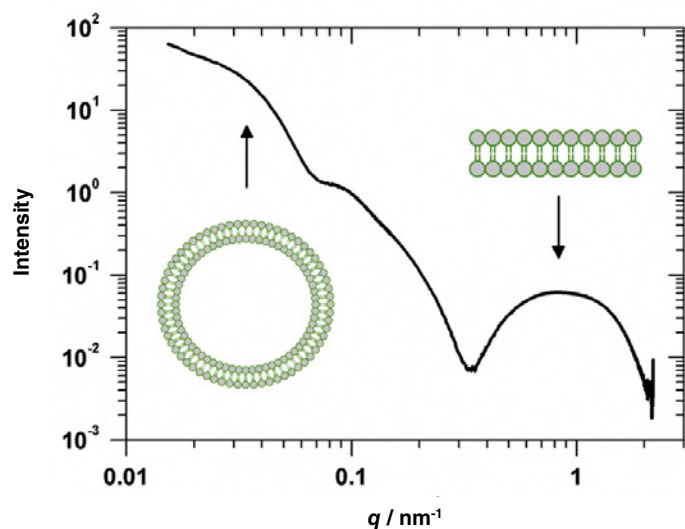


Bild 7: Streukurve für Phospholipid-Vesikel, aus deren Verlauf sich bei kleinen q -Werten ein mittlerer Durchmesser von 75 nm und bei großen q -Werten eine Dicke der Doppelschicht von 4 nm bestimmen lässt [13].

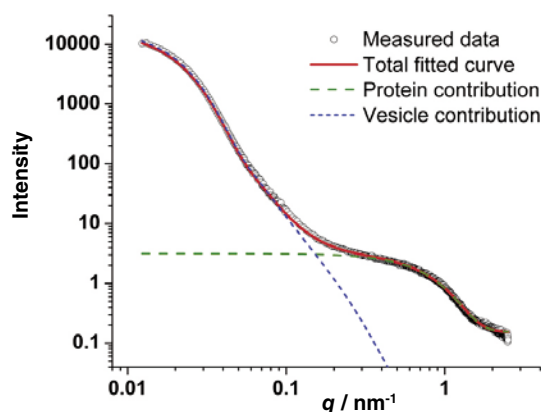


Bild 8:
Streukurve für Erythrozytvesikel, die sich durch eine Vesikelverteilung mit einem mittleren Durchmesser von 125 nm und einer Halbwertsbreite der Größenverteilung von 90 nm sowie einen Beitrag von deutlich kleineren freien Proteinen beschreiben lässt.

erste Ergebnisse gewonnen werden. Die in Bild 8 dargestellte Streukurve für Erythrozytvesikel lässt sich durch eine Vesikelverteilung mit einem mittleren Durchmesser von 125 nm und einer Halbwertsbreite der Größenverteilung von 90 nm sowie durch einen Beitrag von deutlich kleineren freien Proteinen beschreiben [14].

Auch andere biologische Fragestellungen wie z. B. der Einfluss von DNA und Heparin auf die mechanische Stabilität von Blutgerinnseln wurde mit SAXS im PTB-Labor bei BESSY II untersucht [15]. Für weitergehende Untersuchungen ist auch die so genannte anomale Röntgenstreuung (ASAXS) interessant, bei der die Änderung der Streuintensität in der Nähe einer Absorptionskante ausgenutzt wird. Somit werden Aussagen z. B. über die Verteilung chemischer Elemente in Kern-Hülle-Systemen möglich. Mit dem vakuumkompatiblen Hybrid-Pixel-Detektor sind am FCM-Strahlrohr, im Gegensatz zu fast allen anderen SAXS-Anlagen weltweit, auch die Absorptionskanten der biologisch relevanten Elemente Calcium, Kalium, Chlor, Schwefel und Phosphor zugänglich. ASAXS-Untersuchungen an der Ca-Kante wurden bereits erfolgreich durchgeführt [16].

Literaturverzeichnis

- [1] O. Glatter, O. Kratky (Hrsg.): Small-angle X-ray Scattering, Academic Press, London (1982)
- [2] A. Jordan-Gerkens, E. Buhr, T. Klein, C. G. Frase, M. Krumrey, T. Dziomba, A. Nowak, V. Ebert: PTB-Mitteilungen **121**, Heft 2, 5 (2011)
- [3] M. Krumrey, G. Ulm: Nucl. Instr. and Meth. A **467–468**, 1175 (2001)
- [4] M. Richter, G. Ulm: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 3 (2014)
- [5] D. Fuchs, M. Krumrey, P. Müller, F. Scholze, G. Ulm: Rev. Sci. Instrum. **66**, 2248 (1995)
- [6] M. Krumrey, L. Cibik, A. Fischer, A. Gottwald, U. Kroth, F. Scholze: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 35 (2014)
- [7] J. Wernecke, C. Gollwitzer, P. Müller, M. Krumrey: J. Synchrotron Rad. **21**, 529 (2014)
- [8] G. Gleber, L. Cibik, S. Haas, A. Hoell, P. Müller, M. Krumrey: J. Phys. Conf. Ser. **247**, 012027 (2010)
- [9] F. Scholze, A. Haase, M. Krumrey, V. Soltwisch, J. Wernecke: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 8 (2014)
- [10] M. Krumrey, G. Gleber, F. Scholze, J. Wernecke: Meas. Sci. Technol. **22**, 094032 (2011)
- [11] F. Meli et al.: Meas. Sci. Technol. **23**, 125005 (2012)
- [12] C. Minelli, R. Garcia-Diez, A. Sikora, C. Gollwitzer, M. Krumrey, A. G. Shard: Surf. Interface Anal. **46**, 663 (2014)
- [13] E. van der Pol, F. Coumans, Z. Varga, M. Krumrey, R. Nieuwland: J. Thromb. Haemost. **11** (Suppl. 1), 36 (2013)
- [14] Z. Varga, Y. Yuana, A. E. Grootemaat, E. van der Pol, C. Gollwitzer, M. Krumrey, R. Nieuwland: J. Extracell. Vesicles **3**, 23298 (2014)
- [15] C. Longstaff, I. Varjú, P. Sótónyi, L. Szabó, M. Krumrey, A. Hoell, A. Bóta, Z. Varga, E. Komorowicz, K. Kolev: J. Biol. Chem. **288**, 6946 (2013)
- [16] A. Hoell, Z. Varga, V. S. Raghuvanshi, M. Krumrey, C. Bocker, C. Rüssel: J. Appl. Cryst. **47**, 60 (2014)

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

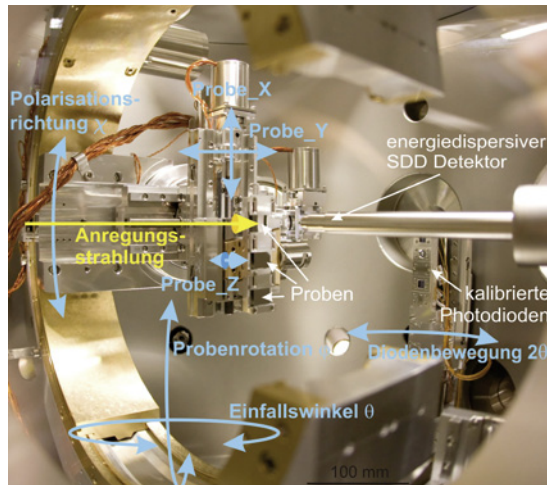
Die röntgenspektrometrische Methodik, welche u. a. durch radiometrisch kalibrierte Instrumentierung die physikalische Rückführbarkeit der Quantifizierung auf SI-Einheiten gewährleistet, stellt derzeit ein Alleinstellungsmerkmal der PTB dar. Für die Röntgenspektrometrie stehen verschiedene Strahlrohre 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-

* 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.

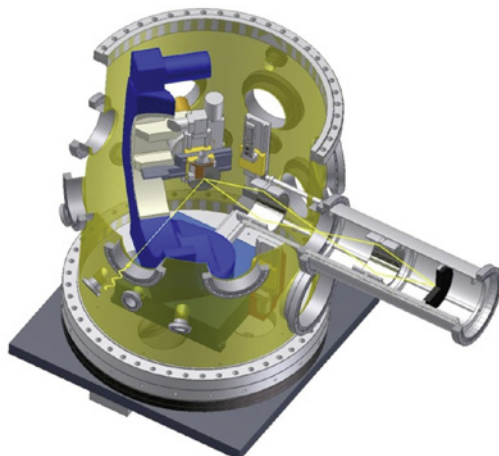


trischer Instrumentierung sind eine verbesserte mechanische Präzision sowie eine erhöhte geometrische Flexibilität der Messplätze, radiometrisch charakterisierbare wellenlängen-dispersive Spektrometer mit möglichst hoher Nachweisempfindlichkeit in einem erweitertem Spektralbereich. Des Weiteren wurden 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 Technologietransfervorhaben 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

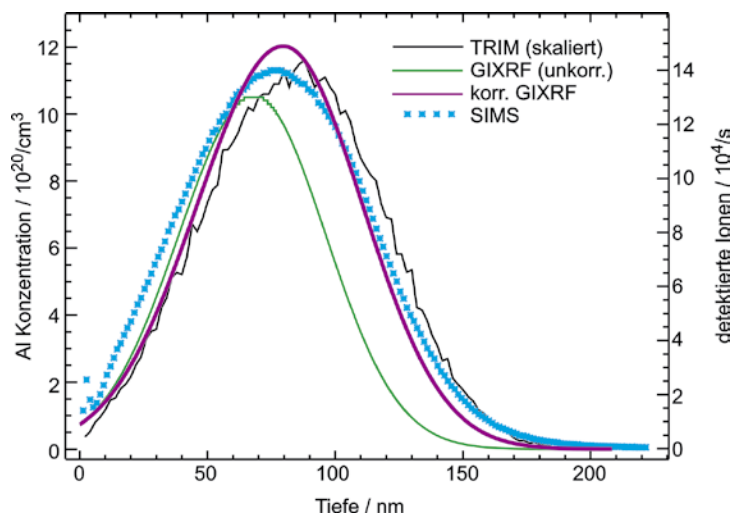
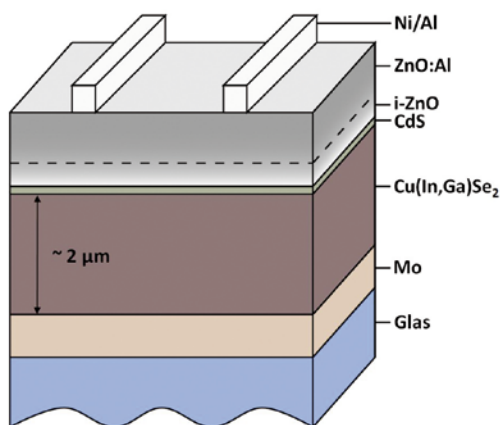


Bild 3: Vergleich der mittels GIXRF bestimmten Elementtiefenprofile für Al-Implantationen in Silizium mit einer Dosis von 10^{16} Atomen pro cm^2 und einer Implantationsenergie von 50 keV. Die veränderten optischen Konstanten des ionenimplantierten Siliziums führen bei Nichtberücksichtigung zu einer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

Bild 4: Schichtmodell einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -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 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -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 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichten, sondern ebenso für die Charakterisierung verschiedenster mikro- und nanoskaliger Schichten aus unterschiedlichen materialwissenschaftlichen Bereichen angewendet werden.

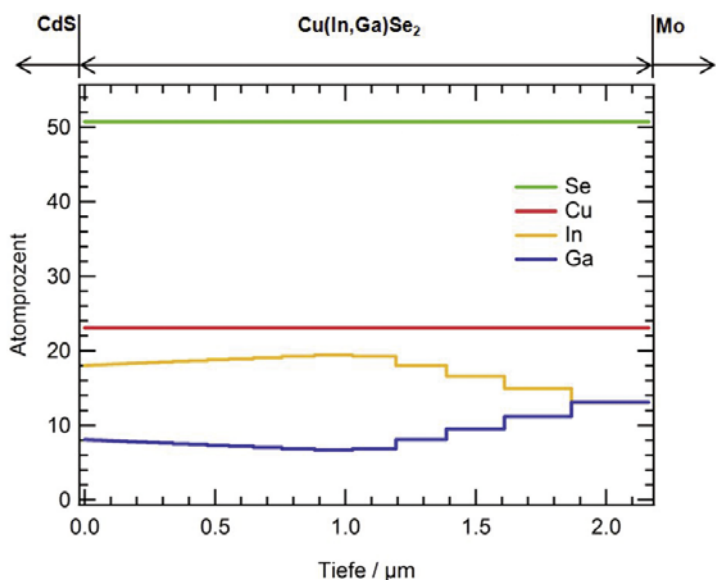


Bild 5: Referenzprobenfrei quantifizierte Elementtiefenverteilung von Cu, Ga, In und Se bei einem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber (Bild 4) [25].

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

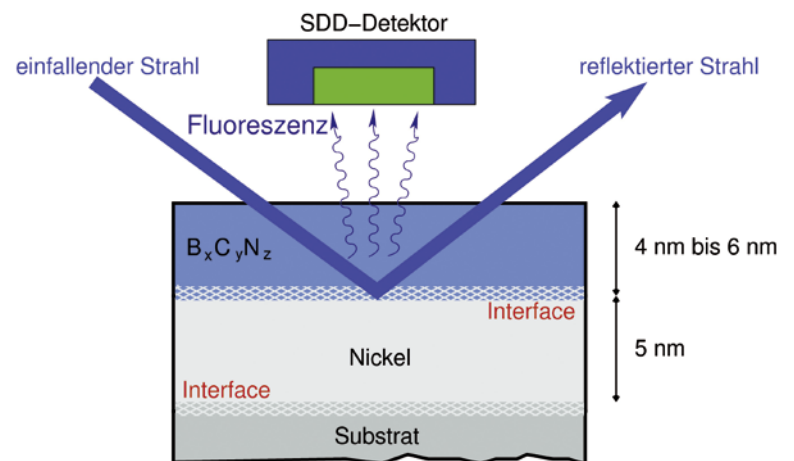


Bild 6:
GIXRF-NEXAFS an einer vergrabenen Ni/B_xC_yN_z-Grenzfläche.

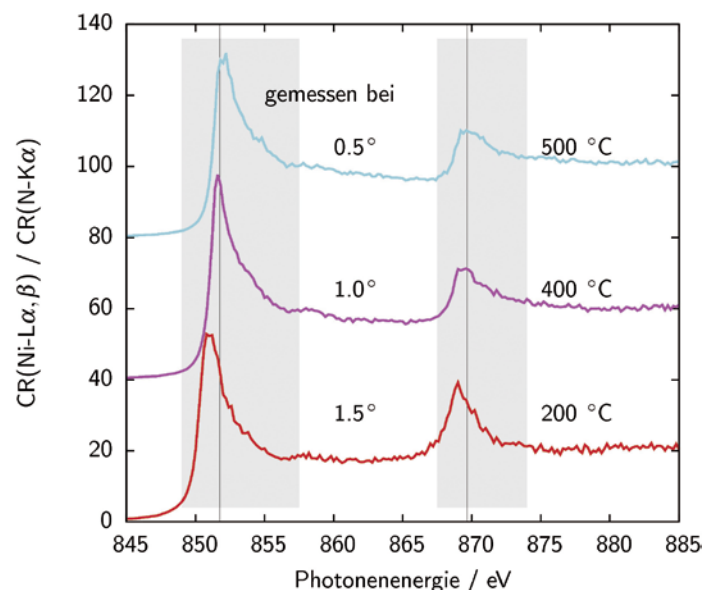


Bild 7:
NEXAFS-Spektren von Nickel an der Grenzfläche (Bild 6) für drei Proben mit unterschiedlicher Abscheidetemperatur. Das NEXAFS-Spektrum der Grenzfläche wurde durch Vergleichs- und Differenzmethodik aus mehreren NEXAFS-Messungen mit verschiedener Informationstiefe ermittelt.

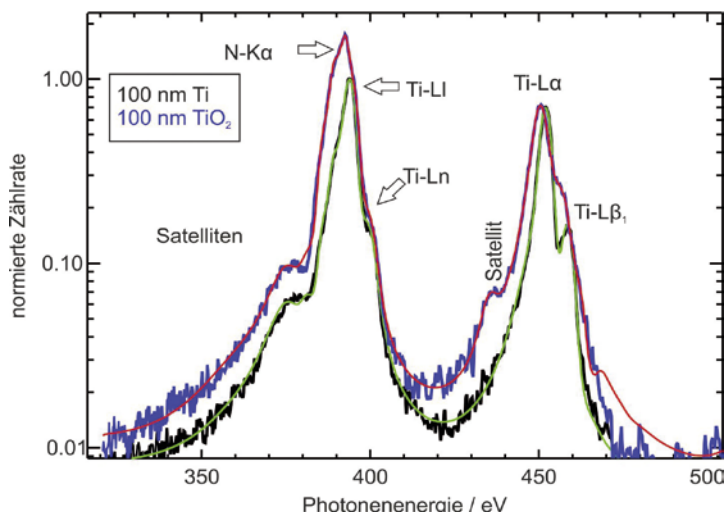


Bild 8: Röntgenemissionsspektren einer metallischen Ti-Schicht (schwarz) und einer TiO₂-Schicht (blau). Beide Spektren zeigen ein unterschiedliches Linienverhältnis für La und Li. Die mithilfe der Ansprechfunktionen des Gitterspektrometers angepassten Modellspektren für die Spektrenentfaltung sind in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

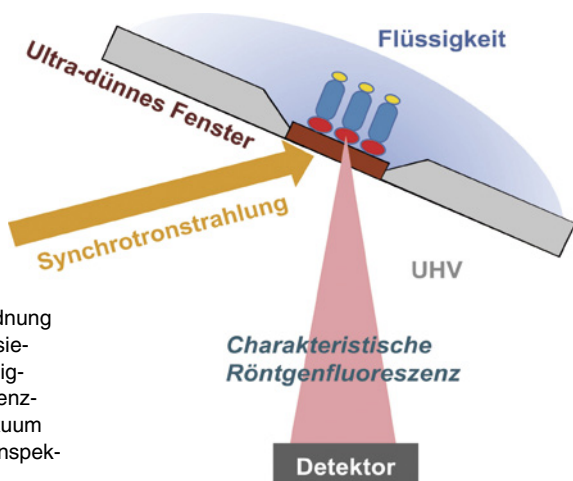


Bild 9: Versuchsanordnung zur Charakterisierung von Flüssigkeiten oder Grenzflächen im Vakuum mittels Röntgenspektrometrie.

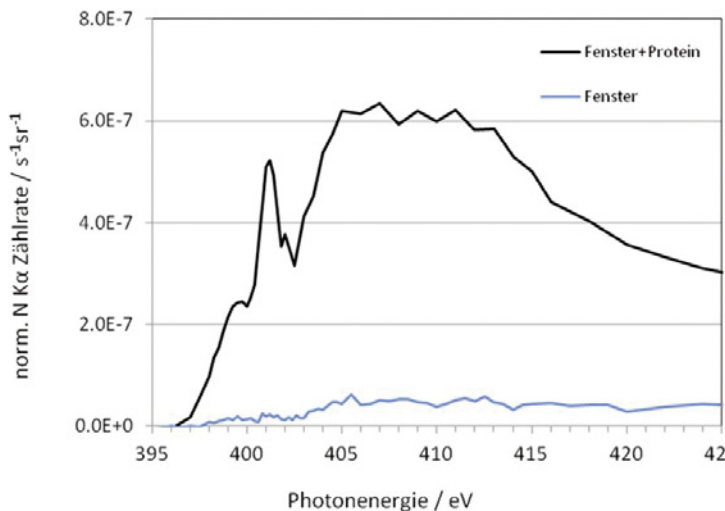


Bild 10: NEXAFS-Spektrum im Photonenergiebereich von 395 eV bis 425 eV eines SiC-Fensters als Referenz und im Vergleich dazu ein Fenster, das auf der Rückseite mit dem Protein der Jackbohne Concanavalin A beschichtet worden ist.

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. Diete, 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. Hoszowska, 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)

Mikro- und Nano-Spektroskopie und Detektorcharakterisierung im IR- und THz-Bereich an der Metrology Light Source

Peter Hermann*, Arne Hoehl, Andrea Hornemann, Bernd Kästner, Ralph Müller, Burkhard Beckhoff, Gerhard Ulm

* Peter Hermann, Arbeitsgruppe „Röntgen- und IR-Spektrometrie“, E-Mail: peter.hermann@ptb.de

Einleitung

Elektronenspeicherringe als Synchrotronstrahlungsquellen wurden zuerst zur Erzeugung hochbrillanter Strahlung vom Vakuum-UV- bis zum Röntgen-Spektralbereich genutzt. Diese hohe Brillanz (bzw. spektrale Strahldichte), die auch im Infrarot(IR)-Bereich zwei bis drei Größenordnungen höher ist als die thermischer Strahler, und die Breitbandigkeit des Synchrotronstrahlungsspektrums haben dazu geführt, dass seit Beginn der 1980er-Jahre Speicherringe auch als IR-Strahlungsquellen genutzt werden [1]. Neben der hohen Brillanz sind auch im IR-Bereich der hohe Polarisationsgrad und die Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung (SR) mit Pulsauern im ps-Bereich von Vorteil. Heute wird weltweit SR im IR-Bereich an etwa 30 Speicherringen genutzt [2]. Basierend auf der hohen Brillanz wird im mittleren IR (MIR) und fernen IR (FIR) vor allem Mikrospektroskopie mit Ortsauflösung bis zum Beugungslimit durchgeführt. Viele der Anwendungen liegen im Bereich der Materialwissenschaften, Biologie oder Medizin [2–4].

Die PTB hat an den Speicherringen BESSY I und II mehr als 30 Jahre Erfahrung in der Nutzung von SR für die Metrologie gesammelt, dort allerdings nicht im IR-Bereich [5]. Dieser Bereich wurde für die PTB erst an der *Metrology Light Source* (MLS) erschlossen durch den Aufbau von zwei dedizierten Strahlrohren für den IR- und den Terahertz(THz)-Bereich [6, 7]. Die MLS selbst wurde als erster Speicherring weltweit bereits in der Planungsphase dafür optimiert, im Sonderbetrieb mit besonders kurzen gespeicherten Elektronenbunchen kohärente Strahlung im THz-Bereich zu erzeugen mit Strahlungsleistungen von bis zu 60 mW [8–10].

Im Folgenden werden ausgewählte Arbeitsgebiete an diesen Strahlrohren vorgestellt.

FTIR-Mikro-Spektroskopie und Sekundärstrukturanalytik an Biomolekülen

In der Fourier-Transformation-Infrarot(FTIR)-Spektroskopie wird ein gemessenes Interferogramm mittels Fouriertransformation in ein Spektrum umgewandelt [11]. An der MLS werden u. a. bioanalytische Untersuchungen mit einem Vakuum-FTIR-Spektrometer (BRUKER Vertex80v) durchgeführt. Die spektrale Auflösung des Vertex80v beträgt $0,07 \text{ cm}^{-1}$. Das zugehörige Mikroskop HYPERION 3000 ist für den Bereich des mittleren IR optimiert und zur räumlich aufgelösten Spektroskopie mit einem 128^2 -Pixel-*Focal-Plane-Array*-Detektor ausgestattet. Bei Verwendung eines 15x-Cassegrain-Objektives wird eine Auflösung von ca. $3 \mu\text{m}$ erreicht. Der MIR-Bereich ist besonders gut geeignet, um Valenz- und Deformationsschwingungen der in Proteinen befindlichen Molekülgruppen anzuregen [12, 13]. Diese MIR-Signaturen, die auch als molekulare *Fingerprints* bezeichnet werden, ermöglichen eine eindeutige Identifikation von Biomolekülen. Zudem ist Infrarotstrahlung nicht ionisierend und gestattet es, biologische Proben zerstörungsfrei zu analysieren.

FTIR-spektroskopische Untersuchungen können an der MLS ebenfalls im FIR- und THz-Bereich durchgeführt werden. Hier werden zusätzlich molekulare Informationen wie Rotationsschwingungsbanden des Kohlenstoffgerüsts sowie H-Signaturen zugänglich, wie sie beispielsweise in Biomolekülen vorliegen [14]. Die dort auftretenden Banden sind verglichen mit den Moden im MIR-Bereich zwar weniger komplex und überdies thermisch verbreitert, liefern jedoch ebenfalls Informationen zum strukturellen Aufbau von Biomolekülen.

Die für Proteine charakteristischen Gruppenfrequenzen, z. B. bestimmte Amid-Banden, sind im MIR-Bereich für die Strukturanalytik von Biomo-

lekülen von besonderem Interesse. Dabei werden verschiedene Strukturtypen unterschieden: Die α -Helix, deren bekanntester Vertreter die Desoxyribonukleinsäure (DNS) ist, und das β -Faltblatt bzw. die β -Schleifen. Treten alle Formen etwa gleich häufig auf oder verfügt das Protein über keine erkennbaren Sekundärstrukturen, so spricht man von einer Random-Coil-Struktur [15]. Ursache dieser verschiedenen Sekundärstruktur motive innerhalb eines Proteins sind die Wasserstoffbrückenbindungen und charakteristischen Bindungswinkel zwischen den Peptidbindungen, über die die Aminosäureuntereinheiten miteinander verknüpft sind, die die Primärstruktur ausbilden.

Die Amid-I-Bande, die aus C=O Streckschwingungen des Peptidgerüsts innerhalb des Proteins resultiert, ist für Sekundärstrukturanalysen besonders geeignet [16]. So lassen sich durch Änderungen der Umgebungsparameter (pH-Wert, Temperatur) und Interaktionen mit anderen Biomolekülen Konformationsänderungen⁽¹⁾ mit hoher Empfindlichkeit infrarotspektroskopisch nachweisen [17, 18]. In Bild 1 (a) ist das gemessene Infrarotspektrum eines Proteins, in diesem Fall des Rinder-Serums Albumin (BSA), mit vorwiegend α -helikaler Struktur exemplarisch dargestellt. Charakteristisch für dieses Sekundärstrukturmotiv ist eine Mode der Amid-I-Bande bei 1654 cm^{-1} .

Für die Strukturanalytik werden verschiedene mathematische Verfahren eingesetzt, wie z. B. die Korrelationsanalyse [19]. Diese dient dazu, komplexe Datensätze meist hyperspektraler Natur zu vereinfachen und sich überlagernde Banden zu entfalten sowie die spektrale Auflösung zu erhöhen, indem die Banden über die zweite Dimension gegeneinander aufgetragen werden. Bild 1 (b) zeigt exemplarisch das zu den Daten in Bild 1 (a) gehörige 2D-Korrelogramm⁽²⁾. Entlang einer gedachten Diagonalen sind in den 2D-Korrelationsplots sogenannte Autopeaks zu erkennen, die den Spektralbereich der höchsten Absorptionsänderungen durch Temperatureinwirkung auf das Probensystem aufzeigen. Im Gegensatz dazu weisen Werte nahe 0 auf eine geringe spektrale Temperaturabhängigkeit hin. Peaks außerhalb der Diagonalen stellen simultane Änderungen der Absorption dar, die bei zwei verschiedenen Wellenzahlen ν_1 und ν_2 beobachtet werden und somit den gleichen Ursprung der Änderung vermuten lassen.

Die SR-gestützte FTIR-Spektroskopie wird an der MLS für die grundlagenorientierte Strukturanalytik an Peptiden im Rahmen eines Vorhabens⁽³⁾ im europäischen Metrologie-Forschungsprogramm (EMRP) vom MIR bis hin zum THz-Bereich eingesetzt. Aminosäuren, und die darauf aufbauenden Peptide, ermöglichen neue diagnostische Möglichkeiten, beispielsweise in

der Krebsforschung. Zudem können bei genauer Kenntnis der Wirkstoffeigenschaften von Peptiden, die auf molekularen Interaktionsmechanismen beruhen, Medikamente entwickelt werden, durch welche Krankheiten effektiver behandelt werden können. Das Vorhaben befasst sich mit der Untersuchung von Sekundärstrukturmotiven von Modell-Peptiden, die verschiedene Interaktionsmechanismen mit artifiziellen Membransystemen, hier Liposomen, ausüben können. Hauptziel dieses Forschungsvorhabens ist es, die aus diversen bioanalytischen Methoden hervorgehenden Resultate in Molekular-Dynamik-Simulationen einfließen zu lassen, um die Wirkstoffeigenschaften der Peptide zu validieren.

Ein weiteres EMRP-Vorhaben hat die Charakterisierung von Biomedizinprodukten (Stent-Systeme, Implantate) unter prozess-analytischen Aspekten zum Ziel. Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung von Implantatmaterialien sowie der Nachweis von Oberflächenkontaminationen sind weitere Aspekte des Projektes. Zusätzlich wird eine Methoden-Validierung infolge der Untersuchungen an den Modell-Systemen und Real-Materialsystemen angestrebt.

Infrarot-Nahfeldmikroskopie und Nano-FTIR-Spektroskopie

Das räumliche Auflösungsvermögen von konventionellen optischen Methoden ist durch Beugung begrenzt, sodass Strukturen, die kleiner als die halbe Wellenlänge des einfallenden Lichts sind, nicht mehr aufgelöst werden können. Bei der Nah-

- 1 Dies bezeichnet die Änderung der räumlichen Struktur eines Proteins
- 2 Die Berechnung der Amplitude Φ erfolgt über

$$\Phi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m A_j(\nu_1) A_j(\nu_2)$$

wobei $A_j(\nu_k)$ die spektrale Absorption bezogen auf die über die Temperatur gemittelte Absorption ist, für m Spektren in einem bestimmten Temperaturintervall.

- 3 <http://projects.npl.co.uk/HLT10-BiOrigin/> (letzter Aufruf: 22.10.2014)

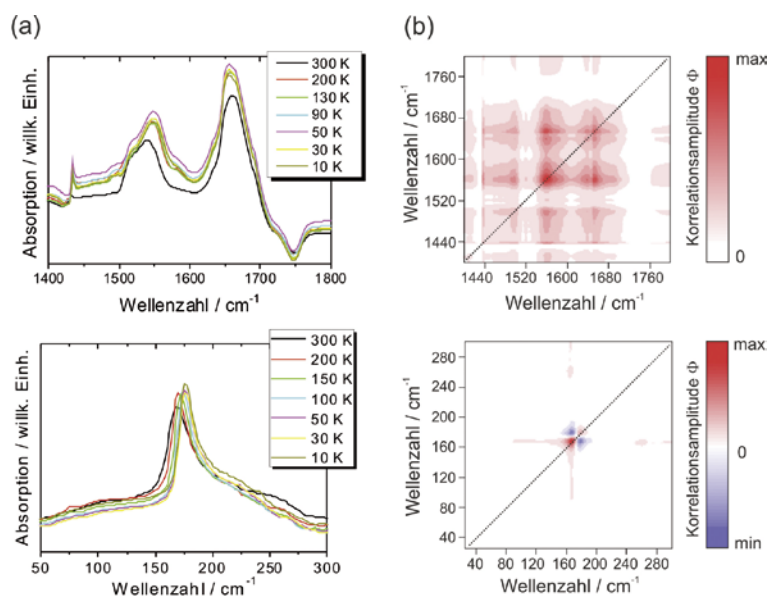


Bild 1: (a) Signaturen von BSA im MIR (oben) und FIR (unten). (b) 2D-Korrelogramme $\Phi(\nu_1, \nu_2)$, welche die Temperaturabhängigkeit der Banden im Amid I (oben) und Amid VII-Bereich (unten) aufzeigen.

feldmikroskopie wird die durch die Wellennatur des Lichts gegebene Auflösungsgrenze umgangen, indem statt nur der propagierenden auch die so genannten evaneszenten Wellen in unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche mit genutzt werden. Diese enthalten auch Informationen über Oberflächenstrukturen, die deutlich kleiner als die Wellenlänge der einfallenden Strahlung sein können, wodurch optische Untersuchungen auf einer Nanometerskala ermöglicht werden.

Streulicht-Nahfeldmikroskope [20, 21] basieren meist auf dem Funktionsprinzip der Rasterkraftmikroskopie, wodurch orts aufgelöste optische Information durch die Wechselwirkung der Sonde mit dem elektromagnetischen Nahfeld der Probe gewonnen werden. Dazu wird eine Nahfeldsonde in einen fokussierten Lichtstrahl gebracht und

das an ihr gestreute Licht detektiert. Die maximal erreichbare Ortsauflösung ist nur durch den Spitzenradius der verwendeten Nahfeldsonde gegeben, der typischerweise unter 50 nm und damit deutlich unterhalb der optischen Beugungsgrenze liegt. Neben der Ortsauflösung kann auch die Nachweisempfindlichkeit gesteigert werden, sodass sowohl schwach absorbierende Materialien als auch Proben mit einem winzigen Streuvolumen noch untersucht werden können [21]. Durch laterales Abrastern der Probe erhält man neben der topographischen Abbildung nun auch Informationen über die optischen Eigenschaften der Oberfläche mit eben dieser verbesserten Ortsauflösung im Nanometer-Bereich.

Für die Nahfeldmikroskopie werden in der Regel monochromatische IR-Lichtquellen verwendet, meist Laser (z. B. CO- oder CO₂-Gaslaser), um die optischen Eigenschaften einer Probenoberfläche bei einer festen Wellenlänge abzubilden. Als Nahfeldsonden werden meistens kommerziell erhältliche Au- oder Pt-beschichtete Si-Cantilever verwendet, die senkrecht zur Probenoberfläche zu Schwingungen im Frequenzbereich einiger hundert Kilohertz angeregt werden. Um das intensivere Fernfeld- vom relativ schwachen Nahfeldmesssignal zu trennen, erfolgt die Detektion des Nahfeldsignals durch Demodulation des Messsignals in den höheren Harmonischen der Schwingungsfrequenz des Cantilevers. Dabei wird die stark exponentielle Abnahme des Nahfeldsignals gegenüber dem vergleichsweise konstanten Fernfeldsignal ausgenutzt.

Im Jahr 2012 begann die PTB, in Zusammenarbeit mit der Freien Universität Berlin (AG Prof. E. Rühl) ein kommerziell erhältliches Streulicht-Nahfeldmikroskop am IR-Strahlrohr der MLS aufzubauen (Bild 2). Wesentliches Ziel war, die Breitbandigkeit der IR-Synchrotronstrahlung für die Nano-FTIR-Spektroskopie in einem ausgedehnten Spektralbereich bei gegebener hoher Brillanz und vorteilhafter Polarisation der Strahlung zu nutzen.

Bereits im September 2012 konnte weltweit erstmalig eindeutig gezeigt werden, dass auch mit breitbandiger Synchrotronstrahlung eine Ortsauflösung von unter 100 nm erreicht werden kann und Nano-FTIR-Spektroskopie möglich ist. Die für das Nahfeldsignal charakteristische exponentielle Abnahme der Signalamplitude bei den höheren Harmonischen der Schwingungsfrequenz des Cantilevers ist in Bild 3 dargestellt. Während bei der ersten Harmonischen das Signal erst bei einem Abstand von 200 nm zwischen Spitze und Probenoberfläche auf das Rauschlevel abklingt, sinkt bei der 2., 3. und 4. Harmonischen die Signalamplitude bereits nach etwa 50 nm stark ab.

Als ersten Schritt hin zur Nano-FTIR-Spektroskopie wurden zunächst mehrere Nahfeldscans

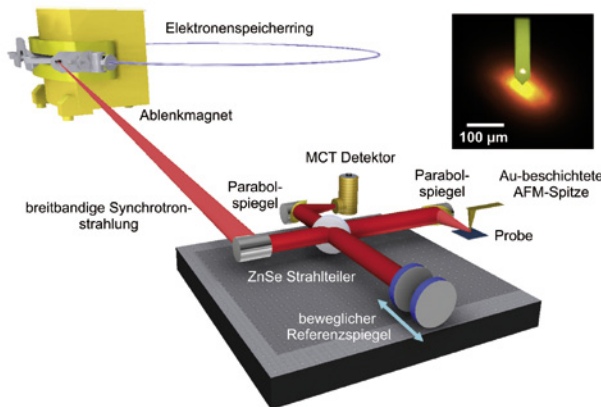


Bild 2: Schematische Darstellung des Streulicht-Nahfeldmikroskops an der MLS unter Verwendung breitbandiger Synchrotronstrahlung eines Ablenkmagneten der MLS. Die Strahlung wird über mehrere Spiegel (hier nicht gezeigt) zum Nahfeldmikroskop geleitet und auf den AFM-Cantilever fokussiert. Der fokussierte IR-Strahl hat einen Durchmesser von ca. 80 µm (siehe Mikroskop-Bild oben rechts). Das an der Spitze gestreute Signal wird auf einen IR-sensitiven Detektor geleitet (MCT = mercury cadmium telluride).

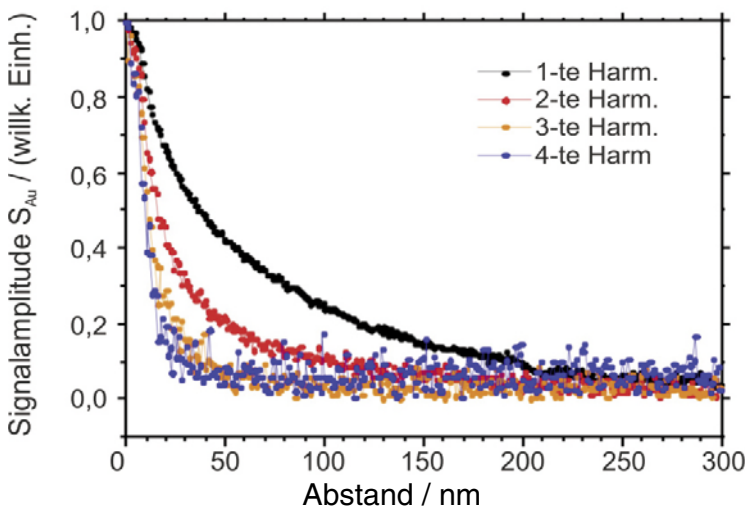


Bild 3: Abnahme der Signalamplitude als Funktion des Abstandes zwischen Spitze und Probenoberfläche. Das gestreute Signal wird bei den höheren Harmonischen der Schwingungsfrequenz des Cantilevers demoduliert, um das intensive Fernfeldsignal vom schwachen Nahfeldsignal zu trennen. Bei einem hohen Nahfeldanteil klingt das Signal innerhalb von weniger als 50 nm ab.

auf einer Au-Schicht bzw. über eine Au/SiC-Kante durchgeführt, wie in Bild 4 zusammengefasst. Kleine Verunreinigungen auf der Au-Oberfläche mit einem Durchmesser von unter 100 nm sind dabei sowohl im Topographiebild als auch in der zeitgleich aufgenommenen optischen Abbildung gut zu erkennen. Beim Scan über die Au/SiC-Kante ändert sich das optische Signal innerhalb von weniger als 100 nm [22]. Durch Optimierung des Aufbaus wurde inzwischen eine Ortsauflösung von weniger als 40 nm erreicht [23].

In einem 2. Schritt wurde das Gerät mit dem in Bild 2 gezeigten Michelson-Interferometer für die Aufnahme von Spektren ausgestattet. Der Referenzarm enthält den beweglichen Spiegel, um die Intensitätsänderung in Abhängigkeit von der optischen Weglängendifferenz zu detektieren. Im zweiten Arm des Interferometers befindet sich die Nahfeldsonde über der Probe. Im resultierenden Nano-FTIR-Spektrum, aufgenommen z. B. von einer SiC-Oberfläche, erscheint eine charakteristische Phononenbande bei etwa 920 cm^{-1} (Bild 5). Da diese ausgeprägte Phononenresonanz nur in Nahfeldspektren sichtbar ist, gilt die Beobachtung als eindeutiger Nachweis für erfolgreiche Nano-FTIR-Spektroskopie. In Bild 5 sind Spektren (5b) von verschiedenen dünnen Schichten zusammen mit Interferogrammen (5a) dargestellt [23].

Die Nutzung breitbandiger SR ermöglicht prinzipiell die nahfeldspektroskopische Charakterisierung von dünnen Schichten und Nanostrukturen in einem breiten Wellenzahlbereich von etwa 700 cm^{-1} bis 3400 cm^{-1} . Anwendungsmöglichkeiten der Nahfeldmikroskopie und der Nano-FTIR-Spektroskopie werden derzeit im Rahmen von EMRP-Projekten untersucht, die u. a. die genaue Bestimmung von intrinsischen Verspannungen in Halbleiternanostrukturen zum Ziel haben⁽⁴⁾.

Charakterisierung von Strahlungsempfängern durch ultrakurze Pulse kohärenter Synchrotronstrahlung

In einem Sonderbetriebsmodus lässt sich die MLS zur Erzeugung kohärenter SR (CSR) im Bereich der THz-Strahlung nutzen, wobei die Pulslängen der Strahlungspulse im Bereich von 10 ps bis in den Sub-Pikosekunden-Bereich liegen. Das THz-Spektrum bei diesem Sonderbetrieb umfasst einen nutzbaren Wellenzahlbereich von $1,4\text{ cm}^{-1}$ bis 50 cm^{-1} (entsprechend einer Wellenlänge von 7 mm bis 200 μm). Das Verhältnis der Intensitäten von kohärenter zu inkohärenter SR beträgt im Maximum 10^5 . Die Stabilität liegt bei bis zu 0,3 % [7]. Die CSR kann optimal am dedizierten THz-Strahlrohr genutzt werden, das für den Wellenlängenbereich von 100 μm bis 7 mm ausgelegt ist.

Unter Verwendung der CSR werden z. B. folgende Projekte durchgeführt: Transmissions-

spektroskopie von Peptiden an einem FTIR-Spektrometer, Lebensdauerermessung von Anregungen verschiedener Dotieratome an einem THz-pump-probe-Aufbau des Deutschen Zen-

4 <http://www.piezo-institute.com/resources/emrp-nanostrain/> (letzter Aufruf: 31.10.2014)

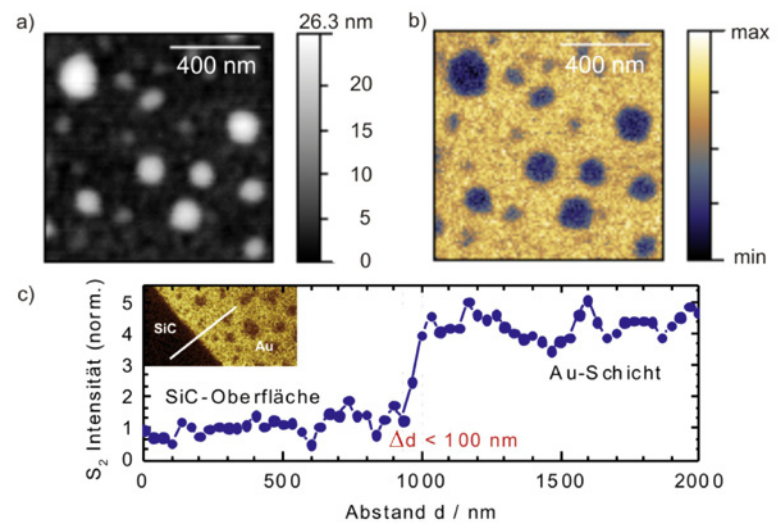


Bild 4: Topographie (a) und zeitgleich aufgenommenes optisches Bild (b) von einer Au-Oberfläche. Aufgrund der unterschiedlichen optischen Eigenschaften erscheinen die Verunreinigungen auf der Au-Oberfläche als dunkle Flächen. Ein über eine SiC/Au-Kante durchgeführter Scan zeigt, dass eine Ortsauflösung Δd von deutlich unter 100 nm erreicht werden kann (c).

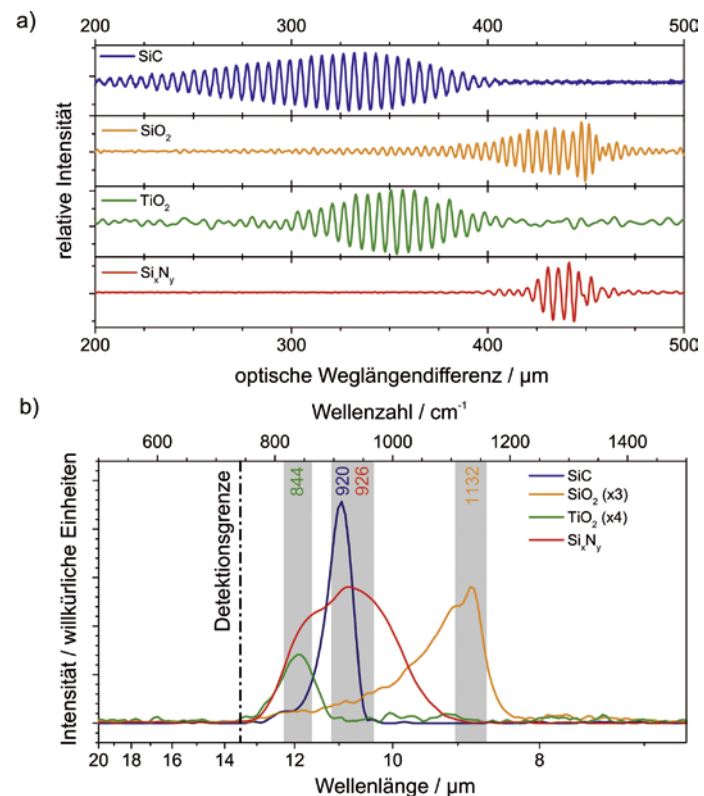


Bild 5: Interferogramme, aufgenommen von verschiedenen Schichten: „massives“ 6H-SiC, 30 nm dickes SiO₂, 10 nm TiO₂ (Anatase) und 50 nm Si₃N₄. Die dazugehörigen nano-FTIR-Spektren erhält man durch eine anschließende Fourier-Transformation (b). Die Spektren von SiO₂ und TiO₂ wurden skaliert zur besseren Vergleichbarkeit. Die Angaben in der Farbe der entsprechenden Kurve geben die Wellenzahlen (in cm^{-1}) der jeweils höchsten Intensität an [23].

5 ZIM (Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand) ist ein Förderprogramm für mittelständige Unternehmen des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie

trums für Luft- und Raumfahrt (DLR) [24], sowie Charakterisierung der spektralen Empfindlichkeit und zeitlichen Auflösung von Strahlungsempfängern an einem Detektormessplatz. Letzterer gestattet Linearitätsmessungen, Untersuchungen der Polarisationsabhängigkeit sowie die Vermessung des zeitlichen Ansprechverhaltens von neuartigen THz-Detektoren [25]. Als mögliche Detektoren für die zeitliche Charakterisierung von CSR-THz-Pulsen kommen supraleitende Bolometer oder Schottky-Dioden in Betracht. Mit einem YBCO-basierten Bolometer konnten an diesem Messplatz CSR-THz-Pulse mit einer zeitlichen Auflösung von besser als 20 ps nachgewiesen werden [25]. Allerdings haben YBCO-Detektoren den Nachteil, dass sie mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden müssen und deshalb üblicherweise in einem größeren Dewar eingebaut sind. Schottky-Dioden bilden hier eine mögliche Alternative, da diese unter Raumtemperaturbedingungen arbeiten und sich durch einen kompakten Aufbau auszeichnen [26]. Im Rahmen eines ZIM-Projektes⁽⁵⁾ zur „Entwicklung eines ultrabreitbandigen Kompaktdetektors zur Charakterisierung von THz-Synchrotronstrahlung“ werden derartige Schottky-Detektoren aktuell untersucht. Zielstellung ist die Verbesserung der Ansprechzeit und eine Vergrößerung der spektralen Bandbreite. Der Schottky-Dioden-Detektor soll die Vorteile der planaren Diodentechnologie mit der breitbandigen Kopplungseffizienz von planaren Antennen kombinieren. Dies erlaubt die Verkleinerung der Dimensionen der Verbindungsfläche zwischen der Diode und der Antenne und somit die Erweiterung der oberen Frequenzgrenze des Detektionsbandes. Erwartet wird, dass solche Detektoren einen Frequenzbereich von 0,01 THz bis 5 THz abdecken und eine Antwortzeit von weniger als 25 ps haben werden [26]. Neben der THz-Speicherring-Diagnostik liegen weitere Nutzungsmöglichkeiten dieser Detektoren im Bereich der Ultrakurzzeitspektroskopie.

Literaturverzeichnis

- [1] G. P. Williams: Nucl. Instruments Methods Phys. Res. **195**, 383 (1982)
- [2] M. C. Martin, U. Schade, P. Lerch, P. Dumas: Trends Anal. Chem. **29**, 453 (2010)
- [3] M. C. Martin, P. Dumas: Spectrosc. Prop. Inorg. Organomet. Compd. **43**, 141 (2012)
- [4] P. Dumas, L. M. Miller, M. J. Tobin: Acta Phys. Pol. A **115**, 446 (2009)
- [5] B. Beckhoff, A. Gottwald, R. Klein, M. Krumrey, R. Müller, M. Richter, F. Scholze, R. Thornagel, G. Ulm: Phys. Status Solidi B **246**, 1415 (2009)
- [6] M. Richter, G. Ulm: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 3 (2014)
- [7] R. Müller, A. Hoehl, A. Matschulat, A. Serdyukov, G. Ulm, J. Feikes, M. Ries, G. Wüstefeld: J. Phys. Conf. Ser. **359**, 012004 (2012)
- [8] R. Müller, A. Hoehl, R. Klein, A. Serdyukov, G. Ulm, J. Feikes, M. von Hartrott, G. Wüstefeld: PTB-Mitteilungen **120**, 229 (2010)
- [9] R. Müller, A. Hoehl, A. Serdyukov, G. Ulm, J. Feikes, M. Ries, G. Wüstefeld: J. Infrared Milli. Terahz. Waves **32**, 742 (2011)
- [10] J. Feikes, M. von Hartrott, M. Ries, P. Schmid, G. Wüstefeld, A. Hoehl, R. Klein, R. Müller, G. Ulm: Phys. Rev. ST Accel. Beams **14**, 030705 (2011)
- [11] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth: Fourier Transform Infrared Spectrometry, Wiley, New York (2007)
- [12] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross: Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, vol. 102, Dover Publications, New York (1955)
- [13] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley: Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, New York (1990)
- [14] Y. Marechal: J. Mol. Struct. **880**, 38 (2008)
- [15] M. Levitt: Biochemistry **17**, 4277 (1978)
- [16] H. Fabian, C. Schultz, J. Backmann, U. Hahn, W. Saenger, H. M. Mantsch, D. Naumann: Biochemistry **33**, 10725 (1994)
- [17] K. Kato, T. Matsui, S. Tanaka: Appl. Spectrosc. **41**, 861 (1987)
- [18] B. Yuan, K. Murayama, Y. Wu, R. Tsenkova, X. Dou, S. Era, Y. Ozaki: Appl. Spectrosc. **57**, 1223 (2003)
- [19] I. Noda and Y. Ozaki: Two-dimensional Correlation Spectroscopy – Application in Vibrational and Optical Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex (2004)
- [20] A. Zayats, D. Richards (Hrsg.): Nano-Optics and Near-Field Optical Microscopy. Artech House, Boston (2008)
- [21] L. Novotny, B. Hecht: Principles of Nano-Optics. Cambridge University Press, Cambridge (2006)
- [22] P. Hermann, A. Hoehl, P. Patoka, F. Huth, E. Rühl, G. Ulm: Opt. Express **21**, 2913 (2013)
- [23] P. Hermann, A. Hoehl, G. Ulrich, C. Fleischmann, A. Hermelink, B. Kästner, P. Patoka, A. Hornemann, B. Beckhoff, E. Rühl, G. Ulm: Opt. Express **22**, 17948 (2014)
- [24] A. Pohl, A. Hoehl, R. Müller, G. Ulm, M. Ries, G. Wüstefeld, S. G. Pavlov, H.-W. Hübers: Terahertz pump-probe experiment at the synchrotron light source MLS, Extended Abstracts of IRMMW-THz 2013, TU5-4, Mainz, 1–6 (2013)
- [25] P. Probst, A. Scheuring, M. Hofherr, D. Rall, S. Wünsch, K. Il'in, M. Siegel, A. Semenov, A. Pohl, H.-W. Hübers, V. Judin, A.-S. Müller, A. Hoehl, R. Müller, G. Ulm: Appl. Phys. Lett. **98**, 043504 (2011)
- [26] N. Sobornytskyy, A. Lisauskas, C. Weickmann, R. Jakobi, A. Semenov, H. Hübers, R. Müller, A. Hoehl, O. Cojocari: Quasi optical Schottky diode detectors for fast ultra-wideband detection, Extended Abstracts of IRMMW-THz 2013, TU8-5, Mainz, 1–6 (2013)

Oberflächenuntersuchungen mit Vakuum-UV-Strahlung

**Michael Kolbe*, Erik Darlatt, Rolf Fliegauf, Hendrik Kaser,
Alexander Gottwald, Mathias Richter**

Einleitung

Neue Materialien sind in vielen Bereichen der Schlüssel für technologische Entwicklungen. Dabei spielt die Quantifizierung relevanter Materialparameter wie die elektronische, chemische und morphologische Struktur sowie die elementare Zusammensetzung eine zentrale Rolle. Der Mangel an geeigneten Referenzproben für quantitative analytische Verfahren erfordert in diesem Zusammenhang jedoch oft eine messtechnische Rückführung. Daher wurden mit der Inbetriebnahme des PTB-Laboratoriums bei BESSY II im Jahre 1999 und der MLS im Jahre 2008 neben und basierend auf der Radiometrie [1–5] verschiedene Themen der Materialmetrologie mit Synchrotronstrahlung aufgegriffen, die auch umfangreiche Beteiligungen im Rahmen des Europäischen Metrologie-Forschungsprogramms EMRP möglich gemacht haben. Dies betrifft die Röntgenspektrometrie und die referenzprobenfreie Röntgenfluoreszenzanalytik [6], die Nanometrologie, d. h. die rückführbare Bestimmung von Partikelgrößen [7], Oberflächenstrukturen [8] und Schichtdicken [5] im Nanometerbereich durch Röntgenkleinwinkelstreuung und -reflektometrie, die Mikro- und Nanospektroskopie im Infrarot- und THz-Bereich [9] sowie Oberflächenuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung im Spektralbereich des Vakuum-UV (VUV). Dazu werden im Folgenden erste Ergebnisse der Ellipsometrie in diesem Spektralbereich vorgestellt, die in einer vertraglich vereinbarten Kooperation mit dem Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften ISAS (AG Prof. N. Esser) erzielt wurden, sowie der Photoelektronenspektroskopie im Rahmen einer vertraglich vereinbarten Kooperation mit der TU Berlin (AG Prof. W. Eberhardt).

Ellipsometrie

Spektroskopische Ellipsometrie stellt eine Erweiterung der Reflektometrie [5] dar und ist ein weit verbreitetes optisches Verfahren für die Analytik von Oberflächen. Sie basiert auf der Veränderung des Polarisationszustandes der Strahlung bei Reflexion an Oberflächen und ermöglicht die rückführbare Bestimmung der optischen Konstanten und der linearen dielektrischen Antwortfunktion des untersuchten Materials sowie weiterer Parameter, beispielsweise der Schichtdicke oder der elementaren Zusammensetzung strukturierter Proben [10, 11]. Ellipsometrie ist eine zerstörungsfreie Methode und eignet sich sowohl für grundlegende als auch anwendungsorientierte Fragestellungen. In Kombination mit konventionellen Laborlichtquellen in kommerziellen Geräten wird spektroskopische Ellipsometrie über einen weiten Spektralbereich vom fernen Infrarot bis zur ultravioletten Strahlung routinemäßig eingesetzt, zum Beispiel auch in der Prozessüberwachung und -kontrolle. Im VUV-Spektralbereich lässt sich die Ellipsometrie für weitergehende Fragestellungen einsetzen, da man Materialien hier grundsätzlich auch im Energiebereich der Bandlücke und oberhalb davon anregen kann. Dies erfordert allerdings einen erhöhten Aufwand. Zum einen benötigt man hinreichend intensive und polarisierte VUV-Strahlung. Zum anderen müssen sich alle Komponenten in einer Ultrahochvakuum-(UHV-)Umgebung befinden, sowohl um die unerwünschte Absorption der VUV-Strahlung an Luft zu verhindern als auch um die teils speziell präparierten Probenoberflächen kontaminationsfrei zu halten, da die VUV-Ellipsometrie eine äußerst oberflächensensitive Methode ist.

* Dr. Michael Kolbe,
Arbeitsgruppe „UV-
und VUV-Radiometrie“, E-Mail: michael.kolbe@ptb.de

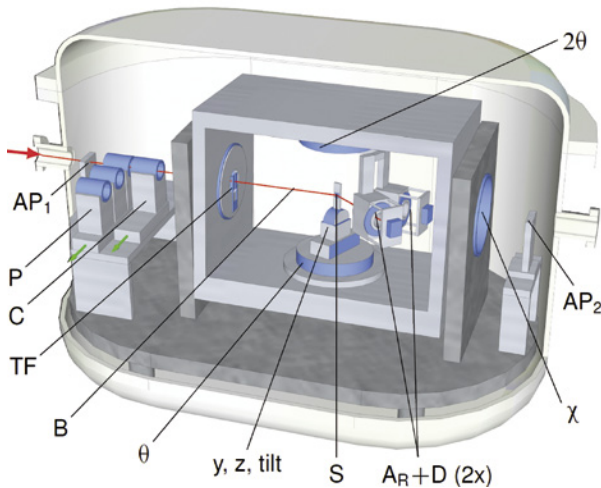


Bild 1: Schema des UHV-tauglichen Ellipsometers am Undulator-Strahlrohr (IDB) der MLS [1, 13] (AP_{1,2}: Blende beim Strahleintritt bzw. -austritt; P: Polarisator; C: Kompensator; TF: Chopper; B: Strahlverlauf; θ : Einfallswinkel auf Probenoberfläche; y, z, tilt: Goniometerachsen zur Probenjustage; S: Probe; A_R+D: rotierender Analysator und Detektor; χ : Drehachse um den einfallenden Strahl).

Ende der 1980er-Jahre wurde das erste Ellipsometer für Synchrotronstrahlung entwickelt [12]. Es ermöglichte den Einsatz im Photonenenergiebereich oberhalb von 6 eV, welcher nicht von Laborgeräten abgedeckt wird. Darauf aufbauend wurde vom ISAS-Institut in den letzten Jahren ein neues Ellipsometer entwickelt, welches im Rahmen der Forschungsk Kooperation mit der PTB seit 2012 am Undulator-Strahlrohr (IDB) der MLS betrieben wird [1, 13]. Dieses weltweit einzigartige Gerät ermöglicht es, unter UHV-Bedingungen nicht nur in einer feststehenden Geometrie sondern unter variablen Einfallswinkel- und Detektionswinkeln die

Änderung des Polarisationsgrades bei der Reflexion an einer Probe zu bestimmen. Bild 1 zeigt ein Schema des neuen ISAS-Ellipsometers.

An der IDB der MLS steht für die VUV-Ellipsometrie hochgradig in der Speicherringebene (horizontal) linear polarisierte Undulatorstrahlung zur Verfügung, deren Polarisationsgrad jedoch durch Streuung an den optischen Komponenten der Strahlführung abgeschwächt wird. In einer ersten Untersuchung wurde daher zunächst der Polarisationsgrad mithilfe des VUV-Ellipsometers bestimmt [13]. In Bild 2 ist das Ergebnis für den Photonenenergiebereich zwischen 3 eV und 40 eV dargestellt. Zwischen 18 eV und 20 eV wird die optische Konfiguration des Monochromators von einem Gitter mit 600 Linien pro Millimeter und senkrechtem Strahlungseinfall (*Normal Incidence*, NI) zu einem mit 1200 Linien pro Millimeter und streifendem Einfall (*Grazing Incidence*, GI) gewechselt. Während im NI-Bereich der lineare Polarisationsgrad höher als 98 % ist, sinkt dieser im GI-Bereich um einige Prozent ab, z. B. durch depolarisierende Streuung an der Gitteroberfläche. Insgesamt ist der lineare Polarisationsgrad an der Strahlführung allerdings sehr hoch und ideal für die Ellipsometrie.

Erste Beispiele für die Nutzung des Ellipsometers beziehen sich auf die Charakterisierung von epitaktisch gewachsenem ZnO [13] sowie von Dünnschicht-Energiematerialien im Rahmen eines Europäischen Metrologieprojektes gemeinsam mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) [14]. Dabei werden transparente und elektrisch leitfähige Oxide (TCOs) sowie organische Dünnschichtproben untersucht. Der an der IDB verfügbare Spektralbereich erstreckt sich vom VUV bis in den sichtbaren und sogar nahen Infrarotbereich und erlaubt somit einen spektralen Anschluss an Resultate von Messungen mit kommerziell verfügbaren Geräten bei Atmosphärendruck. Geplant sind rückgeführte Messungen dielektrischer Funktionen und optischer Konstanten für eine Reihe von technologisch relevanten optischen Standardmaterialien und Schichtsystemen wie zum Beispiel auch SiC oder SiO₂/Si, bei denen sich entsprechende Literaturwerte [15] experimentell als inkonsistent erwiesen haben.

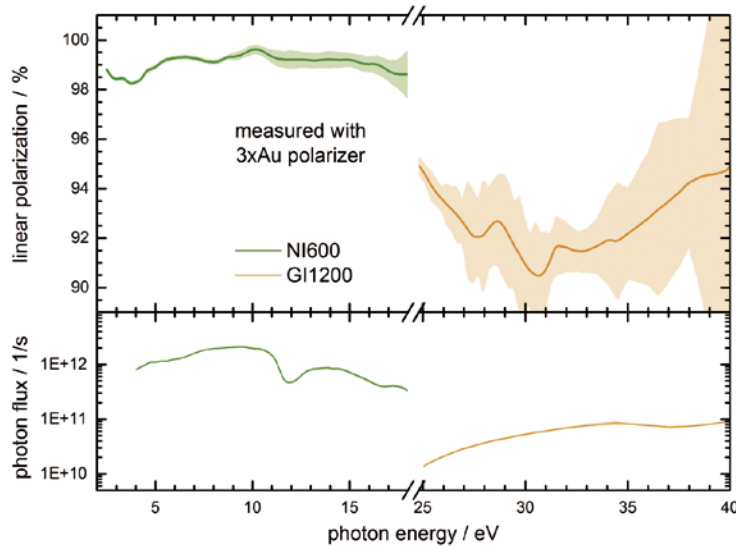


Bild 2: Linearer Polarisationsgrad und Photonenfluss am Undulator-Strahlrohr (IDB) der MLS für typische Messbedingungen und zwei Monochromator-Gitter-Konfigurationen (NI600, GI1200).

Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine weit verbreitete Methode im Bereich der Materialforschung mit Synchrotronstrahlung, insbesondere zur Charakterisierung von Festkörperoberflächen. Sie erlaubt sowohl die elektronische Struktur einer Probe zu untersuchen als auch analytische Fragestellungen zu beantworten. PES beruht auf dem photoelektrischen Effekt, bei dem die Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ zur Emission eines

Elektrons führt, dessen kinetische Energie KE sich aus der Einsteinschen Beziehung ergibt [16]: $KE = h\nu - (BE + \Phi)$. Bei Kenntnis der Austrittsarbeit Φ lässt sich daraus die Bindungsenergie BE des Elektrons bestimmen.

Je nach Energie der anregenden Photonen werden zwei Hauptzweige der PES unterschieden, die verschiedenartige Informationen liefern: Bei der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, UPS) werden Photonen im Spektralbereich von ca. 5 eV bis etwa 70 eV zur Anregung verwendet, um Photonen aus den äußeren, energetisch niedrigsten (Valenz)-Zuständen herauszulösen. Mit dieser Methode werden deshalb Informationen über die Bindungsenergieverteilung der Valenzelektronen gewonnen. Bei zusätzlicher Messung der Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen können die Valenzzustände selbst und Bandstrukturen bestimmt werden.

Im Fall der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) werden dagegen Elektronen aus inneren Schalen der Atome mit Photonen höherer Energie herausgelöst. Die energetische Lage dieser Rumpfniveaus ist für jede Atomsorte charakteristisch, sodass die elementare Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden kann. Da sich diese Rumpfniveaus durch die chemische Struktur einer Probe energetisch leicht verschieben, erlaubt die XPS darüber hinaus auch Aussagen über chemische Bindungszustände.

Bei der im Rahmen der Kooperation zwischen PTB und TU Berlin an der IDB genutzten Apparatur handelt es sich um einen Elektronenanalysator R4000 der Firma SCIENTA mit einer komplexen Elektronen-Voroptik und einem ortsauflösenden Detektor. Dieses Spektrometer erlaubt in verschiedenen Betriebsmoden sowohl die simultane Akzeptanz eines größeren Raumwinkelbereichs bei fester Elektronenenergie als auch eines Energiebandes bei festem Emissionswinkel.

In Bild 3 sind XPS-Spektren einer oxidierten Silizium-Oberfläche im Bereich des Si-2p-Rumpfniveaus gezeigt, die an der MLS bei zwei unterschiedlichen Photonenenergien (280 eV, 130 eV) aufgenommen wurden. Durch die gezielte Einstellung der Photonenenergie kann die Austrittstiefe der Photoelektronen verändert und somit eine Variation der Informationstiefe einer XPS-Messung ermöglicht werden. Die Strukturen bei einer Bindungsenergie im Bereich von 100 eV resultieren vom Silizium-Substrat im Volumen (*Bulk*) der Probe und sind sehr gut von denen der äußeren SiO₂-Schicht bei etwa 104 eV zu unterscheiden. Im Zwischenbereich sind Si-2p-Photoemissionen von Suboxiden zu erkennen, die sich an der Grenzschicht zum Substrat ausbilden. Eine rückgeführte Quantifizierung dieser verschiedenen Anteile

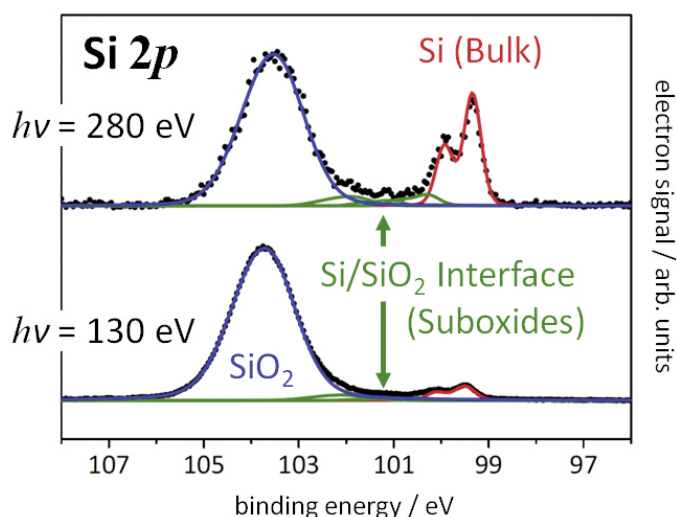


Bild 3: XPS-Spektren einer Siliziumoxid-Schicht auf Silizium aufgenommen bei verschiedenen Photonenenergien der anregenden Strahlung (280 eV, 130 eV) [17].

spielt zum Beispiel bei der Oberflächencharakterisierung von Silizium-Kugeln eine Rolle, die der Neudefinition der Einheit Kilogramm über die Bestimmung der Avogadro-Konstanten dienen sollen [5, 17,18].

Bild 4 zeigt das Ergebnis von UPS-Messungen an drei organischen Dünnschichten bestehend aus unterschiedlichen Übergangsmetall-Phthalocyanin-Komplexen, die auf ein Titan-Substrat aufgedampft wurden. Derartige Materialsysteme sind relevant für Anwendungen in organischen Solarzellen (OSCs) sowie in organischen Leuchtdioden (OLEDs). Aus den Spektren lässt sich die energetische Lage besetzter Valenzzustände ablesen und auf die lichtumwandelnden bzw. lichtemittierenden Prozesse in OSCs bzw. in OLEDs

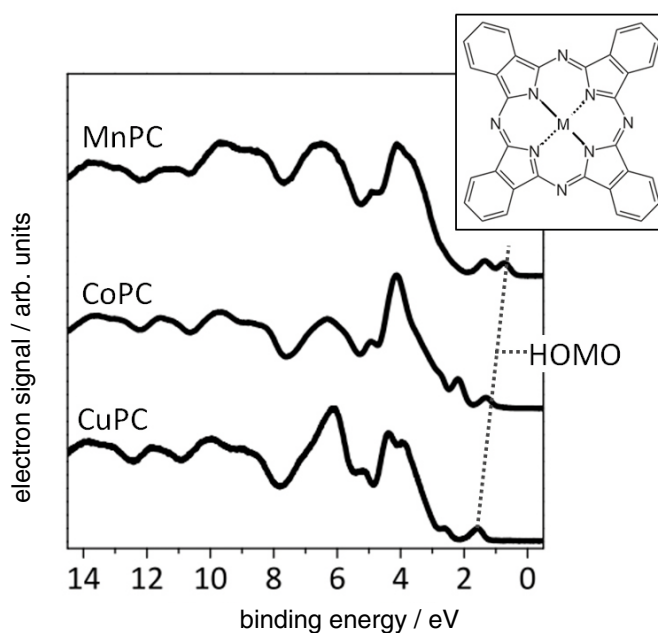


Bild 4: UPS-Spektren von 7 nm dicken Mn(II)-, Co(II)- und Cu(II)-Phthalocyanin-Dünnschichten auf Ti ($h\nu = 60$ eV).

schließen [19]. An ähnlichen Systemen wurde auch bereits der Einfluss von C_{60} -Dotierungen auf die elektronische Struktur und elektrooptische Eigenschaften untersucht [20] sowie Alterungseffekte durch quantitative UV-Bestrahlungen [21].

Die Fortsetzung dieser erst kürzlich begonnenen Arbeiten hat das Ziel, die Photoelektronenspektroskopie komplementär zur Ellipsometrie und Röntgenspektrometrie mit Synchrotronstrahlung [6] als rückführbare Methode zur Untersuchung technologisch relevanter Oberflächen- und Schichtsysteme zu etablieren und in Kooperation mit externen Partnern im Rahmen von Drittmittelprojekten wie zum Beispiel dem EMRP-Vorhaben *ThinErgy* [14] anzuwenden.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Richter, G. Ulm: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 3 (2014)
- [2] R. Klein, R. Thornagel, G. Ulm: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 7 (2014)
- [3] R. Klein, S. Kroth, W. Paustian, M. Richter, R. Thornagel: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 16 (2014)
- [4] A. Gottwald, U. Kroth, M. Krumrey, P. Müller, F. Scholze: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 21 (2014)
- [5] M. Krumrey, L. Cibik, A. Fischer, A. Gottwald, U. Kroth, F. Scholze: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 35 (2014)
- [6] M. Müller et al.: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 4, 17 (2014)
- [7] M. Krumrey, R. Garcia-Diez, C. Gollwitzer, S. Langner: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 4, 13 (2014)
- [8] F. Scholze, A. Haase, M. Krumrey, V. Soltwisch, J. Wernecke: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 4, 8 (2014)
- [9] P. Hermann, A. Hoehl, A. Hornemann, B. Kästner, R. Müller, B. Beckhoff, G. Ulm: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 4, 24 (2014)
- [10] D. E. Aspnes: Spectroscopic ellipsometry, in: Optical Properties of Solids: New Developments, B. O. Seraphin, (Hrsg.), North-Holland Publishing, Amsterdam (1976), pp. 799–846
- [11] M. Schubert: Annalen der Physik **518**, 480 (2006)
- [12] R. L. Johnson, J. Barth, M. Cardona, D. Fuchs, A. M. Bradshaw: Rev. Sci. Instrum. **60**, 2209 (1989)
- [13] M. D. Neumann, C. Cobet, H. Kaser, M. Kolbe, A. Gottwald, M. Richter, N. Esser: Rev. Sci. Instrum. **85**, 055117 (2014)
- [14] <http://www.ptb.de/emrp/thinergy.html> (letzter Aufruf: 03.11.2014)
- [15] E. D. Palik (Hrsg.): Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, Orlando (1985)
- [16] A. Einstein: Annalen der Physik **322**, 132 (1905)
- [17] E. Darlatt, M. Kolbe, R. Fliegau, P. Hönicke, I. Holfelder: EMRS-Spring Meeting, Lille (France), May 26 to 30 (2014)
- [18] B. Andreas et al.: Phys. Rev. Lett. **106**, 030801 (2011)
- [19] N. R. Armstrong, W. Wang, D. M. Alloway, D. Placencia, E. Ratcliff, M. Brumbach: Macromol. Rapid Commun. **30**, 717 (2009)
- [20] F. Roth, C. Lupulescu, T. Arion, E. Darlatt, A. Gottwald, W. Eberhardt: J. Appl. Phys. **115**, 033705 (2014)
- [21] E. Darlatt, M. Kolbe, A. Gottwald, M. Richter, C. Lupulescu, F. Roth, T. Arion, W. Eberhardt: EMRS-Spring Meeting, Lille (France), May 26 to 30 (2014)

