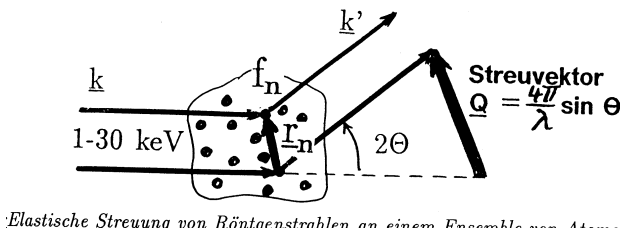


Röntgenkleinwinkelstreuung mit Kontrastvariation durch anomale Streuung

H.-G. Haubold, Forschungszentrum Jülich

Unser heutiges Verständnis von Festkörper Eigenschaften und Phänomenen basiert auf atomaren Theorien. Um Informationen über die atomare Struktur eines Festkörpers zu erhalten, brauchen wir Sonden mit einer räumlichen Auflösung im Subnanometer Bereich. Hierfür werden im wesentlichen 2 Verfahren eingesetzt: Direkt abbildende Methoden wie die Elektronen- und Rastertunnel- Mikroskopie sowie Streumethoden mit Röntgen- und Neutronenstrahlung.

Die Röntgen- oder Neutronenstrahlung wird von den Atomen in der Probe in Form von Kugelwellen gestreut. Sie interferieren - abhängig von der strukturellen Anordnung der Atome - in unterschiedlicher Weise miteinander zu strukturspezifischen Interferenzmustern. Im Streuexperiment mißt man dies als strukturabhängige Verteilungen der Streuintensität im ausgemessenen Streuwinkelbereich und analysiert diese hinsichtlich der interessierenden Strukturparameter.



Elastische Streuung von Röntgenstrahlen an einem Ensemble von Atome

Die Röntgen- oder Neutronenstrahlung wird von den Atomen in der Probe in Form von Kugelwellen gestreut. Sie interferieren - abhängig von der strukturellen Anordnung der Atome - in unterschiedlicher Weise miteinander zu strukturspezifischen Interferenzmustern. Im Streuexperiment mißt man dies als strukturabhängige Verteilungen der Streuintensität im ausgemessenen Streuwinkelbereich und analysiert diese hinsichtlich der interessierenden Strukturparameter.

Für die Untersuchung von Strukturen im Größenbereich von 1 bis 100 Nanometer, die sich im Lichtmikroskop nicht mehr auflösen lassen, werden derartige Streuexperimente bei kleinen Streuwinkeln als **Kleinwinkelstreuexperimente** durchgeführt. Mit dem kurzwellig "Licht" der Röntgenstrahlung mit Wellenlängen im 0.1 nm Bereich lassen sich in solchen Experimenten Strukturen im Größenbereich von 0.5 bis einigen hundert Nanometern untersuchen.

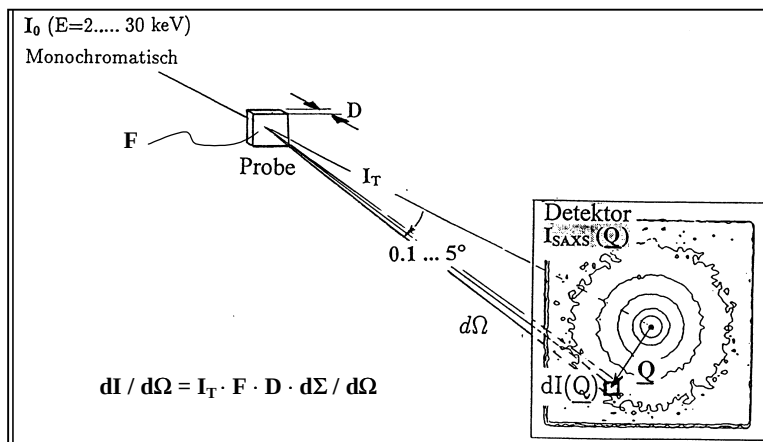
Bereich Kleinwinkelstreuung	Ultra-KWS
--------------------------------	-----------

1 10¹ 10² 10³ 10⁴ nm

- Korngrenzen in Polykristallen
- Mikrorisse durch Materialermüdung
- Morphologie von Aufdampf-, Sputter-, CVD-Schichten
- Porenstruktur in Aerogelen, ...
- Ausscheidungen in Legierungen
- Konzentrationsfluktuationen an Phasengrenzen
- Makromolekülstrukturen (Polymere)
- Morphologie biologischer Zellen, Knochen

Tabelle 1: Typische Untersuchungsobjekte in Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten.

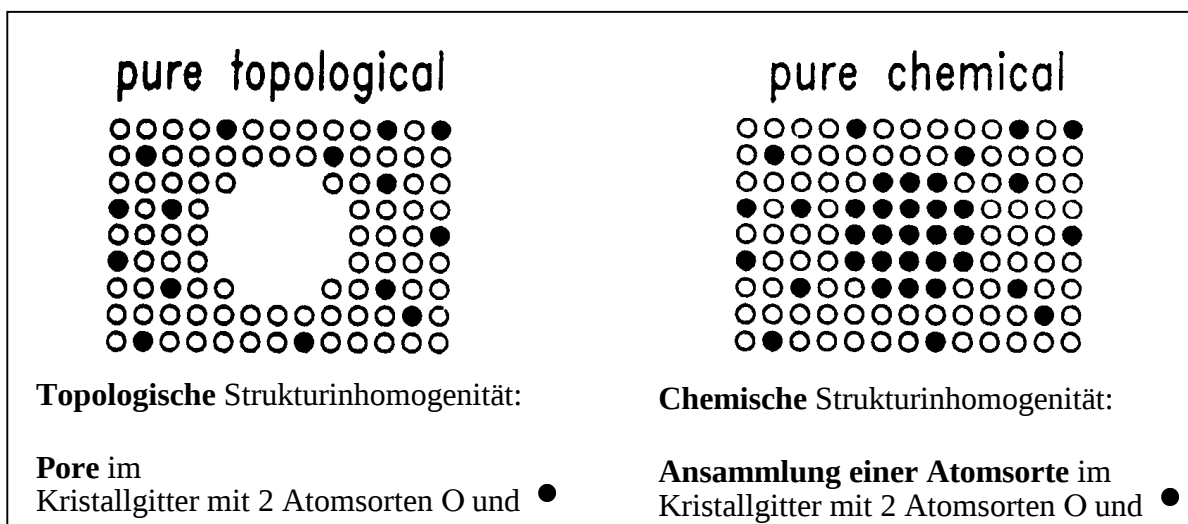
Im Röntgen Kleinwinkelstreuexperiment wird die Probe mit monoenergetischer Röntgenstrahlung durchstrahlt und die Intensität der diffus gestreuten Röntgenstrahlung bei kleinen Streuwinkeln unterhalb von etwa 5 Grad gemessen. Hierbei wird die Streuung über das Ensemble aller Streuer in der Probe gemittelt und eine gemittelte Strukturinformation erhalten. Diese ist meist auch die interessierende Größe, die mit physikalischen Proben-Eigenschaften in Zusammenhang steht.



Prinzipieller Aufbau eines Kleinwinkelstreuexperimentes mit monochromatischer Röntgenstrahlung. Die Intensität der unter kleinen Winkeln gestreuten Röntgenstrahlung wird hier mit einem 2-dimensional ortsauflösenden Detektor gemessen und ist durch Linien gleicher Streuintensität illustriert. Meßgröße ist der Streuwirkungsquerschnitt $d\Sigma / d\Omega$

Eine Probe streut bei kleinen Winkeln, wenn sie auf der Nanometer Längenskala einen **Streukontrast** aufweist. Sehr anschaulich wird einem dies am Beispiel der Streuung des sichtbaren Lichts am Wasser vor Augen geführt: Wasser als solches ist klar durchsichtig und streut das Licht nicht- Wasser ist auf der Wellenlängenskala des Lichts homogen, streut daher Licht nicht und erscheint deshalb klar. In Form des Nebels liegt Wasser jedoch in Form kleiner Tröpfchen vor: Es streut jetzt beispielsweise das Licht unserer Autoscheinwerfer sehr stark, da es in Nebelform inhomogen verteilt ist: Die Wassertröpfchen im Nebel liegen Größensmäßig im Bereich der Wellenlänge des Lichtes und weisen daher jetzt für das Licht einen Streukontrast auf.

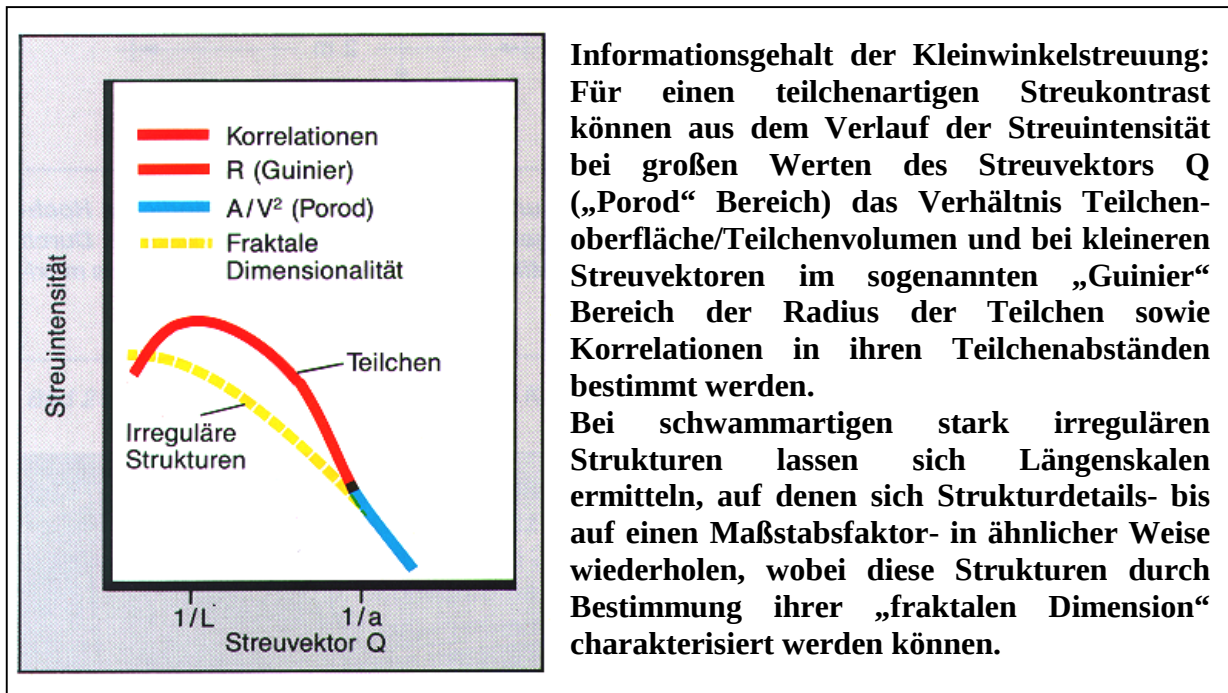
Der Streukontrast im Fall der Röntgenkleinwinkelstreuung entsteht entweder durch Porenartige Strukturen (**Strukturinhomogenitäten „topologischer“ Art**) oder durch – auf der nanostrukturellen Größenskala - ungleichmäßige Verteilungen unterschiedlicher Atomsorten (**Struktueinhomogenitäten „chemischer“ Art**) in der Probe.



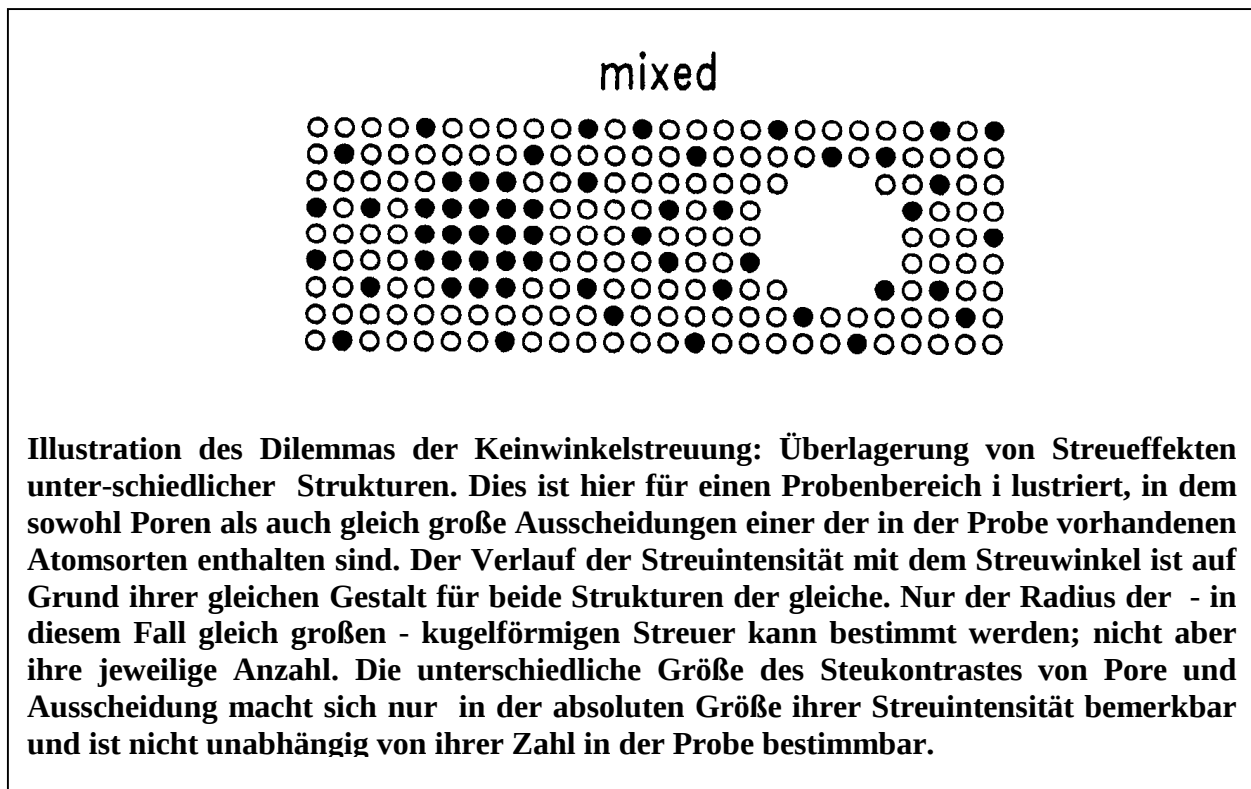
Unterschiedliche Elemente des Periodensystem streuen die Röntgenstrahlung unterschiedlich stark; denn die Amplitude der vom Atom gestreuten Röntgenwelle („Formfaktor“ des Elementes) ist proportional zur Anzahl der Elektronen in seiner Hülle, d.h. zu seiner Ordnungszahl.

Ohne derartige Inhomogenitäten erscheint eine Probe im Kleinwinkelstreuexperiment homogen. Die diskreten Atompositionen auf ihrer 0.1 nm Längenskala werden bei kleinen Streuwinkeln nicht aufgelöst. Die durch die atomare Kristallstruktur hervorgerufenen Interferenzeffekte machen sich erst bei wesentlich größeren Streuwinkeln bemerkbar und werden dort zur Kristallstrukturanalyse auf der atomaren Längenskala genutzt.

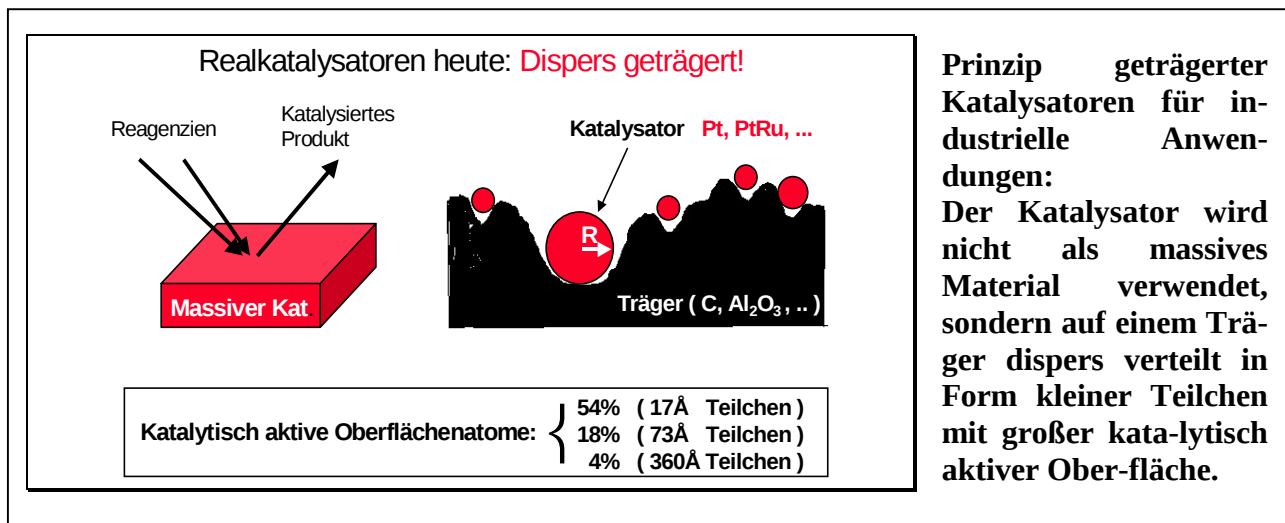
In einfach gelagerten Fällen kann aus dem gemessenen Intensitätsverlauf auf die zugrunde liegenden Nanostruktur geschlossen werden.



Häufig jedoch kommt es vor, daß sich Streuintensitäten verschiedenartiger Strukturen ähnlicher Größe im gleichem Streuwinkelbereich überlagern. Dann ist im Regelfall keine Analyse der individuellen Strukturen mehr möglich.



Ein Beispiel für diese Schwierigkeit der Dateninterpretation sind Strukturuntersuchungen an Elektroden mit geträgerten Katalysatoren, die in Niedertemperatur Brennstoffzellen Verwendung finden. Hier überlagern sich die Streubeiträge der kleinen Katalysatorteilchen und des Porensystems in der Elektrode zu einer praktisch nicht mehr zu analysierenden Streuintensität.



Ein denkbarer Ausweg aus diesem Dilemma eines „klassischen“ Kleinwinkelstreuexperimentes, das bei nur einer Röntgenenergie durchgeführt wird, wäre es, einen der Streubeiträge in seiner Intensität zu variieren und dann die Differenzstreuung aus entsprechend durchgeführten Messungen an zwei unterschiedlich präparierten Proben zu analysieren. Im Regelfall sind derartige Probenserien jedoch nicht verfügbar. In solchen Fällen bietet sich eine sehr elegante Lösung des Problems an, die mit nur einer Probe auskommt: Die Separation unterschiedlicher Streubeiträge in einem **Kontrastvariationsexperiment mit Synchrotronstrahlung**. (Synchrotronstrahlung siehe www.esrf.fr, www.desy.de). Hier werden nicht Differenzintensitäten aus Messungen mit variiertem Probenzusammensetzung analysiert, sondern aus Messungen bei unterschiedlichen Röntgenenergien, die **an ein und derselben Probe** aber **mit variiertem Streukontrast eines der Streubeiträge** durchgeführt werden.

Normiert man den auf das Probenvolumen bezogenen makroskopischen Streuwirkungsquerschnitt $d\Sigma / d\Omega$ einer Probe aus Atomen mit einer atomaren Streuamplitude f , ihrem Atomformfaktor, und einer Teilchenzahldichte n auf den Streuwirkungsquerschnitt [e.u.] eines einzelnen Elektrons, so erhält man beispielsweise für Streukontrast Inhomogenitäten in einer ansonsten für die Kleinwinkelstreuung homogenen Probe für

- **Poren:**

$$d\Sigma / d\Omega = c \cdot |n \cdot f \cdot V|^2 \cdot F(QR)^2 \cdot \psi(Q)$$

- **Teilchen einer zweiten Atomsorte** mit Streuamplitude f_T und Teilchenzahldichte n_T :

$$d\Sigma / d\Omega = c \cdot |(n_T \cdot f_T - n \cdot f) \cdot V|^2 \cdot F(QR)^2 \cdot \psi(Q)$$

Der Streuvektor Q ist die Differenz der Streuvektoren von einfallender und gestreuter Röntgenwelle. $F(QR)$ ist der auf das Teilchenvolumen V normierte Einteilchenformfaktor der Teilchens oder Poren, beispielsweise in Gestalt von Kugeln mit Radius R . Für die Vorwärtsstreuung ist $F(QR=0) = 1$.

Falls die Teilchen in der Probe nicht zufällig verteilt vorliegen, kann die Korrelation in den Teilchenlagen durch eine Interferenzfunktion $\psi(Q)$ beschrieben werden. Sie ist die Fouriertransformierte der über das Probenvolumen gemittelten Paarkorrelationen in den Teilchenabständen. Für regellos in der Probe angeordnete Teilchen ist $\psi(Q) = 1$.

Den **Teilchen Formfaktor $F(Q)$** erhält man durch Aufsummation der Streuamplituden aller Atome im Volumen des Teilchens und ist auf diese Weise durch **Teilchengröße und Gestalt** festgelegt. Eine Analyse des gemessenen Streuverlaufs in Abhängigkeit vom Streuvektor erlaubt daher eine Bestimmung dieser beiden Größen.

Die **Natur des Teilchens**, z.B. Pore oder Ausscheidung einer zweiten Atomsorte, ist durch seine Dichte und Zusammensetzung gegeben. Sie bestimmen seinen

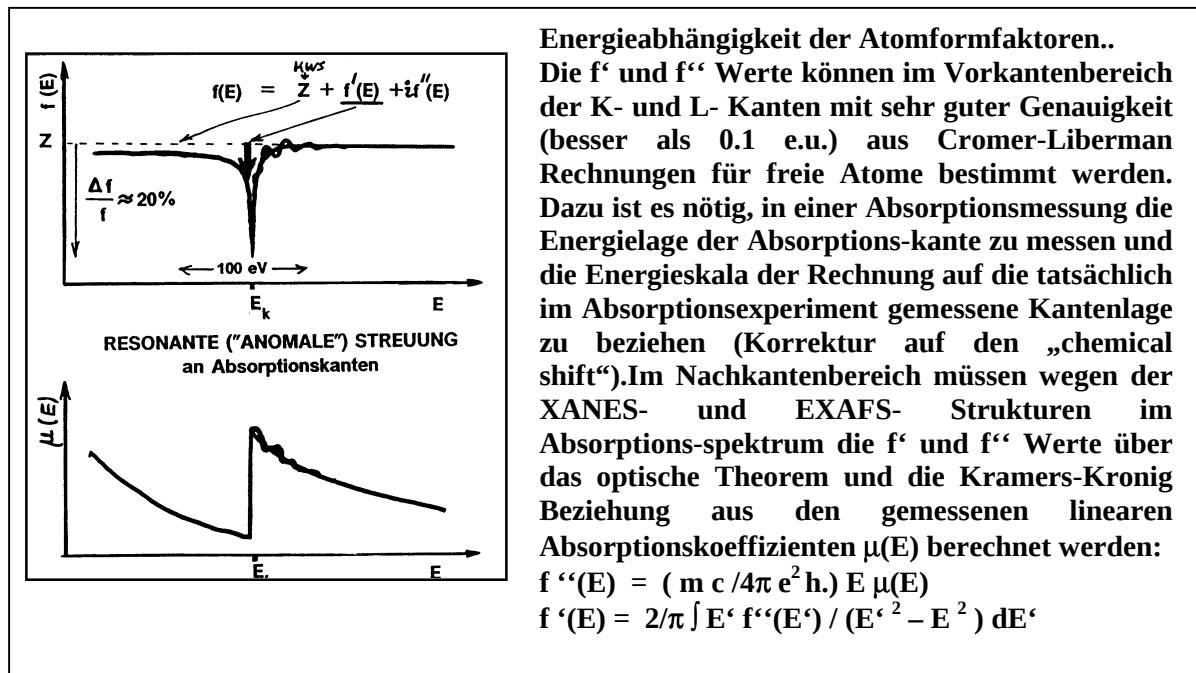
$$\text{Streukontrast } (n_T \cdot f_T - n \cdot f).$$

Röntgenkleinwinkelstreuexperimente werden im allgemeinen bei nur einer einzigen Röntgenenergie durchgeführt, der charakteristischen Röntgenstrahlung von Röntgenröhren. Es ist das große **Dilemma dieser "klassischen" Kleinwinkelstreuung, daß der Streukontrast in solchen Experimenten nicht bestimmt werden kann**: Er geht immer in

Verbindung mit der Teilchenkonzentration in den Streuwirkungsquerschnitt ein und kann daher nicht separiert werden. Dies führt dazu, daß sich die Natur des Streuers, beispielsweise Pore oder Teilchen aus einer zweiten Atomsorte, nicht ermitteln läßt und sich überlagernde Streubeiträge unterschiedlicher Nanostrukturen häufig nicht zweifelsfrei separieren und anschließend getrennt analysieren lassen.

Heute stehen leistungsstarke Synchrotronstrahlungsquellen für Röntgenstreuexperimente im gesamten Röntgenenergie Bereich zur Verfügung. Durch Verwendung geeigneter Monochromatoren lassen sich die Experimente jetzt auch mit monoenergetischer Röntgenstrahlung bei **Röntgenenergien E in der Nähe von K-, L-, ... Röntgenabsorptionskanten** der zum Streukontrast beitragenden **unterschiedlichen Atomsorten** durchführen. Die K-, L-, ... Elektronen dieser Atome tragen in diesem kantennahen Energiebereich resonant oder "anomal" zur Streuung bei. Aus dieser "**anomalen**" Streuung (**ASAXS** = Anomalous Small Angle X-Ray Scattering) resultiert eine **Energieabhängigkeit** der Streuamplitude dieser Atome, ihres **Atomformfaktors f**

$$f(E, Z) = f_0 (Q) + f'(E) + if''(E)$$

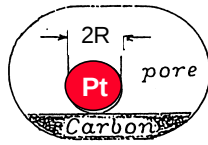


Kleinwinkelstreuexperimente werden bei kleinen Streuvektoren durchgeführt. Der Energie-unabhängige Anteil ist hier unabhängig vom Streuwinkel und nur durch die Ordnungszahl Z der Elemente bestimmt. Durch Messung im Vorkantenbereich eines der interessierenden Elemente in der Probe kann sein Formfaktor durch die $f'(E)$ und $f''(E)$ Beiträge um etwa 20% variiert werden.

Durch die Nutzung der **anormalen** (oder resonanten) **Röntgenstreuung** ist es auf diese Weise möglich, **Streukontraste in Kleinwinkelstreuexperimenten gezielt zu variieren**. Dies kann in vielfältiger Weise genutzt werden: Es ist mit der Synchrotronstrahlung möglich, **Streukontraste unterschiedlichen Ursprungs elementspezifisch hervorzuheben und auf diese Weise unabhängig von anderen strukturellen Parametern zu analysieren**. In Experimenten mit Streukontrastvariation lassen sich auf diese Weise auch **Streubeiträge unterschiedlichen Ursprungs zweifelsfrei separieren und getrennt analysieren**.

Derartige ASAXS Experimente können an unserer JUSIFA Meßstrecke (<http://www.kfa-juelich.de/iff/personen/H.-G.Haubold/>) routinemäßig durchgeführt werden. Am Beispiel eines ASAXS Experimentes an einer **porösen Elektrode**, wie sie in Niedertemperatur **Brennstoffzellen** Verwendung findet, ist die **Separation von Poren- und Katalysatorstreuung** demonstriert.

„Anomale“ Streuung zur Streukontrast Analyse: **ASAXS** !

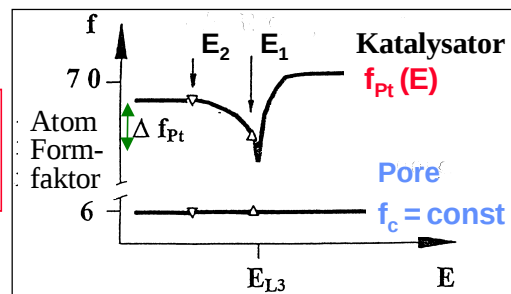


Pt Teilchen in poröser Elektrode

$$\text{SAXS: } \frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{d\Sigma}{d\Omega_{\text{cat}}} + \frac{d\Sigma}{d\Omega_{\text{Pore}}}$$

$$\sim f_{\text{Pt}}(E)^2 \quad \sim f_{\text{C}}^2$$

Kontrast-
variation $\Delta f_{\text{Pt}}(E)$
für Pt Teilchen

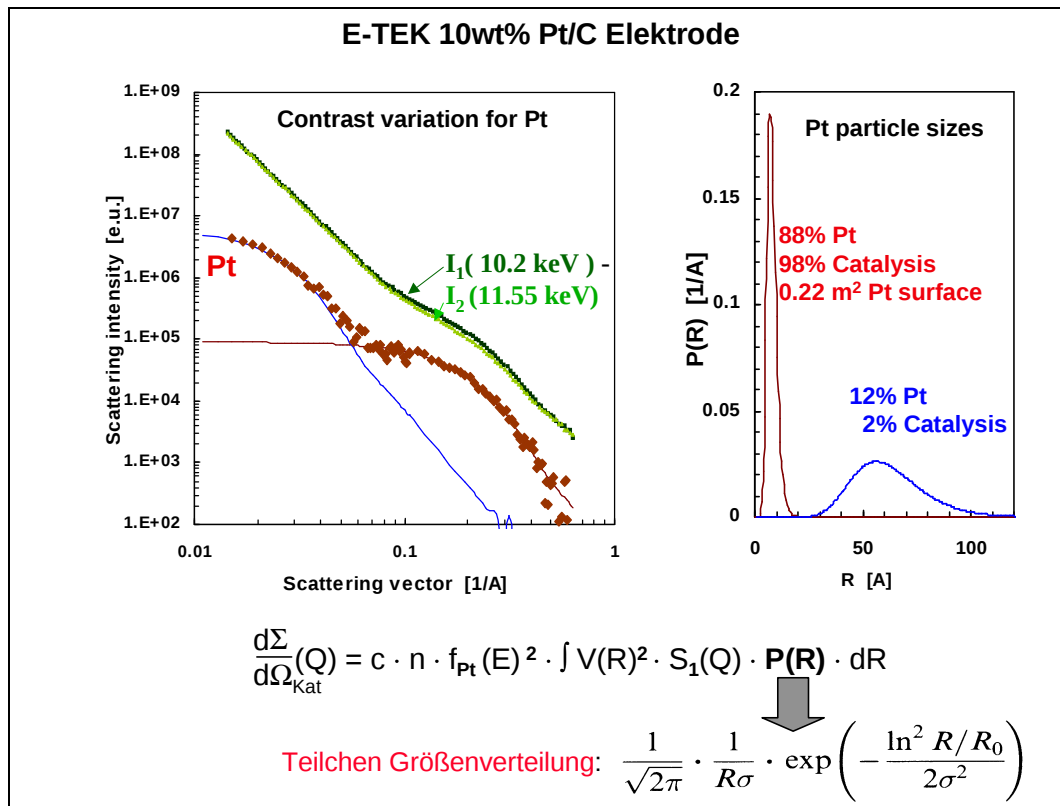


$$\text{ASAXS: } \frac{d\Sigma}{d\Omega_{\text{cat}}}(Q) \sim \frac{d\Sigma}{d\Omega}(E_1) - \frac{d\Sigma}{d\Omega}(E_2)$$

Prinzip eines Kontrastvariationsexperimentes zur Separation von Poren und Teilchenstreuung:

Durch die Nutzung der **anormalen** (oder resonanten) **Röntgenstreuung** der Platinatome in Kleinwinkelstreuexperimenten mit 2 Röntgenenergien E_1 und E_2 in der Nähe der L_3 -Röntgen-absorptionskante der Platinatome kann der **Streukontrast der Katalysatorteilchen elementspezifisch variiert werden**. Der Streukontrast der Poren in der Probenmatrix aus Kohlenstoff bleibt bei diesen Energien unverändert, da die Röntgenabsorptionskanten des Kohlenstoffs wesentlich niedriger liegen. Durch Differenzbildung der Streuintensitäten aus den beiden Messungen erhält man - unabhängig von der Porenstreuung - den isolierten Streubeitrag der Katalysatorteilchen.

Die Kleinwinkelstreuung der Elektroden wurde bei 2 Röntgenenergien 10.2 und 11.55 keV im Vorkantenbereich der L₃-Röntgenabsorptionskante des Platins gemessen. Die Platin Teilchen tragen in diesem Energiebereich mit unterschiedlichem Atomformfaktor zum Streukontrast bei, während der Streubeitrag der Poren in der porösen Elektrode unverändert bleibt. Die bei den zwei Energien gemessenen Streuwirkungsquerschnitte unterscheiden sich nur durch unterschiedliche Streubeiträge der Platin Teilchen. Durch Differenzbildung lässt sich daher in direkter Weise die Streuung der Katalysator Teilchen bestimmen.



Streuwirkungsquerschnitte einer Brennstoffzellen Elektrode mit Kohlenstoff geträgerten Pt Katalysator Teilchen. Messung bei 2 Röntgenenergien im Vorkantenbereich der Pt L₃-Kante mit variiertem Streukontrast des Katalysators und Bestimmung der Katalysatorstreuung durch Differenzbildung. Fit einer bimodalen Teilchen Größenverteilung kugelförmiger Katalysatorteilchen.

Weiterführende Literatur: <http://www.kfa-juelich.de/iff/personen/H.-G.Haubold/>