

Aus urheberrechtlichen Gründen  
wurden für diese Fassung der  
Habilitationsschrift die im Original  
eingefügten Publikationen entfernt.

# Kalibrierung analytischer Verfahren und chemische Charakterisierung dünner Schichten mit Teilchenbeschleunigern

Habilitationsschrift  
zur Erlangung der *venia legendi*  
für das Fach  
Nuklearchemie

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Erik Strub  
Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln

Köln, April 2014

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und thematischer Überblick</b>	<b>3</b>
1.1	Radionuklide und Hochleistungsstrahlenquellen . . . . .	3
1.2	Nutzung von Hochleistungsstrahlenquellen in der Analytik . . . . .	4
1.3	Kurzdarstellung der verwendeten Methoden . . . . .	7
1.3.1	Rutherford-Rückstreuung (RBS) . . . . .	7
1.3.2	Elastische Rückstreu-Detektionsanalyse (ERDA) . . . . .	7
1.3.3	Nukleare Reaktions-Analyse (NRA) . . . . .	10
1.3.4	Synchrotron-basierte Röntgenfluoreszenz (SY-XRF) . . . . .	11
1.4	Kalibrierung von Materialien oder Methoden mit Teilchenbeschleunigern . . . . .	12
1.5	Nutzung von Teilchenbeschleunigern zur Untersuchung chemischer Aspekte . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Ergebnisse der eingereichten Publikationen</b>	<b>15</b>
2.1	Kalibrierung von Materialien oder Methoden mit Teilchenbeschleunigern . . . . .	15
2.1.1	Beiträge zur Herstellung zertifizierter Referenz- materialien mit ERDA und NRA . . . . .	15
2.1.2	Kalibrierung analytischer Methoden mit Hilfe standardfreier nuklearer Rückstremessungen . . . . .	18
2.1.3	Limitierungen von ERDA-Messungen . . . . .	22
2.1.4	Messung des Energieverlusts von Schwerionen in verschiedenen Materialien . . . . .	24
2.2	Untersuchung chemischer Aspekte . . . . .	28
2.2.1	Chemische Interpretation nuklearer Messdaten . . . . .	28
2.2.2	Nachweis der Diffusion von CdS in einer Chalkopyrit- Absorberschicht von Dünnschichtsolarzellen . . . . .	31
2.2.3	XANES im Fluoreszenzmodus an Cr zur Bestimmung des Oxidationszustands . . . . .	33
2.2.4	Röntgenlinsen zur Entwicklung eines $\mu$ -XANES -Aufbaus . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>36</b>
<b>4</b>	<b>Zur Habilitation eingereichte Publikationen</b>	<b>37</b>
<b>5</b>	<b>Anteil des Antragstellers an den Publikationen</b>	<b>39</b>

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	2
<b>6 Abdruck der Publikationen</b>	<b>41</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>96</b>

# 1 Einleitung und thematischer Überblick

## 1.1 Radionuklide und Hochleistungsstrahlenquellen

Die Wurzeln der Kern- und Radiochemie liegen im Grenzgebiet zwischen Chemie und Physik:

- Marie Curie, deren Arbeiten den Beginn der Radiochemie markieren, erhielt den Chemie-Nobelpreis 1911 unter anderem für ihr Verdienst „um die Förderung der Chemie“<sup>1</sup>, obwohl sie selbst ausgebildete Physikerin war.
- Der Chemiker Frederick Soddy - ein Schüler des Physikers Ernest Rutherford und Chemie-Nobelpreisträger 1921 - entdeckte Anfang des 20. Jahrhunderts, dass die meisten chemischen Elemente Atomkerne unterschiedlich schwerer Massen enthielten und prägte dafür den Begriff der Isotopie.
- Irène Joliot-Curie und Frédéric Joliot-Curie (beide promovierte Physiker) erhielten 1935 den Nobelpreis für Chemie für die erste Herstellung künstlicher Radioaktivität.
- Auch die Entdeckung der Kernspaltung 1938 geht maßgeblich auf Chemiker zurück. Liest man die Originalpublikation [hahn39], fällt ins Auge, wie zurückhaltend Otto Hahn und Fritz Strassmann Schlussfolgerungen treffen, da ihnen klar ist, dass sie an den damaligen Grundfesten der Physik rütteln. Bestärkt werden Sie dabei von der im schwedischen Exil befindlichen Lise Meitner, die wiederum Physikerin ist. Sie traut aber den chemischen Fertigkeiten ihrer Kollegen aus der Forschergruppe so weit, dass sie auf Basis der chemischen Analyseergebnisse ein kernphysikalisches Modell der Kernspaltung stützt.
- Noch 2001 erhielt der Chemiker Raymond Davis jr. den Nobelpreis für Physik für den Nachweis kosmischer Neutrinos.

Die Nuklearchemie bewegt sich daher historisch wie auch heute in einem interdisziplinären Feld zwischen der Radiochemie - also der Nutzung von Radioaktivität für chemische Zwecke wie z. B. Markierungsreaktionen - und der

---

<sup>1</sup>„In recognition of her services to the advancement of chemistry“, Quelle: [www.nobelprize.org](http://www.nobelprize.org).

klassischen Kernchemie, in deren Zentrum die Untersuchung nuklearer Eigenschaften, nuklearer Reaktionen und Zerfallsprozesse mit Hilfe chemischer Methoden steht. Gemeinsam ist diesen Teilgebieten, dass die Existenz ihrer Forschungsobjekte in einem Zerfall unter Aussendung von ionisierender Strahlung endet.

Die natürlich auftretende ionisierende Strahlung wurde schon früh nicht nur analytisch untersucht, sondern auch als Instrument genutzt, beispielsweise bei der ersten Beobachtung von Kernreaktionen durch Rutherford. Diese instrumentelle Nutzung von Radionukliden fällt praktisch mit ihrer Entdeckung zusammen. Aber auch die Nutzung künstlicher Hochleistungsstrahlenquellen hat eine lange Tradition: Bereits vor der Entdeckung der Kernspaltung wurden Teilchenbeschleuniger zur Induzierung von Kernreaktionen genutzt [cockroft32]. Auch als nach Entdeckung der Kernspaltung klar war, dass die durch Neutronenbestrahlungen erhaltenen vermeintlichen Transuranelemente in Wahrheit Produkte der Kernspaltung waren, stand mit dem Zyklotron von Ernest Lawrence (Nobelpreis für Physik 1939) bereits ein Instrument zur Verfügung, das sofort für eine alternative Suche nach den Transuranen eingesetzt werden konnte. Spätestens seit diesen Experimenten des Chemikers Glenn T. Seaborg ist die Nutzung von Beschleunigern mit der Kernchemie untrennbar verbunden.

## 1.2 Nutzung von Hochleistungsstrahlenquellen in der Analytik

Nicht nur als Instrument z. B. für die Erzeugung künstlicher Radionuklide, sondern auch für eine Anwendung in der Analytik ist eine regelbare Strahlenquelle in vielerlei Hinsicht einer Radionuklidquelle überlegen. Die dafür nötige Technik ist zwar aufwändig, aber die große Variabilität gleicht diesen Nachteil aus. Entsprechend existiert eine große Anzahl von Anwendungen (s. Abschnitt 1.2). Dies drückt sich unter anderem darin aus, dass unter dem Dach der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) der Arbeitskreis „Analytik mit Radionukliden und Hochleistungsstrahlenquellen“<sup>2</sup> besteht.

Heute steht eine Vielzahl von Hochleistungsstrahlenquellen zur Verfügung: Reaktoren werden als Neutronenquellen oder als Quelle für Spaltprodukte eingesetzt. Teilchenbeschleuniger dienen ebenfalls der Generierung von Neutronen oder von Radionukliden. Auch die Sekundärstrahlung von Teilchenbe-

---

<sup>2</sup>Getragen von verschiedenen Fachgruppen der GDCh: Fachgruppe Nuklearchemie, Fachgruppe Analytische Chemie, Fachgruppe Makromolekulare Chemie, Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung sowie von der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie

schleunigern kann genutzt werden. Die Nutzung von Synchrotronstrahlungsquellen ist historisch dagegen eine spätere Entwicklung. In jüngster Zeit liefern Freie-Elektronen-Röntgenlaser Synchrotronstrahlung mit sehr hoher Brillanz.

Die Nutzung von Teilchenbeschleunigern als analytischen Instrumenten bedeutet im Allgemeinen den Einsatz von Großgeräten, also einen relativ hohen apparativen und finanziellen Aufwand. Das heißt einerseits, dass sich Methoden, die sich Teilchenbeschleunigern bedienen, nicht in dem Maße wie andere instrumentelle Methoden standardisiert und automatisiert werden können. Außerdem bedingt die aufwändige Technik, dass tiefere Einblicke in die Mechanismen und Wirkungsweisen nötig sind, um sie zu instrumentalisieren und um die Messergebnisse zu interpretieren.

Auf der anderen Seite bleibt trotz der sehr breiten Palette von Techniken (s. u.) bei allem apparativen Aufwand eine Gemeinsamkeit mit der Nutzung von Radionukliden: Das Messergebnis fußt auf der Registrierung ionisierender Strahlung. Wie bei der Messung radioaktiver Nuklide kommen Halbleiterdetektoren, Szintillationszähler oder Ionisationskammern zum Einsatz. Dies bedeutet aber auch stets den unmittelbaren Zugriff auf das primäre Detektionssignal und die Rückführbarkeit aller Daten jeweils auf einzeln registrierte *Ereignisse*. In dieser Rückführbarkeit liegt die grundsätzliche Stärke einer solchen Analytik. Im Extremfall erlaubt dies sogar die chemische Interpretation eines einzelnen *Ereignisses*<sup>3</sup>.

Heute existiert eine breite Anwendungspalette für Teilchenbeschleuniger in der Analytik, die ganz unterschiedliche Effekte nutzen. Die folgende Aufzählung von Beispielen erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Literaturverweise sind beispielhafte Verweise auf Publikationen unter Beteiligung des Autors. Referenzen zu den für die Habilitation eingereichten Arbeiten sind im Folgenden rot hervorgehoben.

- Ionenstrahlen mit Energien über der Coulombbarriere. Im Target werden an einem Analyten Kernreaktionen ausgelöst (EBS<sup>4</sup>, NRA<sup>5</sup>, s. Arbeit [[hodoroaba08](#)]).
- Ionenstrahlen mit Energien über der Coulombbarriere, bei denen der Analyt im Target erst erzeugt wird (wie z. B. bei der chemischen Un-

---

<sup>3</sup>Streng genommen ergibt sich allerdings aus der Poisson-Statistik, dass zum Erhalt eines quantitativen Ergebnisses mindestens drei Ereignisse nötig sind, da sich bei Betrachtung einer statistischen Verteilung erst die drei signifikant von Null unterscheidet.

<sup>4</sup>*Enhanced Backscattering*

<sup>5</sup>*Nuclear Reaction Analysis*, s. Abschnitt 1.3.3

tersuchung schwerster Elemente [kratz03] oder bei der  $\beta$ -NMR<sup>6</sup>, vgl. [zeit05]).

- Ionenstrahlen mit Energien über der Coulombbarriere, bei denen aber nicht die Produkte der Kernreaktionen genutzt werden, sondern sekundäre Strahlung detektiert wird (PIXE<sup>7</sup>, vgl. z. B. die Publikation [denker03], PIGE<sup>8</sup>).
- Ionenstrahlen mit Energien über der Coulombbarriere, bei denen die sekundäre Strahlung als Anregungsstrahlung für analytische Zwecke genutzt wird (z.B. Neutronen für NAA<sup>9</sup> oder PGAA<sup>10</sup>).
- Ionenstrahlen mit Energien über oder unter der Coulombbarriere, bei denen weder die Produkte von Kernreaktionen, noch sekundäre Strahlung genutzt werden, sondern primäre Strahlung detektiert wird (AMS<sup>11</sup>), vgl. z. B. die Arbeit [strub14].
- Ionenstrahlen mit Energien unter der Coulombbarriere zur Ausnutzung von nuklearen Streuprozessen (ERDA<sup>12</sup> vgl. z. B. [strub03], RBS<sup>13</sup>, C-RBS<sup>14</sup>).
- Elektronenstrahlen relativ hoher Energien, bei denen die sekundäre Strahlung als Anregungsstrahlung für analytische Zwecke genutzt wird (Synchrotron-XRF<sup>15</sup> vgl. Arbeit [radtke09], XANES<sup>16</sup> [strub08b], EX-AFS<sup>17</sup>).

Neben diesen Anwendungen existieren außerdem Verfahren, die Ionenstrahlen oder Elektronenstrahlen relativ niedriger Energien nutzen, wie zum Beispiel (SIMS<sup>18</sup>), vgl. z. B. Arbeit [bohne04] oder XPS<sup>19</sup> und damit nicht zu

---

<sup>6</sup> $\beta$ -Nuclear Magnetic Resonance

<sup>7</sup>Particle Induced X-ray Emission bzw. Proton Induced X-ray Emission

<sup>8</sup>Particle-Induced Gamma-ray Emission

<sup>9</sup>Neutron Activation Analysis

<sup>10</sup>Prompt Gamma Activation Analysis

<sup>11</sup>Accelerator Mass Spectrometry

<sup>12</sup>Elastic Recoil Detection Analysis, s. Abschnitt 1.3.2

<sup>13</sup>Rutherford Backscattering

<sup>14</sup>Channeling Rutherford Backscattering

<sup>15</sup>X-Ray Fluorescence, s. Abschnitt 1.3.4

<sup>16</sup>X-ray Absorption Near Edge Structure, s. Abschnitt 1.3.4

<sup>17</sup>Extended X-ray Absorption Fine Structure

<sup>18</sup>Secondary Ion Mass Spectrometry

<sup>19</sup>X-ray Photoelectron Spectroscopy

den Methoden mit klassischen Hochleistungsstrahlenquellen gezählt werden können.

Insgesamt werden in der vorliegenden Arbeit zwei Aspekte der Analytik mit Hochleistungsstrahlenquellen näher beleuchtet: i) Die Möglichkeiten der Kalibrierung von Materialien oder Methoden mit Ionenstrahltechniken; ii) verschiedene Möglichkeiten, mit Daten, die auf der Basis von mit Hochleistungsstrahlenquellen gewonnen wurden, aussagekräftige Daten für die chemische Charakterisierung dünner Schichten zu erhalten. Die dabei verwendeten Techniken werden im Folgenden kurz dargestellt.

### 1.3 Kurzdarstellung der verwendeten Methoden

#### 1.3.1 Rutherford-Rückstreuung (RBS)

Im klassischen Streuexperiment von Rutherford [geiger1909] wird gezeigt, dass beim Beschuss dünner Folien mit Ionen ( $\alpha$ -Teilchen) nur ein kleiner Teil der Projektile zurückgestreut wird, während der überwiegende Teil die Probe ungehindert passiert. Analysiert man die winkelabhängige Energie der zurückgestreuten Projektile, lässt sich auf Basis der Erhaltungssätze aus der klassischen Physik die Masse der Stoßpartner ermitteln.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt  $d\sigma_r/d\Omega$  ist eindeutig aus Streuwinkel, den Ladungen und den Massen der beteiligten Stoßpartner ableitbar.

Aus dem Energiespektrum der rückwärts gestreuten Projektile lassen sich damit letztlich die Konzentrationen (atom%) der Stoßpartner in dünnen Schichten ermitteln (einige  $\mu\text{m}$  in Abhängigkeit vom Material und der Energie der verwendeten Ionen). Da die üblicherweise verwendeten Energien von einigen MeV weit über den typischen Energien chemischer Prozesse, die im Bereich einiger eV liegen, werden die Messergebnisse nur unwesentlich von chemischen Matrixeffekten beeinflusst. Die ermittelte Zählrate von Projektile korrespondiert eindeutig mit der Stöchiometrie der untersuchten Probe, so dass die RBS standardfreie Ergebnisse liefert.

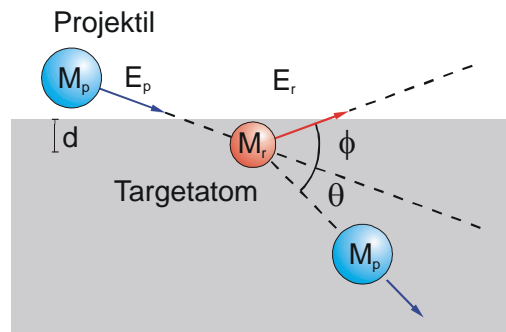
Mit der Rückstreuung können nur Elemente gemessen werden, deren Masse größer ist als die der verwendeten Projektile. Dies schließt insbesondere die Messung von Wasserstoff mit RBS grundsätzlich aus.

#### 1.3.2 Elastische Rückstreu-Detektionsanalyse (ERDA)

Bei RBS wird nur eine Art von Teilchen detektiert. Wenn das zu untersuchende Target aber mehrere chemische Elemente enthält, überlappen sich gegebenen-



falls die zu den einzelnen Stoßpartnern korrespondierenden Energiespektren. Dann sind die verschiedenen Elementtiefenprofile nicht mehr ohne zusätzliche Annahmen ableitbar. Diese Limitierungen der Analytik mit RBS lassen sich umgehen, wenn man das Prinzip modifiziert: Stellt man die zu untersuchende Probe in einem flachen Winkel zu einem Ionenstrahl aus Projektilen hoher Masse an, so lassen sich statt der rückgestreuten Projektile die vorwärts aus der Probe gestreuten Stoßpartner (*recoils*) detektieren (s. Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Prinzip der Elastischen Rückstreu-Detektionsanalyse

Bei dieser Elastischen Rückstreu-Detektionsanalyse (*Elastic Recoil Detection Analysis*, ERDA) werden jeweils zwei Parameter für jeden Rückstoßkern gemessen, z. B. die Energie und eine Geschwindigkeit bzw. die Flugzeit (*Time of Flight*, ToF). Trägt man für jedes gemessene Ereignis Energie und Flugzeit zweidimensional auf, lassen sich die verschiedenen Massen trennen und für jede Masse ein separates Energiespektrum erhalten [tesmer95].

Die Energiespektren lassen sich wie bei der RBS in Tiefenprofile der entsprechenden chemischen Elemente in der Probe umrechnen. Matrixeffekte beeinflussen wie bei der RBS nicht die gemessenen Stöchiometrien. In Bezug auf Schichten, die so dünn sind, dass sie von Projektil und Ejektil vollständig durchdrungen werden können, kann ERDA daher wie RBS als standardfreie Methode angesehen werden. Diese Eigenschaft kann daher zur Kalibrierung anderer Methoden (s. Abschnitt 2.1.2) genutzt werden. Im Gegensatz zur RBS ist ERDA außerdem sensitiv für leichtere Nuklide, insbesondere Wasserstoff (H). Auf damit verbundene spezifische Probleme bei der Verwendung der Flugzeit als Parameter wird z. B. in der Veröffentlichung [bohne98a] eingegangen.

Zwar sind die so ermittelten Stöchiometrien exakt, jedoch schlägt sich bei der genauen Berechnung der Tiefenprofile nieder, dass der Energieverlust von Ionen in Materie nur über semiempirische Modelle abgeleitet werden kann

[ziegler84]; z. B. mit der Software SRIM [srim13]. In der Praxis werden die ERDA-Daten ausgewertet, indem sie mit geeigneten Programmen simuliert werden. Innerhalb der Programme kann der spezifische Energieverlust eines Ions in Materie als Parameter variiert werden. Auf die daraus resultierenden Schwierigkeiten wird in Abschnitt 2.1.3 eingegangen, vgl. [strub03]. Ein Beitrag zur genaueren Bestimmung des spezifischen Energieverlusts von Ionen in Materie wird in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, vgl. [strub06].

Details zur ERDA-Apparatur am Hahn-Meitner Institut (HMI, heute: Helmholtz-Zentrum Berlin) lassen sich der Literatur entnehmen [bohne98a], [bohne98b]. Die Auswertung der Daten erfolgte mit den Softwarepaketen SIMNRA [mayer97], [mayer01] und KONZERT [bergmaier95], auf die hier ebenfalls nicht näher eingegangen wird.

### Messung von Dünnschichtszellen mit Rückstrommethoden

Am HMI wurden im Zeitraum, in dem der Autor Mitarbeiter der ERDA-Gruppe war, etwa 2000 Dünnschichtproben vermessen. Unter Mitwirkung des Autors wurden Ergebnisse dieser Untersuchungen hinsichtlich verschiedenster Zusammenhänge publiziert<sup>20</sup>. In der vorliegenden Arbeit wird allerdings nur über Publikationen berichtet, die sich mit der Nutzung von ERDA zur Kalibrierung beschäftigen oder in denen Messergebnisse als Ausgangspunkt für die Diskussion chemischer Sachverhalte genutzt werden.

Die Beispiele sind dennoch so ausgewählt, dass im Ergebnisse von Messungen mit Teilchenbeschleunigern hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung von allen vier funktionalen Schichten einer typischen Dünnschichtszelle (Fenster-, Puffer-, Absorberschicht und Rückkontakt) gezeigt werden.

### Zur Zerstörungsfreiheit der Rückstrommethoden

Die nuklearen Streumethoden sind zwar nicht im engeren Sinne zerstörungsfrei, da durch die Bestrahlung mit Schwerionen relativ viel Energie in den Proben deponiert wird und sich entlang der Trajektorien der Schwerionen (Projekteile wie Ejektile) kurzfristig heiße Ionenkanäle ausbilden, innerhalb derer Diffusions- und Mischungsprozesse stattfinden können. Dennoch ist die

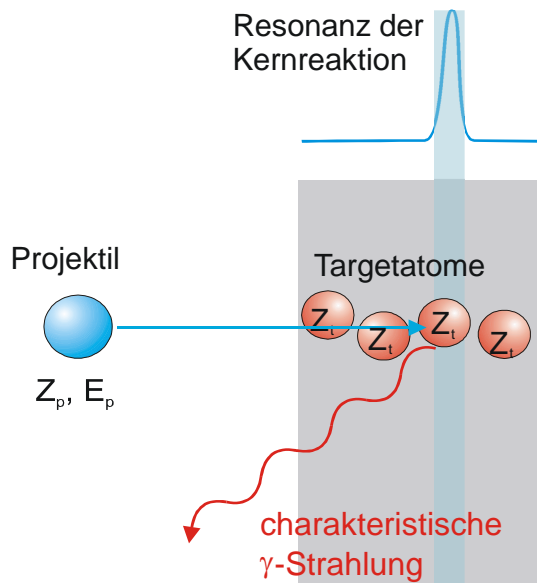
---

<sup>20</sup>[allsop06], [andres05], [bär03], [bär04], [bohne03], [chromik06], [denker03], [denker05a], [denker05b], [denker06], [dittrich05], [ellmer06], [gavrilov06], [martinez06], [martinez07], [neidhardt08], [papathanasiou04], [rusu03], [rusu05], [sankapal05], [seeger05], [thamm04], [thamm06], [toledano06], [toledano07], [toledano08], [weiss04], [weizman05], [zeitz05].

Zahl der Projektile gegenüber der Zahl der Atome in der Probe vernachlässigbar klein, so dass während der Messung weder eine signifikante Änderung der Stöchiometrie resultiert, noch eine signifikante Vermischung unterschiedlicher Schichten einer Probe. Das sogenannte Ionenstrahlmischen tritt erst bei wesentlich höheren Ionendosen auf [nastasi94]. Geschichtete Probensysteme können also ohne Schichtabtrag vermessen werden. Eine Änderung der Probenzusammensetzung während der Messung kann im Einzelfall allenfalls durch Effusion leicht flüchtiger Gase (typischerweise  $H_2$ ) auf Grund der thermischen Belastung zustande kommen. Da Messdaten jedoch in Form von *listmode*-Dateien vorliegen, kann bei der anschließenden Auswertung leicht kontrolliert werden, ob sich die Probe während der Messung verändert hat, d. h., ob die gemessenen Elementprofile während der Messung konstant geblieben sind.

### 1.3.3 Nukleare Reaktions-Analyse (NRA)

Eine Alternative zur Bestimmung von H-Konzentrationen bzw. zur genaueren Bestimmung eines H-Tiefenprofils als es mit ERDA möglich ist, stellt die resonante Nukleare Reaktions-Analyse (NRA, s. Abbildung 2) dar.



**Abbildung 2:** Prinzip der Resonanten Nuklearen Reaktions-Analyse (Nuclear Reaction Analysis, NRA)

)

Bei dieser Methode wird ausgenutzt, dass die Kernreaktion  ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N},\alpha\gamma){}^{12}\text{C}$  eine sehr scharfe Resonanz bei einer Energie von 6,385 MeV besitzt. Wird eine Projektilenergie oberhalb dieser Resonanzenergie gewählt, werden die Projektile jeweils erst nach dem Durchdringen einer gewissen Schichtdicke in der Probe die Resonanzenergie erreichen und die Kernreaktion auslösen. Die resultierende hochenergetische  $\gamma$ -Strahlung wird durch die Probe praktisch nicht absorbiert und kann unabhängig von der Tiefe der Resonanz in der Probe gleichermaßen detektiert werden. Auf diese Art und Weise lässt sich durch Beschuss mit  ${}^{15}\text{N}$ -Ionen mit Energien oberhalb von 6,385 MeV ein Tiefenprofil von H erstellen, was beispielsweise für die Arbeiten [hodoroaba08] und [reinholz08] von Bedeutung war, s. Abschnitt 2.1.1.

#### 1.3.4 Synchrotron-basierte Röntgenfluoreszenz (SY-XRF)

Das Messprinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse (X-Ray Fluorescence, XRF) basiert darauf, dass durch die Primärstrahlung einer Röntgenquelle eine Probe zur Aussendung von sekundärer Strahlung, der so genannten Röntgenfluoreszenzstrahlung, angeregt wird.

Synchrotronstrahlung ist als Röntgenquelle in vielen Eigenschaften herkömmlichen Röntgenstrahlungsquellen überlegen. Relevant für die XRF sind die hohe Intensität und Fokussierbarkeit (zusammenfassend auch als Brillanz bezeichnet). Der Streuuntergrund wird zudem durch Ausnutzung der linearen Polarisierung der Strahlung reduziert. Hohe Brillanz und Polarisierung führen zur hohen Sensitivität der SY-XRF. Dies ist vor allen Dingen für Objekte erforderlich, bei denen nur geringe Probenmengen zur Verfügung stehen, oder wenn eine Spurenelementanalyse durchgeführt werden soll.

Die Synchrotronstrahlung an der BAMline, der *Beamline* der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), wird häufig für archäometrische Zwecke benutzt. Auch unter Mitwirkung des Autors sind dazu verschiedene Arbeiten entstanden [guerra08], [radtke09]. In der vorliegenden Arbeit wird entsprechend der gewählten Themenstellung allerdings nur über Publikationen berichtet, die sich mit der Gewinnung chemischer Informationen mittels Synchrotronstrahlung beschäftigen.

#### Absorptionsspektrometrie im Fluoreszenz-Modus

Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ist eine Funktion der absorbierten anregenden Strahlung, weshalb sich über die Intensität der Fluoreszenzlinien auch mittelbar Absorptionsspektren (X-ray Absorption Near Edge Structure,

XANES oder Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) aufnehmen lassen. Gegenüber dem klassischen Absorptionsspektrometrie-Aufbau bietet die Nutzung der Röntgenfluoreszenzstrahlung für diese Zwecke den Vorteil, dass auch opake Proben vermessen werden können. Dadurch kann darauf verzichtet werden, die Probe so zu präparieren, dass nur ein Teil der einfallenden Strahlung in der Probe absorbiert wird. Spektren können also auch aufgenommen werden, wenn die anregende Strahlung in der Probe vollständig absorbiert wird.

#### 1.4 Kalibrierung von Materialien oder Methoden mit Teilchenbeschleunigern

Für Kalibrierung von Materialien oder Methoden bieten sich Ionenstrahlen mit Energien knapp unter der Coulombbarriere an. Diese sind zum weitgehend matrixunabhängig, eine Eigenschaft, die sie mit den klassischen Aktivierungsmethoden wie NAA und anderen Ionenstrahl-Analytik Methoden wie PIXE und PIGE teilen. NAA ist traditionell eine für die Materialcharakterisierung genutzte Methode: Auf Grund der Matrixunabhängigkeit kann mit Reinelement-Standards gearbeitet werden, und je nach dem Wirkungsquerschnitt der Aktivierungsreaktion ergeben sich teilweise sehr niedrige Nachweisgrenzen (die allerdings elementspezifisch sind). Weiterhin bieten die Streumethoden RBS und ERDA der NAA gegenüber den Vorteil, dass der differentielle Wirkungsquerschnitt aus der Rutherford'schen Streuformel eindeutig hervorgeht. Die Methoden können also bei hinreichend exakter Kenntnis der geometrischen Verhältnisse des Detektors komplett standardfrei eingesetzt werden. Dabei ist ein weiterer vorteilhafter Effekt bei der Messung von Atomkernen, dass nicht - wie etwa bei der klassischen  $\gamma$ -Spektrometrie - die Effizienz des Detektors abhängig von der Energie des einfallenden Teilchens ist. Bei der Messung von hochenergetischen Ionen mit Halbleiterdetektoren ist die Effizienz stets 100%.

Dadurch sind die Methoden für die Charakterisierung von Referenzmaterialien prädestiniert, wie zum Beispiel in den Arbeiten [hodoroaba08] und [reinholz08] gezeigt wird. Die Streumethoden sind außerdem zerstörungsfrei in dem Sinne, dass die Anzahl der an den Streuprozessen beteiligten Teilchen gegenüber der Zahl der Probenatome klein ist. Aufgrund der Wechselwirkung des Projektils mit den Elektronen des Targets werden zwar im mikroskopischen Bereich chemische Bindungen zerstört, makroskopisch bleibt die Struktur aber erhalten, z.B. eine Schichtstruktur. Dies ermöglicht Ermittlungen der Zusammensetzung dünner Schichten *in situ* und somit die Kontrol-

le/Kalibrierung von zerstörenden Messmethoden wie z. B. SIMS [bohne04]. In einigen speziellen Fällen ist es möglich, durch Untersuchung mehrerer ähnlicher Proben Rückschlüsse auf ihre chemische Zusammensetzung zu treffen. Dies wird im zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit behandelt. Damit ist dann sogar die Kalibrierung von Messmethoden möglich, die eigentlich auf molekulare Phänomene zurückgehen [strub04].

Im Kontext der weitgehenden Matrixunabhängigkeit und Zerstörungsfreiheit muss aber auf die Grenzen der Methode hingewiesen werden, die in der Arbeit [strub03] dargestellt werden. Dies betrifft sowohl die Diskussion von Kontrollmöglichkeiten zur Überprüfung der Zerstörungsfreiheit, als auch die Möglichkeiten zur Korrektur. Die Wechselwirkung der Projektile mit dem elektronischen System spielt für die Bestimmung der Stöchiometrie dünner (das heißt, durchdringbarer) Schichten keine Rolle. Für die Erstellung exakter Tiefenprofile kann es allerdings bedeutsam sein, den elektronischen Energieverlust experimentell zu bestimmen. Dieser spezifische Energieverlust ist von Projektil und Targetelement abhängig und nur semiempirisch bestimmbar. In der Arbeit [strub06] wird dargestellt, wie die ERDA-Apparatur am HMI für die experimentelle Bestimmung des elektronischen Energieverlusts verwendet wurde.

## 1.5 Nutzung von Teilchenbeschleunigern zur Untersuchung chemischer Aspekte

Die oben bereits im Zusammenhang mit der Kalibrierung eines Infrarotspektrometers zitierte Publikation [strub04] weist bereits auf die zweite Themenlinie der experimentellen Arbeiten hin, nämlich Studien, die sich im weiteren Sinne mit der Analyse von chemischen Aspekten mittels Hochleistungsstrahlenquellen auseinandersetzen. Obwohl bei den kinetischen Energien, die mit Ionenbeschleunigern erreicht werden, chemische Bindungseffekte keine Rolle spielen, ergibt sich dennoch aus der Analyse von Stöchiometrien verschiedener Proben einer Serie die Möglichkeit, chemische Aussagen zu treffen. Dazu wurde in verschiedenen Arbeiten die Verwendung ternärer Diagramme zur Darstellung von ERDA-Messergebnissen etabliert ([strub04], [thamm05], [strub05]). Die Besonderheit dieses Verfahrens liegt darin, dass wegen der bereits mehrfach angesprochenen Standardfreiheit die Stöchiometrien relativ belastbar sind und auf Grund der weitgehenden Zerstörungsfreiheit zuverlässig auf dünne Schichten *in situ* angewandt werden können. Dadurch können im ternären Diagramm Abhängigkeiten der Stöchiometrie, z.B. von Prozessparametern, interpretiert werden. Darüber hinaus wurde das Diffusionsverhalten

von CdS in dünnen Schichten mit ERDA [rusu09] untersucht.

Klassischere Methoden, um aus atomaren Daten Informationen über den chemischen Zustand (Oxidationsstufe, Koordination oder chemische Umgebung) zu erhalten, stellen generell die hochaufgelösten Röntgenabsorptionsmethoden (XANES, EXAFS) dar. Die Anwendungen dieser Techniken erfordert die Nutzung von Elektronenbeschleunigern als Quellen von Synchrotronstrahlung. Nur so kann monochromatische Strahlung genügender Intensität erhalten werden. In der Arbeit [strub08b] wurde zunächst gezeigt, wie diese Absorptionmessungen auch an für Röntgenstrahlung opaken Proben erhalten werden können, indem XANES im Fluoreszenzmodus angewandt wird. Anschließend wurde aufgezeigt, wie sich durch die Verwendung von *Compound Refractive Lenses* (CRLs) solche Informationen auch orts aufgelöst aus dünnen Schichten gewinnen lassen [strub08a].

## 2 Ergebnisse der eingereichten Publikationen

Im folgenden Abschnitt werden zusammenfassend die wichtigsten Ergebnisse der eingereichten Publikationen geschildert.

### 2.1 Kalibrierung von Materialien oder Methoden mit Teilchenbeschleunigern

Wie in Abschnitt 1.4 dargelegt wird, sind nukleare Methoden (ERDA und RBS) prädestiniert für Kalibrierungsaufgaben. Der folgende Abschnitt behandelt zunächst den Einsatz bei der Herstellung von Wasserstoff-Referenzmaterialien in Zusammenarbeit mit der BAM [hodoroaba08], [reinholz08]. Anschließend wird darauf eingegangen, unter welchen Umständen die Methoden statt für die Herstellung eines Standards für die Kalibrierung einer bestimmten Messmethode verwendet werden können [strub04], [bohne04]. Im letzten Teil dieses Abschnitts wird zuerst behandelt, wie z. B. die ungenaue Kenntnis des spezifischen Energieverlustes von Ionen in Materie ERDA-Messergebnisse beeinflusst [strub03]. Mit der Arbeit [strub06] wurde gezeigt, wie mit einer modifizierten ERDA-Apparatur der elektronische Energieverlust für über 20 Projektil/Rückstoßkern-Paarungen experimentell bestimmt wurde.

#### 2.1.1 Beiträge zur Herstellung zertifizierter Referenzmaterialien mit ERDA und NRA

Routinemäßige Wasserstoff-Analytik, insbesondere die Messung von Tiefenprofilen, stellt im Allgemeinen immer noch eine Herausforderung dar: Viele weit verbreitete Methoden wie z.B. ICP-MS oder Röntgenfluoreszenzanalyse sind „blind“ für Wasserstoff (H). Nukleare Methoden wie ERDA oder NRA sind zwar in der Lage, H zu detektieren, aber für die Routineanalytik oft zu aufwändig. Eine der wenigen Methoden, die prinzipiell in der Lage ist, H-Konzentrationen im Spurenbereich bis in eine Tiefe von einigen zehn  $\mu\text{m}$  tiefeaufglöst zu messen, ist die GD-OES (*glow discharge optical emission spectroscopy*). Allerdings waren praktisch für diese Aufgabenstellung keine zertifizierten Referenzmaterialien (*Certified Reference Material*, CRM) erhältlich. Ziel der in den Arbeiten [hodoroaba08] und [reinholz08] beschriebenen Vorhaben war die Etablierung und Bereitstellung eines solches Referenzmaterials. Auch für nukleare Methoden kann ein solches Material als Standardmaterial eingesetzt werden, insbesondere für die NRA, da dies die Quantifizierung unbekannter



Proben erleichtert. Dafür werden in der Praxis zwar oft Polymere, z. B. Polyimide, eingesetzt, allerdings sind Polymere im Ionenstrahl nicht stabil, weil durch den Energietransfer auf die Probe in der Regel eine Zersetzung stattfindet. Die Polymere verlieren H durch die Zerstörung der Kettenstrukturen, weshalb ein solches Material nur jeweils einmal an der gleichen Position bestrahlt werden kann.

Zuvor war bereits in verschiedenen Laboratorien versucht worden, Materialien als Standards zu etablieren, in die H mit Hilfe eines Ionenstrahls implantiert worden war. Dabei hatte sich aber als Problem erwiesen, dass es schwierig ist, auf diese Weise ein über die Probentiefe konstantes Konzentrationsprofil zu erhalten, was jedoch für eine Reproduzierbarkeit und Genauigkeit des Referenzwertes unbedingt wünschenswert wäre [boudreault04]. Auch die Beladung von Seltenerden wie Erbium mit Wasserstoff bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur [banks04] erwies sich als problematisch, weil H unter diesen Bedingungen keine stabilen chemischen Bindungen mit der Matrix ausbildet und deswegen mit einem Ionenstrahl aus der Probe ausgetrieben werden kann. Diese hohe Mobilität bei der Bestrahlung ist auch der Grund, warum sich kommerzielle Bulk-Standardmaterialien für H auf Titan-Basis für oberflächennahe Messungen nicht eignen. Referenzmaterialien wie BCR 318 [vandendriessche87], NIST 2453 or NIST 352c [reed90] eignen sich zwar für die Kalibrierung instrumenteller Gasanalyse (*IG(F)A, inert gas (fusion) analysis*), ergeben aber keine reproduzierbaren Werte bei der Messung oberflächennaher (1–2  $\mu\text{m}$  Tiefe) H-Konzentrationen, z. B. mit NRA.

Eine der Herausforderungen bei der Herstellung eines CRM ist zunächst die Auswahl eines geeigneten Materials, da in vielen Fällen nicht davon ausgegangen werden kann, dass die H-Konzentrationen über längere Zeiträume konstant bleibt. Daher war lange Zeit kein H-Standard verfügbar, obwohl Schichtstandards für andere leichte Elemente wie Stickstoff und Sauerstoff schon früher etabliert werden konnten [beck95], [winchester99], [hodoroaba99], [hodoroaba06].

Einer der ersten Versuche, ein H-Referenzmaterial für GD-OES herzustellen, war eine Titanhydrid-Schicht mit einer Dicke von 5  $\mu\text{m}$ , aufgebracht auf ein Ti-Substrat [bengtson98]. Nach einigen Monaten der Lagerung unter Standardbedingungen hatte sich jedoch die H-Konzentration in der Schicht signifikant verringert, während an der Grenzschicht zu Ti erhöhte Werte gemessen wurden.

In der Publikation [hodoroaba08] werden Vorversuche mit elektrolytischen Zink-Schichten, kohlenstoffreichen Hartbeschichtungen (aus Wolframcarbid, WC(H)) und amorphem Silizium beschrieben. Bei der Charakterisierung der

Zn- und WC(H)-Schichten wurden jeweils ERDA-Messungen der Gruppe des Autors (HMI) mit NRA- und GD-OES-Messungen kombiniert, die von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) durchgeführt wurden. ERDA wurde dabei als Referenzverfahren gewählt, weil es als standardfreie Methode gelten kann, wenn Raumwinkel, Detektor-Effizienz und Streuquerschnitt hinreichend gut bekannt sind, was für den Aufbau am HMI gegeben war [bohne98a]. Die ERDA-Messungen an den Zn-Schichten wurden jeweils nach 8 bzw. 14 Monaten wiederholt, um die Stabilität der Proben sicher zu stellen. Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, zeigte sich dabei eine hinreichende Stabilität der Proben; d. h. im Rahmen der Messgenauigkeit ergaben sich keine Unterschiede zwischen den Proben. Die Absolutkonzentrationen wurden mit den nuklearen Methoden jeweils für  $\approx 1 \mu\text{m}$  der Beschichtung bestimmt, während mit GD-OES qualitativ eine homogene Verteilung bis in eine Tiefe von  $\approx 7\text{-}8 \mu\text{m}$  nachgewiesen wurde.

Probe	Direkt nach Abscheidung	Nach 8 Monaten	Nach weiteren 6 Monaten
Zn(H) #1	$10,2 \pm 1,0$	$9,7 \pm 1,0$	$10,2 \pm 1,0$
Zn(H) #2	$1,2 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$
Zn(H) #3	$0,5 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$

**Tabelle 1:** H-Konzentration in elektrolytisch abgeschiedenem Zn (Kandidat für ein zertifiziertes Referenzmaterial), gemessen mit ERDA (vgl. [hodoroaba08]). Die Werte sind jeweils über den obersten  $1 \mu\text{m}$  des Tiefenprofils gemittelt. An den drei Proben wurden jeweils nach 8 und 14 Monaten nochmals Messungen durchgeführt. Auch die von der BAM durchgeführten NRA-Messungen (nicht aufgelistet) stimmen im Rahmen des Messfehlers überein.

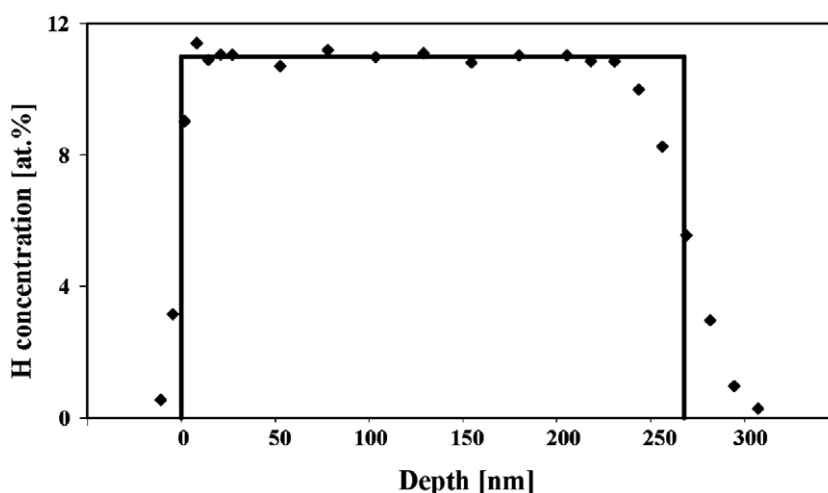
Auch die kohlenstoffreichen Hartbeschichtungen WC(H), welche mittels reaktivem Magnetron-Sputtern hergestellt wurden, wiesen bei ERDA-Messungen über den entsprechenden Zeitraum eine gute Stabilität auf. ERDA-Messungen wurden dabei an zwei Proben mit  $22.1 \pm 2.0$  und  $18.4 \pm 2.0$  Atom% durchgeführt.

Als vielversprechendster Kandidat für ein zertifiziertes Referenzmaterial erwiesen sich jedoch amorphe Si-Schichten [reinholz08]. In diesen Schichten ist H chemisch gebunden und selbst unter intensiver Ionenbestrahlung stabil [wyrsch06]; auch die Si-Matrix wird nicht zersetzt. Außerdem ließ sich in amorphem Si vergleichsweise einfach ein kastenförmiges Konzentrationsprofil erzeugen, s. Abbildung 3. Ferner existiert bei der Analytik mit NRA keine

konkurrierende Kernreaktion zur Reaktion  ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N},\alpha\gamma){}^{12}\text{C}$ , so dass das Material auch als NRA-Referenzmaterial genutzt werden kann. Das Material erfüllt damit die Kriterien hinsichtlich Stabilität, Homogenität und Rückführbarkeit, die in den internationalen Richtlinien für Qualitätssicherung in Forschung und Entwicklung definiert werden [adams98].

Die amorphen Si-Sichten wurden mittels CVD (*Chemical Vapour Deposition*, [moravej04]) auf einkristallinen Si-Wafern in 100-Orientierung aufgebracht. Im Prinzip wird dabei Si aus einer Mischung von gasförmigem Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und  $\text{H}_2$  in einer hochfrequenten Plasma-Entladung auf dem Substrat abgeschieden.

Die Rückführbarkeit wurde durch einen Ringversuch belegt und das entsprechende Material anschließend erstmals ein zertifiziertes Referenzmaterial für Wasserstoff in dünnen Schichten als BAM-Standard (BAM-S107 bis BAM-S110) [reinhholz07] angeboten.



**Abbildung 3:** Mit NRA gemessenes, kastenförmiges, H-Tiefenprofil in amorphem Si, aus [reinhholz08].

### 2.1.2 Kalibrierung analytischer Methoden mit Hilfe standardfreier nuklearer Rückstreuungsmessungen

#### Kalibrierung eines Infrarotspektrometers

Die ERDA-Messapparatur wurde in zahlreichen gemeinsamen Studien mit Dritten auf verschiedensten Gebieten verwendet, bei denen eine Charakterisierung dünner Schichten *in situ*, d. h. ohne chemische Aufarbeitung oder

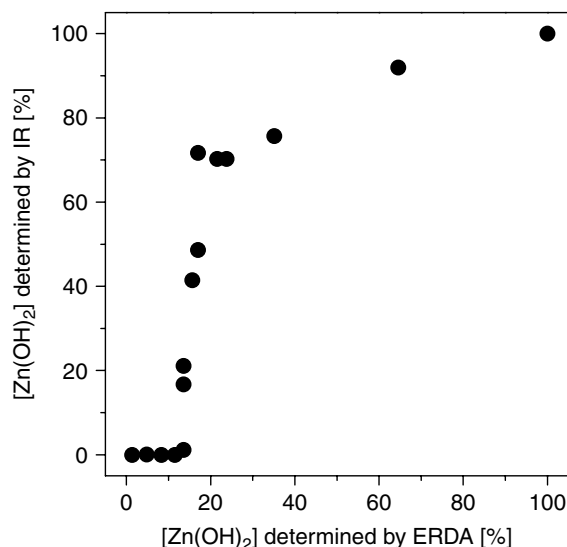
Zerstörung der Probe, von Interesse war. Aber auch innerhalb des HMI existierten zahlreiche Zusammenarbeiten bezüglich der chemischen Charakterisierung von Dünnschichtsolarzellen. Oft war dabei die Anzahl der zu untersuchenden Proben relativ hoch. Da aber die ERDA sowohl von der Messzeit limitiert als auch von der Analyse der Messergebnisse her sehr aufwändig war, kam die Idee auf, andere am HMI vorhandene Methoden mit Hilfe von ERDA zu kalibrieren. Konkret wurde das am System Zinkoxid/Zinkhydroxid gezeigt.

ZnO-Schichten, die mit Hilfe des ILGAR-Verfahrens (*Ion Layer Gas Reaction*, zu Details s. Publikation [bär00]) erhalten werden, werden als Fensterschichten in Dünnschichtsolarzellen verwendet. Die Stabilität der erhaltenen Zellen hängt allerdings empfindlich von der genauen Schichtzusammensetzung ab [bär02b], insbesondere dem Oxid-Hydroxid-Verhältnis. Das ILGAR-Verfahren führt zunächst zu  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schichten, die thermisch zu ZnO dehydratisiert werden.

Die Idee war, die nukleare ERDA-Technik auf Grund Ihrer Qualität als Absolutmethode zur Kalibrierung eines FTIR-Gerätes (*Fourier Transform Infrared-Spektrometer*) einzusetzen, das am Hahn-Meitner-Institut routinemäßig zur Charakterisierung von ZnO-Fensterschichten von Dünnschicht-Solarzellen eingesetzt wurde. Da die Infrarot-Spektroskopie eine molekulspektroskopische Methode ist, ERDA als nukleare Technik jedoch nicht auf chemische Bindungen sensitiv ist, musste sichergestellt werden, dass das zu untersuchende Schichtsystem aus Komponenten bestand, die auch mit ERDA-Messungen unterscheidbar waren. Dafür wurde ein ternäres Diagramm zur Darstellung der ERDA-Messergebnisse verwendet [strub04] und für eine Interpretation stöchiometrischer Beziehungen auf Basis chemischer Kriterien genutzt (s. Abschnitt 2.2.1). So konnte demonstriert werden, dass es schlüssig ist, eine Zusammensetzung der vorliegenden Proben auf zwei Phasen (Zinkoxid und Zinkhydroxid) zurückzuführen. Das bedeutet letztlich, dass der mit ERDA gemessene Wasserstoff mit dem Vorhandensein von Zinkhydroxiden eindeutig korreliert ist. Dadurch konnte eine Kalibrierung einer molekulspezifischen Methode wie FTIR für das untersuchte System legitimiert werden. Die resultierende Abhängigkeit ist in Abbildung 4 dargestellt.

### Kalibrierung und Validierung von SIMS-Daten

In der Veröffentlichung [bohne04] wurde die Idee der Kalibrierung anderer Messmethoden auf die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) erweitert. Mit dieser Methode wurden am HMI unter anderem Chalkopyritschich-

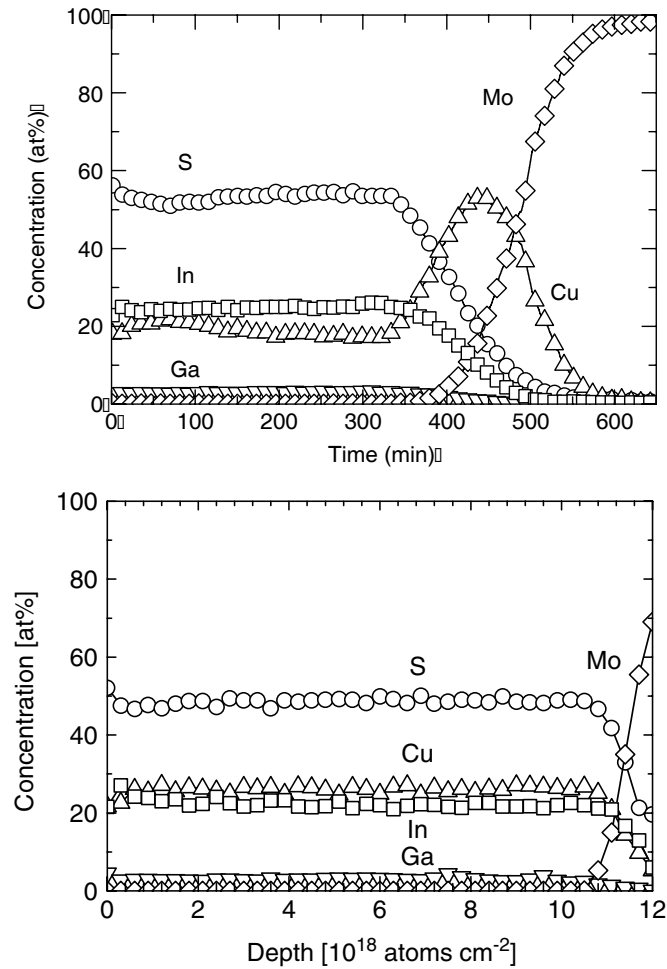


**Abbildung 4:** Abhängigkeit der Messung des ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub>-Verhältnisses mit FTIR von der mit ERDA ermittelten Stöchiometrie (aus [strub04]).

ten vermessen. Chalkopyrite sind vielversprechende Absorbermaterialien für Dünnschichtsolarzellen. Ihre fotoelektrische Qualität hängt stark von ihrer Stöchiometrie und der Verteilung der Elemente innerhalb der Schicht ab. Aus diesem Grund werden unterschiedliche Depositionstechniken angewandt, unter anderem die physikalische Dampfabscheidung (physical vapour deposition, PVD [kaigawa02]).

In der vorliegenden Arbeit wurden die PVD-Abscheideparameter variiert, um die *performance* der resultierenden Solarzellen zu maximieren. Die Zusammensetzung der resultierenden Schichten wurde dazu standardmäßig mit SIMS (Sekundärionen-Massenspektrometrie) untersucht. Bei der Untersuchung von Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>-Absorbern wurde beobachtet, dass an der Grenzfläche der Absorberschicht zum (Molybdän)-Rückkontakt der Solarzellen unerwarteterweise eine etwa dreifach erhöhte Kupferkonzentration in einer mehrere hundert nm dicken Schicht gemessen wurde (Abbildung 5 oben zeigt die mit SIMS gemessenen Tiefenprofile).

Zum Ausschluss eines Artefakts der nicht zerstörungsfreien Messmethode wurden ERDA-Messungen an den Schichten durchgeführt. Bei diesen zerstörungsfreien (s. o.) Messungen konnte keine erhöhte Kupferkonzentration an der Grenzfläche gemessen werden. Bei der mit SIMS ermittelten, scheinbar erhöhten Kupferkonzentration an der Grenzfläche handelt es sich also um



**Abbildung 5:** Vergleichsmessung SIMS (oben) / ERDA (unten). Die SIMS-Messung zeigt durch den Abtrageprozess bedingte Artefakte (scheinbare Cu-Schicht), die ERDA-Messung zeigt hingegen ein gleichmäßiges Tiefenprofil (aus [bohne04]).

ein Messartefakt. Gleichzeitig konnte bestätigt werden, dass die Proben die erwartete Stöchiometrie Cu:(Ga+In):S von 1:1:1 aufwiesen, was sich ebenfalls aus den SIMS-Messungen nicht ohne Kalibrierung entnehmen ließ.

### 2.1.3 Limitierungen von ERDA-Messungen

Wie bereits in Abschnitt 1.3.2 erwähnt, unterliegen ERDA-Daten gewissen Limitierungen. In Ergänzung zur erstmaligen Beschreibung der ERDA-Apparatur am HMI [bohne98a] wurden in der Arbeit [strub03] Messergebnisse zusammengestellt, die diese Limitierungen belegen, und es werden Wege aufgezeigt, sie bei der Auswertung zu berücksichtigen.

Dies betrifft vor allem drei Faktoren:

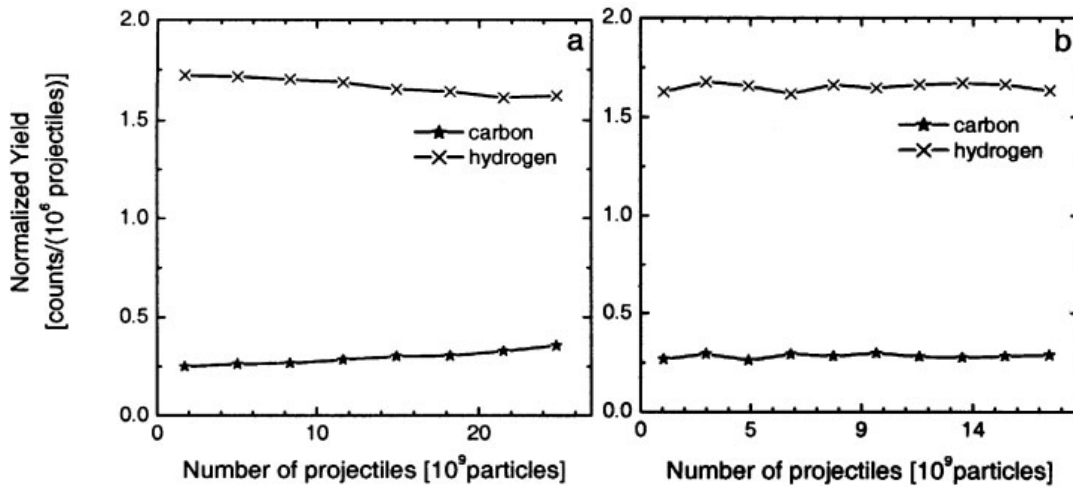
1. Die Veränderlichkeit der Proben mit der Zeit,
2. die Oberflächenrauigkeit von Proben, vgl. die Arbeiten [bohne02], [lindner02] und
3. die Unsicherheiten in den Auswertungen, die durch die ungenügenden (semiempirischen) Werte für den Energieverlust schneller Ionen in Materie zustande kommen.

Die Veränderlichkeit der Proben mit der Zeit betrifft in erster Linie Wasserstoff. Es wird immer wieder beobachtet, dass sich die H-Gehalte der untersuchten Proben durch die thermische Belastung im Ionenstrahl ändern. Da die ERDA-Daten im *listmode* aufgenommen werden, kann dies prinzipiell relativ leicht korrigiert werden: Durch Teilauswertungen der Daten nur über einen Teil der Messzeit lässt sich die Zeitabhängigkeit des Gehalts feststellen und kann im einfachsten Fall linear zurückextrapoliert werden, s. Abbildung 6 (links).

Alternativ kann, wie in Abbildung 6 (rechts) im Vergleich dargestellt, durch Defokussierung und Intensitätsminderung des Ionenstrahls eine geringere thermische Belastung der Probe erreicht werden, so dass eine Degradation gar nicht erst stattfindet. Mittels einer längeren Messzeit können dennoch vergleichbare Projektilzahlen, also die gleiche Messgenauigkeit, erreicht werden.

Aber auch bei einem komplexeren Verhalten und nicht-linearen Verlusten können ggf. die Daten unter Anwendung von Effusionsmodellen [adel98], [ullersma00] auf den Ausgangszustand zurückextrapoliert werden, wie ebenfalls gezeigt werden konnte.

Ein Beispiel für die Effekte, die durch die ungenügenden (semiempirischen) Werte für den Energieverlust schneller Ionen in Materie zustande kommen, ist ebenfalls angeführt (s. Abbildung 7). Im konkreten Beispiel lässt sich das Energie-Spektrum von Se in einer Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Schicht ohne Korrekturen für die



**Abbildung 6:** Nachweis der Effusion von H aus einer ERDA-Probe. Alternativ kann der Konzentrationsverlauf linear auf den Messbeginn zurückextrapoliert werden (links), oder es wird bei einer geringeren Intensität des Ionenstrahls sichergestellt, dass keine Effusion stattfindet (rechts); die gleiche Messstatistik wird dann durch längere Messzeit erreicht (aus [strub03]).

Energieverluste  $dE/dx$  der beteiligten Ionen (Projektil  $^{129}\text{Xe}$ , Ejektil Se) nur unzureichend in SIMNRA simulieren. Eine bessere Anpassung kann erreicht werden, wenn die semiempirischen  $dE/dx$ -Werte, die SIMNRA verwendet, korrigiert werden. Dies kann entweder durch einen Korrekturfaktor für den Energieverlust von  $f_{Se} = 0.96$  für Se oder durch eine Kombination von  $f_{Se} = 1.03$  und  $f_{Xe} = 0.91$  erreicht werden. Dadurch kommt im vorliegenden Fall eine kleine Abweichung bzw. eine resultierende Ungenauigkeit zwischen beiden Möglichkeiten von ca. 1% zustande. Wie aus Abbildung 7 nicht unmittelbar hervorgeht, lässt sich ohne Verwendung von Korrekturfaktoren nur eine unzureichende Anpassung mit noch höherer Unsicherheit erreichen. Dies illustriert, dass eine genauere Kenntnis von  $dE/dx$ -Werten wünschenswert wäre. Bereits eine genauere Kenntnis eines der beiden Faktoren  $f_{Xe}$  bzw.  $f_{Se}$  wäre dazu ausreichend. Dies motivierte dazu, durch eine Modifikation der ERDA-Apparatur  $dE/dx$ -Werte zu bestimmen, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird [strub06]).



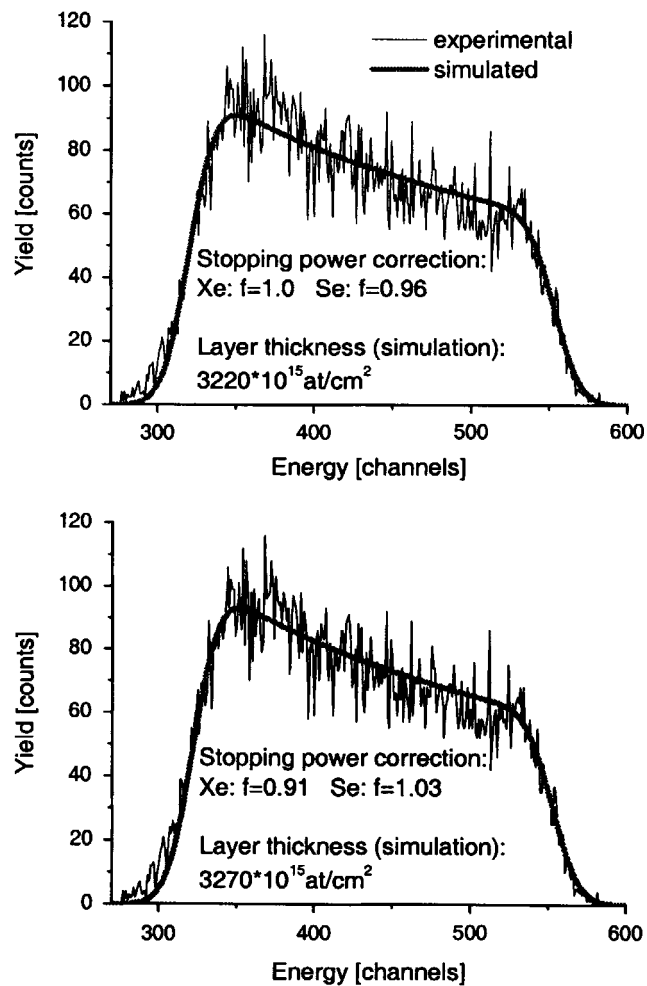


Abbildung 7: Stopping-Power-Korrekturen in SIMNRA (aus [strub03]).

#### 2.1.4 Messung des Energieverlusts von Schwerionen in verschiedenen Materialien

Wie in Abschnitt 2.1.3 ausgeführt, ergeben sich aus Ungenauigkeiten der Kenntnis des spezifischen Energieverlusts ( $dE/dx$ -Wert, „stopping power“) von Ionen in Materie Unsicherheiten bei der Auswertung von ERDA-Daten. Es wurde daher die Idee verfolgt, ERDA-Messungen zur Bestimmung der Schichtdicken dünner selbsttragender Reinstmetallfolien durchzuführen und so  $dE/dx$ -Werte abzuleiten [strub06]. Durch die Verwendung der ERDA-Ejektile als Sonden können somit Inkonsistenzen der bei der Auswertung der

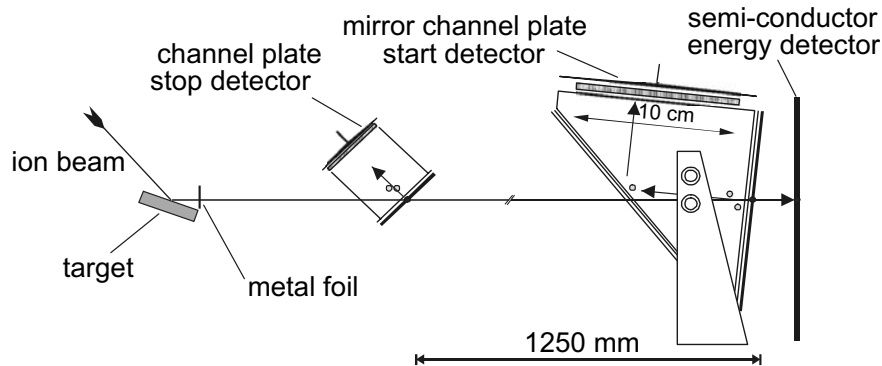
Daten verwendeten  $dE/dx$ -Werte aufgedeckt und systematische Abweichungen von publizierten Werten quantifiziert werden.

Allgemein ist für die Ionenstrahlanalytik die Kenntnis des spezifischen Energieverlustes von Ionen in Materie unumgänglich. Dies betrifft die Erstellung von Tiefenprofilen mit RBS, ERDA und NRA gleichermaßen. Mit gegenwärtigen Modellen kann der spezifische Energieverlust nicht *ab initio* berechnet werden, sondern wird semiempirisch ermittelt, z. B. mit dem weit verbreiteten Programm SRIM [srim13]. Da die  $dE/dx$ -Werte sowohl vom Projektil und seiner Energie als auch von der elementaren Zusammensetzung des Targets abhängen, sind teilweise nur spärliche empirische Daten vorhanden, insbesondere für schwerere Projektile. Daher können exakte Messungen des Energieverlusts von Ionen in Materie wertvolle Informationen liefern: Einerseits können bei der Auswertung von Ionenstrahlanalytischen Messdaten etwa mit SIMNRA [mayer01] unmittelbar Korrekturfaktoren für die verwendeten  $dE/dx$ -Werte eingeführt werden, andererseits können letztlich die semiempirischen Modelle in SRIM und verwandten Programmen selbst angepasst oder korrigiert werden.

In jüngerer Vergangenheit wurden entsprechende Messungen entweder mit möglichst dünnen Absorber-Folien und einem Flugzeitdetektor durchgeführt [whitlow02], [zhang04] oder mit Hilfe eines strukturierten Absorbers, der auf einem Energie-Detektor plaziert wurde [timmers04]. Im vorliegenden Fall wurden hingegen relativ dicke Absorber-Folien verwendet [strub06]. Dadurch werden zwar letztlich keine differentiellen, sondern integrale  $dE/dx$ -Werte bestimmt, jedoch ist damit eine genauere Bestimmung der Dicke (bzw. der Massebelegung in  $g/cm^2$ ) möglich. Den prinzipiellen Aufbau zeigt Abbildung 8.

Verschiedene Proben (Borsilikatglas, Au auf Si-Trägermaterial und Cu auf C-Trägermaterial) wurden mit 350 MeV Au-Ionen bestrahlt. Die Flugzeit der Ejektile wurde jeweils mit und ohne eine zusätzlich hinter dem Target eingebrachte Absorberfolie gemessen. Als Absorber wurden nominell 5  $\mu m$  dicke Folien eingesetzt (Fe, Ag, Au, Goodfellow Produktnummern FE000100, AG000130 and AU000110). Ausgewertet wurden jeweils die Flugzeit-Spektren von  $^{10}B$ ,  $^{11}B$ , O, Al, Si, Ba (Glasprobe), Cu und Au. Parallel wurde der Energieverlust von  $\alpha$ -Partikeln einer radioaktiven Quelle ( $^{212}Bi/^{212}Po$ ) gemessen.

Der Energieverlust wurde aus der Differenz zwischen den Werten mit und ohne Absorberfolie errechnet (Details in der Arbeit [strub06]) und konnte mit den Werten verglichen werden, die SIMNRA auf Basis der Ziegler-Biersack-Datenbank [ziegler84] bereitstellt. Als Foliendicke wurde nicht die nominelle, sondern die gemessene Dicke der Absorberfolien verwendet. Das so erhaltene



**Abbildung 8:** Modifizierter Aufbau der ERDA-Apparatur am HMI mit zusätzlich eingesetztem Folienträger zur Messung des Energieverlustes von Ionen in Metallfolien (aus [strub06]).

Ergebnis ist in [Abbildung 9](#) dargestellt<sup>21</sup>.

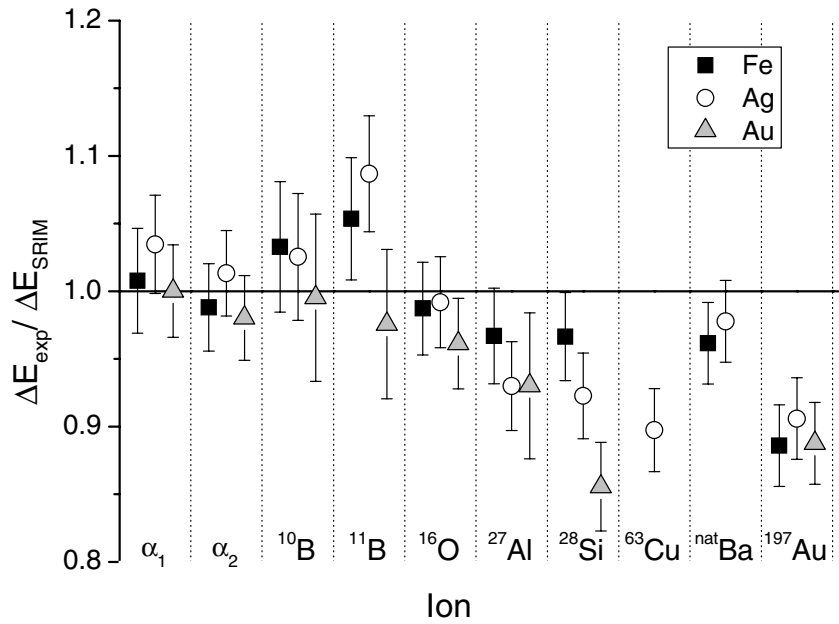
Die meisten der gemessenen  $dE/dx$ -Werte stimmen im Rahmen von  $1\sigma$  mit den semiempirischen Daten überein. Im Wesentlichen gibt es zwei Abweichungen, die  $3\sigma$  überschreiten:

Erstens wird der Energieverlust von Si in Au offenbar von SRIM signifikant überschätzt. Das korrespondiert mit der empirischen Beobachtung, dass sich die exakte Anpassung von Si-Spektren innerhalb von SIMNRA oft als schwierig erwies und in der Regel mit Korrekturfaktoren  $f < 1$  besser erreicht werden konnte.

Zweitens erweist sich für alle drei verwendeten Folien der Energieverlust von Au als klein gegenüber den semiempirischen Werten. Die Werte für die beiden Bor-Nuklide, O, Al und Ba befinden sich in guter Übereinstimmung mit dem Modell. Die Daten von Si, Cu und Au zeigen uneinheitliche (Si) bzw. einheitliche Abweichungen in den verschiedenen Folien. Im Allgemeinen scheint seitens des Modells eine Tendenz zu bestehen, den Energieverlust schwererer Elemente zu überschätzen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Bestimmung des Energieverlustes von Ionen in Materie immer noch Herausforderungen an den Experimentator stellt, die aber zumindest im Einzelfall die Genauigkeit von Auswertungen verbessern helfen. Eine (vermutlich teils notwendige) Korrektur der semiempirischen Modelle kann allerdings nur auf einer deutlich belastba-

<sup>21</sup>Obwohl die von SIMNRA und SRIM bereitgestellten Werte in der Praxis aus technischen Gründen geringfügig voneinander abweichen, sind die semiempirischen Daten in der Grafik mit „SRIM“ bezeichnet.



**Abbildung 9:** Für verschiedene Glasbestandteile (und das Projektil Gold) erhaltene spezifische Energieverluste in Fe, Ag und Au, normiert auf die Werte aus der Literatur (aus [strub06]).

renen Datenbasis aufbauen, als die vorliegende Einzelstudie liefern kann.

## 2.2 Nutzung von Teilchenbeschleunigern zur Untersuchung chemischer Aspekte

Nachdem im vorigen Abschnitt erläutert wurde, wie Teilchenbeschleuniger für Kalibrierungen eingesetzt und wie diese Analytik weiter verbessert werden kann, wird in diesem Abschnitt der Bogen zurück zur Chemie geschlagen.

Während im Allgemeinen die in dieser Arbeit verwendeten Methoden keine direkten chemischen Rückschlüsse erlauben, so gibt es doch Berührungspunkte, wie bereits in Abschnitt 2.1.2 dargestellt wird. Auf Grund der in der Arbeit [bohne04] dargestellten Messergebnisse konnte die erwartete Stöchiometrie einer Chalkopyrit-Schicht bestätigt werden. Daraus ergab sich die Idee, auch andere Datensätze hinsichtlich systematischer Variationen in der Stöchiometrie zu untersuchen, um gegebenenfalls chemische Schlussfolgerungen ziehen zu können.

Zunächst wird im Folgenden darauf eingegangen, wie die zunächst rein stöchiometrischen Daten, die sich als Ergebnisse der Messungen mit ERDA ergeben, chemisch interpretiert und zum Prozessverständnis genutzt werden können [thamm05], [strub08a]. Obwohl ERDA keine dynamische Messmethode darstellt, können Ergebnisse jedoch zum Verständnis mikroskopischer (Diffusions-)Prozesse beitragen [rusu09].

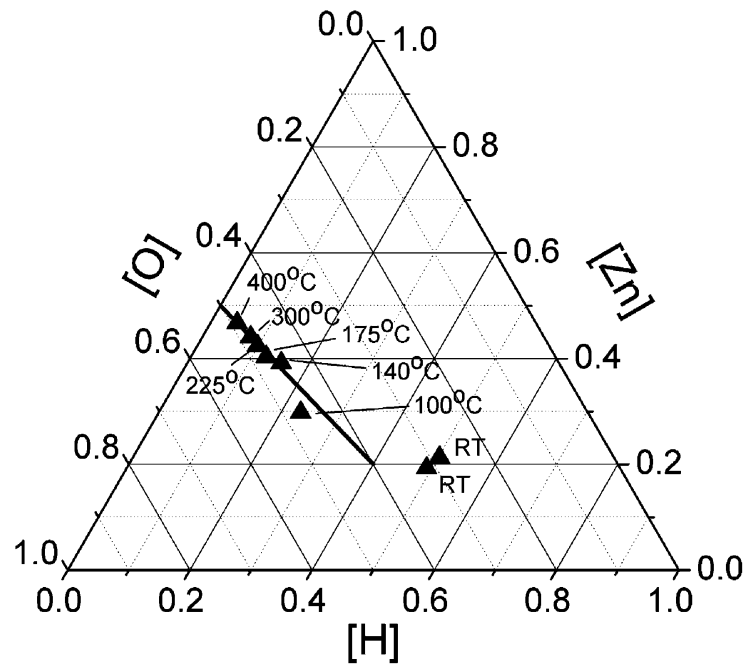
Eine bereits einschlägig bekannte Methode ist die Messung der Feinstruktur von Röntgenspektren. Hier wird beispielhaft zwei Anwendungen dargestellt [strub08b], [strub08a].

### 2.2.1 Chemische Interpretation nuklearer Messdaten

In der Publikation [strub04] (s. Abschnitt 2.1.2) wurden erstmals die ERDA-Messergebnisse chemisch diskutiert, d. h. die Stöchiometrien einzelner Messproben wurden zueinander in Beziehung gesetzt. In der Arbeit [thamm05] wurde die Idee weiter ausgebaut, eine Interpretation chemischer Sachverhalte für einen relativ großen Datensatz von ERDA-Daten durchzuführen. Dafür wurde zur Auftragung von Messdaten mehrerer ähnlicher Proben ein ternäres Diagramm gewählt. Dies gestattet eine relativ einfache chemische Deutung der Messergebnisse als Ergebnis der Prozessparameter, die bei der Herstellung der Messproben verwendet wurden. In der kurz darauf publizierten Arbeit [strub05] wurde die in der Publikation [thamm05] dargestellte Idee auf weitere chemisch-physikalische Systeme erweitert.

### Zusammensetzung von ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub>-Schichten

Zinkoxid-Schichten (ZnO) dienen in Dünnschichtsolarzellen als Fenster-schichten. Abbildung 10 zeigt die Zusammensetzung von Zinkoxid-Schichten, die mit dem ILGAR (Ion Layer Gas Reaction) Verfahren bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden (vgl. [bär00]). Bei der Interpretation der Lage der Zusammensetzung im ternären Diagramm zeigt sich, dass die Zusammensetzung stets nahe an der Linie zwischen reinem Zinkoxid und hydratisiertem Zinkoxid (also Zn(OH)<sub>2</sub>) liegt. Dies erlaubt die Annahme, dass die Proben im Wesentlichen aus einer Mischung dieser beiden Komponenten bestehen. Auf der Basis dieser Annahme wurde, wie bereits in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, ein FT-IR-Spektrometer kalibriert [strub04].



**Abbildung 10:** Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung von ZnO<sub>2</sub>/Zn(OH)<sub>2</sub>-Schichten im ternären Diagramm Zn-O-H (aus [strub05]).

### Zusammensetzung von BCN-Schichten

Borcarbonitrid (BCN) ist ein keramisches Material, das als Hartbeschichtung Verwendung findet. Von besonderem Interesse sind dabei die hohe thermische

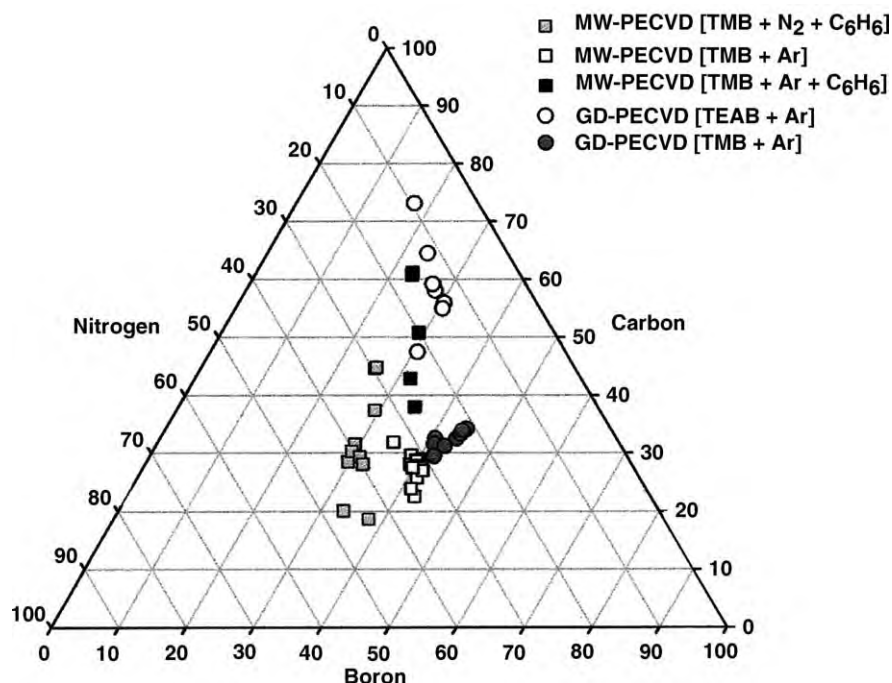
Beständigkeit und die niedrigen Reibungskräfte bei mechanischer Belastung. Beide Parameter, Härte und Reibungseigenschaften werden allerdings stark von der Stöchiometrie der drei Komponenten bestimmt. Daher ist der Einfluss von Prozessparametern bei der Schichterzeugung auf die genaue Zusammensetzung von hohem Interesse [thamm05]. Die hier beschriebenen Schichten wurden mittels PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) erzeugt.

Abbildung 11 zeigt die mit ERDA gemessene Zusammensetzung von über 30 verschiedenen BCN-Proben unter Variation der Prozessparameter. Im ternären Diagramm zeigen sich deutlich verschiedene Gruppen von Proben: Beispielsweise verschiebt die Verwendung von  $N_2$  als Plasmagas die Stöchiometrie in Richtung eines höheren N-Gehaltes, was intuitiv verständlich ist. Die Zugabe von Benzol ( $C_6H_6$ ) als zusätzliche Kohlenstoffquelle zur *precursor*-Mischung resultiert in einem höheren Kohlenstoffgehalt. Ersetzt man Benzol durch Toluol (der Übersichtlichkeit halber nicht in der Abbildung enthalten), wird hingegen kein solcher Effekt beobachtet. Der Einsatz von TMB (Trimethylborazin) anstelle von TEAB (Triethylamin-Boran) als *precursor* erhöht ebenfalls den Kohlenstoffgehalt. Die Variation anderer Parameter, z. B. Substratmaterial oder Art der Plasmaerzeugung mit Mikrowelle oder Glühentladung, zeigte hingegen keine Auswirkung.

### Zusammensetzung von Si:Ge-Schichten

Auch bei der Zusammensetzung einer Reihe von Si:Ge-Schichten kann bei der Betrachtung im ternären Diagramm ein Trend ausgemacht werden (s. Abbildung 12). Alle Proben enthalten einen Anteil von H. Da die Schichten bei etwa  $600\text{ }^\circ\text{C}$  epitaktisch aus  $SiH_4$  und  $GeH_4$  abgeschieden werden, ist im Prinzip nicht verwunderlich, dass ein gewisser Anteil von H aus dem Produktionsprozess in den Proben enthalten ist. Auffällig ist allerdings, dass der H-Gehalt eindeutig mit dem Si-Gehalt korreliert. Zur Verdeutlichung wurde in die Abbildung eine gerade Linie eingetragen, die alle möglichen Si/Ge/H Mischungen mit einem Si:H-Verhältnis von 6:1 repräsentiert und sehr gut mit den Messdaten korreliert. Es kann also mittelbar geschlossen werden, dass der enthaltene H an Si gebunden ist und dass im Schnitt etwa jedes sechste Si-Atom eine Bindung mit H eingeht.

Insgesamt wird in der Arbeit [strub05] belegt, dass ERDA-Messdaten von Probenreihen mit chemischen Eigenschaften in Zusammenhang gebracht werden können. Insbesondere die Darstellung in (ternären) „Phasendiagrammen“ erlaubt eine einfache qualitative Interpretation von Stöchiometrie-Trends in Abhängigkeit von Prozessparametern, die bei der Erzeugung der jeweiligen



**Abbildung 11:** Zusammensetzung von BCN-Schichten unter Variation der Prozessparameter (aus [thamm05]). Es können deutlich verschiedene Cluster erkannt werden. Abkürzungen: TMB: Trimethylborazin, TEAB: Triethylamin-Boran, GD: Plasmaerzeugung mit Glühentladung (glow discharge), MW: Plasmaerzeugung mit Mikrowellen

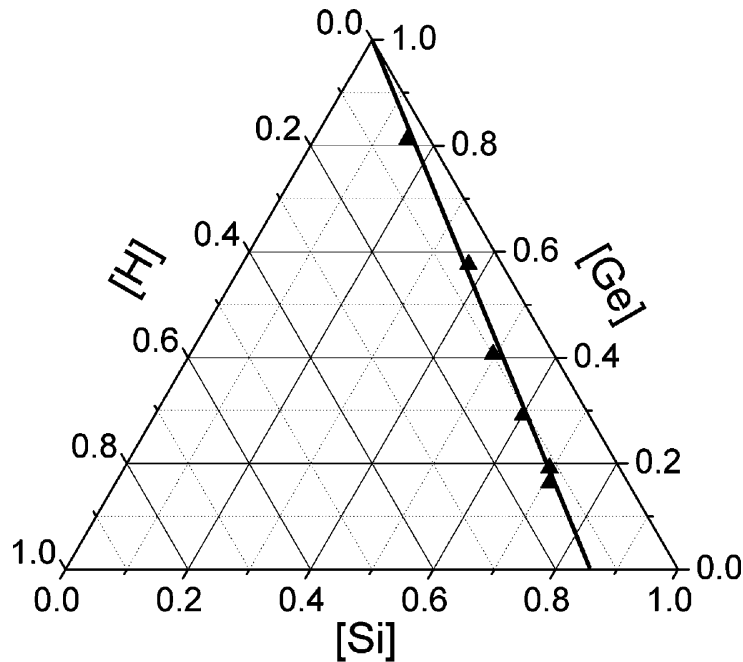
Schichten verwendet wurden. Eine plausible chemische Erklärung des Wasserstoffgehalts von Oxiden, die mit nasschemischen Methoden erzeugt wurden, ist beispielsweise das Vorhandensein von Restwasser in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur.

Wenngleich mit ERDA also kein direkter Nachweis bestimmter chemischer Verbindungen geführt werden kann, können doch chemisch plausible Schlussfolgerungen aus den Messergebnissen mehrerer Einzelproben abgeleitet werden.

### 2.2.2 Nachweis der Diffusion von CdS in einer Chalkopyrit-Absorberschicht von Dünnschichtsolarzellen

Zwischen der bereits angesprochenen Fenster- (z. B. ZnO) und Absorberschicht (z. B. Chalkopyrite) einer Dünnschichtsolarzelle befindet sich üblicher-





**Abbildung 12:** Zusammensetzung von Ge/Si:H-Schichten unter Variation der Prozessparameter (aus [strub05]).

weise eine Pufferschicht, z.B. aus CdS, die für die Anpassung der elektrischen und Gitter-Eigenschaften zwischen den Schichten nötig ist. Die Chalkopyrit-Absorberschichten sind gewöhnlich polykristallin, wobei die Korngrößen im Bereich der Absorptionslänge sichtbaren Lichtes liegen. Es steht zu vermuten, dass wie für andere polykristalline Systeme eine Rekombination an den Korngrenzen kritisch für das Erreichen hoher Photoströme sein könnte. Trotzdem liefern polykristalline Chalkopyrit-Dünnschichtzellen höhere Quantenausbeuten als Systeme mit einkristallinen Materialien [rockett90].

Es konnte sogar gezeigt werden, dass für die *Performance* einer solchen Zelle nicht nur die anfänglichen Eigenschaften der Absorber-Korngrenzen entscheidend sind, sondern dass eine Diffusion von S entlang der Korngrenzen während des Aufbringens der Pufferschicht sogar die Eigenschaften der endgültigen Solarzelle verbessern kann [rusu06], [glatzel08].

Zur Verifizierung dieser Diffusionseffekte wurden ERDA-Messungen an 2  $\mu\text{m}$  dicken CGSe-Schichten (Kupfergalliumselenid) durchgeführt, die mit Hilfe von CCSVT (*close-spaced vapor transport*) auf Mo-beschichtetem Kalknatronglas abgeschieden wurden [rusu04]. Anschließend wurden 30 nm dicke

CdS-(Puffer)-Schichten im chemischen Bad bei 60 °C aufgebracht. ERDA-Messungen wurden dabei einerseits von der Vorderseite durchgeführt, also an der CdS-Oberfläche des CdS/CGSe/Mo/Glas-Systems. Um Diffusionseffekte eindeutig von Tiefenauflösungseffekten unterscheiden zu können, wurden identische Schichten vom Mo/Glas-Substrat abgezogen (*lift-off*-Verfahren) und die Messungen von der Rückseite der CdS/CGSe-Schicht her wiederholt.

Die entsprechenden Elementtiefenprofile wurden mit KONZERT [bergmaier95] berechnet. Die Ergebnisse der Messungen von Vorder- und Rückseite sind konsistent: Sowohl Cd als auch S konnten innerhalb der CGS-Schicht nachgewiesen und das Diffusionsprofil bestimmt werden [rusu09]. Die Übereinstimmungen beider Messungen kann auch an den Na- und Cl-Profilen (Verunreinigungen) abgelesen werden [rusu04], [rusu05]. Aus den Daten ließ sich ein Diffusionskoeffizient in der Größenordnung von  $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ableiten.

### 2.2.3 XANES im Fluoreszenzmodus an Cr zur Bestimmung des Oxidationszustands

Es ist bekannt, dass die Wechselwirkung von Chrom mit biologischen Systemen in hohem Maße vom Oxidationszustand des Metalls abhängt: Obgleich Cr(III) beispielsweise vom menschlichen Körper nur schwer resorbiert wird, stellt es in dieser Form für Säuger ein essentielles Spurenelement dar. Cr(VI) hingegen ist toxisch und karzinogen.

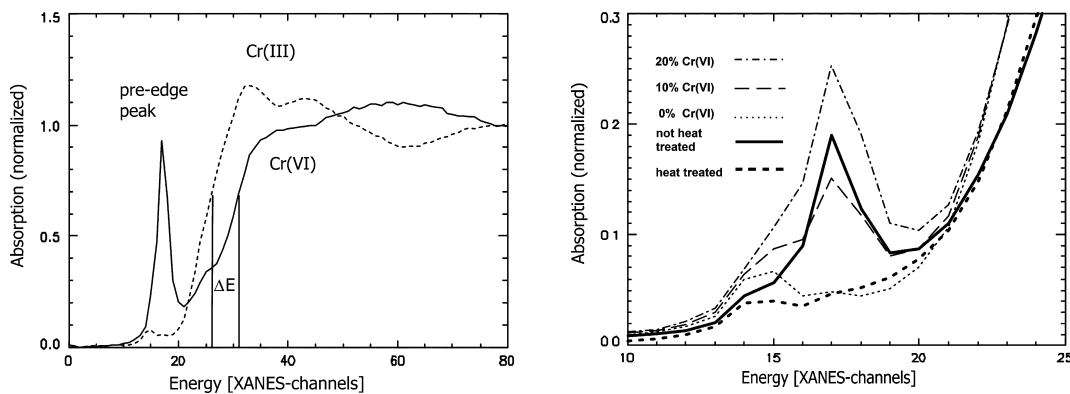
Holz wird oft mit Chromsalzen behandelt, um einen Befall mit Mikroorganismen zu verhindern, wofür Kombinationen von Kupfer- und Chromsalzen verwendet werden [nico04]. Diese Verfahren gehen im Allgemeinen von löslichen Cr(VI)-Verbindungen aus, die im Laufe der Behandlung reduziert werden, während Kupfer oxidiert wird. Mit Hilfe von XANES lassen sich Rückschlüsse über den Oxidationszustand bzw. die Koordinationszahl der betrachteten Atome ziehen. Im Falle von Cr zeigt der sechswertige Zustand eine sehr spezifische „prepeak“-Struktur [pattison01]. Diese ergibt sich dadurch, dass ein eigentlich verbotener s-d-Übergang in den Chromaten verstärkt wird. Durch die tetraedrische Koordination in Chromat- oder Dichromation mischen sich im Zentralatom p- und d-Anteile der Elektronenfunktionen [stöhr92].

Bei der Messung im Fluoreszenzmodus wird im Gegensatz zur klassischen Absorptionsspektrometrie nicht die Intensität der analytischen Strahlung vor und hinter der Probe gemessen, wozu eine minimale Transparenz der Probe nötig ist. Stattdessen wird die (elementspezifische) Röntgenfluoreszenzstrahlung gemessen, deren Intensität eine Funktion der Absorption ist.

Mit der vorliegenden Publikation [strub08b] konnte gezeigt werden, dass

XANES-Messungen im Fluoreszenz-Modus zur quantitativen Bestimmung des Oxidationszustands von Cr in Holzproben geeignet sind. Im Endergebnis enthalten alle Proben kein Cr(VI) mehr, wenn sie wärmebehandelt wurden.

Abbildung 13 verdeutlicht die Messergebnisse: Links ist die Verschiebung der Absorptionskante und Prepeak-Struktur im Absorptionsspektrum im Vergleich der XANES-Spektren von Cr(III) und Cr(VI) dargestellt. Für diese Messungen wurden entsprechende Lösungen eingesetzt. Auf der rechten Seite der Auftragung ist die Intensität des Prepeaks in nicht-wärmebehandelten Proben (durchgezogene Linie) und wärmebehandelten Proben (dick, gestrichelt) dargestellt. Im Vergleich zu Linearkombinationen der Spektren von reinem Cr(III) und reinem Cr(VI) mit unterschiedlichen Anteilen (gestrichelte Linien) kann geschlossen werden, dass die wärmebehandelten Proben praktisch kein Cr(VI) mehr enthalten. Die nicht wärmebehandelten Proben enthalten im Mittel ca. 14% Cr(VI), bezogen auf den Gesamt-Chromgehalt.



**Abbildung 13:** Cr(VI)-Gehalt behandelter Holzproben. Links: Verschiebung der Absorptionskante und Prepeak-Struktur in den XANES-Spektren von Cr(III) und Cr(VI). Rechts: Intensität des Prepeaks in nicht-wärmebehandelten Proben (durchgezogene Linie) und wärmebehandelten Proben (dick, gestrichelt) im Vergleich zu Linearkombinationen der Spektren von Cr(III) und Cr(VI) mit unterschiedlichen Anteilen (aus [strub08b]).

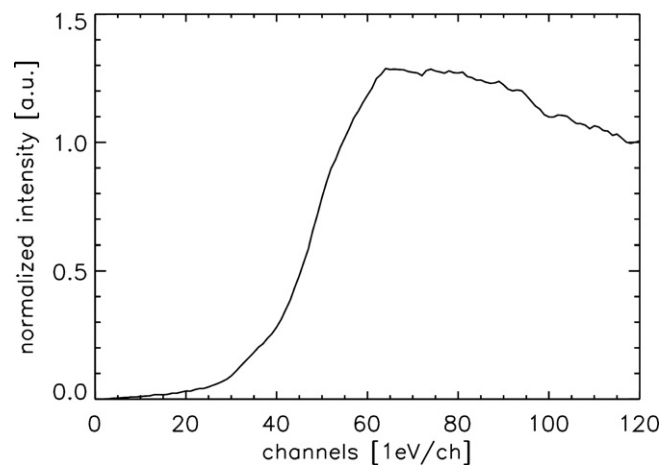
#### 2.2.4 Röntgenlinsen zur Entwicklung eines $\mu$ -XANES -Aufbaus

1993 wurde erstmals vorgeschlagen, Materialien mit niedriger Kernladungszahl  $Z$  zur Konstruktion fokussierender Röntgenlinsen zu verwenden [yang93]. Diese Materialien besitzen einen Brechungsindex, der geringer ist

als derjenige von Luft. Sie absorbieren Röntgenstrahlung nur schwach. Das Brechungsindexverhalten ermöglicht also eine (schwache) Fokussierung mit konkaven Strukturen und die schwache Röntgenabsorption erlaubt die Kombination vieler einzelner dieser schwach fokussierenden Strukturen zu einem insgesamt stärker fokussierenden Element.

Inzwischen werden solche zusammengesetzten Linsensysteme (*CRL, Compound Refractive Lenses*) verschiedentlich als Röntgenlinsen verwendet [snigirev96]. Die bei der BAM verwendeten Linsen bestehen aus wiederholten Kunststoff-Strukturen (SU-8) auf einem Si-Wafer [nazmov04]. Der Fokus der Linsen liegt etwa  $20.2 \pm 0.2$  cm von der Mitte des Wafers entfernt. Im experimentellen Aufbau konnte gezeigt werden, dass mit diesem System bei einer Auflösung im Bereich von ca.  $1 \mu\text{m}$  XANES-Spektren erhalten werden können [strub08a]. Obwohl die Strahlenergie für die Aufnahme von XANES-Spektren gegenüber dem Wert verstimmt werden muss, für den die Linse optimiert ist, bleiben Ort und Größe des Fokus hinreichend konstant.

Als Beispiel für eine Messung ist in Abbildung 14 das XANES-Spektrum eines Mo-Rückkontakts einer Dünnschichtsolarzelle gezeigt. Das Spektrum ähnelt demjenigen von reinem Mo, enthält aber auch Hinweise auf das Vorhandensein oxidischer Anteile. Dieses letzte Beispiel komplettiert zugleich gedanklich den Aufbau einer Dünnschichtsolarzelle.



**Abbildung 14:** MicroXANES Spektrum des Mo-Rückkontakts einer Solarzelle (Dicke  $1\text{-}2 \mu\text{m}$ ) (aus [strub08a]). Das Plateau direkt oberhalb der Absorptionskante deutet  $\text{MoO}_2$  an, während die Ausbuchtung in der Kante auf das Vorhandensein von reinem Mo hinweist (vgl. Spektren in [rau02]).

### 3 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird präsentiert, wie Teilchenbeschleuniger verwendet werden können, um analytische Verfahren zu kalibrieren und dünne Schichten chemisch zu charakterisieren. Dazu wurden elastische Kernstreuungsmethoden und Synchrotronstrahlung verwendet.

Die elastische Rückstreuung von Atomkernen wurde dazu genutzt, erstmals ein Referenzmaterial für Wasserstoff in dünnen Schichten zu zertifizieren. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Kernstreuungsmethoden zur Kalibrierung von weitverbreiteten, aber nicht standardfreien Messmethoden wie beispielsweise SIMS verwendet werden können. Obwohl die nuklearen Methoden insensitiv für die direkte Messung molekularer Effekte sind, können aus der Auswertung der Kernstreuendaten Rückschlüsse auf chemische Eigenschaften gezogen werden. Der Schlüssel dazu ist die Auswertung stöchiometrischer Trends ähnlicher Proben. Können diese konsistent chemisch interpretiert werden, wird sogar die Kalibrierung einer molekular basierten Messmethode wie Infrarotspektrometrie auf Basis nuklearer Daten möglich, wie gezeigt werden konnte. Das Verfahren der Auswertung exakt bekannter Stöchiometrien ähnlicher Proben wurde erfolgreich auf verschiedene Dünnschichtsysteme angewandt. Beiträge zu deren Verständnis und Weiterentwicklung wurden durch Messungen an Dünnschichtsolarzellen geliefert. Außerdem wurde der Energieverlust hochenergetischer Ionen in verschiedenen Materialien bestimmt, da diese Werte teilweise von den gängigen semiempirischen Modellen nur unzureichend wiedergegeben werden. Synchrotronstrahlung wurde für XANES-Messungen im Fluoreszenz-Modus eingesetzt. Es wurde beispielhaft gezeigt, dass eine quantitative Bestimmung von Cr(VI) in Holzproben möglich ist. Mittels Röntgenlinsen wurden an dünnen Schichten XANES-Spektren mit einer örtlichen Auflösung von 1  $\mu\text{m}$  gemessen.

Im Hinblick darauf, dass einige der beschriebenen Messmöglichkeiten leider nicht mehr zur Verfügung stehen, sei darauf verwiesen, dass der Autor mittlerweile ein weiteres auf Teilchenbeschleunigern basierendes Betätigungsfeld aufgegriffen hat. Die AMS nutzt ebenfalls Teilchenbeschleuniger für analytische Zwecke, und auch hier arbeiten Chemie und Physik Hand in Hand. Im speziellen Fall der Universität zu Köln findet die Nutzung des *CologneAMS* überwiegend im Dreieck Physik-Chemie-Geologie statt. Eine erste gemeinsame Arbeit wurde bereits bei der internationalen AMS-Konferenz 2014 eingereicht [strub14]. Aus der Messung von langlebigen kosmogenen Radionukliden an antarktischen Gesteinsproben wurde damit ein Beitrag zur Herleitung der Vereisungsgeschichte der Antarktis geleistet.

## 4 Auflistung der zur Habilitation eingereichten Publikationen

1. **Possibilities and limitations of ERDA: examples from the ERDA ToF set-up at the Hahn-Meitner-Institut**  
E. Strub, W. Bohne, S. Lindner, J. Röhrich  
*Surface and Interface Analysis* 35 (2003) 753  
[strub03]
2. **Intensity Calibration of an FT-IR spectrometer by Heavy-Ion ERDA**  
E. Strub, M. Bär, W. Bohne, Ch.-H. Fischer, B. Leupolt, S. Lindner, J. Röhrich, B. Schöneich  
*Nuclear Instruments and Methods B* 219-220C (2004) 499  
[strub04]
3. **Calibration of various analytical methods with heavy-ion ERDA**  
W. Bohne, S. Lindner, J. Röhrich, E. Strub  
*Surface and Interface Analysis* 36 (2004) 1089  
[bohne04]
4. **Characterization of PECVD Boron Carbonitride layers**  
T. Thamm, K.-U. Körner, W. Bohne, E. Strub, J. Röhrich, S. Stöckel, G. Marx  
*Applied Surface Science* 252 (2005) 223  
[thamm05]
5. **Hints on chemical information obtained by ERDA measurements**  
E. Strub, W. Bohne, J. Röhrich  
*Nuclear Instruments and Methods B* 240 (2005) 283  
[strub05]
6. **Determination of the energy loss of various elements in metal foils with the TOF-ERDA setup at the ISL Berlin**  
E. Strub, W. Bohne, J. Röhrich  
*Nuclear Instruments and Methods B* 249 (2006) 62  
[strub06]

7. **Potential candidates of Certified Reference Material for determination of hydrogen concentration with GD-OES - a feasibility study**  
V.-D. Hodoroba, D. Klemm, U. Reinholz, **E. Strub**, W. Bohne, J. Röhrich, V. Hoffmann, K. Wetzig  
*Journal of Atomic Analytical Spectrometry* 23 (2008) 460  
[\[hodoroba08\]](#)
8. **A thin-layer reference material for hydrogen analysis**  
U. Reinholz, W. Bremser, K.-W. Brzezinka, **E. Strub**, H.-P. Weise, S. Merchel  
*Nuclear Instruments and Methods B* 266 (2008) 2418  
[\[reinholz08\]](#)
9. **Measurements with Compound Refractive Lenses at the BAMline**  
**E. Strub**, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, E. Reznikova  
*Nuclear Instruments and Methods B* 266 (2008) 2165  
[\[strub08a\]](#)
10. **Determination of Cr(VI) in wood specimen: a XANES study**  
**E. Strub**, R. Plarre, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, U. Schoknecht, K. Urban  
*Nuclear Instruments and Methods B* 266 (2008) 2405  
[\[strub08b\]](#)
11. **Three-dimensional structure of the buffer/absorber interface in CdS/CuGaSe<sub>2</sub> based thin film solar cells**  
M. Rusu, M. Bär, S. Lehmann, S. Sadewasser, L. Weinhardt, C.A. Kaufmann, **E. Strub**, J. Röhrich, W. Bohne, I. Lauermann, Ch. Jung, C. Heske, M. Ch. Lux-Steiner  
*Applied Physics Letters* 95 (2009), 173502  
[\[rusu09\]](#)

## 5 Erklärung zum Anteil des Antragstellers an den Publikationen

Die Messungen zu den Daten aus den Publikationen 1 bis 8 und 11 wurden im Rahmen von ERDA-Messzeiten (*Elastic Recoil Detection Analysis*) am Zyklotron des Ionenstrahllabors am Hahn-Meitner-Institut (HMI, heute: Helmholtz-Zentrum Berlin) erhalten. Die Messzeiten, d. h. der Betrieb der ERDA-Apparatur, ihre Konfiguration und die Experimentbetreuung wurden von der ERDA-Arbeitsgruppe am HMI (W. Bohne, J.Röhrich und E. Strub, zeitweise S. Lindner) zu gleichen Teilen durchgeführt.

Das Manuskript der Publikation 1 stammt von E. Strub. Die zugrundeliegenden ERDA-Messungen wurden gemeinsam mit W. Bohne ausgewertet. Die weitergehende Interpretation der Daten stammt in etwas zu gleichen Teilen von allen vier Autoren.

Die Idee und das Manuskript der Publikation 2 stammen von E. Strub. Die ERDA-Messungen wurden überwiegend von E. Strub, gemeinsam mit W. Bohne ausgewertet. Die chemische Interpretation der Messdaten ist ein Konzept von E. Strub. Die Messproben entstammen einer Kollaboration mit einer Arbeitsgruppe aus dem Bereich Solarenergie innerhalb des HMI.

Das Konzept und das Manuskript der Publikation 3 wurde von E. Strub gemeinsam mit W. Bohne erarbeitet. Die ERDA-Messungen wurden gemeinsam mit W. Bohne ausgewertet.

Publikation 4 geht auf Arbeiten der ERDA-Arbeitsgruppe in Kollaboration mit der TU Chemnitz zurück; der überwiegende Anteil der zugrundeliegenden ERDA-Auswertungen stammt von E. Strub. Die chemische Interpretation der Messdaten stammt von E. Strub.

Publikation 5 wurde von E. Strub konzipiert, auch das Manuskript sowie der überwiegende Anteil der zugrundeliegenden Datenauswertungen stammt von E. Strub, gemeinsam mit W. Bohne. Die chemische Interpretation der Messdaten stammt von E. Strub.

Die Idee zu Publikation 6 stammt von E. Strub. Die Modifikation der Apparatur wurde von der ERDA-Arbeitsgruppe zu gleichen Teilen geplant



und durchgeführt. Die Auswertungen der ERDA-Messungen und die Berechnung der spezifischen Energieverluste führte E. Strub durch, der auch das Manuskript erarbeitete.

Die Publikationen 7 und 8 enthalten Daten von Messungen der ERDA-Gruppe am HMI, die etwa zu gleichen Teilen von E. Strub und W. Bohne ausgewertet wurden. Die zugehörigen Arbeiten wurden federführend von der BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) konzipiert und in Zusammenarbeit mit anderen Institutionen durchgeführt.

Die Publikation 11 entstammt einer Kooperation der ERDA-Arbeitsgruppe am HMI mit dem Bereich Solarenergie und weiteren Institutionen. Die beschriebenen ERDA-Messungen wurden von E. Strub und W. Bohne ausgewertet. Auch die Berechnung der Tiefenprofile stammt von E. Strub und W. Bohne.

Die Messungen zu den Daten aus den Publikationen 9 und 10 wurden an der BAMline (Beamline der BAM) an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung; heute ebenfalls Teil des Helmholtz-Zentrums Berlin) erhalten. Der Betrieb der BAMline, die Einrichtung des Experiments, die Programmierung und die Experimentbetreuung wurden in etwa zu gleichen Teilen von M.Radtke, U. Reinholz, H.Riesemeier und E. Strub durchgeführt.

Publikation 9 referiert die Zwischenergebnisse aus einem Projekt zur Einrichtung eines konfokalen Röntgenmikroskops mit Hilfe von *Compound Refractive Lenses*. Das Manuskript und die Auswertungen stammen überwiegend von E. Strub, der auch das MicroXANES-Experiment konzipierte.

Publikation 10 entstammt einer Kollaboration innerhalb der BAM. Das Manuskript stammt überwiegend von E.Strub. Der überwiegende Teil der Auswertung der Primär- und XANES-Spektren erfolgte durch E. Strub, gemeinsam mit M. Radtke. Die Programmierung zur Quantifizierung des Cr(VI)-Anteils in den Proben entwickelte E. Strub.

**6 Abdruck der zur Habilitation eingereichten Publikationen**

**1. Possibilities and limitations of ERDA: examples from the ERDA ToF set-up at the Hahn-Meitner-Institut**

**E. Strub**, W. Bohne, S. Lindner, J. Röhrich

*Surface and Interface Analysis* 35 (2003) 753

2. **Intensity Calibration of an FT-IR spectrometer by Heavy-Ion ERDA**  
E. Strub, M. Bär, W. Bohne, Ch.-H. Fischer, B. Leupolt, S. Lindner, J. Röhrich, B. Schöneich  
*Nuclear Instruments and Methods B 219-220C (2004) 499*

**3. Calibration of various analytical methods with heavy-ion ERDA**

W. Bohne, S. Lindner, J. Röhrich, E. Strub

*Surface and Interface Analysis* 36 (2004) 1089

4. **Characterization of PECVD Boron Carbonitride layers**

T. Thamm, K.-U. Körner, W. Bohne, **E. Strub**, J. Röhrich, S. Stöckel, G. Marx

*Applied Surface Science* 252 (2005) 223

**5. Hints on chemical information obtained by ERDA measurements**

**E. Strub**, W. Bohne, J. Röhrich

*Nuclear Instruments and Methods B 240 (2005) 283*

- [2] W. Bohne, J. Röhrich, G. Röscher, Nucl. Instr. and Meth. B 136–138 (1998) 633.
- [3] M. Bär, H.-J. Muffler, Ch.-H. Fischer, M.C. Lux-Steiner, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 67 (2000) 113.
- [4] E. Strub, M. Bär, W. Bohne, Ch.-H. Fischer, B. Leupolt, S. Lindner, J. Röhrich, B. Schöneich, Nucl. Instr. and Meth. B 219–220C (2004) 499.
- [5] T. Thamm et al., Surface and Interface Analysis, submitted.



**6. Determination of the energy loss of various elements in metal foils  
with the TOF-ERDA setup at the ISL Berlin**

**E. Strub, W. Bohne, J. Röhrich**

*Nuclear Instruments and Methods B 249 (2006) 62*

**7. Potential candidates of Certified Reference Material for determination of hydrogen concentration with GD-OES - a feasibility study**

V.-D. Hodoroaba, D. Klemm, U. Reinholz, E. Strub, W. Bohne, J. Röhrich, V. Hoffmann, K. Wetzig

*Journal of Atomic Analytical Spectrometry* 23 (2008) 460

8. **A thin-layer reference material for hydrogen analysis**

U. Reinholz, W. Bremser, K.-W. Brzezinka, **E. Strub**, H.-P. Weise, S. Merchel

*Nuclear Instruments and Methods B 266 (2008) 2418*

**9. Measurements with Compound Refractive Lenses at the BAMline**

**E. Strub**, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, E. Reznikova

*Nuclear Instruments and Methods B 266 (2008) 2165*

10. **Determination of Cr(VI) in wood specimen: a XANES study**

**E. Strub**, R. Plarre, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, U. Schoknecht,  
K. Urban

*Nuclear Instruments and Methods B 266 (2008) 2405*

11. **Three-dimensional structure of the buffer/absorber interface in CdS/CuGaSe<sub>2</sub> based thin film solar cells**

M. Rusu, M. Bär, S. Lehmann, S. Sadewasser, L. Weinhardt, C.A. Kaufmann, **E. Strub**, J. Röhrich, W. Bohne, I. Lauermann, Ch. Jung, C. Heske, M. Ch. Lux-Steiner

*Applied Physics Letters* 95 (2009), 173502

## Literatur

- [adams98] C. Adams, K. Cammann, H.A. Deckers, Z. Dubrowski, D. Holcombe, P. D. LaFleur, P. Radvilla, C. Rohrer, W. Steck, P. Vermaercke, Quality Assurance for Research and Development and Non-routine Analysis, EURACHEM/CITAC Guide 2, (1998) 18
- [adel98] M. E. Adel, O. Amir, R. Kalish, L. C. Feldman, Applied Physics 66 (1989), 3248 22
- [allsop06] N.A. Allsop, A. Schönmann, A. Belaidi, H.-J. Muffler, B. Mertesacker, W. Bohne, E. Strub, J. Röhrich, M.C. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, Thin Solid Films 513 (2006) 52 9
- [andres05] E. San Andrés, M. Toledano-Luque, A. del Prado, M. A. Navacerada, I. Mártil, G. González-Díaz, W. Bohne, J. Röhrich,, E. Strub, Journal of Vacuum Science and Technology A 23 (2005) 1523 9
- [bär00] M. Bär, H.-J. Muffler, Ch.-H. Fischer, M.C. Lux-Steiner, Solar Energy Materials and Solar Cells 67 (2000), 113 19, 29
- [bär02a] M. Bär, H.-J. Muffler, Ch.-H. Fischer, S. Zweigart, F. Karg, M. C. Lux-Steiner, Progress in Photovoltaics 10 (2002), 173
- [bär02b] M. Bär, Ch.-H. Fischer, H.-J. Muffler, Leupolt., Th. P. Niesen, F. Karg, M. Ch. Lux-Steiner, in: Proc. 29th IEEE PVSC, New Orleans, LA (2002) 636. 19
- [bär03] Bär, M., Rusu, M., Reiss, J., Glatzel, T., Sadewasser, S., Bohne, W., Strub, E., Muffler, H.-J., Lindner, S., Röhrich, J., Niesen, T.P., Karg, F., Lux-Steiner, M.C., Fischer, C.-H. In Kurokawa, K [u.a.] [Eds.] : Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (2003) 335 9
- [bär04] M. Bär, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, S. Lindner, M. C. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, T. Niesen, F. Karg: Journal of Applied Physics 96 (2004) 3857 9
- [banks04] J. C. Banks, J. F. Browning, W. R. Wampler, B.L. Doyle, C.A. LaDucca, J.R. Tesmer, C.J. Wetteland, Y.Q. Wang, Nuclear Instruments and Methods B 219–220 (2004), 444 16

- [beck95] U. Beck, G. Reiners, Th. Wirth, V. Hoffmann, F. Präßler, *Thin Solid Films* 290-291 (1996), 576 16
- [bengtson98] A. Bengtson and S. Hånström, *Proceedings of Fifth International Conference on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries*, ed. R. Tomellini, European Community, Luxembourg (1998), 47 16
- [bergmaier95] A. Bergmaier, G. Dollinger, C. M. Frey, *Nuclear Instruments and Methods B* 99 (1995), 488 9, 33
- [bohne02] W. Bohne, S. Lindner, J. Röhrich, *Nuclear Instruments and Methods B* 188 (2002), 55 22
- [bohne03] Bohne W. , Denker A. , Lindner S. , Opitz-Coutureau J. , Röhrich J. , Strub E.: . In: Duggan J.L. [u.a.] [Eds.] : *Application of accelerators in research and Industry : 17th international conference*. Denton, Texas, 12 - 16 November 2002. Melville, NY: American Institute of Physics, (AIP conference proceedings , 680) (2003) 424 9
- [bohne04] W. Bohne, S. Lindner, J. Röhrich, E. Strub, *Surface and Interface Analysis* 36 (2004) 1089 6, 13, 15, 19, 21, 28, 37
- [bohne98a] W. Bohne, G.-U. Reinsperger, J. Röhrich, G. Röscher, B. Selle, *Nuclear Instruments and Methods B* 136-138 (1998), 273 8, 9, 17, 22
- [bohne98b] W. Bohne, J. Röhrich, G. Röscher, *Nuclear Instruments and Methods B* 136-138 (1998), 633 9
- [boudreault04] G. Boudreault, R. G. Elliman, R. Grötzschel, S. C. Gujrathi, C. Jeynes, W. N. Lennard, E. Rauhala, T. Sajavaara, H. Timmers, Y. Q. Wangh, T. D. M Weijers, *Nuclear Instruments and Methods B* 222 (2004), 547 16
- [chromik06] S. Chromik, J. Huran, V. Strbík, M. Spanková, I. Vávra, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, P. Kovác, S. Stancek, *Superconductor Science and Technology* 19 (2006) 577 9
- [cockroft32] J. D. Cockroft, E. T. S. Walton, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* 137 (1932) 229 4



- [denker03] A. Denker, W. Bohne, J. Heese, H. Homeyer, H. Kluge, S. Lindner, J. Opitz-Coutureau, J. Röhrich, E. Strub, *Nukleonika* 48, supplement 2 (2003) 175 6, 9
- [denker05a] A. Denker, W. Bohne, J. Opitz-Coutureau, J. Rauschenberg, J. Röhrich, E. Strub, *Nuclear Instruments and Methods B* 239 (2005) 65 9
- [denker05b] A. Denker, W. Bohne, J.L. Campbell, Heide, T. Hopman, J.A. Maxwell, J. Opitz-Coutureau, J. Rauschenberg, J. Röhrich, E. Strub, *X-Ray Spectrometry* 34 (2005) 376 9
- [denker06] A. Denker, W. Bohne, J. Rauschenberg, J. Röhrich, E. Strub, in: Brandt, D. (ed.) *CAS - Cern Accelerator School Proceedings*, CERN Report, 2006-012, (2006) 417 9
- [dittrich05] Th. Dittrich, H.-J. Muffler, M. Vogel, T. Guminskaya, A. Ogacho, A. Belaidi, E. Strub, W. Bohne, J. Röhrich, O. Hilt, M. Ch. Lux-Steiner, *Applied Surface Science* 240 (2005) 236 9
- [ellmer06] K. Ellmer, I. Seeger, I. Sieber, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, R. Mientus, *Physica Status Solidi A* 203 (2006) 497 9
- [erokhina02] S. Erokhina, V. Erokhin, C. Nicolini, *Colloids and Surfaces A198-200* (2002), 645
- [gavrilov06] S. Gavrilov, I. Oja, B. Lim, A. Belaidi, W. Bohne, E. Strub, J. Röhrich, M.-Ch. Lux-Steiner, Th. Dittrich, *Physica Status Solidi A* 203 (2006), 1024 9
- [geiger1909] H. Geiger, E. Marsden, *Proceedings of the Royal Society of London A* 82 (1909), 495 7
- [glatzel08] Th. Glatzel, M. Rusu, S. Sadewasser, and M. Ch. Lux-Steiner, *Nanotechnology* 19 (2008), 145705 32
- [goerner01] W. Görner, M.P. Hentschel, B.R. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, R. Frahm, *Nuclear Instruments and Methods A* 467–468 (2001), 703
- [guerra08] M. F. Guerra, M. Radtke, I. Reiche, H. Riesemeier, E. Strub, *Nuclear Instruments and Methods B* 266 (2008), 2334 11
- [hahn39] O. Hahn, F. Straßmann, *Die Naturwissenschaften* 27 (1939) 11 3

- [hodoroaba99] V.-D. Hodoroaba, Th. Wirth, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 14 (1999), 1533 16
- [hodoroaba06] V.-D. Hodoroaba, V. Hoffmann, E. B. M. Steers, M. Griepentrog, A. Dück and U. Beck, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 21 (2006), 74 16
- [hodoroaba08] V.-D. Hodoroaba, D. Klemm, U. Reinholz, E. Strub, W. Bohne, J. Röhrich, V. Hoffmann, K. Wetzig, Journal of Atomic Analytical Spectrometry 23 (2008) 460 5, 11, 12, 15, 16, 17, 38
- [kaigawa02] R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk R, M. Ch. Lux-Steiner, Thin Solid Films 415 (2002) 266 20
- [kane92] P.P. Kane, Physics Reports. A Review Section of Physics Letters 218 (1992), 67
- [kratz03] J.V. Kratz, A. Nähler, U. Rieth, A. Kronenberg, B. Kuczewski, E. Strub, W. Brüchle, M. Schädel, B. Schausten, A. Türler, H. W. Gäggeler, D. T. Jost, K. E. Gregorich, H. Nitsche, C. Laue, R. Sudowe, P. A. Wilk, Radiochimica Acta 91 (2003) 59 6
- [li03] Z. Li, M. Schädel, J.V. Kratz, E. Strub, E. Jäger, B. Schausten, E. Schimpf, Nuclear Science, Techniques 12 (2001) 87
- [lindner02] S. Lindner, W. Bohne, A. Jäger-Waldau, M. Ch. Lux-Steiner, J. Röhrich, G. Vogl, Thin Solid Films 403/404, 442 22
- [martinez06] F.L. Martínez, M. Toledano, E. San Andrés, I. Mártil, G. González-Díaz, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub Thin Solid Films 515 (2006) 695 9
- [martinez07] F. L. Martínez, M. Toledano-Luque, J. J. Gandía, J. Cárabe, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, I. Mártil, Journal of Physics D: Applied Physics 40 (2007) 5256 9
- [mayer01] M. Mayer, SIMNRA Code, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik 1997-2001 9, 25
- [mayer97] M. Mayer, *SIMNRA Users Guide*, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, 1997. 9

- [moravej04] M. Moravej, S.E. Babayan, G.R. Nowling, X. Yang, R.F. Hicks, Plasma Sources Science and Technology 13 (2004), 8 **18**
- [nastasi94] M. Nastasi, J.W. Mayer, Materials Science and Engineering, R12, No. 1, 1994 **10**
- [nazmov04] V. Nazmov, E. Reznikova, J. Mohr, A. Snigirev, I. Snigireva, S. Achenbach, V. Saile, Microsystem Technologies 10 (2004), 716 **35**
- [neidhardt08] J. Neidhardt, S. Mráz, J. M. Schneider, E. Strub, W. Bohne, J. Röhrich, C. Mitterer Journal of Applied Physics 104 (2008) 063304 **9**
- [nico04] P.S. Nico, S.E. Fendorf, Y.W. Lowney, S.E. Holm, M.V. Ruby, Environmental Science and Technology 38 (2004), 5253 **33**
- [papathanasiou04] O. Papathanasiou, S. Siebentritt, W. Bohne, J. Klaer, I. Lauermann, K. Rahne J. Röhrich, M. Rusu, E. Strub, M.Ch. Lux-Steiner In:W. Hoffmann [Eds.]:19th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. Paris 7.-11- June 2004, Proceedings Munich, Florence: WIP, ETA, (2004) 1951 **9**
- [pattison01] D.I. Pattison, A. Levina, M.J. Davies, P.A. Lay, Inorganic Chemistry 40 (2001), 214 **33**
- [radtke09] M. Radtke, U. Reinholz, E. Strub, H. Born, Acta Praehistorica et Archaeologica 41 (2009) 29 **6, 11**
- [rau02] C. Rau, A. Somogyi, A. Bytchkov, A. Simionovici, Proceedings SPIE 4503 (2002), 249 **35**
- [reed90] W.P. Reed, Certificate of Analysis SRM 352c, Gaithersburg, NIST (1990) **16**
- [reinholz07] U. Reinholz, H.-P. Weise, K.-W. Brzezinka, W. Bremser, Zertifizierungsberichte BAM-S107, BAM-S108, BAM-S109, BAM-S110, Berlin (2007) **18**
- [reinholz08] U. Reinholz, W. Bremser, K.-W. Brzezinka, E. Strub, H.-P. Weise, S. Merchel, Nuclear Instruments and Methods B 266 (2008) 2418 **11, 12, 15, 17, 18, 38**
- [rockett90] A. Rockett, A. Agarwal, L.-C. Yang, E. Banda, G. Kenshole, C. J. Kiely, H. Talich, Conference Record of the 21st IEEE PVS, New York (1990), 764 **32**

- [rusu03] M. Rusu, S. Wiesner, S. Lindner, E. Strub, J. Röhrich, R. Würz, W. Fritsch, Th. Schedel-Niedrig, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) 8185 9
- [rusu04] M. Rusu, S. Wiesner, D. Fuertes Marrón, A. Meeder, S. Doka, W. Bohne, S. Lindner, Th. Schedel-Niedrig, Ch. Giesen, M. Heuken, M. Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films* 451 (2004), 556 32, 33
- [rusu05] M. Rusu, S. Doka, A. Meeder, R. Würz, E. Strub, J. Röhrich, U. Blöck, Schubert-Bischoff, W. Bohne, Th. Schedel-Niedrig, M. Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 352 9, 33
- [rusu06] M. Rusu, Th. Glatzel, A. Neisser, C. A. Kaufmann, S. Sadewasser, M. Ch. Lux-Steiner, *Applied Physics Letters* 88 (2006), 143510 32
- [rusu09] M. Rusu, M. Bär, S. Lehmann, S. Sadewasser, L. Weinhardt, C.A. Kaufmann, E. Strub, J. Röhrich, W. Bohne, I. Lauermann, Ch. Jung, C. Heske, M. Ch. Lux-Steiner, *Applied Physics Letters* 95 (2009), 173502 14, 28, 33, 38
- [sankapal05] B.R. Sankapal, A. Ennaoui, T. Guminskaya, Th. Dittrich, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, M.Ch. Lux-Steiner, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 142 9
- [seeger05] S. Seeger, R. Mientus, J. Röhrich, E. Strub, W. Bohne, K. Ellmer, *Surface, Coating Technology* 200 (2005) 218 9
- [snigirev96] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler, *Nature* 384 (1996), 49 35
- [srim13] SRIM2013 <http://www.srim.org> 9, 25
- [stöhr92] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin Heidelberg, NewYork (1992) 33
- [strub00] E. Strub, Dissertation, Universität Mainz (2000)
- [strub03] E. Strub, W. Bohne, S. Lindner, J. Röhrich, *Surface and Interface Analysis* 35 (2003) 753 6, 9, 13, 15, 22, 23, 24, 37
- [strub04] E. Strub, M. Bär, W. Bohne, Ch.-H. Fischer, B. Leupolt, S. Lindner, J. Röhrich, B. Schöneich, *Nuclear Instruments and Methods B* 219-220C (2004) 499 13, 15, 19, 20, 28, 29, 37

- [strub05] E. Strub, W. Bohne, J. Röhrich, Nuclear Instruments and Methods B 240 (2005) 283 13, 28, 29, 30, 32, 37
- [strub06] E. Strub, W. Bohne, J. Röhrich, Nuclear Instruments and Methods B 249 (2006) 62 9, 13, 15, 23, 24, 25, 26, 27, 37
- [strub08a] E. Strub, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, E. Reznikova, Nuclear Instruments and Methods B 266 (2008) 2165 14, 28, 35, 38
- [strub08b] E. Strub, R. Plarre, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, U. Schocknecht, K. Urban, Nuclear Instruments and Methods B 266 (2008) 2405 6, 14, 28, 33, 34, 38
- [strub14] E. Strub et al., eingereicht zur Internationalen AMS-Konferenz 2014 6, 36
- [tesmer95] J.R. Tesmer, M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Materials Research Society 1995 8
- [thamm04] T. Thamm, K.-U. Körner, S. Stöckel, G. Marx, E. Strub, W. Bohne, J. Röhrich In: Wielage B. [Ed.] : Neue Materialien und Verfahren in der Beschichtungstechnik: Tagungsband zum 7. Werkstofftechnischen Kolloquium in Chemnitz, 30. September bis 1. Oktober 2004. Chemnitz: TU, Lehrstuhl für Verbundstoffe (2004) (Schriftenreihe Werkstoffe und werkstofftechnische Anwendungen , Bd. 18). - ISBN 3-00-013553-7 275 9
- [thamm05] T. Thamm, K.-U. Körner, W. Bohne, E. Strub, J. Röhrich, S. Stöckel, G. Marx, Applied Surface Science 252 (2005) 223 13, 28, 30, 31, 37
- [thamm06] T. Thamm, D. Wett, W. Bohne, E. Strub, J. Röhrich, R. Szargan, G. Marx, W. A. Goedel, Microchimica Acta 156 (2006) 53 9
- [timmers04] H. Timmers, K. Stenström, M. Graczyk, H.J. Whitlow, Nuclear Instruments and Methods B 219-220 (2004), 263 25
- [toledano06] M. Toledano-Luque, E. San Andrés, J. Olea, A. del Prado, I. Mártil, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, Materials Science in Semiconductor Processing 9 (2006) 1020 9
- [toledano07] M. Toledano-Luque, E. San Andrés, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, F. L. Martínez, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, Journal of Applied Physics 102 (2007) 044106 9

- [toledano08] M. Toledano-Luque, F.L. Martínez, E. San Andrés, A. del Prado, I. Mártel, G. González-Díaz, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, *Vacuum* 82 (2008) 1391 9
- [ullersma00] E. H. C. Ullersma, *Physical Reviews B* 61 (2000), 10133 22
- [vandendriessche87] S. Vandendriessche, H. Marchandise, C. Vandecasteele, The certification of hydrogen in titanium CRM No. 318, EUR 10297 EN, Commission of the European Communities, Brussels-Luxembourg (1987) 16
- [weiss04] V. Weiss, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, I. Sieber, K. Ellmer, R. Mientus, F. Porsch *Journal of Applied Physics*. 95 (2004) 7665 9
- [weizman05] M. Weizman, N.H. Nickel, I. Sieber, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, B. Yan, *Thin Solid Films* 487 (2005) 72 9
- [whitlow02] H.J. Whitlow, H. Timmers, R.G. Elliman, T.D.M. Weijers, Y. Zhang, J. Uribastera, D.J. O'Connor, *Nuclear Instruments and Methods B* 190 (2002), 84 25
- [winchester99] M. R. Winchester, U. Beck, *Surface and Interface Analyse* 27 (1999), 930 16
- [wyrsh06] N. Wyrsh, C. Miazza, S. Dunand, C. Ballif, A. Shah, M. Despeisse, D. Moraes, F. Powolny, P. Jarron, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006), 1797 17
- [yang93] B.X. Yang, *Nuclear Instruments and Methods A* 328 (1993), 578 34
- [zeit05] W.-D. Zeitz, J. Hattendorf, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, N. V. Abrosimov, *Hyperfine Interaction* 158 (2005) 293 6, 9
- [zhang04] Y. Zhang, W.J. Weber, *Nuclear Instruments and Methods B* 219–220 (2004), 256 25
- [ziegler84] Ziegler, Biersack, Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon 1984 9, 25