

Patrick Keil (Autor) Neue Methoden oberflächenempfindlicher Röntgenabsorptionsspektroskopie bei streifendem Einfall



https://cuvillier.de/de/shop/publications/2486

Copyright: Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

1. Einleitung

Viele chemische Reaktionen und großtechnisch eingesetzte Prozesse finden an der Oberfläche statt. Zu nennen sind hier zum Beispiel die heterogene Katalyse, die Korrosion bzw. Oxidation oder auch die Galvanik. Daneben spielen Oberflächen bzw. Grenzflächen auch bei dünnen Schichten oft eine entscheidende Rolle zum Verständnis der mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften. Da auf Nanometer-Skala maßgeschneiderte Schichten und Schichtsysteme heutzutage in vielen Bereichen Anwendung finden und aus Industriezweigen wie der Halbleitertechnologie (Submikrometertechnologie), Optik und moderner Glasherstellung (Wärmeschutzverglasung, Anti-Reflex-Beschichtungen, etc.), Röntgenoptik (Röntgenspiegel) oder auch der Katalyse nicht mehr wegzudenken sind, besteht ein großes Interesse an Untersuchungsmethoden, die die Analyse genau dieser "Probenbereiche" erlauben.

letzten Jahren wurde deshalb eine Vielzahl In den von experimentellen oberflächenanalytischen Untersuchungsverfahren entwickelt. Hierzu zählen sowohl Mikroskopieverfahren wie die Rastersondenverfahren (Rastertunnelmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie) und die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, als auch Beugungsverfahren wie LEED (low energy electron diffraction) und RHEED (reflection high energy electron diffraction). Neben den strukturellen Details sind auch Angaben über die elektronische Struktur (z. B. chemische Valenz bzw. Bindungszustand) und die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche von großer Bedeutung. Diese Informationen lassen sich mit Hilfe spektroskopischer Methoden wie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), UPS (UV-photoelectron spectroscopy), AES (Augerelectron spectroscopy) und EELS (electron energy loss spectroscopy) bestimmen. Aufgrund der Verwendung von Elektronen als Sonden müssen die meisten der oben genannten Verfahren im Ultrahochvakuum durchgeführt werden, so dass z. B. in-situ Untersuchungen von flüssig/fest-Grenzflächen oder von Proben in reaktiven Gasatmosphären nicht möglich sind.

Untersuchungsmethoden mit Hilfe harter Röntgenstrahlung besitzen in diesem

Zusammenhang deutliche Vorteile, da sie nicht auf eine Probenumgebung im Vakuum angewiesen sind und somit in-situ Untersuchungen an einer Vielzahl von Probensystemen ermöglichen. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist mittlerweile in der Röntgenanalytik mit Synchrotronstrahlung eine standardisierte und vielfach angewendete Methode, um sowohl die lokale geometrische Ordnung um ein absorbierendes Atom als auch dessen chemische Valenz unabhängig von dem Aggregatzustand zu bestimmen. Da die Röntgenabsorptionsspektroskopie - im Gegensatz zu Röntgenbeugungsmethoden - vor allem die Nahordnung um das Absorberatom erfasst, eignet sie sich besonders für amorphe und feinkristalline Systeme. Unter Ausnutzung der externen Totalreflexion bei streifendem Einfall kann die Röntgenabsorptionsoberflächenempfindlich Unterschreitet spektroskopie gemacht werden. der Einfallswinkel den kritischen Winkel der Totalreflexion, so beträgt die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung nur wenige Nanometer und der reflektierte Strahl enthält nur Informationen über einen oberflächennahen Bereich der Probe. Durch Variation des Einfallswinkels kann außerdem eine zerstörungsfreie Tiefenprofilierung durchgeführt werden. Diese häufig als ReflEXAFS bezeichnete Kombination der Röntgenabsorptionsspektroskopie mit der Reflexion von Röntgenstrahlen ist deshalb in den letzten Jahren zunehmend populärer geworden. Bei der Auswertung von ReflEXAFS-Spektren wird die Reflektivität zumeist nur mit der Fresnel-Theorie für ideal glatte Grenzflächen berechnet. Reale Oberflächen und Grenzflächen sind aber immer mit einer gewissen Rauhigkeit behaftet. Aufgrund der geringen Wellenlänge harter Röntgenstrahlung kann schon eine mikroskopische Oberflächen- bzw. Grenzflächenrauhigkeit die Reflektivität eines Probensystems wesentlich beeinflussen. Aus diesem Grund ist ein Ziel dieser Arbeit, die Auswirkungen der Rauhigkeit auf ReflEXAFS-Spektren zu diskutieren und die gängigen Auswerteschemata um den Einfluss der Rauhigkeit zu erweitern.

Aufgrund der lateralen Struktur einer rauhen Ober- bzw. Grenzfläche kommt es zu einer diffusen Streuung in einen weiten Raumwinkelbereich. Dabei tritt neben dem spekulären Reflex ein weiteres ausgeprägtes Maximum - der sogenannte Yoneda-Peak - in der diffusen Streuung auf, falls der Einfallswinkel oder der Ausfallswinkel in der Nähe des kritischen Winkels der Totalreflexion liegt. Zur Beschreibung des Yoneda-Peaks ist es erforderlich, bei der Berechnung der diffusen Streuung dynamische Effekte zu berücksichtigen. Dieses geschieht mittels Störungsrechnung im Rahmen der sogenannten "Distorted-Wave Born Approximation" (DWBA).

Durch Verwendung einer asymmetrischen Streugeometrie wird in dieser Arbeit eine völlig neue Methode der Röntgenabsorptionsspektroskopie unter streifendem Einfall vorgestellt. Bei dieser als "Yoneda-XAFS" benannten Messmethode wird die Probe unter einem konstanten Einfallswinkel beleuchtet und der Detektor auf die Position des Yoneda-Peaks zentriert. Da die für die diffuse Streuung verantwortlichen Strukturen durch die laterale Unordnung im Festkörper oder an dessen Oberfläche gegeben sind, kombiniert dieses neue Messverfahren die chemische Selektivität der Röntgenabsorptionsspektroskopie mit der räumlichen Selektivität der diffusen Streuung. Bei

Einleitung

vielen technologisch interessanten Probensystemen sind die lateralen Strukturen überwiegend durch räumlich fluktuierende Grenz- und Oberflächen bzw. durch Strukturen auf diesen Oberflächen gegeben. So ist z. B. die Adsorption von Sauerstoffbzw. OH⁻-Molekülen an diesen Oberflächenstrukturen in vielen Fällen der Initialschritt bei der Oxidation bzw. Korrosion von Metallen.

Ein weiteres zentrales Anliegen dieser Arbeit ist deshalb, die Yoneda-XAFS als Analysetechnik methodisch zu entwickeln. Dazu sollen zunächst die für das grundlegende Verständnis der Streuprozesse von Röntgenstrahlen an Oberflächen notwendigen Vorraussetzungen zusammengestellt werden. Nachfolgend wird detailliert auf die Röntgenabsorptionsspektroskopie in Reflexion eingegangen, wobei explizit die bzw. Grenzflächenrauhigkeit einbezogen wird. Oberflächen-Die Ergebnisse verschiedener Berechnungsverfahren (Fresnel-Theorie, Névot-Croce-Modell, DWBA) werden für halbunendlich ausgedehnte Festkörper, dünne Schichten und Mehrschichtsysteme miteinander verglichen. Anschließend wird das Prinzip der Yoneda-XAFS-Methode vorgestellt. Dazu werden die theoretischen Grundlagen im Rahmen der DWBA, die Interpretation und die Auswertung von Yoneda-XAFS-Spektren dargestellt. Daran schließt sich ein Kapitel über die experimentellen Details an. Im abschließenden Kapitel wird die Existenz von Feinstrukturoszillationen im Bereich der diffusen Streuung erstmalig experimentell nachgewiesen. Da bislang jegliche Erfahrungen bei der Auswertung von Yoneda-XAFS-Messungen fehlen, werden die Ergebnisse mit solchen von ReflEXAFS-Messungen verglichen. Darauf aufbauend werden anhand von ausgewählten Probensystemen (homogene Metallschichten, Doppel-Metallschichten sowie an der Oberfläche chemisch modifizierte Metallschichten) die Perspektiven und Möglichkeiten der Yoneda-XAFS-Methode umfassend diskutiert und mögliche Anwendungsbereiche vorgestellt. Mittels Modellrechnungen im Rahmen der DWBA können dann wesentliche Merkmale der Yoneda-XAFS reproduziert und Yoneda-XAFS-Spektren quantitativ ausgewertet werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

Schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden für Photonenenergien oberhalb der durch die Anregung von kernnahen Elektronen erklärbaren Absorptionskanten für jedes Absorbermaterial charakteristische Modulationen des Absorptionskoeffizienten beobachtet [BRO13, FRI20]. Aber erst in den 1970er Jahren gelang durch *Sayers, Stern* und *Lytle* eine zufriedenstellende theoretische Beschreibung dieses physikalischen Phänomens [SAY70, SAY71, STE73, STE75], welche die Grundlage für die heutigen theoretischen Modelle der Röntgenabsorptionsspektroskopie bildet.

Beim Durchgang von elektromagnetischer Strahlung durch Materie wird diese in ihrer Intensität nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz abgeschwächt:

$$I = I_0 \exp(-\tilde{\mu}(E)d).$$
(2.1)

Hierbei ist I_0 die einfallende Intensität, I die transmittierte Intensität, E die Energie der Photonen und d die Dicke des durchstrahlten Mediums. Der Schwächungskoeffizient. $\tilde{\mu}(E)$ ist eine material- und energieabhängige Größe und wird im Bereich der Röntgenstrahlung hauptsächlich durch Photoionisation, elastische Streuung und Bragg-Streuung, Compton-Streuung sowie Paarbildung bestimmt. In Abbildung 2.1.1 ist für diese Prozesse die Energieabhängigkeit der einzelnen Wechselwirkungsquerschnitte σ schematisch dargestellt. Der totale Querschnitt σ_{total} ist die Summe der einzelnen Beiträge

$$\sigma_{total}(E) = \sigma_{PI}(E) + \sigma_{elast.}(E) + \sigma_{Compton}(E) + \sigma_{Paar}(E)$$
(2.2)

und für den Schwächungskoeffizient ergibt sich [KES67]:

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



Abbildung 2.1.1:

Wechselwirkungsquerschnitte für die Photoionisation $\sigma_{Pl}(E)$, elastische Streuung $\sigma_{elast.}(E)$, Compton-Streuung $\sigma_{Compton}(E)$ und Paarbildung $\sigma_{Paar}(E)$ als Funktion der Energie für metallisches Kupfer. Der totale Wechselwirkungsquerschnitt $\sigma_{total}(E)$ ist die Summe aller dargestellten Wechselwirkungsquerschnitte.

Dabei ist

$$N = \sum_{j} \left(N_A \rho_j / M_j \right) \tag{2.4}$$

eine materialabhängige Größe, die durch die Avogadro-Konstante N_A , die Teilchendichte ρ_j der beteiligten absorbierenden Atome und die entsprechende molare Masse M_j der jeweiligen Komponente *j* bestimmt wird.

Wie aus Abbildung 2.1.1 ersichtlich, dominiert bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie im Energiebereich 10 eV $\leq E \leq 50$ keV der Wechselwirkungsquerschnitt der Photoionisation und somit ist $\sigma_{total}(E) \sim \sigma_{PI}(E)$. Dementsprechend wird Gleichung 2.3 zu

$$\tilde{\mu}(E) \cong \mu(E) = N\sigma_{PI}(E) \tag{2.5}$$

und $\mu(E)$ wird als linearer Absorptionskoeffizient¹ bezeichnet. In σ_{PI} sind bei bestimmten, für jedes Material charakteristischen Energien sprungartige Strukturen zu

¹ Im Weiteren wird dieser einfach nur als Absorptionskoeffizient bezeichnet.

erkennen. Diese Absorptionskanten treten auf, wenn die Photonenenergie die Bindungsenergie eines Elektrons aus einer Atomhülle übersteigt. Dadurch wird ein neuer Absorptionskanal geöffnet und es kommt zu einem sprunghaften Anstieg der Absorption. Je nach Energie der Photonen werden Elektronen aus unterschiedlichen Zuständen durch Übertrag der Energie des Photons in unbesetzte Zustände angeregt. Dabei erhält das Elektron die Energie des Photons $E = \hbar \omega$ abzüglich der Bindungsenergie des Elektrons E_0 als kinetische Energie. Die Benennung der Absorptionskanten erfolgt entsprechend der an dem Absorptionsprozess beteiligten Elektronen: Bei der K-Kante werden 1s-Elektronen angeregt, bei den L₁-, L₂- und L₃-Kanten werden entsprechend 2s-, 2p_{1/2}und 2p_{3/2}-Elektronen in unbesetzte Zustände angehoben.

Die Symmetrie möglicher Endzustände wird durch die Drehimpulserhaltung bestimmt: Beim Absorptionsprozess wird der Spin des Photons ($\ell = \pm 1$) vom Elektron übernommen. Aufgrund der Paritätsauswahlregel $\Delta \ell = \pm 1$ können deshalb s-Anfangszustände nur in p-Endzustände und p-Anfangszustände nur in s- oder d-Endzustände übergehen. Dieses ist unter anderem für magnetische Probensysteme von großer Bedeutung [SCHÜ87, SCHÜ89a, SCHÜ89b, STO96].

Die exakte Form und Lage der Absorptionskante hängt von dem chemischen Zustand des Absorberatoms ab. Dabei ist zu beachten, dass die Form der Absorptionskante normalerweise keine scharf definierte Stufe, sondern eher einen arctan-förmigen Anstieg darstellt. Insbesondere muss die Lage der Kante nicht exakt der Bindungsenergie des Elektrons entsprechen, da auch an der Kante zusätzliche Strukturen durch gebundene Zustände auftreten können. Darüber hinaus ist die Absorptionskante durch die endliche Lebensdauer des Elektron-Loch-Paares verbreitert. Somit gibt es keine eindeutige, physikalisch begründete Methode, die Bindungsenergie aus der Kantenlage zu bestimmen. In der Praxis werden unterschiedliche Kriterien zur Bestimmung der Kantenposition herangezogen, die zu leicht unterschiedlichen Werten führen können. In Übereinstimmung mit dem üblichen Vorgehen in der Literatur (siehe z. B. [KON00]) wird in dieser Arbeit die Position der Kante definiert durch die Position des ersten Wendepunktes in der Absorptionskante². Diese Energie wird der betreffenden Ionisierungsenergie gleichgesetzt.

Insbesondere ist die exakte Lage der Absorptionskante ein wichtiges Indiz für die Valenz des Absorberatoms: Je höher die Valenz, umso stärker werden auch kernnahe Elektronen an den Kern gebunden und umso größer ist die Ionisierungsenergie der kernnahen Elektronen. Folglich verschiebt sich mit steigender Oxidationszahl die Lage der Absorptionskante zu höheren Energien. Umgekehrtes gilt für einen reduzierten Zustand, bei dem sich die Kantenlage zu niedrigeren Energien verschiebt. Die chemische Verschiebung der Absorptionskante liegt in der Regel in der Größenordnung von einigen eV, z. B. beträgt sie für Eisen ca. 4 eV pro Valenzstufe. Somit kann durch

² Neben der Position des ersten Wendepunktes in der Absorptionskante ist es weit verbreitet, die Position des halben Kantenhubes als Kantenlage zu definieren. Der Nachteil dieser Methode ist die möglicherweise fehlende Eindeutigkeit, falls mehrfache Strukturen innerhalb der Kante vorhanden sind.

Vergleich mit bekannten Referenzverbindungen auf die Valenz geschlossen werden.

Unterhalb der Absorptionskante können im Absorptionskoeffizienten resonante Peaks (Pre-Edge-Peaks, Vorkanten-Peaks) auftreten, die auf die Anregung kernnaher Elektronen in gebundene Zustände zurückzuführen sind. Dafür müssen diese Zustände unbesetzt und die Übergänge erlaubt sein. Letzteres kann wesentlich von der Symmetrie des Kristallgitters abhängen. Insofern können diese Peaks Informationen über die Elektronenkonfiguration und die Symmetrie der Umgebung des Absorberatoms liefern. So zeigen z. B. Cr⁶⁺-Verbindungen mit einer tetraedischen Struktur einen deutlich ausgepägten Vorkanten-Peak, während Cr³⁺-Verbindungen mit einer oktaedischen Struktur diesen nicht aufweisen [PET97].

Im Bereich energetisch direkt oberhalb der Absorptionskante beobachtet man oft ein überaus intensives und scharfes Signal. Dieses Maximum wird als weiße Linie (White Line) bezeichnet und tritt bei den L_2 - und L_3 -Kanten der Nebengruppenmetalle auf, bei denen die d-Schalen nicht vollständig gefüllt sind. Dementsprechend gibt es aufgrund dieser unbesetzten Zustände innerhalb der Elektronenhülle eine erhöhte Absorptionswahrscheinlichkeit. Die Intensität der weißen Linie variiert stark von Element zu Element in einer Reihe des Periodensystems entsprechend der Auffüllung der d-Orbitale und zwischen den verschiedenen chemischen Zuständen innerhalb eines einzigen Elementes [BAS83, TEM83, QI87].

Fernab der Absorptionskanten ist der Absorptionskoeffizient μ eine stetig fallende und strukturlose Funktion der Photonenenergie und wird im Wesentlichen durch die Teilchendichte ρ , die Ordnungszahl Z und die atomare Masse A des Absorberatoms sowie durch die Photonenenergie E bestimmt [VIC48]:

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

Dabei stellen *C* und *D* elementspezifische Parameter dar. Die starke Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten sowohl von der Ordnungszahl als auch von der Photonenenergie ist eine fundamentale Eigenschaft der Materie im Bereich harter Röntgenstrahlung. Dieser Zusammenhang ist der Schlüssel für viele medizinische und technische Abbildungsverfahren, die auf der Absorption von Röntgenstrahlung basieren. Aufgrund der Z^4 -Abhängigkeit unterscheiden sich die Absorptionskoeffizienten von z. B. O, Ca, Fe und Pb so deutlich, dass ein guter Kontrast zwischen verschiedenen Materialen möglich ist.

Bei kondensierter Materie werden für Photonenenergien oberhalb der Absorptionskanten charakteristische Oszillationen beobachtet, welche exemplarisch in Abbildung 2.1.2 für eine Gold-Folie dargestellt sind. Dieser oszillierende Anteil des Absorptionsspektrums wird als XAFS (X-ray Absorption Fine Structure, Röntgenabsorptionsfeinstruktur) bezeichnet und enthält detaillierte Informationen über die geometrische Struktur wie z. B. interatomare Abstände, Koordinationszahlen und die lokale Unordnung um das



Abbildung 2.1.2:

Absorptionskoeffizient von Gold über einen weiten Energiebereich. Es sind die M-, L- und K-Absorptionskanten zu erkennen. Der Bereich um die L-Kanten ist vergrößert dargestellt. Im Einschub ist außerdem die XAFS-Feinstruktur $\chi(k)$ der L₃-Kante abgebildet.

Absorberatom herum. Im Allgemeinen werden in einem Röntgenabsorptionsspektrum die Absorptionskante und der darüberliegende kantennahe Bereich von dem kantenfernen Bereich unterschieden. Die auftretenden Modulationen im kantennahen Bereich werden XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure, kantennahe Röntgenabsorptionsfeinstruktur)³ genannt, während der Bereich weit oberhalb der Absorptionskante mit EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure, kantenferne Röntgenabsorptionsfeinstruktur) bezeichnet wird. Wie weit sich die EXAFS zu hohen Energien erstreckt, ist ebenso wie eine genaue Energiegrenze zwischen XANES und EXAFS nicht eindeutig definiert, dies hängt vielmehr von der Probe und den experimentellen Bedingungen ab. Üblicherweise wird die Grenze zwischen XANES und EXAFS bei etwa 40-50 eV oberhalb der Kante festgesetzt und die EXAFS-Oszillationen können sich durchaus über mehr als 1000 eV zu höheren Energien erstrecken [NIS01].

Der Ursprung der EXAFS kann anhand von Abbildung 2.1.3 illustriert werden: Ein Photon mit hinreichender Photonenenergie trifft auf eine beliebige Anordnung von

³ Die XANES wird auch als NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) bezeichnet. Diese Namensgebung ist vor allem im Bereich weicher Röntgenstrahlung sehr verbreitet.