

# Strahlrohre und Messplätze an ANKA – Spektrum der verfügbaren Anwendungsmöglichkeiten

G. Buth, K. Cerff, S. Doyle, K. Hesch, Y.-L. Mathis, W. Mexner, R. Simon, R. Steininger, FGS; M. Hagelstein, ANKA GmbH; H. O. Moser, Singapore Synchrotron Light Source (Singapur)

## Einleitung

Das ANKA-Proposal vom Jahre 1995 enthielt einen Ansatz von 12 Mio DM für Strahlrohre und Messplätze, und bei diesem Betrag ist es im Verlauf des Projektes „Errichtung ANKA“ von 1996 bis 2000 auch geblieben. Die Aufgabe bei der Auswahl und Beschaffung der Strahlrohre und Messplätze bestand darin, aus diesem vorgegebenen Budget möglichst viele Messeinrichtungen zu schaffen, die sich durch eine große Nachfrage seitens industrieller und wissenschaftlicher Nutzer auszeichnen und damit eine Basis für eine erfolgreiche Ge-

schäftstätigkeit der ANKA GmbH bilden können.

Das Ergebnis dieses Prozesses aus Auswahl, Spezifikation, Beschaffung und schließlich Aufbau von Strahlrohren und Messplätzen wird im folgenden so weit im Detail dargestellt, dass ein potentieller Interessent beurteilen kann, in welchem Maße er damit eigene Experimente durchführen kann. Die beschriebenen Einrichtungen an Strahlrohren und Messplätzen gehören zur Erstausstattung im Projekt ANKA. Sie sind in Abb. 1 und Tab. 1 im Überblick dargestellt. Eine Ausnahme bildet die Einrichtung der Max-Planck-Gesellschaft, die

außerhalb des ANKA-Budgets finanziert wurde und primär für Grundlagenforschung genutzt werden wird.

Wie Abb. 1 zu entnehmen ist, gibt es einen Block von drei Strahlrohren für die Röntgentiefenlithographie (LIGA-Verfahren), der sich in einem Reinraum befindet. Diese Strahlrohre waren die ursprüngliche Motivation für die Errichtung einer Synchrotronstrahlungsquelle im Forschungszentrum. Gedacht ist hier an die routinemäßige Anwendung der Röntgentiefenlithographie im Bereich der Herstellung von Standardstrukturen und von Röntgen-Arbeitsmasken sowie an die Weiterentwicklung von Prozessteilen wie die ultratiefen Röntgenlithographie [1]. Mit den Strahlrohren kann auf diesem Gebiet sowohl die industrielle Nachfrage befriedigt als auch den Anforderungen der wissenschaftlichen Weiterentwicklung genügt werden.

Die weiteren Strahlrohre und Messplätze (vgl. auch Tab. 1) dienen vorwiegend röntgenanalytischen Zwecken:

Eine Einrichtung für Absorptionspektroskopie erlaubt die spektral hochaufgelöste Messung von Nahkantenprofilen (X-ray absorption near-edge structure XANES) und EXAFS-Spektren (Extended X-ray absorption fine structure) im Bereich von 2,4 bis ca. 30 keV. Diese Messungen haben ihre besondere Bedeutung beispielsweise im Bereich der Umweltsanierung und der Katalysatorenentwicklung.

Am Diffraktionsstrahlrohr kann Einkristall- und Pulverdiffraktometrie durchgeführt werden; bei-

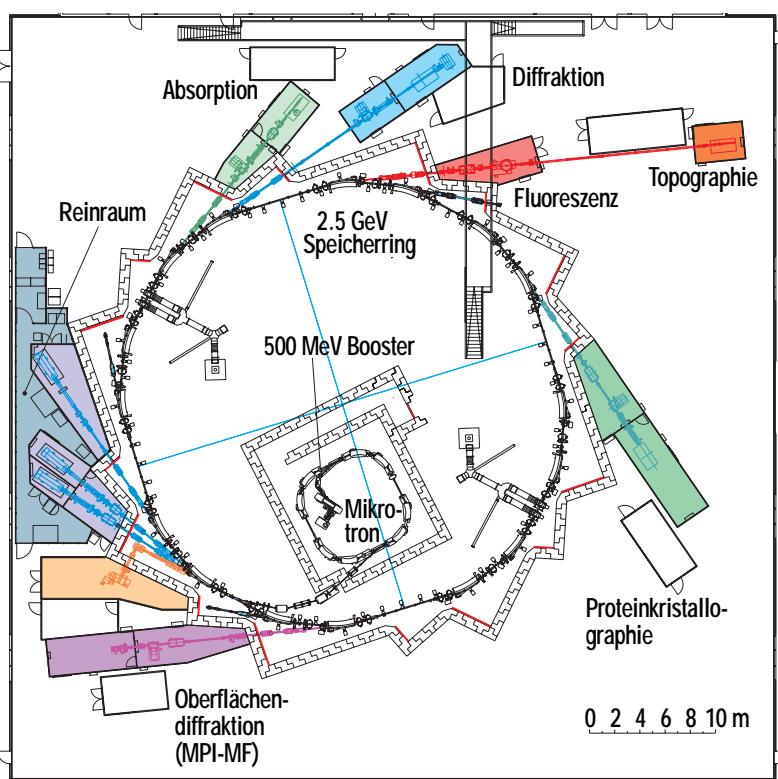


Abb. 1: Layout von ANKA: Speicherring, Strahlrohre und Messplätze.

des sind Methoden, mit denen besonders die chemische Industrie Materialien charakterisiert.

Am Fluoreszenzstrahlrohr können zwei Messplätze betrieben werden, einer für Mikrofluoreszenz und Totalreflexionsfluoreszenz, der andere für Topographie. Die Bedeutung der Fluoreszenzmethoden liegt besonders im hochempfindlichen Element-

nachweis auf so verschiedenen Gebieten wie der Forensik, der Authentisierung wertvoller Objekte (Kunstgegenstände, Antiquitäten), der Archäometrie und der Verunreinigungskontrolle bei der Chip-Herstellung. Am Topographie-Messplatz wird die Qualität von Kristallen charakterisiert. Dies ist hilfreich bei der Optimierung der Herstellung von großen Si- oder GaAs-Einkristallen. Ein

wichtiges Charakteristikum dieses Strahlrohrs im Unterschied zu den anderen analytischen Strahlrohren ist die Möglichkeit, entweder mit „Weißlicht“ zu arbeiten, d.h. das gesamte, im Ablenk-magneten erzeugte Spektrum zu nutzen, oder aus diesem Spektrum durch einen Multilayer-Monochromator einen relativ breiten Bandpass von 2% auszuschneiden. Das Fluoreszenzstrahlrohr

Strahlrohr	Methode	Energie- bereich [keV]	Energie -auflösung ( $\Delta E / E$ )	Strahlquer- schnitt am Probenort [mm <sup>2</sup> ]	Photonen- fluss [ph/s] / Leistung [W]
Litho I	Röntgenlithographie	1,5 – 4	–	120 · 12	– / 6
Litho II	Röntgen- tiefenlithographie	2 – 8	–	120 · 10	– / 40
Litho III	Ultratiefen Röntgenlithographie	5 – 40	–	120 · 7	– / 100
XAS	Absorptions- spektroskopie	2,4 – 30	$2 \cdot 10^{-4}$	40 · 0,2	$2 \cdot 10^{11} / -$
Diff	Diffraktion, Röntgenographie	6 – 20	$2 \cdot 10^{-4}$	1 · 0,2	$5 \cdot 10^{11} / -$
Fluo	Fluoreszenzanalyse, Topographie	1 – 30	$2 \cdot 10^{-2}$	2 · 0,5	$3 \cdot 10^{13};$ Weißlicht: $10^{15}/\text{mm}^2 / -$
PX	Proteinkristallo- graphie-	4 – 20	$5 \cdot 10^{-4}$	0,5 · 0,5	$1 \cdot 10^{12} / -$
MF (MPI für Metall- forschung)	Diffraktion, auch unter streifendem Einfall	6 – 20	$1 \cdot 10^{-4}$	1 · 1	$1 \cdot 10^{12} / -$
IR	Infrarot- Spektroskopie und -Mikroskopie	$4 - 10000 \text{ cm}^{-1}$	$> 0,1 \text{ cm}^{-1}$	anpassbar	$> 1 \cdot 10^{13} / -$
WERA (geplant)	Weichröntgen- spektroskopie, Elektronen- spektroskopien, Spektromikroskopie	$0,20 - 1,4 /$ ( $\lambda: 62 - 0,89 \text{ nm}$ )	$2 \cdot 10^{-4}$	0,5 · 0,3	$> 2 \cdot 10^{10} / -$

Tab. 1: ANKA-Strahlrohre.

wird zunächst u. a. im Rahmen eines EU-Projektes und einer Forschungskooperation genutzt werden.

Das Strahlrohr für Proteinkristallographie dient der Strukturbestimmung biologischer Makromoleküle. Diese Anwendung ist seit einigen Jahren das Wachstumsgebiet der Synchrotronstrahlung par excellence und von großer Bedeutung für die Pharma-Industrie und die Entwicklung neuer Medikamente. Die nach der Sequenzierung der menschlichen Gene im Rahmen des Humangenom-Projektes jetzt anstehende Strukturbestimmung und Funktionalitätscharakterisierung der menschlichen, aber auch anderer Gene ist hier die treibende Kraft. Renommierte Gruppen entlang des Oberrheins werden im Rahmen der Forschungskooperation „BioRhine“ an diesem Strahlrohr arbeiten.

Das Strahlrohr für Oberflächendiffraktion wird vom Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart betrieben. Es dient der *in-situ*

Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen unter variablen Gas- und Temperaturbedingungen. Es werden Langzeitprojekte des Instituts verfolgt, deren Bandbreite von reiner Grundlagenforschung bis zur materialwissenschaftlichen Anwendung von Grenzflächen reicht. Der Messplatz soll diesem Institut und kollaborierenden Arbeitsgruppen schnellen und unbürokratischen Zugang zur Nutzung von Synchrotronstrahlung ermöglichen [2].

Das Infrarot-Strahlrohr schließlich bietet die einzige Möglichkeit an ANKA, Moleküle zu charakterisieren sowie Schwingungs- und, im nahen Infrarot, elektronische Niederenergie-Anregungen in Festkörpern zu untersuchen. Dieses Strahlrohr wird zum einen im Rahmen des „Synchrotron-Umweltlabors“, einer vom BMBF geförderten Nutzereinrichtung für Umweltanalytik, eingesetzt werden. Zum anderen entsteht z.Zt. eine Forschungskooperation mit dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, bei

der die Methoden der Fouriertransform-Interferometrie, der Infrarot-Mikroskopie und -Ellipsometrie angewandt werden sollen.

Um bei dem begrenzten Budget ein Maximum an Messeinrichtungen herauszuholen, wurde größter Wert auf die Standardisierung und Modularisierung der Komponenten gelegt. Aus dem gleichen Grund wurde das sogenannte M<sup>3</sup>-Konzept verwirklicht, das es ermöglicht, Messplätze dank ihrer eingebauten Mobilität und Modularität leicht und schnell von einem Strahlrohr zu einem anderen zu transportieren. Davon wird eine erhebliche Flexibilisierung und Verbesserung der Auslastung von Strahlrohren und Messplätzen erwartet.

Für alle Strahlrohre der Erstausrüstung liegen die Strahlungsquellpunkte in Ablenkagnetnen. Die Größe der Quellflächen und der Strahlungsdivergenz für die drei gegenwärtig verwendeten Standardquellpunkte sind in Tab. 2 angegeben.

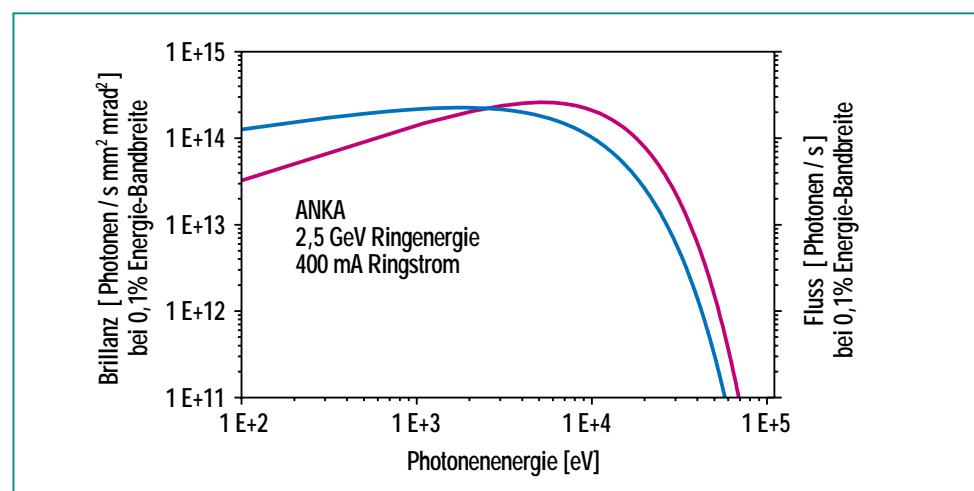
<b>Quellpunkt:</b>	<b>5°-Ausgang des 1. und 3. Ablenkagnetnen jedes Quadranten</b>	<b>11,25°-Ausgang des 1. und 3. Ablenkagnetnen jedes Quadranten</b>	<b>5°-Ausgang des 2. und 4. Ablenkagnetnen jedes Quadranten</b>
<b>Horizontale Quellgröße:</b>	0,345 mm	0,227 mm	0,352 mm
<b>Horizontale Divergenz:</b>	0,383 mrad	0,418 mrad	0,466 mrad
<b>Vertikale Quellgröße:</b>	0,143 mm	0,122 mm	0,101 mm
<b>Vertikale Divergenz:</b>	0,0367 mrad	0,0367 mrad	0,0367 mrad

**Tab. 2: Quellenausdehnung und Divergenz der Synchrotronstrahlung (jeweils angegeben als Standardabweichung der Verteilungsfunktion) an den verschiedenen Strahlrohrquellpunkten unter Berücksichtigung der Dispersion des Elektronenstrahls und der inhärenten Strahlungsdivergenz.**

Der spektrale Photonen-Fluss und die Brillanz (Quotient aus dem Photonenfluss und dem Produkt aus Quellfläche und Divergenz) sind in Abb. 2 dargestellt. Der Fluss ist für einen horizontalen Öffnungswinkel („Akzeptanzwinkel“) der Strahlrohroptik von 10 mrad angegeben. Es wird also die Strahlung nicht eines einzigen Quellpunkts, sondern eines gewissen Abschnitts der Elektronenbahn verwendet.

Die Steuerung und Datenerfassung aller relevanter Parameter von Strahlrohren und Messplätzen wird von einem Kontrollsysteem übernommen, dessen wichtigste Eigenschaften im Abschnitt „Technische Ausführung der Strahlrohre: ... Realisierung“ dargestellt werden.

Über die nachstehend beschriebenen Strahlrohre und Messplätze der Erstausstattung von ANKA hinaus ist ein weiterer Zubau von Strahlrohren und Messplätzen teils im Gange, teils absehbar. So wird mit der Weichröntgenanalytikanlage WERA das erste Strahlrohr entstehen, mit dessen Hilfe der bisher an ANKA nicht zugängliche Spektralbereich der Weichröntgen- und VUV-Strahlung (0,89 - 62 nm; 1,4 - 0,2 keV) genutzt werden kann [3]. Die Entwicklung des supraleitenden Miniundulators (Supramini) ermöglicht die Planung des Synchrotron-UmweltLabors SUL, mit dem hochbrillante, mikrofokussierte Synchrotronstrahlung im Spektralbereich von 1,4 bis über 20 keV für Absorptionsspektroskopie, Fluoreszenzanalyse und Diffraktometrie am selben Mikro-Fleck für umweltanalytische Zwecke verfügbar gemacht wer-



**Abb. 2: Photonenfluss und Brillanz von Ablenkmagnet-Strahlrohren an ANKA als Funktion der Photonenenergie.**

den soll [4]. Nachfolgend wird zunächst ein allgemeiner Überblick über die technische Realisierung der ANKA-Strahlrohre gegeben; daran schließen sich Darstellungen der einzelnen analytischen Methoden an.

### Technische Ausführung der Strahlrohre: Grundlagen und Realisierung

Die Strahlrohre an ANKA sind, mit Ausnahme des Infrarotstrahlrohrs, für Anwendungen und Experimente im sogenannten „Hartröhnbereich“, typischerweise zwischen 2,5 keV und 30 keV, konzipiert [5]. Experimente mit Röntgenphotonen in diesem Energie- bzw. Wellenlängenbereich geben Aufschluss sowohl über physikalische Prozesse, die mit der Bindungsenergie atomarer Spezies zusammenhängen, als auch über die räumliche Anordnung der Atome zueinander in Flüssigkeiten und Festkörpern.

In diesem Abschnitt werden die Hauptmerkmale der verschiede-

nen Röntgenstrahlrohre von ANKA beschrieben und die technischen und röntgenoptischen Merkmale, die für die vorgesehenen Experimente wesentlich sind, beschränkt auf das zum allgemeinen Verständnis Notwendige erläutert. Eine vollständige Beschreibung der Eigenschaften des über zahlreiche optische Elemente propagierenden Synchrotronlichts würde den Rahmen dieses Beitrags sprengen. Die technische Ausführung des Infrarotstrahlrohrs wird wegen dessen Sonderstellung im Kapitel über die Infrarot-Methoden abgehandelt.

### Grundlagen

Das am stärksten hervorstechende Merkmal von Synchrotronstrahlung ist die hohe Strahlungsintensität. Sie ist um Größenordnungen höher als bei herkömmlichen Quellen elektromagnetischer Strahlung mit kontinuierlichem Strahlungsspektrum und überdeckt einen sehr großen Photonenenergiebereich (vom In-

fraroten bis zu den harten Röntgenstrahlen). Je nach Anwendung werden daraus mit geeigneten Monochromatoren schmale Energiebänder selektiert. Für die meisten Nutzer sind noch drei weitere Eigenschaften des Synchrotronlichts, die mit der Konzeption und Realisierung des Speicherringes und des Strahlrohres eng verknüpft sind, von besonderem Interesse:

- hohe Flussdichte an der Probe (d.h. ein möglichst großer Photonenfluss in einem möglichst kleinen Strahlquerschnitt)
- hohe Energieauflösung des auf die Probe fallenden Strahls
- geringe Divergenz des auf die Probe fallenden Strahls

Die gleichzeitige Erfüllung aller dieser Eigenschaften ist nur bedingt möglich. Bei der Konzeption einer Strahlführungsoptik für ein

Experiment muss also in der Regel ein Kompromiss zwischen Photonenfluss, Energieauflösung und Strahldivergenz gefunden werden.

Synchrotronstrahlung wird von hochenergetischen Elektronen in einem engen Lichtkegel in Vorwärtsrichtung abgestrahlt, während das Elektronenpaket in der gekrümmten Bahn eines Ablenkmagneten radial beschleunigt wird. Der Öffnungswinkel dieses Kegels ist von den Maschinenparametern des Beschleunigers (Speicherringes) abhängig; typische Werte für ANKA sind in Tab. 2 angegeben. Der Strahl ist stark kollimiert und läuft nur langsam auseinander.

Das Ziel einer Strahloptik ist es, den Strahl mit möglichst geringem Verlust an intrinsischer Qualität für das vorgesehene Experiment zu konditionieren. Zu diesem Zweck werden Komponen-

ten wie Spiegel, Kristallmonochromatoren oder Mehrschichtmonochromatoren in den Strahlengang eingesetzt, die die Aufgabe haben, ein breites oder schmales Energieband aus dem weißen Strahl zu extrahieren und dieses zum Experiment zu führen. Im Gegensatz zu Komponenten wie Fenstern und Blenden, die eine Abschwächung oder geometrische Beschränkung des Strahls verursachen, wirken Spiegel und Monochromatoren direkt auf die Phasenraum- und Energieeigenschaften des Strahls.

Ein Röntgenspiegel wirkt in erster Linie als Tiefpassfilter, d.h. er reflektiert nur Röntgenquanten mit einer Energie, die kleiner ist als die sogenannte Abschneideenergie (Abb. 3). Die Abschneideenergie ist eine Funktion sowohl des Materials als auch des Anstellwinkels der Spiegeloberfläche zum Strahl und kann deshalb innerhalb des nutzbaren Spektrums eingestellt werden, um den hochenergetischen Anteil des Strahls effizient zu unterdrücken.

Spiegel können, mit entsprechend gekrümmten Formen, auch als fokussierende oder kollimierende Elemente verwendet werden. Üblicherweise werden gebogene Spiegel eingesetzt, um den Strahl in der vertikalen Richtung zu fokussieren. Dieses kann entweder mit einem Spiegel mit festem Krümmungsradius und dementsprechend fixierter Brennweite erreicht werden oder mit einem Spiegel mit variabler Brennweite, der mit einem Biegemechanismus ausgestattet ist. Der Biegeradius für übliche Strahl-

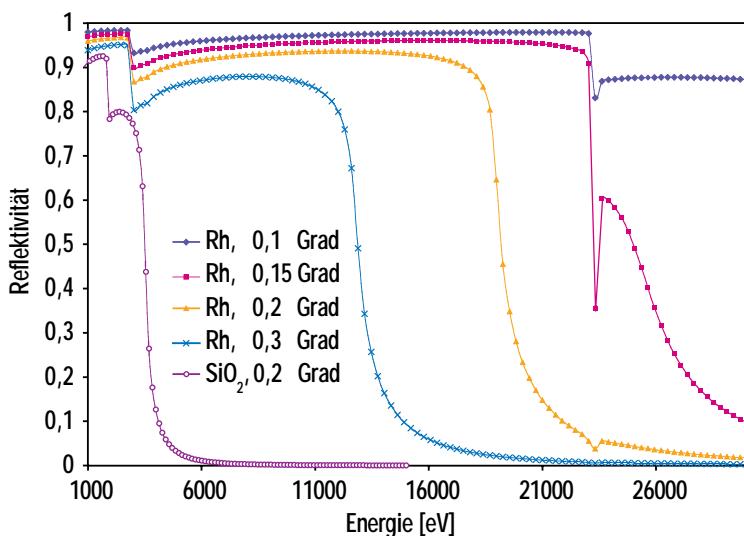
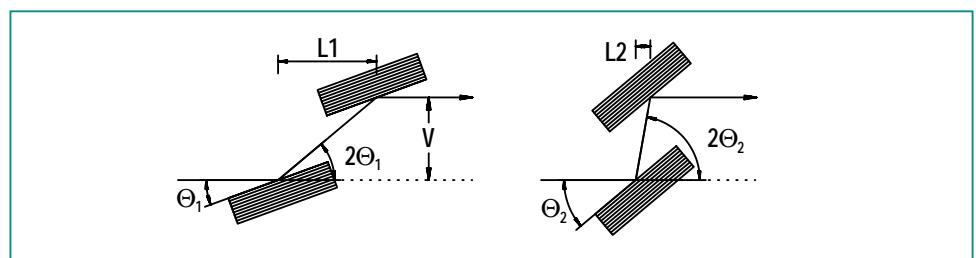


Abb. 3: Reflektivität und Abschneideenergie für Rhodium- und SiO<sub>2</sub>-Röntgenspiegel als Funktion des Einfallswinkels. Die Diskontinuitäten in den Kurven kommen von den entsprechenden Absorptionskanten des Materials.

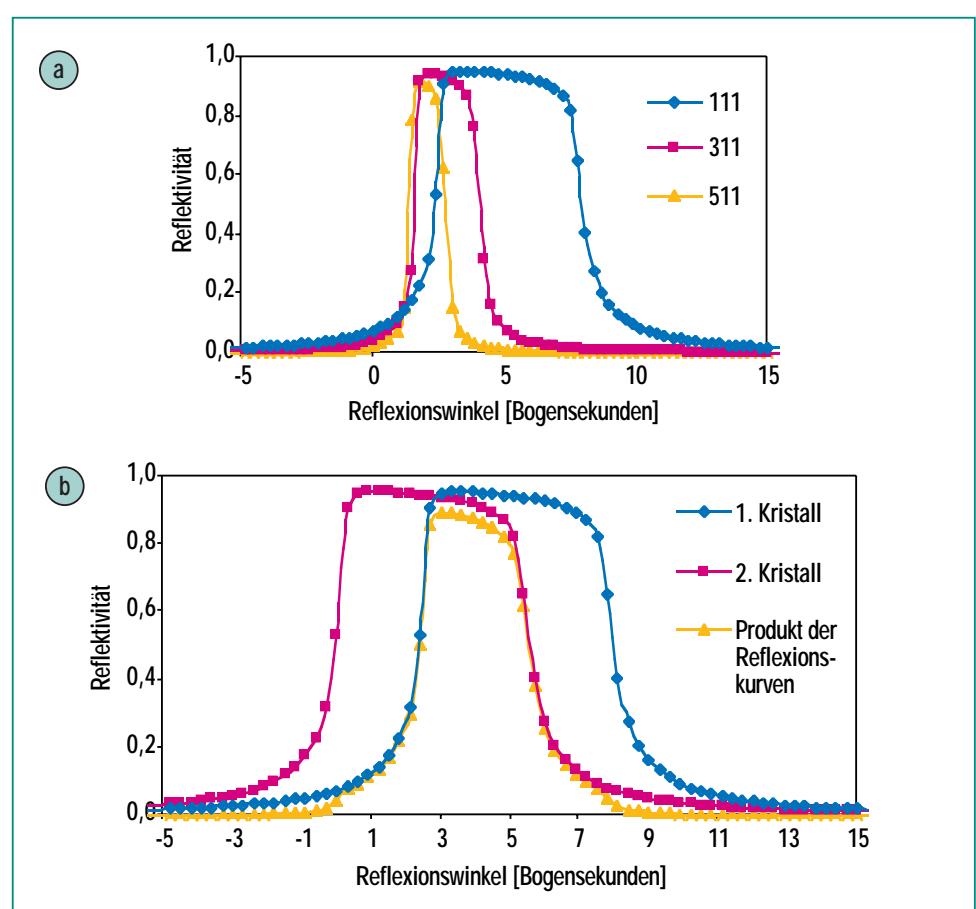
rohrlängen und Einfallwinkel beträgt typischerweise 1 bis 2 km. Der Vorteil bei variablem Biegeradius besteht darin, dass der Brennpunkt nicht auf einen einzigen Punkt festgelegt ist sondern für Experimente, die andere optischen Bedingungen benötigen, optimiert werden kann.

Zur Auskopplung eines monochromatischen Strahls aus dem kontinuierlichen Synchrotronstrahlungsspektrum werden mit wenigen speziellen Ausnahmen fast immer Doppelkristallmonochromatoren verwendet. Dieser Monochromatorentyp, dessen Funktion in Abb. 4 dargestellt ist, bietet den Vorteil, dass der Strahl vertikal um nur einige Millimeter bis Zentimeter versetzt wird, was unter anderem den Strahlrohraufbau wesentlich vereinfacht. Es ist so außerdem möglich, durch Verschiebung eines der Kristalle (meist des zweiten) die Ausgangshöhe des Strahls über den gesamten Energiebereich des Monochromators hinweg konstant zu halten.

Der Doppelkristallmonochromator (häufig mit dem englischen Begriff DCM abgekürzt) mit Kristallen in paralleler Anordnung bietet durch die schmalbandige Reflexion der Kristalle eine hohe Energieauflösung (typischerweise 0,04%). Am häufigsten werden Siliziumkristalle mit den Netzebenen (111) oder (311), seltener (511), verwendet, da dieses Material in der notwendigen Reinheit und Größe als Einkristall verfügbar ist. Die Wahl der Gitternetzebene hängt vom benötigten Auflösungsvermögen ab. Die Reflexionskurven (Abb. 5) zeigen, dass die höherindizierten Netzebenen deutlich bessere Auflösung (klei-



**Abb. 4: Funktionsweise des Doppelkristallmonochromators.** Die durchgelassene Wellenlänge  $\lambda$  ist vom Einfallwinkel des Strahls  $\Theta$  abhängig und wird durch die Braggsche Gleichung bestimmt:  $\lambda(\text{\AA}) = 2d \sin \Theta$ . Für die Energie  $E$  der durchgelassenen Strahlung gilt:  $E(\text{keV}) = 6,199/(d \sin \Theta)$ . Für Silizium beträgt der Abstand  $d$  der 111-Netzebenen 3,1356 Å. Bei flachem Winkel ist die Energie höher (Wellenlänge kleiner) als bei steilem Winkel. Der Versatz  $V$  zwischen ein- und austretendem Strahl bleibt durch Verschiebung des zweiten Kristalls konstant ( $L_2 < L_1$ ).



**Abb. 5: Reflexionskurven für Silizium-Einkristalle:** (a) Die Reflexionskurven von höherindizierten Bragg-Reflexen zeigen kleinere Halbwertsbreiten, die zu einer besseren Auflösung des Monochromators führen. (b) Durch leichtes Dejustieren von zwei gleichen Kristallflächen (hier: Si 111) gegeneinander wird das Auflösungsvermögen des DCM ebenfalls verbessert.

nere Halbwertsbreiten) bieten, allerdings auf Kosten einer reduzierten integralen Intensität.

Die optimale Anordnung der optischen Komponenten eines Strahlrohrs zueinander wird in erster Näherung recht gut durch die Gleichungen der herkömmlichen geometrischen Optik beschrieben. Allerdings ist die Realisierung dieser Anordnung von einigen weiteren Faktoren abhängig:

- den räumlichen Gegebenheiten des Strahlrohrs und der benachbarten Einrichtungen
- der praktischen Verfügbarkeit der optischen Elemente selber (Spiegel und Monochromatorkristalle zum Beispiel können nur bis zu bestimmten Grenzen bei den physikalischen Parametern mit der notwendigen Genauigkeit hergestellt werden)
- der auftretenden Wärmelast durch die einfallende Synchrotronstrahlung, die zur Verschlechterung der optischen Eigenschaften durch Verzerrung von Kristall und Spiegeloberflächen führt
- der detaillierten röntgenoptischen Betrachtung der Strahlrohroptik, bei der das abweichende Verhalten des Röntgenlichts vom normalen geometrischen Fall berücksichtigt wird.

### Realisierung

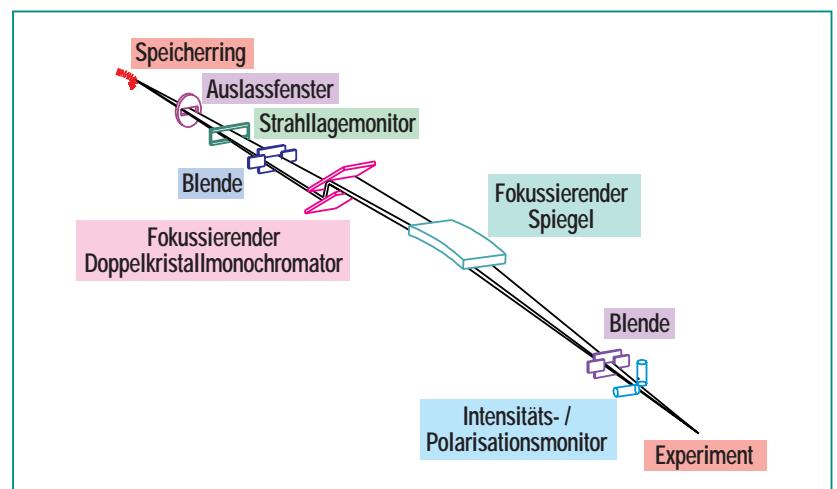
Bedingt durch den Finanzrahmen des Projektes einerseits und die erwarteten Nutzeranforderungen andererseits wurde bei der Realisierung der Röntgenstrahlrohre

von Anfang an versucht, mit einer kleinen Zahl von Strahlrohren ein Maximum an Flexibilität bei den Experimentiereinrichtungen zu erreichen [5]. Dieses wurde durch die Verwendung von durchgehenden Standards bei den optischen, mechanischen und Steuerungselementen sowie durch eine Kernauswahl von Strahlrohroptiken realisiert. Diese Kernauswahl umfasst:

- eine Strahloptik ohne Fokussiereinrichtung mit optionalem Einsatz eines breitbandigen Mehrschichtmonochromators, geeignet für Experimente im weißen (polychromatischen) oder quasipolychromatischen Modus
- eine monochromatische Strahloptik mit Energieauflösung und hoher monochromatischer Reinheit

- eine monochromatische Strahloptik mit Fokussierung in der horizontalen Ebene, optimiert für hohen Fluss mit gleichzeitig geringer Divergenz
- eine Strahloptik mit sowohl vertikaler als auch horizontaler Fokussierung, um einen möglichst kleinen Strahlquerschnitt, d.h. hohe Flussdichte an der Probe, zu erreichen.

Um diese Strahlrohre optimal zu nutzen, sind die zugehörigen Experimentiereinrichtungen soweit möglich nach einem Standardmodell, dem sog. ANKA-M<sup>3</sup>-Konzept, entwickelt worden. Dieses „Mobile Modulare Messplatz-Konzept“ legt definierte mechanische und steuertechnische Bedingungen fest, die dafür sorgen, dass ein solcher Messplatz an praktisch jedem ANKA-Strahlrohr schnell und genau aufgestellt und



**Abb. 6: Schematische Darstellung eines Strahlrohrs mit fokussiegender Optik.** Die von der Quelle ausgehende Strahlung wird am Monochromator horizontal (sagittal) und am Spiegel vertikal (meridional) fokussiert. Es besteht in beiden Fällen die Möglichkeit, durch Änderung der entsprechenden Biegeradien die Fokusbedingungen am Probenort zu ändern. Die Darstellung ist rein schematisch; die genaue Zahl und Reihenfolge der Komponenten wird auf Grund der jeweils geforderten Strahleigenschaften festgelegt.

eingerichtet werden kann. Durch dieses flexible Messplatzkonzept sind die einzelnen Experimente nicht, wie bei anderen Synchrotronstrahlungsquellen üblich, an ein bestimmtes Strahlrohr gebunden, sondern können bei Bedarf an ein anderes Strahlrohr transferiert werden, um die dort gegebenen Strahlungscharakteristika zu nutzen.

Der Zweck eines Strahlrohres mit seinen optischen Elementen, Vakumbauteilen usw. ist es, einen spektralen Ausschnitt der Synchrotronstrahlung in definierter Weise, mit mäßiger bis starker Modifizierung der Strahlungseigenschaften zu einem Experiment zu führen. Dafür werden verschiedene Komponenten und Baugruppen eingesetzt, die die notwendigen und gewünschten technischen und optischen Bedingungen für das Strahlrohr erfüllen. Dazu gehören:

- Personensicherheit (Strahlabsorber, Blei- und andere Metallkollimatoren)
- Vakumbetrieb und Vakumsicherheit (Pumpen, Messröhren, Fenster)
- geometrische und röntgenoptische Definition des Strahls (Fenster, Blenden, Monochromatoren, Spiegel)
- Beobachtung und Registrierung der Strahleigenschaften (Form, Lage, Intensität, Energie / Wellenlänge, Polarisationsgrad).

Die beiden ersten Punkte sind an jedem, die beiden folgenden Punkte nur an einigen Strahlrohren gegeben. Ein Weißlicht- bzw. polychromatisches Strahlrohr,

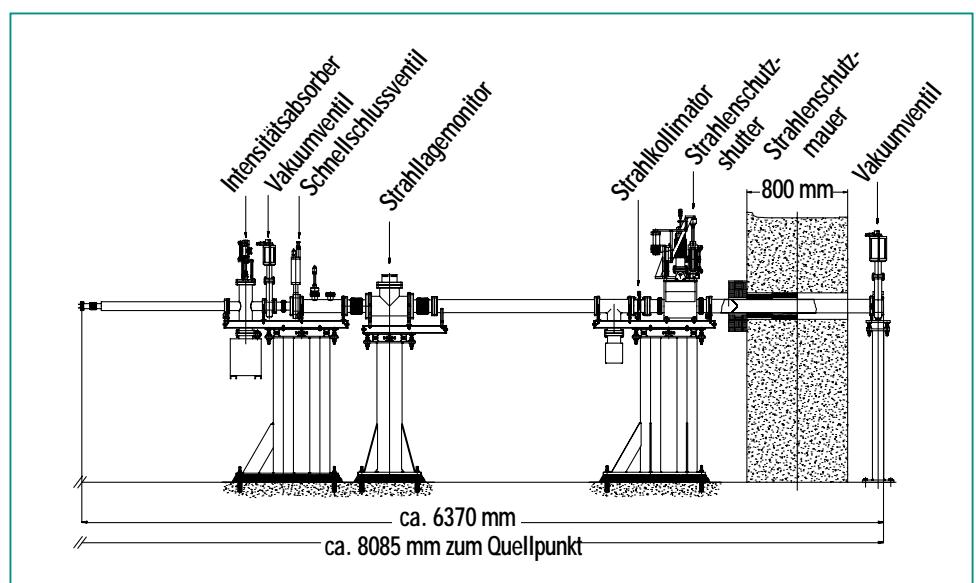
das für röntgentopographische Anwendungen konzipiert ist, benötigt z.B. weder Spiegel noch Monochromator. Zusätzlich zu den verschiedenen „aktiven“ mechanischen Komponenten werden in der Regel auch „passive“ Komponenten wie Vakuumrohre und Faltenbälge benötigt, die für ein abgeschlossenes Vakumsystem und für die notwendigen Freiheitsgrade zur Justage der Komponenten untereinander sorgen. Abb. 6 zeigt eine schematische Darstellung des Strahlenweges in einem Strahlrohr.

Es ist hilfreich, das gesamte Strahlrohr von der Strahlungsquelle im Ablenkmagneten bis zum Experiment in zwei wesentliche Funktionsgruppen, nämlich das sog. „Frontend“ und die eigentliche Optik, aufzuteilen. Das „Frontend“ dient als Verbindungsstück zwischen dem Spei-

cherring und der nachfolgenden Optik des Strahlrohres. Seine Funktionen sind:

- die Auskopplung der Synchrotronstrahlung aus dem Ablenkmagneten durch einen entsprechenden Auslass in der Dipolmagnet-Vakuumkammer
- die Begrenzung des für die nachfolgende Optik zur Verfügung stehenden Strahlquerschnittes durch eine gekühlte Apertur (Kollimator)
- die Gewährleistung der Vakumsicherheit des Speicherringes und der Personensicherheit für das nachfolgende Strahlrohrteil

Abb. 7 zeigt die technische Ausführung eines typischen ANKA-Frontends. Die Baugruppe befindet sich zum größten Teil inner-



**Abb. 7: Standardausführung des ANKA-Frontends.** Diese Baugruppe ist bei allen Strahlrohren an ANKA im wesentlichen baugleich. Die Dipolvakuumkammer des Speicherringes schließt sich an den auf der linken Seite des Diagramms gezeigten Flansch an. Die Strahlrohroptik beginnt nach dem letzten Ventil des Frontends auf der rechten Seite der Abbildung.

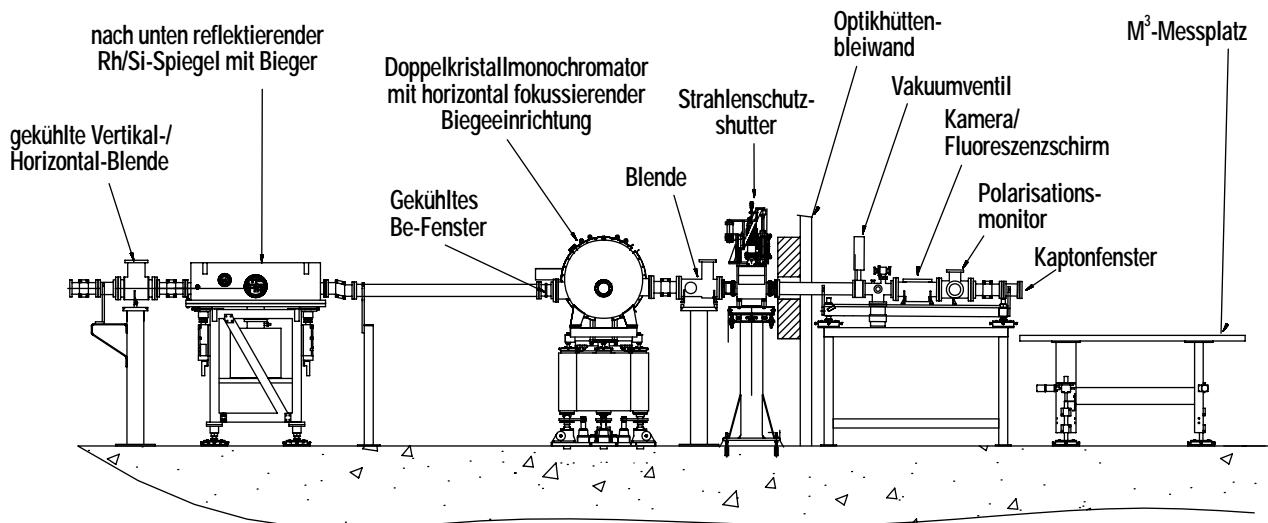
halb der Strahlenschutzmauer. Nur der letzte Teil durchquert die Mauer und trennt unmittelbar danach mittels Fenster oder Vakuumventil den Frontendbereich vom Optikbereich.

Abb. 8 zeigt am Beispiel des ANKA-Proteinkristallographiestrahlrohrs die technische Realisierung der Optik der Strahlrohre. Die wesentlichen optischen Elemente sind hier der vertikal fokussierende Röntgenspiegel und der horizontal fokussierende Doppelkristallmonochromator. Der Anstellwinkel der Spiegeloberfläche zum Strahl bewirkt bei diesem Strahlrohr eine Abschneideenergie von 20 keV. Bei Grundenergien ab 7 keV wird dadurch die dritte Harmonische des Monochromators stark unterdrückt. Zugeleich ist der Spiegel mit einem Biegemechanismus für vertikale Fokussierung mit variabler

Brennweite ausgestattet. Der Monochromator ist für den Energiebereich zwischen 4 keV und 20 keV ausgelegt und mittels eines sagittalen Biegemechanismus am zweiten Kristall in der Lage, den Strahlungsfächer horizontal, ebenfalls mit variabler Brennweite, zu fokussieren. Eine Tabelle mit den Entwurfsparametern des Strahlrohrs findet sich im einleitenden Kapitel. Diese resultieren aus einer Simulation des Strahl durchgangs durch die Strahlrohrkomponenten mit Ray-Tracing-Methoden [6].

Die Steuerung der verschiedenen Komponenten des Strahlrohrs und des jeweiligen Experiments erfolgt durch das sog. Strahlrohr-Kontrollsystem. Auch hier wurde im Sinne von wechselseitiger Kompatibilität und Kosteneffizienz Wert auf durchgehende Standards gelegt (vgl. M<sup>3</sup>-Konzept).

Das Kontrollsyste basiert auf jeweils einem Industrie-VME-Bus-Rechner pro Strahlrohr mit dem Echtzeit-Betriebssystem OS/9. Die Ansteuerung der Strahlrohr-Elektronik erfolgt hauptsächlich dezentral über den CAN-Feldbus. Ziel des Konzeptes ist es, dicke Kabelbündel nach Möglichkeit zu vermeiden und die Signale „vor Ort“ einzusammeln. An das VME-System wird dann lediglich noch ein dreadriges Steuerkabel angeschlossen, über das alle Signale z.B. zum Steuern der Ventile und Schrittmotoren laufen. Für einzelne Geräte mit höherem Datenaufkommen kommen zusätzlich der GPIB-Bus, RS232, RS485 und 30-MHz-Zähler zum Einsatz. Insgesamt reduzieren sich durch dieses Konzept die Anzahl der notwendigen Computerschnittstellen auf 2-5 pro Strahlrohr, wobei es aber aufgrund des VME-



**Abb. 8: Technische Ausführung des ANKA-Proteinkristallographiestrahlrohrs.** Der Strahl trifft von links auf den Spiegel und wird abhängig vom Einfallswinkel um einige mrad nach unten reflektiert. Die Optik ist so konzipiert, dass damit an der Probe eine 1:1-Abbildung der vertikalen Quellgröße und eine (verkleinernde) 3:1-Abbildung der horizontalen Quellgröße erreicht wird.

Busses keine Beschränkungen beim Systemausbau gibt.

Die eigentliche Steuer-Software sieht an der Oberfläche ähnlich wie ein Windows-System aus. Darunter steckt aber dank des Echtzeit-Betriebssystems eine Software, die alle Steueraufgaben des Strahlrohrs parallel ohne Wartezeiten erledigen kann. Diese multiprozessorfähige Steuer-Software (auch wenn derzeit nur ein Prozessor zum Einsatz kommt) wurde mit dem Entwicklungssystem Gamma der Fa. RST erstellt. Um innerhalb von eineinhalb Jahren 9 Strahlrohre parallel in Betrieb setzen zu können, wurde ein modulares Software-Konzept gewählt, das zu dem modularen ANKA-Konzept passt. So besteht die Software des Steuerrechners aus kleinen autarken Einheiten, die nach Bedarf über eine Datenbank für das jeweilige Strahlrohr angepasst und konfiguriert wird. Für den Nutzer hat dieses den Vorteil, dass eine Strahlrohr-Komponente, z.B. ein Spiegel oder ein Schlitz-System, an allen Strahlrohren gleich bedient wird. Die komplette Strahlrohr-Steuerung ist auch von einem PC aus über das LAN mit Hilfe eines Java-Programms möglich, das die komplette Benutzeroberfläche wiedergibt.

Die eigentliche Experiment-Steuerung läuft ebenfalls über einen PC. Dieser greift über eine 100 Mbit TCP/IP LAN-Verbindung auf den VME-Steuerrechner zu. Für sämtliche Strahlrohr- und Experiment-Steueraufgaben steht ein Satz von Funktionen (DLL) zur Verfügung, über die mit einer beliebigen Programmier-

sprache auf alle Funktionen des Steuerrechners zugegriffen werden kann. Derzeit werden mit diesen Funktionen Anwendungen für Standard-Messaufgaben erstellt, so dass auch Nutzer ohne spezifische Software-Kenntnisse mit den Strahlrohren arbeiten können.

### Röntgenabsorptions-spektroskopie (XAS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, X-Ray Absorption Spectroscopy) ist eine der klassischen Methoden der Analytik mit Synchrotronstrahlung, zugleich aber auch ein neues, wichtiges Instrument für die Festkörperforschung [7]. Die außergewöhnliche Strahlungscharakteristik der Synchrotronstrahlung wie das strukturlose Spektrum über einen großen Photonenenergiebereich, die hohe Intensität und die hohe Leuchtdichte sind Voraussetzungen für die effiziente Nutzung dieser Methode. Experimente an Labor-Röntgenquellen werden praktisch nicht durchgeführt, da die intensiven charakteristischen Linien der Kathodenstrahlröhren nicht genutzt werden können.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie wird primär zur strukturellen Charakterisierung verwendet. Ein entscheidender Vorteil der unter der Bezeichnung EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) oder moderner XAFS bekannten Methode ist die Ermittlung chemisch spezifischer Paarkorrelationsfunktionen. Die lokale Geometrie um das durch die Absorptionskante definierte Zentralatom kann auch für Systeme bestimmt werden, in denen die

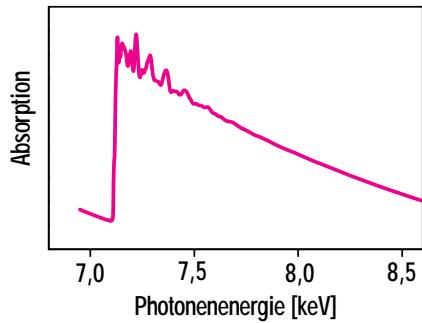
strukturellen Komplexe nicht wie in einem Kristall streng periodisch angeordnet sind. Bestimmt werden können die Abstände zu benachbarten Atomen, die Koordinationszahlen und die statische und dynamische Ordnung aus der Feinstruktur auf der hochenergetischen Seite von Absorptionskanten. Seit der Einführung einer einfach anzuwendenden Theorie zur Extraktion dieser strukturellen Parameter erfährt die Röntgenabsorptionsspektroskopie einen großen Aufschwung [8].

Eine weitere wichtige Information über den Zustand des interessierenden Elements im zu untersuchenden Material ist der Position der Absorptionskante zu entnehmen, da sie vom Oxidationszustand des absorbierenden Atoms abhängt.

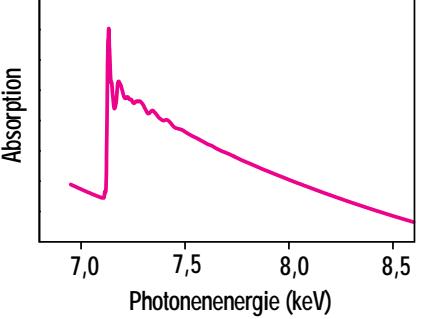
### Theoretische Grundlagen

Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung ist der zentrale physikalische Prozess. Die Absorptionsspektren im Röntgenbereich werden dominiert von Absorptionskanten, welche die Einsatzschwellen der Innerschalen-Photoionisation anzeigen. Oszillationen des Absorptionskoeffizienten erstrecken sich über einen Energiebereich von einigen 100 eV bis zu einigen keV oberhalb der Kante; die in den Oszillationen zum Ausdruck kommende Feinstruktur ist die „XAFS“. Röntgenabsorptionsspektren von metallischem Eisen und Eisen der Oxidationsstufe III in dem Mineral Hämatit sind exemplarisch in den Abb. 9 und 10 gezeigt.

Ein gebundenes Elektron einer inneren Schale wird in unbesetzte Orbitale gerade oberhalb des Fermi-Niveaus angeregt bzw. dem Atom entrissen (Ionisation). An K-Kanten werden 1s-, an den L<sub>1</sub>-, L<sub>2</sub>- und L<sub>3</sub>-Kanten 2s-, 2p<sub>1/2</sub>- und 2p<sub>3/2</sub>-Elektronen ionisiert. Das auslaufende Photoelektron hat von der Kante an die kinetische Energie  $E_{\text{kin}} = \hbar^2 k^2 / (2m)$  und nach der de-



**Abb. 9: Absorptionsspektrum von metallischem Eisen an der Fe-K-Kante. Die intensive Feinstruktur hinter der Absorptionskante wird EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) genannt.**



**Abb. 10: Absorptionsspektrum des Minerals Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) an der Fe-K-Kante. Im Vergleich zum Spektrum des metallischen Eisens ist die Feinstruktur weniger ausgeprägt, was auf die Sauerstoff-Nachbaratome mit geringerer Streukraft zurückzuführen ist. Charakteristisch für dieses Mineral ist die starke sog. „weiße Linie“ oberhalb der Kante.**

Broglie-Beziehung Welleneigenschaften mit der Wellenzahl  $k=2\pi/\lambda$ . Die Interferenz der im Kontinuum auslaufenden Elektronenwelle mit der an den Nachbaratomen gestreuten Welle führt zur Modulation des Absorptionskoeffizienten. Dieser wird bestimmt von der Dichte der erlaubten Endzustände (Dipolauswahlregel) und dem Betragsquadrat des Übergangsmatrixelementes zwischen der Wellenfunktion des Endzustandes und des Anfangszustandes (Fermis „Goldene Regel“). Die strukturellen Parameter, nämlich die Koordinationszahl  $N_j$  und der Abstand  $R_j$ , sowie der Parameter zur Beschreibung der thermischen und statischen Unordnung (Debye-Waller-Faktor)  $\sigma_j$  können der Feinstrukturfunktion  $\chi$  als Funktion der Wellenzahl  $k$  des Photoelektrons entnommen werden:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} |f_{\text{eff},j}(\pi,k)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\Lambda(k)} \sin(2kR_j + \phi_{\text{eff}}(k))$$

Die physikalisch bedingten Terme Streuamplitude  $f_{\text{eff},j}(\pi,k)$ , mittlere freie Weglänge der Photoelektronen  $\Lambda(k)$  und Phasenverschiebung  $\Phi_{\text{eff}}(k)$  sind erforderlich und werden berechnet oder über Referenzmessungen bestimmt. Die EXAFS-Feinstruktur ist eine Summe aus einzelnen Streueignissen, beschrieben durch eine Amplituden- und eine Phasenfunktion. Mit wachsender Wellenzahl  $k$  nimmt die Amplitude stark ab, die Reichweite der Photoelektronenwelle im Material ist auf ca. 10 Å beschränkt.

Eine detaillierte Einführung in die Datenauswertung und in die

Theorie findet der interessierte Leser in [9, 10].

### Anwendungen

Ähnlich wie bei den kristallographischen Methoden der Strukturbestimmung wird auch die XAFS-Spektroskopie interdisziplinär von allen naturwissenschaftlichen Fachrichtungen genutzt. Ein besonderen Schwerpunkt bildet die Charakterisierung von nanokristallinem oder amorphem Material, wie die Untersuchung von Metallpartikeln von Katalysatoren. Besonders aussagekräftig sind die Untersuchungen unter realen Funktionsbedingungen des Katalysators, also bei erhöhtem Druck und erhöhte Temperatur. Sowohl die Struktur der aktiven Partikel als auch die Wechselwirkung mit dem Trägermaterial stehen dabei im Mittelpunkt. Auch für Koordinationschemiker und im Bereich der Umweltanalytik stellt die Röntgenabsorptionspektroskopie ein wichtiges Werkzeug dar. Mit Hilfe der strukturellen Feinheiten von radioaktiven Elementen in Wechselwirkung mit Mineralen, die in Böden vorkommen, und mit organischen Stoffen kann deren Mobilität bestimmt werden [11]. Nicht zu vergessen sind die Untersuchungen an Metallatomen in Proteinen, z. B. die Struktur um Co des Koenzym B12 [12] oder von Fe im Hämoglobin [13].

Das Anwendungsspektrum umfasst weiterhin die Untersuchung magnetischer Materialien, da zum Teil starker Dichroismus in der Transmission der magnetisierten Proben von linear oder zirkular polarisierter Strahlung beobachtet werden kann. Weite-

re Spezialverfahren sind ausführlich in den Proceedings der im Rhythmus von drei Jahren stattfindenden internationalen XAFS-Konferenzen beschrieben.

## Röntgendiffraktometrie

Das Diffraktometrie-Strahlrohr von ANKA wurde für hochauflösende Beugungsverfahren an Einkristall- und polykristallinen Proben konzipiert. Die fokussierende Strahloptik und die technische Ausführung des Diffraktometers bieten zusätzlich die Möglichkeit, Mikrostruktureigenschaften von Werkstoffen ortsaufgelöst zu untersuchen, z.B. Eigenspannungszustände oder Texturen.

## Grundlagen der Methode

Die Basis aller Arten von Röntgenbeugung ist die Reflexion dieser kurzweligen Strahlung an den Netzebenen eines Kristallgitters. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in der selben Größenordnung wie die Abstände der Atome im Kristallgitter liegt, kommt es zu Interferenz zwischen den an den verschiedenen Netzebenen reflektierten Röntgenstrahlen: Der durch den Abstand  $d_{hkl}$  der benachbarten Netzebenen bedingte Phasenunterschied der reflektierten Wellen (Gangunterschied) ist gleich der Wellenlänge  $\lambda$  oder einem ganzzahligen Vielfachen  $n \lambda$  ( $n=1, 2, \dots$ ) davon. Der Gangunterschied ist vom Winkel  $\Theta$  des Strahls zur Netzebene abhängig, was zur sogenannten Braggschen Gleichung führt [14]:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\Theta)$$

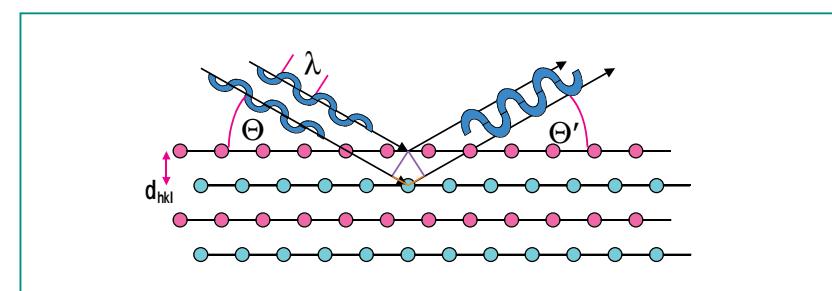


Abb. 11: Beugung des Röntgenstrahls an benachbarten Netzebenen eines Kristallgitters.  $\Theta = \Theta'$

Abb. 11 zeigt schematisch das Prinzip der Beugung und die Beziehungen zwischen den abgeleiteten Größen.

Da zwei der Größen, nämlich  $\lambda$  und  $\theta$ , bekannt sind, kann die dritte, nämlich der Abstand  $d_{hkl}$  der Netzebenen, bestimmt werden. Für die Analyse realer, dreidimensionaler Kristallstrukturen muss die Braggsche Gleichung ergänzt werden, da das Verhältnis der Netzebenen zueinander in drei Dimensionen sonst nicht ausreichend definiert ist. Die entsprechende Formulierung des Braggschen Gesetzes ist von Laue

ausgearbeitet worden [15]. Die Bestimmung der geometrischen Struktur eines realen Kristallgitters ist durch die Lösung der drei Laue-Gleichungen gegeben.

Ein weiterer bei der Kristallstrukturbestimmung zu berücksichtiger Faktor ist die Streukraft der einzelnen Atome. Diese ist von der Zahl der Elektronen (die für die Streuung der Röntgenwelle am Atom verantwortlich sind) und von dem Streuwinkel abhängig (Abb. 12).

Dies bedeutet, dass die Intensität des vom Kristallgitter gebeugten Strahls sowohl von der Gesamt-

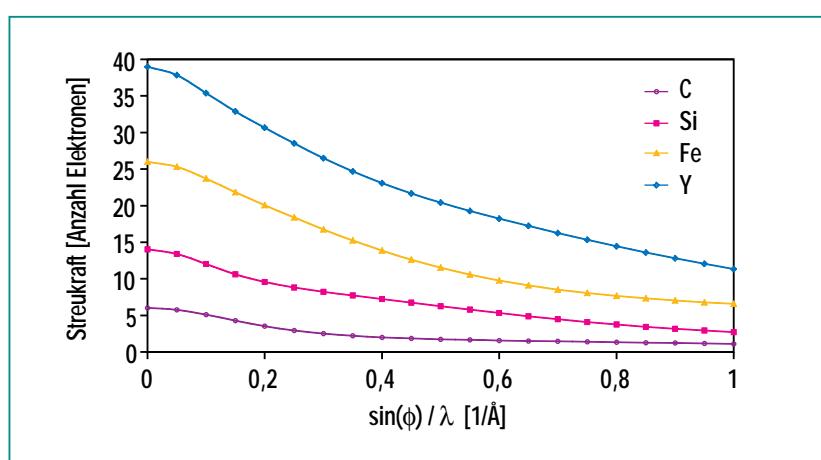


Abb. 12: Streukraft der Elemente Kohlenstoff, Silizium, Eisen und Yttrium als Funktion des Quotienten aus Streuwinkel (Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl) und Wellenlänge. Die Streukraft in Vorwärtsrichtung ( $\phi = 0$ ) entspricht der Anzahl der Elektronen des Atoms.

zahl der Elektronen als auch von der Richtung des gebeugten Strahls abhängig ist. Der sog. Strukturfaktor  $F_{hkl}$ , der die gesamte Streukraft der Elektronen beinhaltet, gibt Aufschluss über die Elemente und deren Positionen im Kristallgitter. Dieser Faktor besteht aus einer Fourier-Reihe der Streukraft  $f_n$  aller einzelnen Atome ( $n=1\dots N$ ) und ihrer Position im Kristallgitter für jede mögliche Röntgenreflexion  $hkl$ , wobei  $h$ ,  $k$ , und  $l$  („Millersche Indices“) die Richtung der reflektierenden Netzebene bezeichnen:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp(2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n))$$

Die Aufgabe der Röntgenstrukturanalyse ist es, aus der Richtung und der Intensität der Beugungsreflexe ein damit konsistentes Modell aus Gitterabständen und Strukturfaktoren zu konstruieren.

## Anwendungen

### Beugungsmessungen mit Synchrotronstrahlung

Im Bereich der Einkristallstrukturanalyse gibt es eine Reihe von Fragestellungen, bei denen Messungen an Synchrotronstrahlungsquellen deutliche Vorteile gegenüber normalen Labormessungen bieten. Die hohe Intensität der Strahlung bietet für Messungen mit hohen Anforderungen an Genauigkeit und Zählstatistik wesentliche Verbesserungen. Solche Anwendungen sind beispielsweise:

- die Bestimmung von Elektronenladungsdichte und Elektronenverteilungsfunktionen – die Quantifizierung der Elektronenverteilung mittels Röntgenmethoden ist stark von der genauen Bestimmung schwächer Reflexe abhängig

- die Charakterisierung thermisch-diffuser Streueffekte, die ihren Ursprung in Gitter- und Molekülschwingungen haben

- die Strukturbestimmung kleiner bis mikroskopischer Kristalle im Bereich von wenigen ( $10 \mu\text{m}$ )<sup>3</sup>.

Beim sog. „anomalen Dispersionsverfahren“ wird die starke Änderung der Streukraft eines Atoms in der Nähe der Absorptionskante genutzt, um die Position im Kristallgitter zu lokalisieren. Da die Streukraft und die Energie der Absorptionskante elementspezifische Eigenschaften sind, erhöht die Kombination von Beugungsdaten, die bei verschiedenen Wellenlängen gewonnen wurden, den Kontrast zwischen den Elementen erheblich. Damit lassen sich die Streuzentren im Kristallgitter feststellen [16]. Dieses Verfahren, das mit dem MAD-

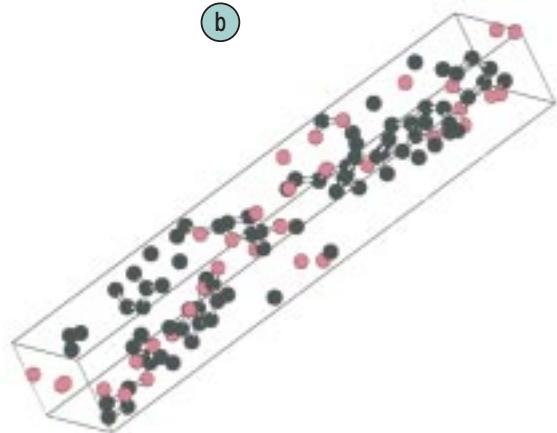
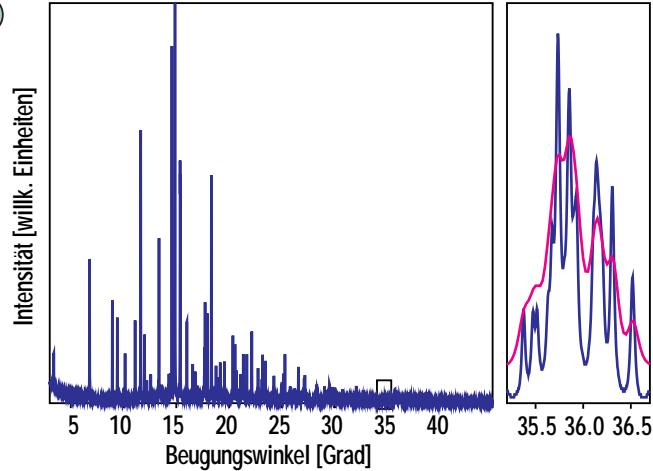


Abb. 13: (a) Pulverbeugungsdiagramm von Marmesin, einer Ausgangsubstanz für pharmazeutische Produkte [17]. Der vergrößerte Ausschnitt rechts zeigt die erhebliche Verbesserung der Auflösung, die durch den Einsatz von Synchrotronstrahlung (blaue Kurve) erreicht wurde, verglichen mit einem an einer Labor-Röntgenquelle gewonnenen Datensatz (rote Kurve). Die abgebildete Kristallstruktur (b) ist aus dem Beugungsdiagramm gewonnen worden.

Verfahren der Proteinkristallographie (vgl. Abschnitt „Makromolekulare Kristallographie“) verwandt ist, kann mit vertretbarem Aufwand nur an einer Synchrotronstrahlungsquelle durchgeführt werden.

Bei der Untersuchung niedersymmetrischer polykristalliner Materialien (Pulverbeugung, vgl. Abb. 13) entstehen durch die reduzierte räumliche Symmetrie zahlreiche Beugungslinien unter sehr ähnlichen Beugungswinkeln. Dadurch wird die Trennung überlappender Reflexe und die Bestimmung der Integralintensität erschwert. Die hohe Parallelität bzw. geringe Divergenz der Synchrotronstrahlung stellt hier natürlich einen besonders wichtigen Vorteil dar und erlaubt eine wesentlich genauere Strukturaufklärung.

Auch bei der Charakterisierung von Nanomaterialien kommen Pulverbeugungsmessungen mit Synchrotronstrahlung zum Einsatz. Erste Untersuchungen der Struktur von superparamagnetischen nanokristallinen Eisenoxiden wurden in einem Experiment an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble) durchgeführt. Die Ergebnisse der Beugungsmessungen (Abb. 14) geben Aufschluss sowohl über die Kristallstruktur des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  als auch über die Teilchengröße des Nanomaterials [18].

### Eigenspannungsmessungen

Die mit Synchrotronstrahlung erreichbare Ortsauflösung sowie die Möglichkeit, die Photonenergie frei zu wählen, bietet besondere Vorteile für die Mikrocharak-

terisierung von Proben, z.B. hinsichtlich Gitterdefekten, Stapelfehlern und internen Spannungszuständen. Die röntgenographische Bestimmung von Mikroverzerrungen basiert auf Änderungen der Gitterkonstanten, d.h. des Abstands zwischen atomaren Ebenen im Material, die sich als Verschiebungen oder Verbreiterungen der Beugungsprofile äußern [19]. Die Abweichung der Lage und Form der Röntgenreflexe vom spannungsfreien Zustand gibt Aufschluss über die vorhandenen Spannungen (Abb. 15).

Stark beanspruchte Werkstoffe und Bauteile brauchen oft eine physikalisch oder chemisch modifizierte Oberfläche zum Erzielen bestimmter Gebrauchseigenschaften. Beispiele sind das Aufbringen von Korrosions-Schutzschichten oder die Erzeugung von Eigenspannungen durch Partikelbeschuss. Der Verlauf der

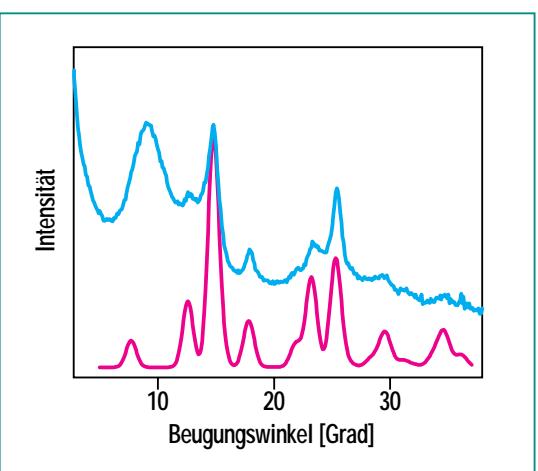


Abb. 14: Beugungskurve eines nanokristallinen Eisenoxids (obere Kurve, blau) und die berechnete Kurve der Modellsubstanz  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Magnetit (untere, rote Kurve) [18].

Spannung in einem Flugzeugauteil, das einer speziellen Kugelstrahl-Behandlung unterzogen worden war, wurde mittels hochenergetischer Röntgenbeugungsaufnahmen am (311)-Re-

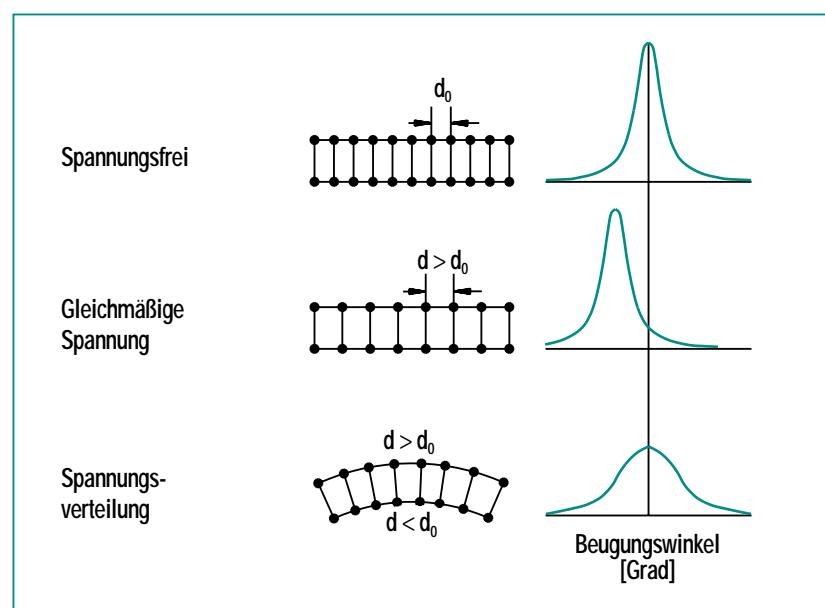


Abb. 15: Schematische Darstellung von Eigenspannungen in kristallinen Materialien und ihrer Auswirkungen auf die Beugungsreflexe.

flex von Aluminium an der ESRF ermittelt [20]. Die Ergebnisse zeigen (Abb. 16), dass die Kompressionsspannung sehr nahe an der Oberfläche gering ist, dass sie aber bis ca. 0,125 mm Tiefe stark

steigt und sich bis ca. 0,25 mm Tiefe wieder abbaut. Bei Tiefen von mehr als 0,25 mm herrscht Zugspannung, die bis ca. 2 mm Tiefe langsam abnimmt. Das Ziel weiterer Röntgenuntersuchungen

ist, den Tiefenverlauf der Spannung in verschiedenen Phasen der Behandlung zu charakterisieren, um die Prozessparameter der Kugelstrahl-Behandlung zu optimieren.

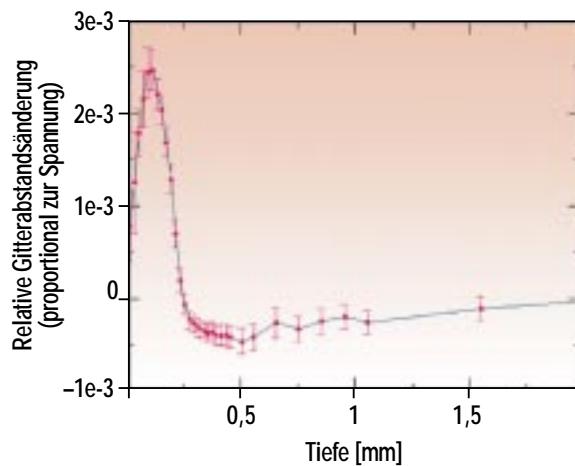


Abb. 16: Tiefenverlauf der durch „shot-peening“ (Kugel-/Sandstrahl-Behandlung) erzeugten Spannung in einem Rumpfbauteil eines Flugzeugs [20]. Die Verformung der Oberfläche durch Bestrahlung erzeugt eine kompressive Spannung, die Rissbildung verhindert.

### Technische und experimentelle Besonderheiten

Als vielseitiges Messinstrument für ein breites Spektrum von Beugungsmessungen steht ein 4-Kreis-Kappa-Diffraktometer mit zusätzlichem 2-Kreis-Sekundärmonochromator (Analysatoreinrichtung) zur Verfügung. Zu den vorgesehenen Messverfahren gehören sowohl alle gängigen Einkristalluntersuchungsmethoden in 4-Kreis-Geometrie als auch Pulver- und Polykristallit-Beugungsmessungen in flacher (sogenannter „Bragg-Brentano“-) Geometrie und in Kapillartransmissionsgeometrie. Das Instrument ist in Abb. 17 dargestellt.

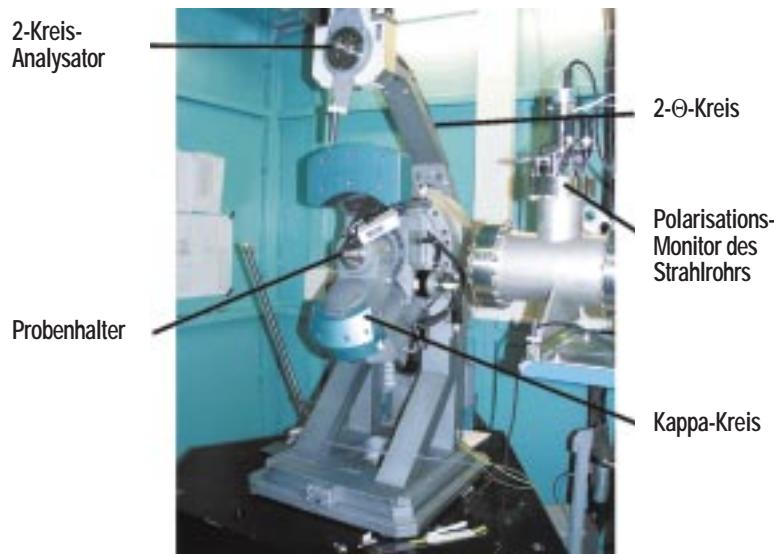


Abb. 17: Das 4+2-Kreis-Kappa-Diffraktometer für Beugungsmessungen an ANKA.

Den Kern der Strahloptik bildet ein Doppelkristallmonochromator mit einem horizontal („sagittal“) fokussierenden zweiten Kristall. Diese Fokussierung hat gegenüber herkömmlichen Röntgenspiegeloptiken den Vorteil, dass ein verhältnismäßig großer Strahlächer (d.h. viele Photonen) aufgefangen und auf die Probe fokussiert werden kann, was zu einem deutlich erhöhten Fluss an der Probe führt. Als letztes Element im Strahlrohr befindet sich in unmittelbarer Nähe vor der Probe ein Polarisationsmonitor, der aus zwei unter  $90^\circ$  zueinander ausgerichteten Szintillationszählern besteht. Dieser Monitor registriert das Verhältnis der in der vertikalen und der horizonta-

len Ebene polarisierten Intensitäten des Strahls, um die Strahlpolarisation nachträglich in die gemessenen Beugungsintensitäten einrechnen zu können. Die wesentlichen Eigenschaften der Optik sind in Tab. 3 zusammengestellt.

In der ersten Projektphase bestand aus Kostengründen noch nicht die Möglichkeit, das Gerät für zeit- oder temperaturaufgelöste Messungen auszurüsten. Es ist jedoch geplant, gewisse Zusatzgeräte wie 2-dimensionale Detektoren sowie Heiz- und Kühlseinrichtungen zu beschaffen, um damit kinetische und temperaturabhängige Strukturanalysen zu ermöglichen.

### Röntgenfluoreszenzanalyse

Am Fluoreszenz- und Topographiestrahlrohr wird eine Experimentierstation für Röntgen-Fluoreszenzspektroskopie betrieben. Diese Einrichtung dient vor allem dem (Element-)Spuren-nachweis.

### Grundlagen der Methode

Röntgenstrahlen sind in der Lage, innere Elektronen von Atomen in unbesetzte Orbitale gerade oberhalb des Fermi-Niveaus oder ins Kontinuum anzuregen. Beim Übergang von Elektronen aus höheren Orbitalen auf die nun freien inneren Plätze wird dann Fluoreszenzstrahlung ausgesandt. Die anregenden Röntgenphotonen können im Prinzip jede Energie oberhalb der Absorptionskante der entsprechenden Elektronenschale des betreffenden Elements aufweisen; al-

Parameter	Wert
Quellgröße (Standardabweichung der Verteilung)	ca. 0,35 mm x 0,1 mm (Breite x Höhe)
Abstand Quellpunkt – Monochromator	ca. 15 m
Abstand Monochromator-Probe	ca. 7,5 m
Monochromatorkristalle	flaches Si(111)-Paar oder Si(111)-Paar mit sagittal fokussierendem zweitem Kristall
maximaler horizontaler Akzeptanzwinkel des Monochromators	ca. 5 mrad
Energiebereich	6 – 20 keV (flache Monochromatorkristalle), 6 – 18 keV (fokussierend)
Energieauflösung, $\Delta E/E$ bei 10 keV	$\sim 4 \times 10^{-4}$ (sagittal fokussierender Kristall), $\sim 2 \times 10^{-4}$ (flache Kristalle)
Fluss an der Probe bei 10 keV	ca. $5 \times 10^{11}$ Photonen / Sekunde bei 400 mA Ringstrom

Tab. 3: Charakteristische Werte der Optik des Diffraktionsstrahlrohrs.

Ierdings ist der Absorptionskoeffizient direkt an der Absorptionskante am höchsten (vgl. Kapitel „Röntgenabsorptionsspektroskopie“). Die emittierte Fluoreszenzstrahlung, die inneren Elektronenübergängen des Atoms entspricht, ist hingegen diskret und elementspezifisch. Es gibt zwei fundamentale Messmodi, nämlich die Fluoreszenz-Mikroskopie und die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF). Bei der Fluoreszenz-Mikroskopie wird die Probe mit einem eng kollimierten, polychromatischen Röntgenstrahl abgerastert, während bei TXRF die Probe von einem räumlich ausgedehnteren Strahl mit einer gewissen Wellenlängenbandbreite ausgeleuchtet

wird. Die erste Methode ergibt eine hohe räumliche Auflösung, die zweite hingegen eine extrem hohe Nachweisempfindlichkeit speziell für Oberflächenschichten.

### Anwendungen

Beide Methoden arbeiten zerstörungsfrei, schnell und präzise und eignen sich für homogene und inhomogene Systeme gleichermaßen. Die Fluoreszenz-Mikroskopie dient Elementnachweisen auf sehr unterschiedlichen Gebieten. In der Geologie und Mineralogie können rasch Elementvorkommen und Verunreinigungen ermittelt werden. Elementspurennachweise haben für Echtheitszertifizierungen und

Forensik große Bedeutung. Die Bestimmung von Elementverhältnissen in archäologischen Proben erlaubt es beispielsweise, den entsprechenden Fundort mit ggf. entfernten Erzlagerstätten in Bezug zu setzen und so Schlussfolgerungen über frühzeitliche Handelsverbindungen zu ziehen. Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse dient vor allem der Analyse der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen. Von besonderer Bedeutung ist die Analyse der Verunreinigungen auf Oberflächen von Si-Wafern für die Chip-Herstellung.

### Technische Besonderheiten

Die Messstation arbeitet unter Vakuum und besteht im Wesentlichen aus zwei Behältern: einem großen Vakuumgefäß als Probenkammer und einem davorgesetzten Abschirmgehäuse, das Elemente zur Strahlformung und -detektion (Blende, Ionisationskammer) enthält.

Bei der Fluoreszenz-Mikroskopie wird die zu untersuchende Probe mit einem räumlich fein kollimierten, polychromatischen Röntgenstrahl beleuchtet. Je nach Bedarf kann dieser auch durch Röntgenkapillaren auf einen Durchmesser bis hinab zu  $2 \mu\text{m}$  fokussiert werden. Die Probenoberfläche steht typischerweise in einem Winkel von  $45^\circ$  zum Primärstrahl und wird durch diesen abgelenkt. Dies ermöglicht eine Probenverstelleinheit, die in der Lage ist, die Probe in  $\mu\text{m}$ -Schritten in horizontaler und vertikaler Richtung relativ zum feststehenden Einfallsstrahl zu bewegen. Die Fluoreszenzstrahlung wird von einem energieauflösenden

Detektor nachgewiesen. Eine nachgeschaltete Anzeigeelektronik, im Wesentlichen bestehend aus einer Verstärkerkette und einem Vielkanalanalysator, ermöglicht die spektrale Darstellung der Fluoreszenzstrahlung und damit eine Elementaranalyse. Der Detektor steht in einem Winkel von  $90^\circ$  zur Primärstrahlrichtung in der Horizontalebene. So wird eine besondere Eigenschaft der Synchrotronstrahlung ausgenutzt, nämlich die fast lineare Polarisation des Synchrotronlichts in der Horizontalebene. Die o.g. Geometrie ist die einzige, in der dann der sogenannte Polarisationsfaktor für elastisch gestreute Röntgenstrahlung exakt gleich Null ist. Das bewirkt einen minimalen Rausch-Untergrund durch elastische Streuung und somit ein optimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis, das ein bis zwei Größenordnungen besser ist als das, was mit Laborquellen erreicht werden kann. Entsprechend geringere Substanzmengen können mit dieser Experimentierstation am Speicherring ANKA nachgewiesen werden. Zur optischen Kontrolle der Probenoberfläche und der Messposition auf der Probe dient eine optische Hochleistungs-Mikroskopkamera.

Bei der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) wird die Probe von einem räumlich ausgedehnteren Strahl (typisch: 2 mm hoch x  $0,1 \text{ mm}$  breit) mit einer Wellenlängenbandbreite von üblicherweise 2 % ausgeleuchtet. Die Probenoberfläche muss glatt sein und steht unter einem flachen Winkel relativ zum einfallenden Strahl. Dies bewirkt, dass der

größte Teil der von der Probe elastisch gestreuten Strahlung in den spekular reflektierten Strahl gelangt und damit nicht zum Untergrund der Fluoreszenz-Messung beiträgt. Wie im Falle der Fluoreszenz-Mikroskopie verbessert ein geringerer elastischer Untergrund das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und senkt damit die Nachweigrenzen der zu detektierenden chemischen Elemente. Ziel ist es, Verunreinigungskonzentrationen bis hinab zu  $10^8 \text{ Atomen/cm}^2$  nachweisen zu können. Anders als bei einigen vergleichbaren Einrichtungen an anderen Synchrotronstrahlungsquellen können mit dieser Messstation an ANKA auch leichte Elemente wie Al, Na, Mg nachgewiesen werden, da ein weitestgehend fernerloses Arbeiten möglich ist. Der Nachweis der Fluoreszenzstrahlung erfolgt wie im Falle der Fluoreszenz-Mikroskopie mit dem energieauflösenden Detektor, die Darstellung der Messdaten und die Elementaranalyse erfolgen wie oben geschildert.

### Topographie

An der zweiten Experimentierstation am Fluoreszenz- und Topographiestrahlrohr werden kristalline Materialien mittels Röntgentopographie untersucht. Diese Methode ermöglicht es, Kristallfehler wie Stapelfehler, Stufen- bzw. Schraubenversetzungen, Korn- und Zwillingsgrenzen bis hin zu Agglomeraten von Punktdefekten aufzudecken oder auch ferroelektrische bzw. -magnetische Domänen nachzuweisen [21]. Dabei können große Bereiche der Probe zerstörungsfrei analysiert werden.

## Grundlagen der Methode

Die Brillanz der Synchrotronstrahlungsquelle mit ihrer breiten Energieverteilung entspricht besonders gut den Anforderungen der an ANKA angewandten Laue-Topographie [22]. Dabei wird polychromatische, hochkollimierte Röntgenstrahlung auf die zu analysierenden Kristallbereiche gerichtet. Die Strahlung wird dann von den verschiedenen Netzebenenscharen entsprechend der Beugungstheorie reflektiert, in Form der bekannten Laue-Reflexe (vgl. Kapitel „Röntgendiffraktometrie“). Während die Anordnung der Laue-Reflexe durch die Gitterstruktur bedingt ist, findet sich die gesuchte Information über Fehler der Kristallstruktur in der Feinstruktur der einzelnen Beugungsreflexe selbst. Diese Feinstruktur entsteht durch Absorptions- oder dynamischen Kontrast an den Spannungsfeldern aufgrund von Störungen des Kristallgitters. Die Spannungsfelder von

Versetzungen reichen zum Beispiel mehrere  $\mu\text{m}$  weit.

## Anwendungen und technische Realisierung des Messplatzes

Zu den Anwendungen der Röntgentopographie zählt der Nachweis kleinster Defektkonzentrationen in nahezu perfekten Kristallen (z.B. Halbleitern) oder die Kontrolle von prozessinduzierten Spannungen in integrierten Schaltkreisen oder Wafern.

Da diese Methode Strahlung mit großer Energiebandbreite und hoher Kollimation benötigt, wurde der Messplatz, der in Zusammenarbeit mit dem Kristallographischen Institut der Universität Freiburg konzipiert wurde, in größtmöglichem Abstand von der Quelle (30m) aufgebaut. Die wesentlichen Komponenten sind in Abb. 18 skizziert. Die Geometrie des Primärstrahls wird mit einem Kreuzblendensystem (1) eingestellt. Die Probenhalterung mit zwei Translations- und zwei Ro-

tationsachsen erlaubt es, die Probe beliebig zu orientieren und bietet einen seitlichen und vertikalen Verfahrweg von 150 mm bzw. 25 mm (3). Die Beugungsreflexe der Probe werden entweder hinter der Probe detektiert (Durchstrahlgeometrie, (4)) oder in Rückstreu geometrie aufgenommen (2). Als Detektor dient ein höchstauflösender Röntgenfilm (Körnung  $< 0,03 \mu\text{m}$ ), da Halbleiterdetektoren in Auflösung und Pixelzahl noch unzureichend sind. Ein Fluoreszenzschirm dient zur Vorjustage (5). Der gesamte Messplatz ist auf einem „M<sup>3</sup>-Tisch“ aufgebaut. Der Tisch besitzt drei motorisierte Tischbeine zur Verstellung von Höhe und Neigung und kann im Rahmen des mobilen Konzepts auch an anderen Strahlrohren eingesetzt werden.

Mit dem Aufbau lässt sich die Messgeometrie sehr leicht an die unterschiedlichen Anwendungen und Fragestellungen anpassen. Man unterscheidet hierbei:

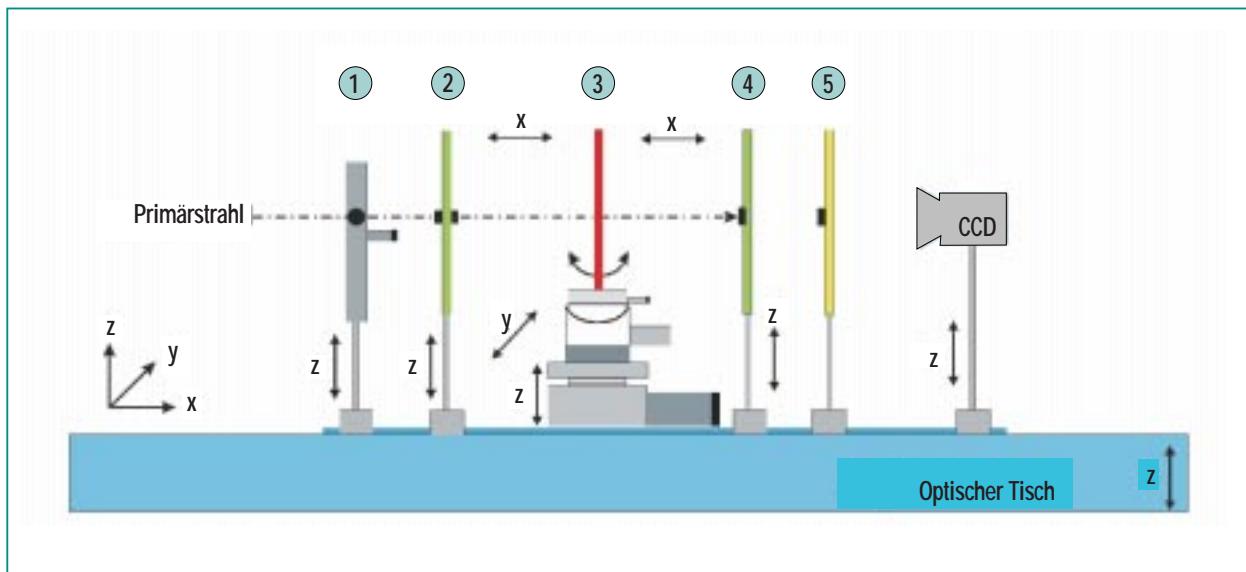


Abb. 18: Schematische Darstellung des Topographie-Messaufbaus an ANKA.

### 1. Large-Area-Durchstrahl-Geometrie

(Strahlquerschnitt bis 10 mm x 10 mm) für die Ermittlung von Burgers-Vektoren, Versetzungsichten sowie der Anordnung und Verteilung von Versetzungen und Spannungsfeldern. Abb. 19 zeigt die Geometrie der Methode. In Abb. 20 ist ein Beispiel für die Bestimmung der Versetzungs-dichte dargestellt [23].

### 2. Large-Area-Rückstrahl-Geometrie

(Strahlquerschnitt bis 10 mm x 10 mm). Diese Methode wird eingesetzt, wenn die Absorption der Probe zu stark für das Durchstrahlverfahren ist, z.B.

wenn Epitaxieschichten bzw. Bauelementstrukturen ohne störenden Substrateinfluss untersucht werden sollen.

### 3. Section-Durchstrahl-Geometrie

(Strahlquerschnitt ca. 10 mm x 0,015 mm). Der extrem schmale Streifen des einfallenden Lichtes erlaubt eine tiefenaufgelöste Charakterisierung von Versetzungen, Spannungen und Präzipitaten im Querschnitt von Wafern oder Bauelementen.

### 4. Section-Rückstrahl-Geometrie

(Strahlquerschnitt ca. 10 mm x 0,015 mm) erlaubt oberflächennahe Defekte mit höchster Ortsauflö-

sung tiefenabhängig zu charakterisieren.

### 5. Grazing-Incidence-Geometrie

(Strahlquerschnitt ca. 2 mm x 2 mm auf der Probe) ermöglicht es, das wellenlängenabhängige Tiefenprofil von Spannungen z.B. in Bau-elementen in Oberflächen-nähe zu bestimmen. Abb. 21 zeigt das Prinzip der Methode. Die Oberfläche des Kri-stalls wird unter sehr flachen Winkeln bestrahlt. Als Bei-spiel ist in Abb. 22 der Nach-weis von Spannungsfeldern in integrierten Schaltkreisen gezeigt [24]. Solche Span-nungsfelder können zu einem frühzeitigen Ausfall des Bau-elements führen.

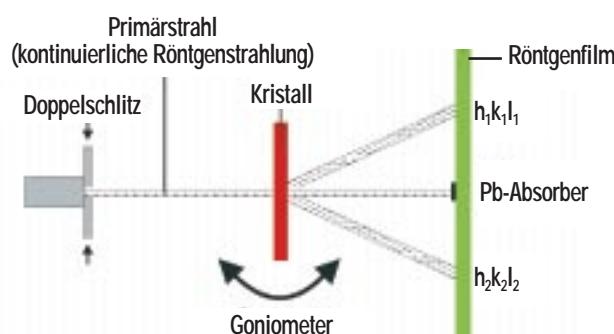


Abb. 19: Prinzip der Durchstrahlgeometrie.

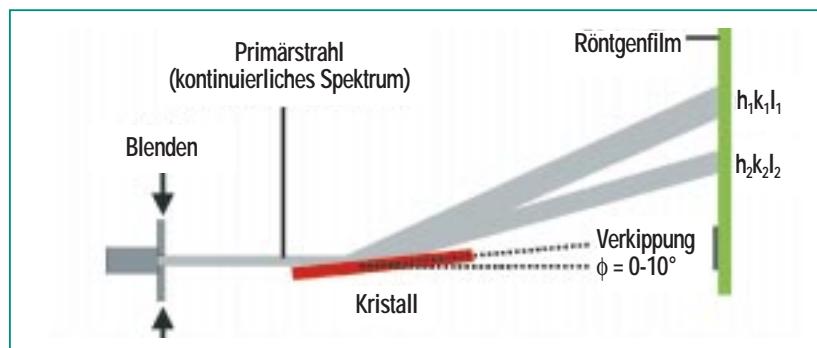


Abb. 21: Prinzip der Grazing-Incidence-Geometrie.

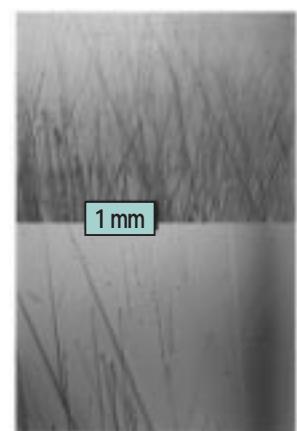
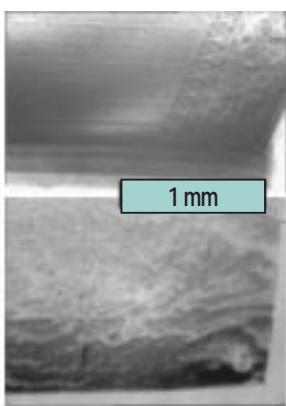


Abb. 20: Quantitative Ermittlung von Versetzungsichten in GaSb:Te; nach 4 mm Wachstum (floating zone) beträgt die Versetzungsichte  $3000/\text{cm}^2$  (oben); nach 16 mm Wachstum beträgt die Versetzungsichte weniger als  $1000/\text{cm}^2$  (unten). Die Aufnahmen wurden am HASYLAB gemacht [23].

Darüber hinaus eignet sich der Messaufbau auch für andere abbildende Methoden wie Radiographie und mit einem zusätzlichen CCD-Detektor auch für Röntgentomographie.

## Makromolekulare Kristallographie

Ein weiteres Röntgenanalytik-Strahlrohr bei ANKA ist der Kristallographie von Makromolekülen, insbesondere von Proteinkristallen, gewidmet. Die Funktionsweise ist ähnlich wie bei dem Röntgendiffraktometriestrahlrohr, jedoch wird den besonderen Eigenschaften von Makromolekülkristallen (kleine Kristallite, große und komplexe Elementarzellen, thermische Empfindlichkeit) Rechnung getragen.

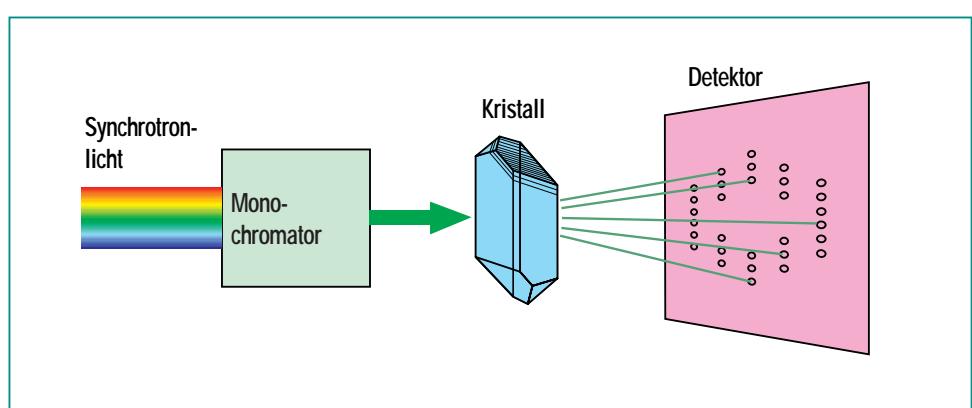


**Abb. 22:** Untersuchungen von prozessinduzierten Spannungen in Bauelementen: Spannungen in 86 µm Tiefe, hervorgerufen durch rückseitigen Kontakt (oben) und Spannungen in 38 µm Tiefe hervorgerufen durch eine dielektrische Abdeckung des Bauelements (unten). Diese Messungen wurden am Hasylab durchgeführt [24].

## Grundlagen der Methode

Die zur Anwendung kommende experimentelle Methode ist im Prinzip bereits im Kapitel „Röntgendiffraktometrie“ beschrieben (vgl. Abb. 11). Die innere Struktur eines Kristalls wird durch Beugung von Röntgenstrahlung an dessen atomaren Netzebenen untersucht. Im Unterschied zum Strahlrohr für Diffraktion sind die experimentellen Gegebenheiten an diesem Strahlrohr auf die Untersuchung makromolekularer Kristalle, also Kristalle mit sehr großer Elementarzelle im Bereich  $(5\text{--}50\text{ nm})^3$ , hin optimiert. Die abgebeugte Strahlung wird deshalb mit Flächenzählern registriert (Abb. 23). Üblicherweise befinden sich auf einer einzelnen Aufnahme mit dem Flächenzähler, auf dem sogenannten „frame“, einige hundert Intensitätsmaxima, sogenannte „diffraction spots“. Ein vollständiger Datensatz umfasst wiederum bis zu einigen hundert „frames“, wobei der zu untersuchende Kristall von einem

„frame“ zum nächsten jeweils um einen kleinen Winkel rotiert wird, um so Information über die dreidimensionale Struktur des Kristalls zu erhalten. Präziser: Der Detektorfläche entspricht im reziproken Raum ein Ausschnitt der Oberfläche der Ewaldkugel; bei Rotation des Kristalls rotiert dieser Ausschnitt ebenfalls, und dadurch wird ein zur Strukturbestimmung wesentlicher Teil des reziproken Raumes abgetastet. Bedingt durch die große bei der Datensammlung anfallende Datenmenge und die meist sehr komplexe atomare Struktur makromolekularer Kristalle ist die Auswertung dieser kristallographischen Aufnahmen sehr rechenaufwendig. Die Darstellung der mathematischen Methoden würde den Rahmen dieses Artikels sprengen; eine hervorragende Einführung in proteinkristallographische Methoden unter Einschluss des mathematischen Handwerkszeugs findet sich in [25]. Näheres über die Proteinmoleküle selbst und deren Struktur ist in [26] zu finden.



**Abb. 23:** Prinzipschema der proteinkristallographischen Methode. Aus der einfallenden Synchrotronstrahlung wird vom Doppelkristallmonochromator eine bestimmte Wellenlänge herausselektiert und fällt auf die Probe. Die von den Netzebenen des Kristalls abgebeugten Röntgenreflexe enthalten nach Richtung und Intensität Information über die molekulare Struktur des Probenkristalls.

Natürlich kann man kristallographische Aufnahmen von Makromolekülen auch mit Hilfe von Röntgenröhren machen, und in der Tat ist dies noch häufig der Fall. Neben einer höheren Strahlbrillanz und damit verbunden einer in der Regel besseren Auflösung bietet die Messung mit Synchrotronstrahlung aber einen weiteren entscheidenden Vorteil: Die Photonenenergie bzw. die Wellenlänge der auf die Probe auftreffenden Strahlung kann frei gewählt werden. Dies erlaubt es, ein spezielles kristallographisches Verfahren anzuwenden, das mit Röntgenröhren nur rudimentär und unter hohem Aufwand realisiert werden kann, das sogenannte „Multiple Anomalous Dispersion“ (MAD)-Verfahren. Dieses beruht darauf, dass bestimmte in die Kristallstruktur der Probe eingebaute Atome mit der einfallenden Strahlung bei einer bestimmten Wellenlänge in Resonanz geraten und dabei ihr Streuverhalten drastisch ändern, vgl. auch Abb. 3, 10. Dieses Verhalten kann beispiels-

weise zur Bestimmung der Streuphasen und damit zur Lösung des Phasenproblems verwendet werden – man spricht deshalb auch von „MAD Phasing“.

Bekanntlich ist es mit Röntgenmethoden nur möglich, die Intensitäten der von der Probe abgebeugten Reflexe zu messen; die Streuphasen bleiben der unmittelbaren Beobachtung unzugänglich. Um aus den Messdaten auf die innere Struktur des Kristalls zurückzuschließen zu können, ist aber die Kenntnis von beidem notwendig, nämlich der Intensitäten und der Streuphasen. In der Vergangenheit sind verschiedene experimentelle und mathematische Verfahren entwickelt worden, um die Streuphasen zu bestimmen; die wichtigsten sind in [25] beschrieben, darunter auch das oben bereits erwähnte MAD-Verfahren, das durch die zunehmende Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung ständig an Bedeutung gewonnen hat und weiter gewinnen wird. Eine einge-

hende mathematische Darstellung des MAD-Verfahrens ginge über den Rahmen dieses Artikels hinaus. Anstelle dessen sei das Verfahren anhand eines einfachen optischen Analogons veranschaulicht: Man stelle sich den Probenkristall aus lauter grauen Atomen in verschiedenen Graustufen aufgebaut vor. Zusätzlich seien einige rote Atome eingebaut. Bei Beleuchtung beispielsweise mit grünem Licht heben sich die roten Atome nicht besonders von den grauen ab, ihre Identifikation und die Bestimmung ihrer Lage fällt schwer. Beleuchtet man den Kristall jedoch jetzt mit rotem Licht, scheinen die roten Atome aufzuleuchten und heben sich deutlich von der Masse der grauen Atome ab; ihre Positionen werden bestimmbar.

## Anwendungen

Makromoleküle, insbesondere Proteine, spielen nicht nur eine entscheidende Rolle bei allen Lebensvorgängen, sie sind darüber hinaus auch von großer industrieller Bedeutung beispielsweise als Pharmaka, Waschmittelzusätze, Bestandteile von Kosmetika, für die Papierherstellung oder in der Lebensmittelverarbeitung. Die Kenntnis ihrer molekularen Struktur erlaubt vielfach die Aufklärung der Struktur-Wirkungsbeziehung und oftmals auch deren Optimierung. Das zunehmende Interesse, das die Strukturaufklärung biologischer Makromoleküle findet, dokumentiert sich in der schnell wachsenden Zahl von Einträgen aufgeklärter Strukturen in der Protein Data Bank (PDB) – derzeit (31. 11. 2000) beträgt ihre Zahl 13551 (Abb. 24).

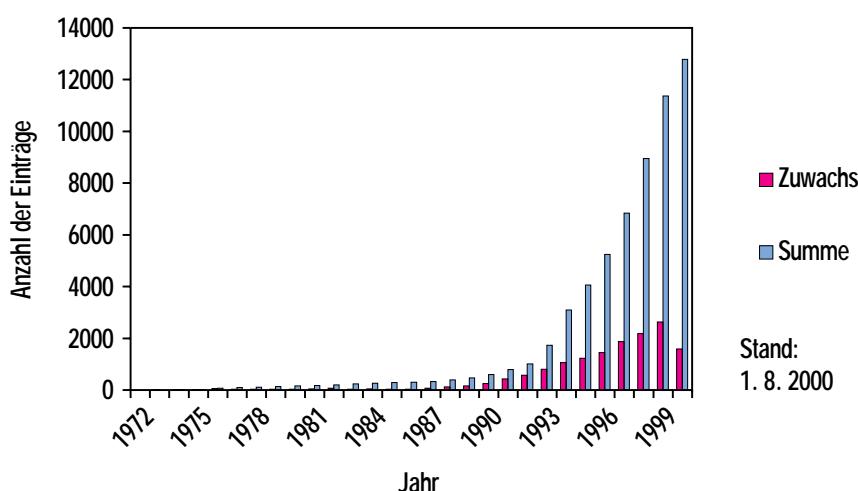


Abb. 24: Anzahl der Einträge gelöster Strukturen in der Protein Data Bank (Quelle: PDB).

Ein Anwendungsbeispiel ist das fettspaltende Enzym »Lipase«, das aus Bakterien (*Chromobacterium viscosum*) gewonnen und Waschmitteln als Fettlöser zugesetzt wird. Die dreidimensionale Struktur dieses aus 319 Residuen (Anzahl der auf einer Kette aufgereihten Aminosäuren) bestehenden Moleküls wurde zunächst mit Hilfe kristallographischer Instrumente an Röntgenröhren bis zu einer Auflösung von 0,22 nm bestimmt, dann mit Hilfe von Synchrotronstrahlung auf 0,16 nm verbessert. Je besser die Auflösung, umso mehr Strukturdetails können in einer Karte der Elektronendichteverteilung ausgemacht werden, umso sicherer ist die Bestimmung der Atomkoordinaten. Im Falle der Lipase konnte durch Aufklärung der molekularen Struktur (Abb. 25) und insbesondere von Strukturdetails des aktiven Zentrums (des Ortes, an dem die Fettaufspaltung katalysiert wird) sowie dessen näherer Umgebung auf die enzymatische Wirkungsweise des Moleküls zurückgeschlossen werden [27].

Ein weiteres Anwendungsbeispiel mehr von grundlegendem Interesse ist die Strukturaufklärung von Ribosomen. Dies sind riesige makromolekulare Komplexe mit Molekülmassen von 4,5 MDa in Säugetierzellen (Da = Dalton; Atommasseneinheit, entspricht einem Zwölftel der Masse des Isotops  $^{12}\text{C}$ ) bzw. von 2,3 MDa in prokaryotischen Zellen, in denen sie zu einem Drittel aus Proteinen und zu zwei Dritteln aus rRNA bestehen. Ihre Funktion ist die Katalyse der sequentiellen Polymerisation von Aminosäuren entspre-

chend der Information, die in der mRNA codiert ist. Sie bestehen aus einer großen und einer kleinen Untereinheit. Deren Struktur ist bislang nur teilweise aufgeklärt, aber durch den Einsatz von Synchrotronstrahlung ist in den letzten Jahren ein gewaltiger Fortschritt erzielt worden. Die »T50S« genannte Untereinheit des in heißen Quellen heimischen Archäobakteriums »thermus thermophilus« konnte bis zu einer Auflösung von 0,9 nm aufgeklärt werden; das scheint grob zu sein im Vergleich zu den bei der Lipase erzielten Werten, ist aber angesichts der Riesengröße der Ribosomen eine phantastische Detailgenauigkeit. Der Einsatz der oben geschilderten MAD-Methode mit  $\text{Ta}_6\text{Br}_{14}$  als Marker spielte dabei eine entscheidende Rolle. Es sollte noch erwähnt werden, dass die Aufklärung der Ribosomenstruktur auch bedingt durch die Vielfalt der Kristallstrukturen eine große Herausforderung in experimenteller Hinsicht war, die von der Gruppe um Ada Yonath meisterhaft bewältigt wurde [28]. Es lohnt ein Blick in diese Veröffentlichung, auch wegen der interessanten darin abgebildeten Strukturen.

#### *Technische Besonderheiten des Strahlrohrs*

Der hier verwendete Monochromator ist, anders als bei den meisten anderen ANKA-Strahlröhren, mittels eines sagittalen Biegemechanismus am zweiten Kristall in der Lage, den Strahlungsfächer auch horizontal mit variabler Brennweite zu fokussieren. Eine Tabelle mit den Designpara-



**Abb. 25:** Atomare Struktur der Lipase aus *Chromobacterium viscosum*, dargestellt als Bändermodell, das nur die wesentlichen Strukturmerkmale zeigt. Die  $\alpha$ -Helices sind rot, die  $\beta$ -Stränge gelb dargestellt.

metern des Strahlrohrs findet sich im einleitenden Kapitel (Tab. 1). Diese resultieren aus einer Simulation der Strahlrohrperformance mit Ray-Tracing-Methoden [6].

Die Experimentierstation, die auf einem M<sup>3</sup>-Tisch aufgebaut ist, besteht im Wesentlichen aus einem Goniometer (zum Durchdrehen des Probenkristalls im Strahl), einem Flächendetektor zum Registrieren der vom Kristall abgebeugten Strahlung (vgl. auch Abb. 23) und einer Gasstrom-Gefriereinrichtung. Letztere soll die durch die Röntgenstrahlen im Kristall erzeugten Strahlenschäden minimieren und somit dafür sorgen, dass die Struktur der Kristalle lange intakt bleibt und somit nach Möglichkeit die Datensammlung aller „frames“ bei den verschiedenen Energien an einem und demselben Kristall erfolgen kann.

## Infrarot-Methoden

Die Ablenk Magnete an ANKA liefern im Röntgenbereich die höchste Strahlungsintensität. Durch Ausnutzung des sog. „Kanteneffekts“, d.h. des Anstiegs des Felds am Rande des Magneten, konnte jedoch auch ein Strahlrohr realisiert werden, das Infrarotstrahlung hoher Intensität für Spektroskopie, Mikroskopie und Ellipsometrie bereitstellt.

### Methodenüberblick

Infrarot ist der Spektralbereich, dessen Photonenenergien den intermolekularen (Fernes Infrarot, FIR: Wellenlängen von ca. 30 µm bis in den mm-Bereich) und intramolekularen (Mittleres und Nahes Infrarot, MIR und NIR: Wellenlängen ca. von 3 – 30 µm bzw. vom sichtbaren Licht, ca. 800 nm, bis ca. 3 µm) Wechselwirkungen entsprechen. Mittels Infrarotspektroskopie können die molekularen Baugruppen komplexer Verbindungen anhand ihrer Schwingungsabsorptionsspektren identifiziert werden. Räumliche Auflösung kann durch starke Fokussierung des anregenden Strahls erreicht werden (Mikrospektroskopie). So können kleine Partikel untersucht oder größere, inhomogene Proben bildgebend abgerastert werden. Alternativ ist es auch möglich, die Probe bei vorgewählter Wellenlänge mit einem Infrarot-Mikroskop abzubilden (IR-Spektromikroskopie). Die Ellipsometrie mit Infrarotstrahlung erlaubt es, direkt die komplexe Dielektrizitätsfunktion einer Probe zu bestimmen. Die Methode ist besonders empfindlich hinsichtlich der optischen Eigen-

schaften von dünnen Filmen. Im Gegensatz zu den anderen Arten von Reflexionsmessungen sind bei der Ellipsometrie weder Referenzmessungen noch Datenextrapolationen zu hohen und tiefen Photonenenergien nötig.

Der Einsatz von Synchrotronstrahlung für die o.g. Infrarot-Methoden bietet wesentliche Vorteile gegenüber der Verwendung von Licht aus konventionellen, thermischen IR-Quellen:

- Synchrotronstrahlung überdeckt den gesamten infraroten Spektralbereich
- Insbesondere bei Wellenlängen oberhalb von 50 µm (Wellenzahlen  $< 200 \text{ cm}^{-1}$ ) steht ein höherer Photonenfluss zur Verfügung
- Im gesamten Spektralbereich steht eine um Zehnerpotenzen höhere Brillanz (Quotient aus Photonenfluss und dem Produkt aus Quellfläche und Divergenz) zur Verfügung
- Die Strahlung ist stark in der Ebene des Elektronenspeicherrings polarisiert
- Die Strahlung weist aufgrund des gepulsten Elektronenstrahls im Speicherring eine inhärente zeitliche Struktur im Nanosekundenbereich auf.

Damit sind sowohl Abbildungen am jeweiligen Beugungslimit der gewählten Wellenlänge als auch ellipsometrische Messungen im gesamten infraroten Spektralbereich und zeitaufgelöste Messungen möglich.

### Anwendungen

Die oben ausgeführten, an ANKA verfügbaren Infrarot-Methoden haben äußerst vielfältige Anwendungsbereiche. Dazu zählen z.B. die Charakterisierung von Materialien wie Kristallen und dünnen Filmen oder Adsorbaten bzw. Substrat-Adsorbat-Wechselwirkungen, Polymeren bzw. Wechselwirkungen in Polymer-Laminaten oder die Bestimmung von Partikelkontaminationen. Auch die chemische Charakterisierung biologischer Systeme und Substanzen, z.B. im Hinblick auf die Identifizierung von Biomolekülen, auf Wirkungsmechanismen und zeitliche Abläufe, ist ein wichtiges Anwendungsgebiet. Damit verwandt sind Untersuchungen von Umweltproben, z.B. hinsichtlich (vor allem organischer) Kontaminanten und deren ggf. biologischen Abbau. Die Bedeutung dieses Arbeitsgebiets wächst z.Zt. stark an, so dass hierfür ein eigener Messplatz am Infrarot-Strahlrohr von ANKA aufgebaut wird. Weitere IR-Anwendungen sind forensische Untersuchungen (Spuren nachweise bei Drogen, Fasern etc.) und Experimente zur Modellierung von Vorgängen im Innern von Himmelskörpern.

### Technische Realisierung an ANKA

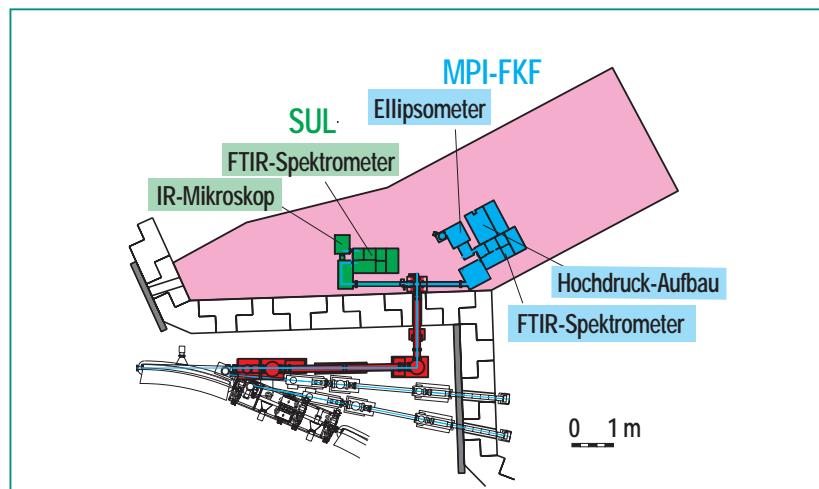
Im Rahmen des Budgets für die Errichtung von ANKA wurde zunächst nur das Strahlrohr für die Infrarot-Methoden realisiert. Die zugehörigen Messplätze (einer für das Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, einer für das BMBF-Projekt „Synchrotron-Umweltlabor“) sind einer nachfolgenden Erweiterung

vorbehalten. Ihr Aufbau wird z.Zt. vorbereitet. Abb. 26 zeigt die teils bereits vorhandenen, teils geplanten Anlagen.

Das Kernstück beider Messplätze ist jeweils ein Michelson-Interferometer, das den Spektralbereich von 4 bis  $10000\text{ cm}^{-1}$  (Energie: 0,5 meV – 1,24 eV; Wellenlänge: 2,5 mm bis 1  $\mu\text{m}$ ) mit einer Auflösung von bis zu  $0,1\text{ cm}^{-1}$  zugänglich macht. Es ist mit hochempfindlichen Detektoren (flüssig-Hg gekühlte Bolometer; flüssig-N<sub>2</sub>-gekühlte Halbleiterdetektoren — HgCdTe und InSb; Germanium-Dioden) und entsprechenden Strahlteilern (Mylar-Filme, Mehrschichtsysteme, KBr und CaF<sub>2</sub>) ausgestattet. Zur Vermeidung störender Signale durch die IR-Absorption von Wasser und CO<sub>2</sub> wird das gesamte Spektrometer evakuiert. Am Ausgang wird ein Fluss von  $10^{13}$  Photonen pro Sekunde bei 0,1% Bandbreite erreicht.

Beim Messplatz für das Synchrotron-Umweltlabor wird am Spektrometer-Ausgang ein Infrarot-Mikroskop angeschlossen, das im Spektralbereich von 600 bis  $10000\text{ cm}^{-1}$  arbeitet. Hier werden zwei hochempfindliche Halbleiter-Detektoren (ein flüssig-N<sub>2</sub>-gekühlter HgCdTe-Detektor und ein InSb-Detektor) zur Verfügung stehen. IR-Absorption durch Wasser und CO<sub>2</sub> wird durch eine N<sub>2</sub>-Spülung vermieden. Es sind verschiedene Objektive sowohl für Transmissions- als auch für Reflexionsmessungen und eine Probenpositionierung mit 1  $\mu\text{m}$  Genauigkeit vorgesehen.

Beim Ellipsometrie-Messplatz des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung führt der Strahlengang aus dem Interferometer zu einem



**Abb. 26: Infrarot-Strahlrohr und -Messplätze an ANKA.** Das bereits realisierte Strahlrohr ist rot dargestellt. Grün ist der geplante Messplatz für das Synchrotron-Umweltlabor, blau der geplante Messaufbau des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung abgebildet.

Ellipsometer mit einem vorgesehnenen Frequenzbereich von 4 bis  $6000\text{ cm}^{-1}$  und dafür optimierten Bolometern. Das Gerät arbeitet unter Vakuum zur Vermeidung von Hintergrundabsorption; ein Kryostat erlaubt Messungen bis hinunter zu einer Temperatur von 4 K. Daneben wird an diesem Messplatz eine Hochdruck-Messeinrichtung (Diamant-Ambosszelle) aufgebaut werden, die Experimente bei Drücken bis 50 GPa (bei optionaler Kühlung bis 6 K), z.B. zur Charakterisierung druckinduzierter Phasen- und Strukturumwandlungen, ermöglichen wird.

### Zusammenfassung

Mit der Inbetriebnahme der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA steht am Forschungszentrum Karlsruhe ein vielfältiges Instrumentarium an Methoden für die Mikrofertigung und die Analytik mit Synchrotronstrahlung zur Verfügung. Nutzer aus Industrie und

Wissenschaft haben somit Zugang zur ganzen Bandbreite der Röntgentiefenlithographie, zu vielen wichtigen Methoden der Röntgenanalytik (Absorptionsspektroskopie, Pulver- und Einkristalldiffraktometrie, Makromolekulare Diffraktometrie, Röntgenfluoreszenzanalyse und Röntgentopographie) und zu der besonders leistungsfähigen Infrarot-Spektroskopie und -Mikroskopie mit Synchrotronstrahlung. Strahlrohre und Messplätze konnten durch konsequente Standardisierung mit einem sehr guten Preis-Leistungs-Verhältnis realisiert werden. Die Modularität speziell der Messplatzaufbauten erlaubt die flexible Nutzung der unterschiedlichen Strahlungseigenschaften der einzelnen Strahlrohre für die verschiedenen Methoden. Die Steuerung von Strahlrohren und Messplätzen ist so angelegt, dass auch unerfahrene Nutzer sich relativ rasch damit vertraut machen und ihre Experimente durchführen können.

## Literatur

- [1] J. Mohr, S. Achenbach, M. Börner, F.J. Pantenburg, V. Saile, *Nachrichten 4 / 2000*
- [2] A. Stierle, A. Steinhäuser, W. Donner, H. Reichert, H. Dosch, *Nachrichten 4 / 2000*
- [3] E. Pellegrin, *Nachrichten 4 / 2000*
- [4] V. Saile, D. Einfeld, K. Hesch, R. Rossmanith, R. Steininger, H. O. Moser, *Nachrichten 4 / 2000*
- [5] H. O. Moser et al., *ANKA Beamline Book, Version 2.0, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH* (1997)
- [6] C. Welnak, G. J. Chen, F. Cerrina, *Nucl. Instr. & Meth. A347*, 344-347 (1994)
- [7] B. Lengeler, *Phys. Blätter 46(2)* 50-54 (1990)
- [8] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1204-1207 (1971)
- [9] S. J. Gurman, *J. Synchrotron Radiation* 2, 56-63 (1995)
- [10] E. A. Stern, *Theory of EXAFS. X-Ray Absorption. D. C. Koningsberger and R. Prins*. New York, John Wiley & Sons. 92, 3-51 (1998)
- [11] P. G. Allen, D. K. Shuh, J. J. Bucher, N. M. Edelstein, T. Reich, M. A. Denecke, *J. Physique IV (7) C2*, 789-792 (1997)
- [12] M. Giorgetti, M. Berrettoni, R. Marassi, A. Di Cicco, I. Ascone, *J. Physique IV(7) C2*, 621-622 (1997)
- [13] S. Della Longa, G. Amiconi, I. Ascone, A. Bertollini, A. Bianconi, A. Congiu-Castellano, *J. Physique IV(7) C2*, 629-630 (1997)
- [14] W. L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 17, 43 (1913)
- [15] M. v. Laue, *Z. Physik* 14, 1075 (1913)
- [16] G. Materlik, C. J. Sparks, K. Fischer, *Resonant Anomalous X-ray Scattering*, North-Holland (1994)
- [17] J. Grochowski, P. Serda, H. Duddeck, S. Doyle, *HASYLAB-Jahresbericht 1994*, 741-742
- [18] E. Pellegrin, M. Hagelstein, S. Doyle, H. O. Moser, J. Fuchs, D. Vollath, S. Schuppler, M. A. James, S. S. Saxena, L. Niesen, O. Rogojanu, G. A. Sawatzky, C. Ferrero, M. Borowski, O. Tjernberg, B. Brookes, *phys. stat. sol. (b)* 215, 797-801 (1999)
- [19] C. Barrett, T. B. Massalski, *Structure of Metals, International Series on Materials Science and Technology Vol. 35*, Pergamon (1980)
- [20] P. J. Webster, G. B. M. Vaughan, G. Mills, W. P. Kang, *ESRF Highlights 1996/1997, European Synchrotron Radiation Facility Publication, Grenoble, F-38043*; P. J. Webster, G. B. M. Vaughan, G. Mills, W. P. Kang, *Materials Science Forum Vol. 278-281*, 323-328 (1998)
- [21] M. Dudley, *X-ray-Topography*, in: *Encyclopedia of Applied Physics*, Vol.21, 533-547 (1997)
- [22] T. Tuomi, K. Naukkarinen, P. Rabe, *phys. stat. sol. (a)* 25, 93 (1974)
- [23] A. N. Danilewsky, *HASYLAB Annual Report 1998 I*, 883
- [24] P. McNally et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 505, 241-247 (1998)
- [25] J. Drenth, *Principles of protein X-ray crystallography*. Springer, New York, 1994.
- [26] C.-I. Branden, J. Tooze, *Introduction to Protein Structure*. Garland Publishing, New York, 1998.
- [27] D. Lang, B. Hofmann, L. Haalck, H.-J. Hecht, F. Spener, R. D. Schmid, D. Schomburg, *Mol. Biol.* 259, 704-717 (1996)
- [28] A. Yonath, J. Harms, H. A. S. Hansen, A. Bashan, F. Schlünzen, I. Levin, I. Koelln, A. Tocilj, I. Agmon, M. Peretz, *Acta Cryst. A54*, 945-955 (1998)