

Dirk C. Meyer und Christian G. Schroer

## Röntgenblick in die Nanowelt

### 1 Einleitung

In der Mikroskopie mit sichtbarem Licht kann die erreichbare Auflösung in der Größe der Wellenlänge abgeschätzt werden. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung atomaren Abständen entspricht, würde eine direkte optische Abbildung atomarer Strukturen durch die Röntgenmikroskopie prinzipiell möglich sein. Die Eigenheiten des Röntgenlichtes und die Forderung an die Fertigungsgenauigkeit der Röntgenoptiken für eine derartige Abbildung begrenzen die Ausdehnung heute direkt abbildbarer Strukturen aber auf die Größe von ca. 10 Nanometer. Ein Würfel dieser Größe enthält immer noch etwa 100 000 Atome, sodass diese nicht direkt sichtbar gemacht werden können.

Die Vermessung der Atomanordnung gelingt bisher durch einen Umweg, nämlich die 1912 durch MAX VON LAUE und seine Mitarbeiter nachgewiesene Beugung des Röntgenlichtes an dem Kristallgitter, das von den Atomen bei geordneter Anordnung gebildet wird. Aus den Beugungsbildern kann heute zum Beispiel auch präzise auf die Verteilung der Elektronen im Kristall geschlossen oder die Lage vieler hunderttausend Atome in einem Protein bestimmt werden. Die Röntgenbeugung stellt auch heute noch die wichtigste Methode zur Bestimmung der atomaren Anordnung von (kristalliner) Materie dar, denn eine spezifische Anordnung der Atome ist mit ganz bestimmten Eigenschaften verbunden.

Neben einer verbesserten Auflösung gegenüber der Lichtmikroskopie ist das hohe Durchdringungsvermögen von Materie eine der großen Stärken der Röntgenmikroskopie. Sie ermöglicht den Blick ins Innere von Objekten, etwa eines nanoelektronischen Bausteins, ohne zerstörende Probenpräparation. Durch die Nutzung unterschiedlichster röntgenanalytischer Ansätze

können zum Beispiel Elementverteilung (Röntgenfluoreszenz), der Oxidationszustand eines Elements (Röntgenabsorption) oder die lokale Nanostruktur (Röntgenbeugung) ermittelt werden.

Sowohl Röntgenstrahlbeugung als auch Röntgenmikroskopie bilden wichtige Forschungsschwerpunkte der von den Autoren geleiteten Arbeitsgruppen am Institut für Strukturphysik der TU Dresden.

Durch die Kombination der Röntgenstrahlbeugung und der Röntgenmikroskopie können die Stärken beider Techniken, so die Ortsauflösung im atomaren Bereich und die Möglichkeit der direkten Abbildung nanoskaliger Objekte, zusammengebracht werden. Damit sollte zukünftig auch die Untersuchung komplexer inhomogener Materialien mit atomarer Auflösung möglich werden.

### 2 Vermessung der Atomanordnung mittels Röntgenstrahlbeugung

Die Grundlage für die Entwicklung der Röntgenstrahlbeugung wurde am 8. November 1895 durch WILHELM CONRAD RÖNTGEN (1845 – 1923) mit der Entdeckung einer bis dahin unbekanntem Strahlung („X-Strahlen“), die beim Durchgang eines elektrischen Stromes durch ein verdünntes Gas auftrat, geschaffen. Für diese Entdeckung und die anschließende wissenschaftliche Untersuchung erhielt RÖNTGEN im Jahr 1901 den ersten Nobelpreis für Physik. Die wesentlichen Eigenschaften der „X-Strahlen“ hatte er selbst experimentell bestimmt: Sie bringen Fluoreszenzschirme im Dunkeln zum Leuchten, schwärzen fotografische Platten, ionisieren Luft und können feste Körper, die für das sichtbare Licht undurchlässig sind, durchsetzen. Außerdem werden sie nicht durch magnetische oder elektrische

*Für die Aufklärung geordneter Nanometer-Strukturen und die hochpräzise Vermessung der Atomanordnung in kristallinen Festkörpern ist die Röntgenstrahlbeugung das wichtigste Werkzeug. Mit Hilfe der Mikroskopie mit Röntgenstrahlung können auch ungeordnete und sogar lebende Objekte direkt abgebildet werden. Die Auflösung dieser Abbildungen unter Nutzung verschiedener Kontraste erreicht nach dem Stand der Technik gerade die Grenze des Nanometerbereiches. Für die Zukunft wird eine Synthese beider Methoden und so auch die weitere Ver-schiebung der Grenze der erreichbaren Auflösung erwartet.*

*For investigations of ordered nanometre structures and for high-precision measurement of the atomic order in crystalline solids, X-ray diffraction is the most important tool. With the aid of X-ray microscopy, unorder-ed and even living objects can also be imaged directly. The resolution of these images, applying different contrast techniques representing the state of the art, reaches the nanometre range. In the future, a synthesis of both methods could yield a shift of the spectral resolution down to the atomic level.*

Felder von ihrer Ausbreitungsrichtung abgelenkt, eine Eigenheit, die die „X-Strahlen“ vollständig mit dem sichtbaren Licht gemein haben. Über die Jahrhundertwende hinaus blieb aber die Frage offen, welcher Natur Röntgenstrahlen sind, wie die „X-Strahlen“ heute im deutschen Sprachraum und auch darüber hinaus bezeichnet werden.

### 2.1 Experimente im Jahre 1912

Für die Beantwortung des Kerns dieser Fragen kommt MAX VON LAUE (1879 – 1960) das hauptsächliche Verdienst zu. Er traf im Jahre 1912 in München, wo er sich am Institut für Theoretische Physik der Ludwig-Maximilians-Universität mit der Beugung sichtbaren Lichtes an periodischen Gitterstrukturen beschäftigte, unter anderem auf PAUL VON GROTH (1843 – 1927), der als Mineraloge mit der Raumgittertheorie der Kristalle vertraut war. Die Theorie ging von der Annahme aus, dass Atome in Kristallen regelmäßige Gitterpositionen besetzen. Außerdem traf LAUE auf PAUL P. EWALD (1888 – 1985) aus der Arbeitsgruppe von ARNOLD SOMMERFELD (1868 – 1951), der sich mit wellenoptischen Arbeiten beschäftigte. Auch WALTER FRIEDRICH (1883 – 1968) arbeitete als Assistent am SOMMERFELD'schen Institut, er hatte bei WILHELM C. RÖNTGEN promoviert und sich bereits als Oberschüler experimentell mit Röntgenstrahlen beschäftigt. In diesem Umfeld kam LAUE nun zu der entscheidenden Überlegung: Ist Beugung von Röntgenstrahlung an den – hypothetischen – Kristallgittern möglich?

Am 4. Mai 1912 konnten MAX VON LAUE und seine Mitarbeiter WALTER FRIEDRICH und PAUL KNIPPING (1883 – 1935) in einer ersten Niederschrift über erfolgreiche Experimente berichten:

„Die Unterzeichneten beschäftigten sich seit 21. April 1912 mit Interferenzversuchen von X-Strahlen beim Durchgang durch Kristalle. Leitgedanke war, dass Interferenzen als Folge der Raumgitterstruktur der Kristalle auftreten, weil die Gitterkonstanten ca. 10 x größer sind, als die mutmaßliche Wellenlänge der X-Strahlen. Als Beweis wird Aufnahme No. 53 und 54 niedergelegt. Durchstrahlter Körper: Kupfersulfat ...“ (Bilder 1 und 2).

### 2.2 Röntgenstrahlbeugung an Kristallen und die weitere Entwicklung

Aus dem experimentellen Nachweis der Röntgenstrahlbeugung an Kristallen ergaben sich zwei wichtige Konsequenzen: Kristalle sind gitterartig aufgebaut und die Röntgenstrahlung besitzt Welleneigenschaften. Für diese bahnbrechenden Erkenntnisse erhielt MAX VON LAUE 1914 den Nobelpreis für Physik. Die Prämie teilte er mit seinen Mitarbeitern WALTER FRIEDRICH und PAUL KNIPPING.

Zugleich wurden zwei wichtige wissenschaftliche Arbeitsgebiete begründet. Zum einen markierten die erfolgreichen Experimente VON LAUES die Geburtsstunde der Strukturanalyse von Kristallen und der Charakterisierung von nanoskopischen Objekten mittels Röntgenstrahlung. Zum anderen standen nun mit den Kristallen natürliche Gitter zur Verfügung, um Röntgenstrahlung spektroskopisch zerlegen zu können. Im Jahre 1914 entdeckte HENRY MOSELEY (1887 – 1915) die gesetzmäßigen Zusammenhänge der charakteristischen Röntgenspektren mit dem Atomaufbau und der Ordnungszahl, womit chemische Elemente auch anhand ihrer charakteristischen Fluoreszenzstrahlung im kurzwelligen Bereich identifizierbar wurden. So konnte unter anderem die Gültigkeit des BOHR'schen Atommodells auch für

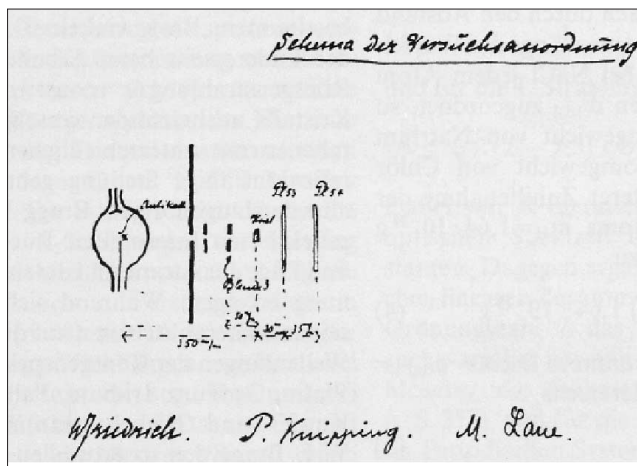


Bild 1. Auszug aus der ersten Notiz zum erfolgreichen Nachweis der Röntgenstrahlbeugung von MAX VON LAUE und seinen Mitarbeitern vom 4. Mai 1912

die chemischen Elemente höherer Ordnungszahlen nachgewiesen werden.

Bei der Röntgenstrahlbeugung können Interferenzerscheinungen auftreten, sowohl durch Kristallgitter – wie in den ersten Experimenten VON LAUES – als auch durch die Aufteilung eines Röntgenstrahls in Teilstrahlen, die dann auftritt, wenn andere regelmäßige Strukturen mit Ausdehnungen bis zu etwa 100 Nanometer vorliegen. In jedem Fall besteht das Prinzip der Strukturaufklärung darin, die Interferenzbilder nach Winkellage und Intensitätsverteilung zu vermessen und daraus auf die Symmetrie der Anordnung und auf die Atompositionen und interatomaren Abstände zu schließen. Dabei kann grundsätzlich auf die Formeln für die Beschreibung der Beugung sichtbaren Lichtes an optischen Gittern zurückgegriffen werden; bestimmte Erweiterungen sind für eine in allen Details präzise Beschreibung allerdings erforderlich. Eine eindeutige Berechnung von Kristallstrukturen ist nur in bestimmten Fällen möglich,

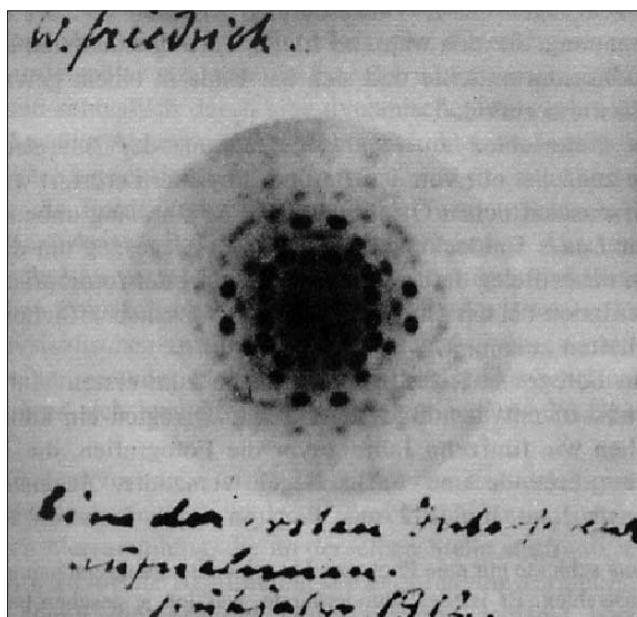


Bild 2. Eine der frühesten Röntgenstrahlbeugungsaufnahmen (1912)

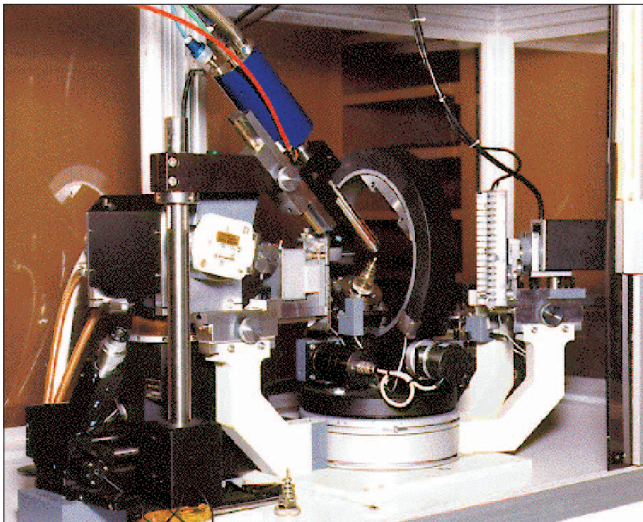


Bild 3. Moderne Einrichtung für die Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlbeugung (4-Kreis-Röntgendiffraktometer mit Tieftemperatur-Kühlzusatz)

häufig müssen zusätzliche Informationen – etwa über die chemische Zusammensetzung der Kristalle – hinzugenommen werden. Interferenzbilder werden durch die Streuung der Röntgenwellen an den einzelnen Atomen des Kristallgitters, d. h. durch die Erzeugung vieler Teilwellen mit festen räumlichen und zeitlichen Bezügen, verursacht. Aber auch schon mit einfacheren Annahmen gelang WILLIAM HENRY BRAGG (1862 – 1942) und WILLIAM LAWRENCE BRAGG (1890 – 1971) bereits 1913 die erste vollständige Strukturanalyse von Kochsalz (Natriumchlorid) und anderen ähnlichen Verbindungen mittels Röntgenstrahlbeugung. Beide erhielten dafür im Jahre 1915, bereits ein Jahr nach VON LAUE, den nächsten Nobelpreis für Physik.

### 2.3 Entwicklungen der experimentellen Technik und der Theorie der Röntgenstrahlbeugung

Moderne Geräte für die Strukturaufklärung mittels Röntgenstrahlbeugung weisen immer noch denselben prinzipiellen Aufbau wie im ersten Experiment MAX VON LAUES auf: eine Röntgenstrahlquelle, optische Elemente, um einen geometrisch und gegebenenfalls auch energetisch definierten Röntgenstrahl zu formen, eine Halterung für den Untersuchungsgegenstand und eine Möglichkeit für die Aufzeichnung der Beugungsbilder. Allerdings hat es in allen Bereichen signifikante Entwicklungen gegeben. So wird anstelle einer Röntgenröhre heute häufig die vielfach intensivere Synchrotronstrahlung, die von Großforschungsgeräten (Elektronenspeicherringe) mit dem Charakter ausgedehnter Industrieanlagen erzeugt wird, genutzt. Auch ein Röntgen-Laser für die Strukturaufklärung soll in den nächsten Jahren entstehen (Freie-Elektronen-Laser). Die Aufzeichnung der Beugungsbilder erfolgt zumeist nicht mehr durch Filme, sondern durch elektronische Nachweissysteme (Detektoren). Neben sogenannten Bildplatten, deren Informationen elektronisch ausgelesen und direkt in einen Computer übertragen werden können, kommen auch Detektoren zum Einsatz, die einzelne Quanten des Röntgenstrahlungsfeldes nachweisen und gegebenenfalls auch hinsichtlich der Energie charakterisieren können. Bewegungsabläufe der einzelnen Komponenten werden heute zumeist mittels feinmechanischer Stellsysteme realisiert und von

Computern gesteuert. Die inzwischen umfangreiche Verfügbarkeit von elektronischen Datenbanken erlaubt es, in vielen Fällen zeitaufwändige Schritte der Datenauswertung drastisch abzukürzen (Bild 3).

Einen ganz besonderen Gewinn hat die Möglichkeit gebracht, das Verhalten der Untersuchungsgegenstände auf der Nanometerskala mittels Röntgenstrahlbeugung zu charakterisieren, wenn thermodynamische Zustandsgrößen verändert werden oder sich physikalische Felder überlagern (Experimente unter *In-situ*-Bedingungen). So kann man etwa bei der Abkühlung supraleitender Kristalle aufklären, welche strukturellen Änderungen mit dem Einsetzen der Supraleitung verbunden sind oder beobachten, wie sich Halbleiter-Nanostrukturen bei Anlegen einer elektrischen Spannung verändern. Die Röntgenstrahlbeugung kann durch die sogenannte Dynamische Beugungstheorie vollständig theoretisch beschrieben werden. Andauernde Entwicklungen betreffen unter anderem Phänomene, die etwa bei Verwendung extrem intensiver Röntgenstrahlung auftreten oder sich nach Beschuss der Untersuchungsgegenstände mit ultrakurzen Röntgenpulsen innerhalb eines kleinen Zeitintervalls als Antwort zeigen.

### 2.4 Röntgenstrahlbeugung – Werkzeug zur Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Korrelationen: $YNi_2B_2C$ und $HoNi_2B_2C$

Bei einer grundsätzlich bekannten Kristallstruktur können einzelne Fehler in der Besetzung der Atompositionen für die physikalischen Eigenschaften des Kristalls drastische Auswirkungen haben. Ein Beispiel ist die mittels Röntgenstrahlbeugung aufgeklärte Korrelation der Besetzung der normalerweise unterschiedlichen Positionen der Elemente Yttrium (Y) bzw. Holmium (Ho), Nickel (Ni), Bor (B) und Kohlenstoff (C) in Kristallen der Zusammensetzung  $YNi_2B_2C$  bzw.  $HoNi_2B_2C$ . Diese Kristalle können sowohl eine Supraleitung, d. h. das Verschwinden des elektrischen Widerstandes bei Abkühlung auf Temperaturen unterhalb einer sogenannten Sprungtemperatur  $T_c$ , als auch eine magnetische Ordnung wie im Falle des  $HoNi_2B_2C$  zeigen. Die Koexistenz – oder auch Konkurrenz – beider Phänomene war längere Zeit theoretisch ausgeschlossen worden (Bild 4).

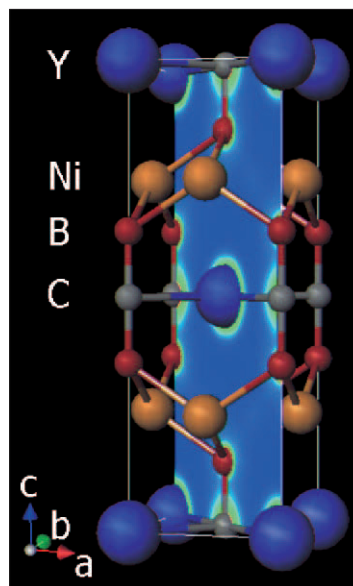
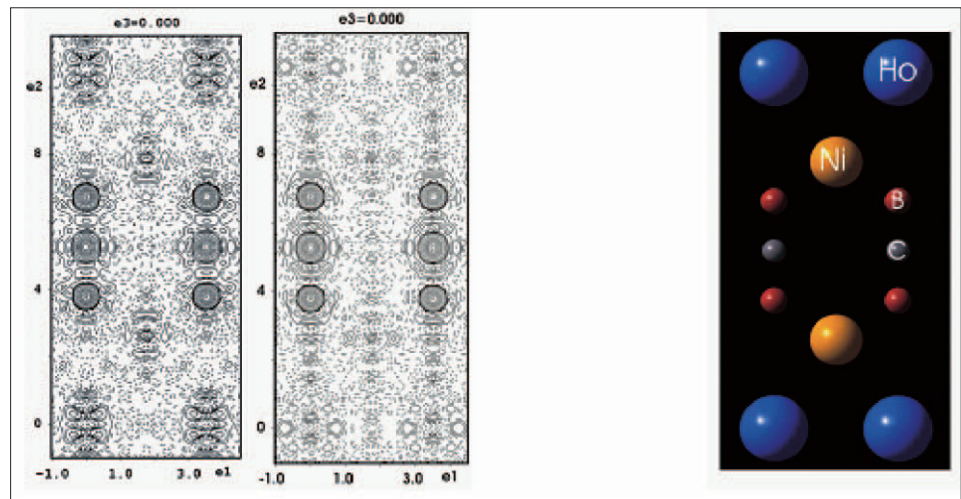


Bild 4. Elementarzelle von  $YNi_2B_2C$ . Die durch Röntgenbeugung experimentell bestimmte Elektronendichteverteilung in der (110)-Ebene ist durch verschiedene Farben dargestellt.

Bild 5. Röntgenographisch ermittelte Differenzelektronendichte [1] für zwei  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Kristalle unterschiedlicher Vorgeschichte (links: nach Herstellung – Sprungtemperatur für Einsetzen der Supraleitung 7,1 K, Mitte: nach Wärmebehandlung – Sprungtemperatur für Einsetzen der Supraleitung 8,6 K). Dargestellt sind Schnitte der Elementarzelle bei  $y = 0 - (100)$ -Ebene; Abmessung:  $5,5 \times 12,5 \text{ \AA}^2$ . Die Konturlinien negativer Elektronendichte (gebrochene Linien) entsprechen  $-10, -9, \dots -1, -0,5, 0 \text{ e/\AA}^3$ , die Linien positiver Elektronendichte (durchgezogene Linien) entsprechen  $0,5, 1, 2, 5, 10, \dots 40 \text{ e/\AA}^3$  (zum Formalismus der Berechnung der Differenzelektronendichten s. [2]). Deutliche Reste elektronendichten im Bereich der B- und C-Atome sind in der linken Darstellung zu sehen, die im Falle der mittleren Darstellung vergleichsweise reduziert sind. Rechts ist zum Vergleich die Atombelegung der (100)-Ebene der idealen Struktur schematisch dargestellt (nach LEISEGANG [1]).



Ein wichtiges Ergebnis der präzisen Bestimmung der Kristallstruktur war beispielsweise, dass sich mit größerer Koordinate  $z$  des B-Atoms innerhalb der Elementarzelle von  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$  die Sprungtemperatur  $T_c$  tendenziell verringert. Dafür mussten die Atomabstände mit relativen Genauigkeiten in der Größe von 0,1 % bestimmt werden!

Durch die Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, dem „Kleber“ gebundener Atome und zugleich Ladungsträger für den elektrischen Strom, innerhalb der Elementarzelle konnte erstmalig ein Zusammenhang zwischen diffuser Reste elektronendichte (Differenz zwischen angenommener sphärischer Verteilung der Elektronen um die Zentren der Atomkerne und experimentellem Befund) im Bereich der B- und C-Atome und der thermischen Nachbehandlung der Kristalle und somit mit den Parametern der Supraleitung festgestellt werden [1](Bild 5).

Die Sprungtemperatur für das Einsetzen des supraleitenden Zustandes und das für einzelne Kristalle registrierte

Ausbleiben der Supraleitung sind offensichtlich aus Sicht der Elektronendichteverteilung damit verbunden, dass zusätzliche Maxima der Elektronendichte auf Positionen auftreten, die in der Idealstruktur keine Elektronen aufweisen. In Abhängigkeit von der Wärmebehandlung konnte eine Verringerung der Reste elektronendichten im Bereich der leichten Atome gefunden werden. Diese stärkere Lokalisierung der Elektronendichten wurde damit erklärt, dass eine nach der Kristallzüchtung in bestimmtem Umfang vorhandene B-C-Unordnung durch die Wärmebehandlung aufgehoben wird.

### 2.5 Ordnung im 4-dimensionalen Raum: System Ce-Si

Für Kristalle, die aus den Elementen Cer (Ce) und Silizium (Si) mit einer Zusammensetzung  $\text{CeSi}_{1,8}$  gezüchtet wurden, die im Grenzbereich zwischen magnetischem und nichtmagnetischem Verhalten liegt, wiesen die Röntgenbeu-

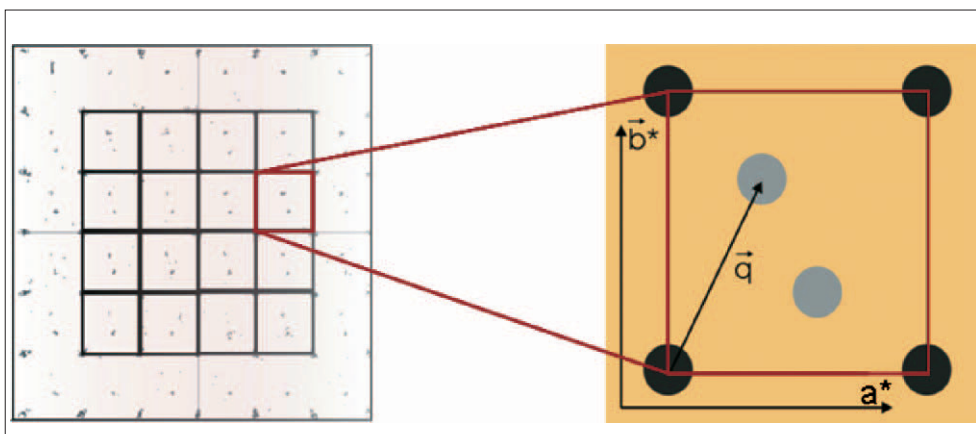


Bild 6. Zusätzliche Intensitätsmaxima im flächenhaften Röntgenbeugungsbild (links) von  $\text{CeSi}_{1,8}$  mit orthorhombischer Kristallsymmetrie (Projektion entlang der Achse  $c^*$  des mit dem Raumgitter durch Definition mathematisch eindeutig verbundenen Reziproken Gitters, das häufig besonders griffige Interpretationen von Beugungsexperimenten erlaubt) und vergrößerte schematische Darstellung (rechts). Der aus  $a^*$  und  $b^*$  gebildete Vektor  $q = 0,410(1) \cdot a^* + 0,610(1) \cdot b^*$  zu den zusätzlichen Intensitätsmaxima hat irrationale Koeffizienten (nicht durch Brüche ganzer Zahlen darstellbare Faktoren vor den Komponenten  $a^*$  und  $b^*$ ), was auf eine inkommensurable Überstruktur hinweist. Die zusätzlichen Intensitätsmaxima können nicht mit einer dreidimensional periodischen Struktur erklärt werden.

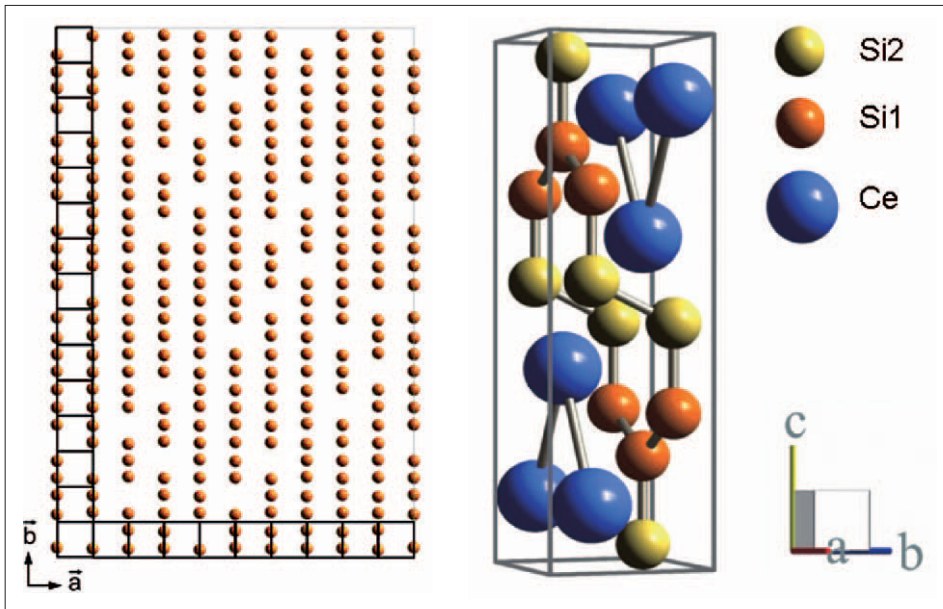


Bild 7. Inkomensurabel modulierte Überstruktur von  $\text{CeSi}_{1,85}$  (links) und Elementarzelle (rechts). Werden nur Si-Atome einer Atomposition (in rechter Darstellung orange) dargestellt, deren Besetzungswahrscheinlichkeit größer 0,795 ist, so treten Ketten mit einer definierten Anzahl von Atomen auf. Zusätzlich sind alle Atome systematisch aus ihrer Ideallage ausgelenkt, wobei diese Auslenkung nur unter Hinzunahme einer weiteren Dimension (4-dimensionale Beschreibung) periodisch ist (nach LEISEGANG [3]).

gungsexperimente auf das Vorliegen einer *eindimensional inkomensurabel modulierten Überstruktur* hin [3]. Dies bedeutet, dass die Röntgenstrahlbeugung zusätzlich zu den Intensitätsmaxima einer orthorhombischen Kristallstruktur sogenannte Überstruktureffekte zeigte (Bild 6).

Diese zusätzlichen Intensitätsmaxima können durch das Hinzunehmen einer vierten Raumdimension – eine zusätzliche Ortskoordinate – erklärt und beschrieben werden. In dieser vierdimensionalen Beschreibungsweise kann der Kristall wieder als periodisches Objekt und somit Beugungsgitter angesehen werden. Führt man einen mathematischen Schnitt durch den gedachten vierdimensionalen Kristall aus, so entspricht dieser wieder dem uns zugänglichen dreidimensionalen Kristall, der nun aber nicht mehr vollständig periodisch ist. Dies bedeutet, dass Ketten, die aus einer definierten Anzahl von Si-Atomen einer bestimmten Atomlage bestehen, zusammen mit systematischen Auslenkungen auch der anderen Atome aus ihrer idealen Lage vorliegen. Diese Ketten unterschiedlicher Länge liegen im Kristall nicht mehr periodisch nebeneinander. Die Röntgenstrahlbeugung brachte hier also eine Eigenheit ans Licht, die bei direkter Betrachtung der Atome innerhalb einer Elementarzelle – etwa im (Elektronen-) Mikroskop – nicht sichtbar wäre, aber sehr wohl die physikalischen Eigenschaften entscheidend mitbestimmt, da auch andere Wellen als die der Röntgenstrahlung im Kristall (z. B. Wärmeschwingungen) durch diese Ordnung beeinflusst werden (Bild 7).

## 2.6 Neue Konzepte für adaptive Optik, Datenspeicherung und Signalkonvertierung

Werden Röntgenstrahlbeugungsexperimente unter der Wirkung veränderlicher äußerer Einflüsse – beispielsweise in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur – durchgeführt, können die dadurch bedingten strukturellen Reaktionen direkt mit atomarer Auflösung erfasst werden. In einem anderen Fall wurden unter normalen Umgebungsbedingungen Röntgenstrahlbeugungsexperimente an Kristallen der Zusammensetzung  $\text{SrTiO}_3$  (Strontiumtitanat mit der kristallinen Ausgangsstruktur des Perowskit) unter dem Einfluss elektrischer Felder durchgeführt. Dieses Material wird unter anderem in Halbleiterbauelementen eingesetzt

und ist dort der Wirkung derartiger Felder ausgesetzt. Durch Überlagerung der Felder im Röntgenbeugungsexperiment konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die Kristallstruktur in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke gezielt zu beeinflussen. Es konnten verschiedene Vertreter der sogenannten Ruddlesden-Popper-Phasen (RP-Phasen) reversibel erzeugt werden. RP-Phasen entstehen durch die periodische Einfügung zusätzlicher  $\text{SrTiO}_3$ -Ebenen und damit verbundene Verschiebungen. Als Ursache dafür wird die Bewegung von ganzen Atomen durch das elektrische Feld und damit eine lokal signifikante Änderung der chemischen Zusammensetzung angesehen. Der Kristall reagiert dann oberhalb einer bestimmten Schwelle mit der Einnahme einer neuen Ordnung durch die systematische Einfügung von Ebenen der Überschussatomsorte.

Eine erste technische Anwendung dieser strukturellen Umwandlung besteht in der Nutzung eines derartigen Kristalls mit veränderbarer Kristallstruktur als adaptives Element für Röntgenoptiken, wie zum Beispiel als Monochromator mit elektrisch variabel verstellbarem Bandpassverhalten. Da nahezu alle physikalischen Eigenschaften von diesen nun reversibel herbeiführbaren strukturellen Änderungen wesentlich beeinflusst werden, stellt diese jetzt patentrechtlich geschützte Anwendung nur ein Beispiel für neue technische Konzepte dar. Unter Einbeziehung von geringen Dotierungen, d. h. der Zugabe geringster Mengen von Fremdatomen sowie von Mischkristallsystemen, sollen die Änderungen und physikalischen Eigenschaften nun umfassend charakterisiert und im Hinblick auf technische Anwendungen für die Datenspeicherung mit höchster Speicherdichte sowie die Signalkonvertierung entwickelt werden (Bild 8).

## 3 Mikroskopie mit Röntgenstrahlung

Für die optische Abbildung von Strukturen im Nanometerbereich gibt es eine Reihe etablierter Techniken, etwa die Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie sowie die Sondentechniken Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie. Diese Methoden bieten eine hohe Ortsauflösung bis in den atomaren Bereich.

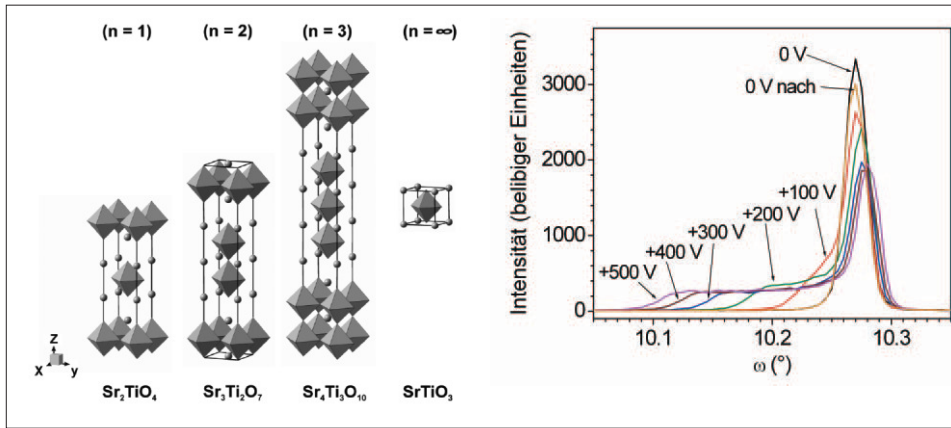


Bild 8. Strukturmodelle von Ruddlesden-Popper-Phasen (RP) (links). Die Sr-Atome sind durch Kugeln dargestellt. Ti-Atome sind im Zentrum von  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern angeordnet (O-Atome an den Ecken der Doppel-Pyramiden). Die RP-Phasen gehören zu einer homologen Reihe mit der Zusammensetzung  $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ , wobei sich  $\text{SrTiO}_3$ -Schichten mit einer Dicke von  $n$  kubischen Elementarzellen mit  $\text{SrO}$ -Schichten alternierend abwechseln ( $\text{SrTiO}_3$  kann dann als ein abschließendes Mitglied der Reihe mit  $n = \infty$  angesehen werden) [4].

Winkelabhängiges Beugungsverhalten (rechts) für Röntgenstrahlung einer charakteristischen Wellenlänge (Cu-K $\beta$ -Strahlung, 001-Reflexion) für einen  $\text{SrTiO}_3$ -Kristall im elektrischen Feld (elektrische Spannungen sind als Parameter den Kurven verschiedener Farbe zugeordnet) [5, 6].

### 3.1 Warum Röntgenmikroskopie?

Die Transmissionselektronenmikroskopie benötigt eine aufwendige Probenpräparation, um durchstrahlbare Filme der Dicke weniger Atomlagen zu erhalten. Die übrigen Sonden sind weitgehend oberflächensensitiv. Die Röntgenmikroskopie, die sich in den letzten zehn Jahren rasant weiterentwickelt hat, bietet dazu komplementäre Untersuchungsmöglichkeiten. Sie wurde durch die Entwicklung neuer Röntgenoptiken und die Verfügbarkeit von Röntgenstrahlung aus modernen Strahlungsquellen, wie zum Beispiel der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle (ESRF) in Grenoble/Frankreich, begünstigt. Die besondere Stärke der Röntgenstrahlung ist, wie von WILHELM CONRAD RÖNTGEN schon anfangs erkannt, ihr hohes Durchdringungsvermögen für Materie, das es erlaubt, das Innere eines Körpers zerstörungsfrei zu untersuchen.

In Kombination mit der Methode der Tomographie erlaubt die abbildende Röntgenmikroskopie die Bestimmung der dreidimensionalen Struktur komplexer Gebilde mit Submikrometer-Auflösung, ohne dass es einer besonderen Probenpräparation bedarf. Virtuelle Schnitte gestatten es, die Struktur in jeder beliebigen Ebene und die Zusammenhängeverhältnisse in einer Probe zu analysieren.

### 3.2 Dreidimensionale Abbildung eines Mikroprozessors

Ein Beispiel dafür ist die zerstörungsfreie dreidimensionale Abbildung der internen Struktur integrierter Halbleiter-

schaltkreise. Dies könnte in Zukunft wichtige Anwendungen in der Produktion und Fehleranalyse von Bauelementen haben. So lassen sich strukturelle Änderungen bei speziellen Betriebsbedingungen, wie z. B. durch Elektromigration, feststellen. Mit Hilfe von refraktiven Röntgenlinsen, die an der RWTH Aachen entwickelt und hergestellt wurden und die demnächst an der TU Dresden weiterentwickelt werden, wurde am Institut für Strukturphysik der TU Dresden ein prototypisches Röntgenmikroskop gebaut, das dazu verwendet werden kann, kleine Objekte mit hoher Auflösung tomographisch zu charakterisieren. In Bild 9a ist ein Tomogramm eines AMD-K6-Mikroprozessors dargestellt, das mit vergrößernder Tomographie aufgenommen wurde. Es zeigt die zweite Integrationsebene mit vielen Wolfram-Verbindungsleitungen (Vias), die als feine schwarze Strukturen erscheinen. Bild 9b stellt einen vertikalen virtuellen Schnitt durch den Prozessor dar, der durch eine Reihe von Verbindungsleitungen geht. Die im Bild erreichte 3-dimensionale Auflösung beträgt 410 nm [7]. Damit man den Prozessor ohne weitere Probenpräparation dreidimensional abbilden kann, wurden Photonen mit einer Energie von 25 keV verwendet, die ein ausreichend hohes Durchdringungsvermögen durch die Halbleiterstruktur haben. Die Messung wurde mit Synchrotronstrahlung bei der ESRF in Grenoble durchgeführt und zeigt exemplarisch die Möglichkeiten der 3-D-Röntgenmikroskopie. Das Röntgenmikroskop wird derzeit mit neuen Berylliumlinsen ausgerüstet, die an der RWTH Aachen entwickelt wurden und eine Auflösung von 100 nm erlauben. In Zukunft soll diese Auflösung bis unter

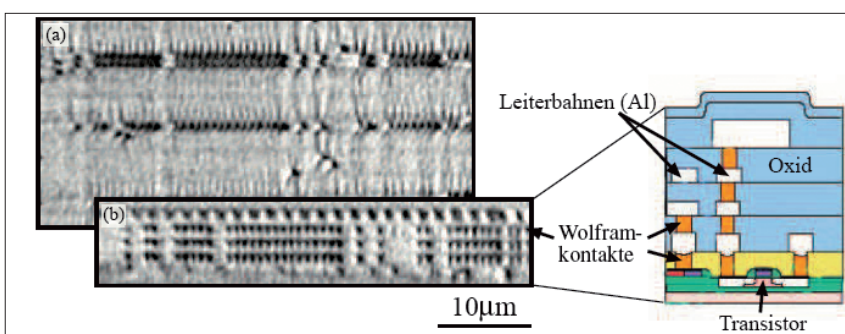


Bild 9. (a) Mikrotomographischer Schnitt durch die zweite Ebene von sogenannten Wolfram-Vias, die die Kontakte zwischen den Leiterbahnen in verschiedenen Ebenen eines AMD-K6-Mikroprozessors herstellen. (b) Vertikaler Schnitt durch den Mikroprozessor zum Vergleich mit dem Schema (rechts). Wegen seiner starken Absorption von Röntgenstrahlung liefert Wolfram einen guten Kontrast.

50 nm verbessert werden. Inzwischen gibt es auch kommerzielle Geräte, die mit einer Röntgenröhre anstelle eines Speicherringes arbeiten und die die breite Verfügbarkeit der Methode deshalb stark verbessern.

### 3.3 Direkt abbildende Röntgenmikroskopie

Neben der abbildenden Röntgenmikroskopie kann ein Objekt auch mit einem feinen Röntgenstrahl nach einem Raster abgetastet werden. Diese Röntgenrastersonde macht es möglich, etablierte Röntgentechniken, wie zum Beispiel Röntgenstrahlbeugung, Fluoreszenzanalyse und Absorptionsspektroskopie, ortsauflösend durchzuführen. Dadurch können (Nano-) Struktur, chemische Zusammensetzung und die chemische Wertigkeit der Elemente in einer Probe mit einer Ortsauflösung weit unterhalb eines Mikrometers bestimmt werden. Dies ermöglicht die Analyse von heterogenen, zum Beispiel materialwissenschaftlichen und biologischen Proben oder von nanostrukturierten Vorlagen aus der Halbleiterindustrie.

Am Institut für Strukturphysik der TU Dresden werden neue Röntgenmikroskope entwickelt, die auf der Fokussierung mit refraktiven Linsen für Röntgenstrahlung basieren. Bild 10a zeigt zum Beispiel solche Röntgenoptiken, die mit Hilfe von nanolithographischen Verfahren aus Silizium hergestellt wurden. Aufgrund der sehr schwachen Brechung von Röntgenstrahlung in Materie müssen viele Einzillinsen mit starker Krümmung in einer nanofokussierenden Linse (NFL) hintereinander angeordnet werden, um eine kurze Brennweite und damit einen kleinen Fokus zu erreichen. Die gezeigte Zylinderlinse fokussiert nur in einer Richtung, sodass im Röntgenmikroskop für eine flächenhafte Abbildung zwei derartige Linsen gekreuzt angeordnet werden müssen, um die von einem Punkt ausgehende Strahlung auch auf einen Punkt fokussieren zu können.

Bild 10b zeigt die Linsen- und Probenumgebung in einem Rastermikroskop. Mit diesem Gerät wird derzeit ein bis zu 50 nm feiner Strahl erzeugt, mit dem eine Probe nach einem Raster abgebildet werden kann.

Die folgenden zwei Beispiele für Rastermikroskopie geben jeweils über unterschiedliche Eigenschaften der Probe Aufschluss.

### 3.4 Verteilung physiologisch relevanter Elemente in einer Pflanze

Für die Pflanzenphysiologie ist zum Beispiel der Transport chemischer Elemente innerhalb einer Pflanze interessant. Die Schwierigkeit bei der Untersuchung liegt dabei darin, die Elementverteilung innerhalb des empfindlichen Pflanz-

gewebes nicht durch invasive Probenpräparation zu stören. Dies lässt sich zum Beispiel mit Hilfe der Fluoreszenztomographie vermeiden, bei der die Probe unter verschiedenen Winkeln durch den fokussierten Röntgenstrahl abgerastert wird. An jedem Punkt dieses Rasters wird die Röntgenstrahlung durch die im Fokus befindlichen Atome in der Probe teilweise absorbiert. Daraufhin strahlen die Atome eine charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung ab, die mit Hilfe eines energieauflösenden Detektors registriert wird. Durch die tomographische Rekonstruktion mit Hilfe eines Computers gelingt es dann, die Elementverteilung auf einem virtuellen Schnitt im Inneren der Probe sichtbar zu machen. Bild 11a zeigt die tomographische Rekonstruktion der Verteilung der chemischen Elemente Chlor, Kalium, Kalzium und Rubidium auf einem virtuellen Schnitt durch die Wurzel eines Mahagonibaumes. Durch den Vergleich mit einem dreidimensionalen Projektionstomogramm (Bild 11b) lassen sich die Elementverteilungen mit den Gewebestrukturen innerhalb der Wurzel in Verbindung bringen. Die Nachweisempfindlichkeit dieser Methode ist sehr hoch, sodass zum Beispiel die rund 1000-mal geringere Rubidiumkonzentration in der Pflanze abgebildet werden konnte, obwohl das Rubidium zum Beispiel mit dem Rasterelektronenmikroskop nicht einmal nachgewiesen werden konnte. Für die Elektronenmikroskopie hätte zudem ein feiner Schnitt von der Wurzel angefertigt werden müssen, in dem sich die Elementverteilungen leicht hätten verschieben können.

### 3.5 Lokale Nanostruktur von Polyethylen in einem durch Spritzguss hergestellten Stab

Ähnlich wie die Röntgenfluoreszenzspektroskopie kann auch die Röntgenstrahlbeugung mit der Rastermikroskopie kombiniert werden. Statt der Elementverteilung erhält man damit die lokale Nanostruktur in einer Probe. Dies kann am Beispiel eines Polyethylenstabes, der im Spritzgussverfahren hergestellt und anschließend durch Zug belastet wurde, illustriert werden. Hier ist die lokale Nanostruktur des Polyethylens (PE) von Interesse, die sich aus der Abkühlgeschwindigkeit beim Spritzguss und der anschließenden Verformung ergibt. Um die Struktur zu ermitteln, wurde der PE-Stab (Bild 12, links unten) tomographisch durch den Röntgenstrahl abgerastert. Dabei wurden an jedem Punkt des Rasters sowohl die Absorption bei Durchstrahlung als auch das Kleinwinkelstreubild aufgezeichnet. Die tomographisch rekonstruierte Absorption (Bild 12, links oben) zeigt eine homogene Dichte auf dem Querschnitt des Stabes. Die Rekonstruktion des Streusignals (Bild 12, rechts) jedoch offenbart eine starke Variation der

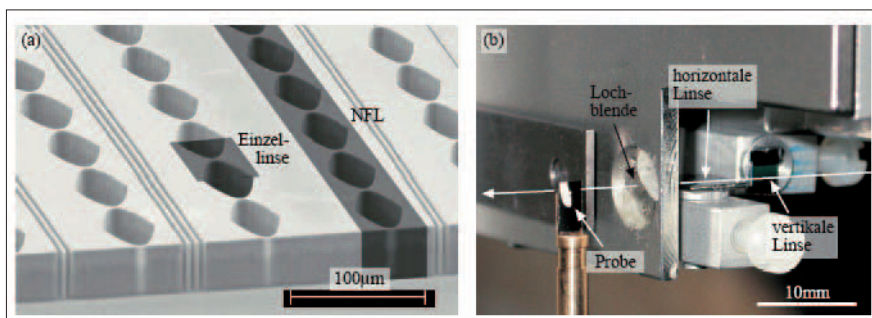


Bild 10.  
(a) Refraktive Röntgenlinsen für die hochauflösende Röntgenrastermikroskopie. Da der Brechungsindex von Röntgenstrahlung in Materie kleiner als eins ist, muss eine fokussierende Linse konkav sein. Viele stark gekrümmte Einzillinsen müssen hintereinander angeordnet werden, um Röntgenstrahlung stark zu fokussieren.  
(b) Detailsicht der Linsen- und Probenumgebung im Röntgenrastermikroskop (Nanosonde). Mit diesem Gerät wurde bisher eine Auflösung von 50 nm erreicht.

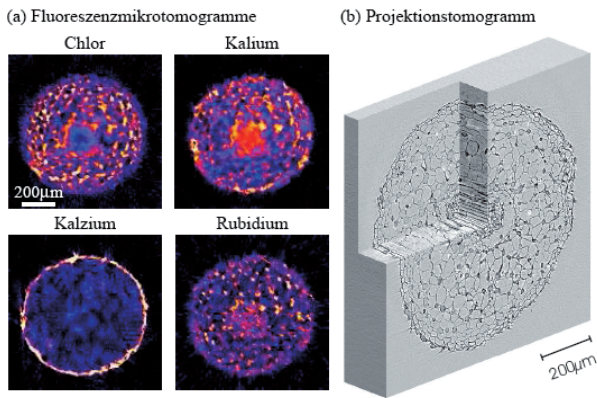


Bild 11.  
 (a) mit Hilfe der Fluoreszenztomographie rekonstruierte Verteilung verschiedener chemischer Elemente auf einem virtuellen Querschnitt durch die Wurzel des Mahagonibaumes  
 (b) Die dreidimensionale tomographische Rekonstruktion der Wurzel zeigt die zelluläre Struktur des Gewebes. Diese kann mit der Elementverteilung verglichen werden.

Nanostruktur des Polyethylens, die sich in unterschiedlichen Streumustern an verschiedenen Punkten ((a) bis (e) in Bild 12) auf dem Querschnitt darstellt. Im äußeren Bereich ist das PE in Lamellen von kristallinen und amorphen Bereichen regelmäßig gestapelt (Punkt (a) und (b)), darauf folgt eine weitgehend ungeordnete Schale ((c) und (d) im hellen Bereich in Bild 12), während im Inneren des Stabes wieder weitgehend geordnete Strukturen vorliegen (Punkt (e)) [8, 9]. Das neue Verfahren soll in Zukunft dazu genutzt werden, strukturelle Veränderungen als Funktion äußerer Einflüsse, wie z. B. bei plastischer Verformung durch Dehnung, sichtbar zu machen. Damit lassen sich dann die mechanischen Eigenschaften der Probe, etwa ihre Stabilität, mit der Struktur korrelieren.

#### 4 Von den Grenzen der Röntgenmikroskopie zur Kombination mit der Röntgenstrahlbeugung

In beiden dargelegten Fällen der Rasterelektronenmikroskopie wurde die Ortsauflösung den großen Proben angepasst. Feinste Auflösungen im Bereich unter 100 nm sind nur für sehr kleine Proben möglich. In Zukunft ist zu erwarten, dass die räumliche Auflösung sich bis unter 10 nm verbessern lässt. Dabei ist die Stärke der Röntgenmikroskopie das große Durchdringungsvermögen von Materie, das es erlaubt, auch im Inneren einer Probe feine Strukturen aufzulösen. Neueste theoretische Untersuchungen legen jedoch nahe, dass sich

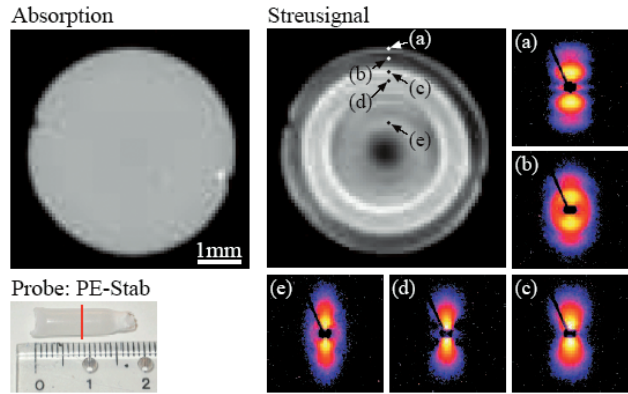


Bild 12. Tomographischer Schnitt (links oben) durch einen Polyethylenstab (PE) (Foto links unten). Im Absorptionskontrast wirkt der PE-Stab homogen. Das tomographisch rekonstruierte Streusignal (rechts) zeigt große Variationen, die aus der unterschiedlichen Struktur des Polyethylens durch unterschiedliche Abkühlung und Verformung entstehen.

einzelne Atome mit Hilfe der Röntgenmikroskopie nicht auflösen lassen. Die Kombination von Beugung und Röntgenmikroskopie könnte dieses Problem umgehen.

#### Literatur

- [1] *Leisegang, T.*: Strukturuntersuchungen an Seltenerdverbindungen mittels Röntgenmethoden. Diplomarbeit. TU Dresden, FR Physik, 2004
- [2] *Dertinger, A.; Dinnebier, R. E.; Kreyssig, A.; Stephens, P. W.; Pagola, S.; Loewenhaupt, M.; van Smaalen, S.; Braun, H. G.*: In: Phys. Rev. B 63 (2001), S. 184518
- [3] *Leisegang, T.; Meyer, D. C.; Doert, Th.; Zahn, G.; Weißbach, T.; Souptel, D.; Behr, G.; Paufler, P.*: In: Z. Kristallogr. **220** (2005), S. 128 – 134
- [4] *Ruddlesden, S. N.; Popper, P.*: In: Acta Cryst. 10 (1957), S. 538. *Ruddlesden, S. N.; Popper, P.*: In: Acta Cryst. 11(1958), S. 54
- [5] *Meyer, D. C.; Levin, A. A.; Bayer, S.; Gorbunov, A.; Pompe, W.; Paufler, P.*: In: Appl. Phys. A 80 (2005), S. 515 – 522
- [6] *Meyer, D. C.; Levin, A. A.; Leisegang, T.; Gutmann, E.; Paufler, P.; Reibold, M.; Pompe, W.*: In: Appl. Phys. A 84/1-2 (2006), S. 31 – 35
- [7] *Schroer, C. G.; Meyer, J.; Kuhlmann, M.; Benner, B.; Günzler, T. F.; Lengeler, B.; Rau, C.; Weitkamp, T.; Snigirev, A.; Snigireva, I.*: In: Appl. Phys. Lett. **81** (2002), S. 1527
- [8] *Schroer, C. G.; Kuhlmann, M.; Roth, S. V.; Gehrke, R.; Striebeck, N.; Almandarez-Camarillo, A.; Lengeler, B.*: In: Appl. Phys. Lett. **88** (2006), S. 164102
- [9] *Striebeck, N.; Almandarez-Camarillo, A.; Nöchel, U.; Schroer, C.; Kuhlmann, M.; Roth, S. V.; Gehrke, R.; Bayer, R. K.*: In: Macromol. Chem. Phys. **207** (2006), S. 1139

Manuskripteingang: 24.10.2006  
 Angenommen am: 9.1.2007



**Meyer, Dirk C.**  
 Dr. rer. nat.  
 Studium Physik von 1986 bis 1991 an der TU Dresden ♦ 2000 Promotion zum Dr. rer. nat. ♦ seit 2004 Leiter der „Selbstständigen Nachwuchsgruppe Nanostrukturphysik“/Juniorprofessor am Institut für Strukturphysik, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden



**Schroer, Christian G.**  
 Prof. Dr. rer. nat. habil.  
 Studium Physik von 1986 bis 1992 an der RWTH Aachen ♦ 1995 Promotion zum Dr. rer. nat. ♦ 2004 Habilitation zum Dr. rer. nat. habil. ♦ seit 2006 Professor für Strukturphysik kondensierter Materie am Institut für Strukturphysik, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden