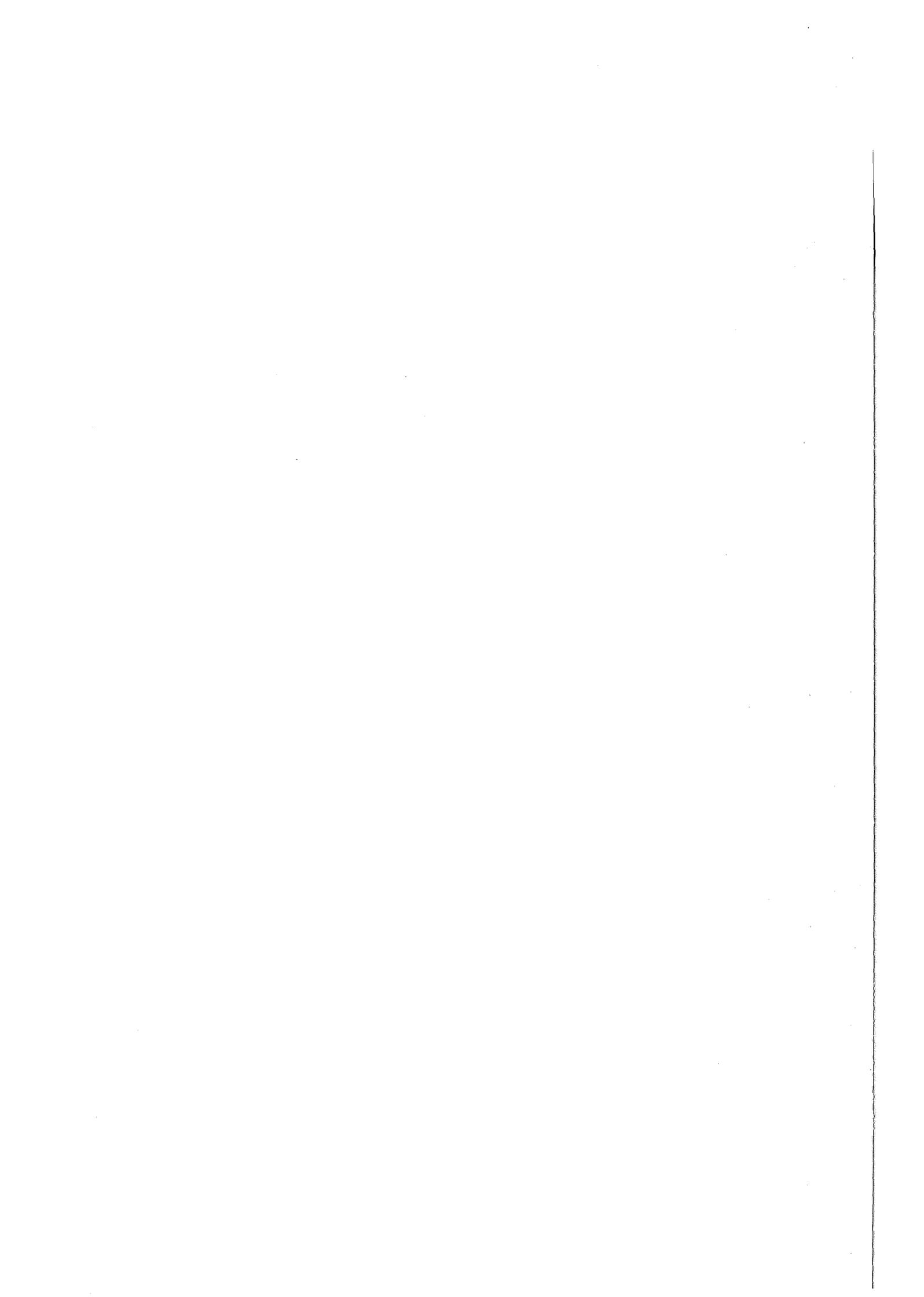


KfK 4492
Juni 1989

**Anwendungsspektrum
moderner supraleitender
Kompaktquellen für
Synchrotronstrahlung am
Beispiel der konzipierten
Karlsruher Quelle (KSSQ)**

Herausgeber: H. O. Moser
Institut für Mikrostrukturtechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Mikrostrukturtechnik

KfK 4492

**Anwendungsspektrum moderner supraleitender Kompaktquellen für
Synchrotronstrahlung am Beispiel der konzipierten Karlsruher Quelle (KSSQ)**

mit Beiträgen von

H. Appel, P. v. Blanckenhagen, P. Bley, H. Dertinger, W. Ehrfeld, J. Fink,
J. Ihringer, H. Klewe-Nebenius, G. Linker, H. v. Löhneysen, G. Maire,
H.O. Moser, D. Münchmeyer, J. Naegele, G. Roth, W. Sontag

herausgegeben von

H.O. Moser

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

.....

Anwendungsspektrum moderner supraleitender Kompaktquellen für
Synchrotronstrahlung am Beispiel der geplanten Karlsruher Quelle (KSSQ)

Zusammenfassung

Die ursprünglich für die Röntgen-Tiefenlithographie geplante Karlsruher Synchrotronstrahlungsquelle kommt in ihrer Leistungsfähigkeit den Quellen der ersten und zweiten Generation nahe. Ihr Anwendungsbereich ist deshalb dem dieser Maschinen sehr ähnlich. Der vorliegende Bericht stellt eine erste Sammlung von Themen aus den Gebieten der Oberflächenanalyse, der Festkörper- und Materialforschung sowie der Biologie vor, die durch interessierte Gruppen aus dem KfK und seiner weiteren Umgebung an KSSQ bearbeitet werden könnten.

Range of applications of modern superconducting synchrotron radiation
sources using the source planned at Karlsruhe (KSSQ) as an example

Abstract

The performance of the Karlsruhe synchrotron radiation source which was designed originally for X-ray deep-etch lithography comes close to that of first and second generation synchrotron radiation sources. The range of applications spanned by KSSQ is therefore quite similar to that of those machines. The present report displays a first collection of topics from the fields of surface analysis, solid state and materials research, and biology which could be investigated using KSSQ by interested groups coming from KfK and its surroundings.

InhaltsverzeichnisSeite

H.O. Moser	Zielsetzung, Strahlungseigenschaften und Anwendungsgebiete der geplanten Karlsruher Synchrotronstrahlungsquelle (KSSQ)	1
P. v. Blanckenhagen	Anwendungsmöglichkeiten für die Synchrotronstrahlung in der Grenzflächenphysik	12
H. Dertinger, W. Sontag	Mechanismen der biologischen Strahlenschädigung im Energiebereich von 4 bis 200 eV	49
J. Fink	Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung in der Festkörper- und Materialforschung	52
H. Appel	Zur Spektroskopie biologischer Systeme mit Synchrotronstrahlung: Die Anwendung von EXAFS und XANES auf Metall-Proteine	74
J. Ihringer	Materialuntersuchung mit Beugungsmethoden an schnell bewegten Objekten	83
H. Klewe-Nebenius	Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle zur Photoelektronen-Spektroskopie in der Oberflächenchemie	85
G. Linker, G. Roth	Röntgenbeugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung zur Strukturbestimmung in Kristallographie, Festkörperphysik und Materialforschung	93
H. v. Löhneysen	Mikrostrukturen für die Grundlagenforschung	100
G. Maire	Oberflächenanalyse mit weicher Röntgenstrahlung	101
J. Naegele	Synchrotronstrahlung zur Untersuchung aktinidhaltiger Materialien.	108
W. Ehrfeld, P. Bley, D. Münchmeyer	Mikrofertigung durch Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung	112

Zielsetzung, Strahlungseigenschaften und Anwendungsgebiete der geplanten Karlsruher Synchrotronstrahlungsquelle (KSSQ)

H.O. Moser

Institut für Mikrostrukturtechnik (ehemals Institut für
Kernverfahrenstechnik), Kernforschungszentrum Karlsruhe

Die Entwicklung der Nutzung der Synchrotronstrahlung als Hilfsmittel in der physikalischen, chemischen, biologischen und medizinischen Forschung und Entwicklung wird in wenigen Zentren betrieben, wie z. B. im HASYLAB (Hamburg), bei BESSY (Berlin) oder an der im Bau befindlichen europäischen Quelle ESRF (Grenoble). Naturgemäß konzentrieren sich die Arbeiten an diesen Zentren vor allem darauf, die vorderste Front der Synchrotronstrahlungsnutzung immer weiter hinauszuschieben, und dementsprechend werden die dort eingesetzten Strahlungsquellen unter erheblichem Mittelaufwand immer leistungsfähiger.

Um die so mit großem Aufwand erzielten Ergebnisse für eine breite Anwendung in Forschung, Entwicklung und industrieller Produktion nutzbar zu machen, bedarf es in naher Zukunft einer Reihe vergleichsweise billiger Synchrotronstrahlungsquellen, die flächendeckend verteilt sind und einen unmittelbaren, kurzfristigen Zugriff ermöglichen. Nur so kann der volle volkswirtschaftliche Nutzen aus den Investitionen in die Zentren wieder herausgeholt werden. Diese Einschätzung ist auch in der Literatur zu finden /1-5/, und das Beispiel Japans, wo gegenwärtig 7 Quellen in Betrieb sind, 6 kurz vor der Inbetriebnahme stehen und weitere 10 geplant werden, ist eine eindrucksvolle Bestätigung dieser Aussage.

Ein Beispiel für die Überführung von Ergebnissen, die an zentralen Einrichtungen erarbeitet wurden, in die industrielle Nutzung ist das LIGA-Verfahren, das wesentlich auf der Anwendung von Röntgen-Tiefenlithographie beruht /6,7/. Für die Umsetzung der im Labor erarbeiteten Verfahren in die Produktion und für die industrielle Anwendung des LIGA-Verfahrens ist eine Quelle für Synchrotronstrahlung erforderlich, die den Anforderungen der Röntgen-Tiefenlithographie genügt, d. h., die charakteristische Wellenlänge des Spektrums muß bei 0.2 nm liegen, die lokale Divergenz der Synchrotronstrahlung auf der Probe darf nicht wesentlich größer als 0.1 mrad sein, und die Energiestromdichte sollte 0.1 W/cm² übersteigen.

Der Entwurf der geplanten Karlsruher Synchrotronstrahlungs-Quelle (KSSQ) zielt hauptsächlich darauf, diese Anforderungen zu erfüllen [8]. Dies hat jedoch zur Folge, daß ihre Strahlungsleistung bis auf einen Faktor von etwa 5 an die von großen Quellen der ersten und zweiten Generation herankommt, und im ganzen Spektralbereich, und besonders bei kürzeren Wellenlängen, erheblich über der von typischen Quellen für Röntgen-Flachlithographie liegt. KSSQ ist gegenwärtig weltweit der einzige Entwurf mit diesen Eigenschaften.

Dadurch erweitert sich das Anwendungsspektrum über die ursprüngliche Zielsetzung der Röntgen-Tiefenlithographie hinaus entscheidend und entspricht in etwa dem der erwähnten Quellen der ersten und zweiten Generation mit Ausnahme der Fälle, in denen deren Spitzenleistung nötig ist.

Die Zielsetzung von KSSQ kann daher entsprechend modifiziert darin gesehen werden, der Prototyp einer leistungsfähigen, aber vergleichsweise billigen Synchrotronstrahlungsquelle für ein breites Anwendungsspektrum in Forschung, Entwicklung und Produktion zu sein. Gleichzeitig ist KSSQ ein erster Entwicklungsschritt in Richtung auf kompakte kliniktaugliche Synchrotronstrahlungsquellen für die subtraktive Differentialangiographie zur Diagnose von Erkrankungen der Herzkranzgefäße.

Der vorliegende Bericht enthält eine erste Sammlung solcher Anwendungen, die hauptsächlich aus dem KfK selbst, aber auch von auswärtigen Forschungseinrichtungen in einer weiteren Umgebung des KfK kommen. Er soll dazu dienen, auf die Möglichkeiten der geplanten Quelle als zentrales Gerät für Forschung, Entwicklung und Produktion hinzuweisen, und weitere Überlegungen dazu auslösen, die dann gegebenenfalls in folgenden Berichten niedergelegt werden können.

Eigenschaften von KSSQ

KSSQ ist ein Elektronenspeicherring, der auf der Verwendung von supraleitenden, gekrümmten Ablenkmagneten beruht [9]. Die Synchrotronstrahlung wird von den Elektronen auf ihren gekrümmten Bahnen in den Ablenkmagneten in Richtung der momentanen Geschwindigkeit emittiert und verläßt die Magnete durch einen Schlitz.

Abb. 1 gibt einen schematischen Überblick über den Aufbau der Maschine, Tab. 1 enthält einige grundlegende Daten.

Tab. 1: Grundlegende Maschinenparameter von KSSQ

Charakteristische Wellenlänge	nm	0.23
Magnetische Flußdichte	T	4
Elektronenenergie	GeV	1.44
Krümmungsradius	m	1.2
Umfang	m	33.6
Strahlungsleistung (@ 100 mA)	kW	31.4
Natürliche Emittanz	mrاد.mm	0.67

Abb. 2 gibt den zur Kennzeichnung des Strahlungsspektrums von Synchrotronstrahlungsquellen üblicherweise verwendeten spektralen Photonenfluß pro Raumwinkel (Brightness) an. Kurve 1 beschreibt das Spektrum von KSSQ bei einem Elektronenstrom von 100 mA. Zum Vergleich zeigen Kurve 2 das Spektrum einer typischen Flach-Lithographiequelle wie COSY /10/, und die Kurven 3 bis 5 die Spektren der Quellen der 1. und 2. Generation Photon Factory (Tsukuba), SPEAR (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory) und DORIS II (HASYLAB) /11/. Der schraffierte Spektralbereich, der von KSSQ wie den Quellen der 1. und 2. Generation, aber nicht durch Flach-Lithographiequellen abgedeckt wird, kennzeichnet die Region, in der die Mehrzahl der typischen Synchrotronstrahlungs-Analyseverfahren angewendet werden können.

Für manche Anwendungen ist auch der auf die Quellfläche (Querschnittsfläche des Elektronenstrahls) bezogene spektrale Photonenfluß pro Raumwinkel (Brillanz) von Bedeutung. Diese Größe ist für die durch optische Abbildung auf eine Probe erreichbare spektrale Photonenflußdichte wesentlich. Die zur Berechnung der Brillanz aus der Brightness zu verwendende Querschnittsfläche des Elektronenstrahls ergibt sich aus Abb. 3, wo die Standardabweichungen σ_H und σ_V der als gaußförmig angenommenen transversalen räumlichen Elektronendichteverteilung in horizontaler bzw. vertikaler Richtung über dem Ort s entlang der Elektronenbahn aufgetragen sind, bzw. aus Tab. 2, 1. Zeile. Man erkennt, daß die Brillanz im Maximum einen Wert von etwa $2.2 \cdot 10^{12}$ Photonen/s·mrاد²·mm²·0.1% rbw hat.

Während die Brightness weitgehend durch die Elektronenenergie, den Bahnkrümmungsradius in den Ablenkmagneten und durch den Elektronenstrom festgelegt ist, kann die Brillanz durch die Art der Anordnung der Quadrupol-

und Dipolmagnete (Lattice) beeinflusst werden. Tab. 2 zeigt einige Wertepaare von σ_H und σ_V für verschiedene Magnetanordnungen.

Tab. 2: Horizontale und vertikale Strahlgrößen σ_H und σ_V und Strahlquerschnitt $\pi \cdot \sigma_H \cdot \sigma_V$ für verschiedene Magnetanordnungen. Die Skizze zeigt die Anordnung der Quadrupole, des halben Ablenkmagneten und der Driftstrecken in einer halben Zelle. Spiegelung am rechten Rand ergibt die ganze Zelle.

σ_H mm	σ_V mm	$\pi \cdot \sigma_H \cdot \sigma_V$ mm ²	d1 m	d2 m	d3 m	l _q m	K _h m ⁻²	K _v m ⁻²
0.49	1.28	1.95	1	0.5	0.96	0.4	1.36	1.31
0.64	1.08	2.17	0.56	0.32	0.96	0.3	2.40	2.31
1.33	0.59	2.46	0.56	0.32	0.96	0.3	3.20	4.27

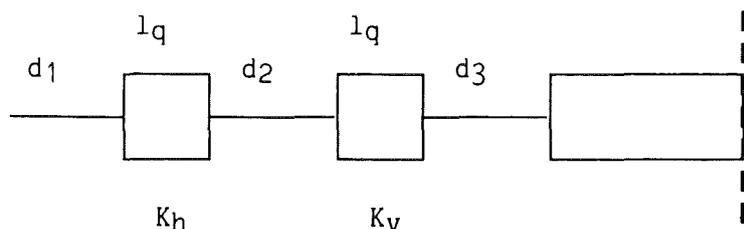


Abb. 4 zeigt einige Spektren, die durch Modifikation und Ergänzung des gegenwärtigen Entwurfs zustande kommen. So ist es z. B. denkbar, daß auf der Basis der Erfahrung mit einem Prototyp des Ablenkmagneten und durch Fortschritte bei den supraleitenden Kabeln ein überarbeiteter Magnetentwurf mit einer magnetischen Flußdichte von 5 T erstellt werden kann. Dann würde sich bei unverändertem Bahn-Krümmungsradius die Elektronenenergie auf 1.79 GeV erhöhen und das Spektrum im kurzwelligen Bereich erheblich intensiver werden (Kurve 2).

Auch ein Wiggler könnte in die Quelle eingebaut werden. Eine dafür benötigte freie Driftstrecke ist in der in Abb. 1 gezeigten Anordnung schon eingeplant worden. Die Kurven 3 und 4 zeigen die Spektren von 10-Pol-Wiggler mit 6 T bzw. 0.4 T, mit denen sowohl im kurzwelligen als auch im längerwelligen Bereich erhebliche Intensitätssteigerungen möglich wären.

Auch längere Insertion Devices sind nicht grundsätzlich ausgeschlossen, erfordern lediglich eine etwas stärkere Änderung der Magnetanordnung.

Eine weitere Reserve ist aller Erfahrung nach auch im gespeicherten Elektronenstrom enthalten, der mit 100 mA konservativ angenommen wurde.

Eine zusätzliche, interessante Eigenschaft des vorliegenden Entwurfs ist die Möglichkeit, mit Hilfe von Vertikalkipp-Dipolen den Elektronenstrahl um einen Angelpunkt im Ablenkmagneten periodisch zu kippen. Dadurch werden auch die Synchrotronlichtbündel auf und ab bewegt, so daß man z.B die bestrahlte Probenfläche vergrößern oder, mittels zusätzlicher Blenden, stroboskopisch bestrahlen kann. Ein spezieller Entwurf eines schnellen Kippsystems sieht bis zu ± 5 mrad Kippwinkel und eine maximale Kippfrequenz von 100 Hz vor /12/.

Anwendungsspektrum

Die Anwendungsmöglichkeiten der Synchrotronstrahlung für Forschung, Entwicklung und industrielle Produktion füllen inzwischen Handbücher /13,14/, und neue Anwendungen kommen laufend hinzu /15,16,5/.

Die vorliegenden Beiträge erfassen den größten Teil der bekannten Meß- und Produktionsverfahren mit Synchrotronstrahlung.

Daneben ist nicht auszuschließen, daß der zukünftige Bedarf im KfK und seiner weiteren Umgebung auch Verfahren wie die durch Synchrotronstrahlung angeregte Röntgenfluoreszenz und eine darauf aufbauende Mikrosonde /17/, Materialbearbeitungsverfahren wie durch Synchrotronstrahlung stimuliertes Ätzen oder die Herstellung dünner Schichten durch CVD /18/, oder die Erzeugung energiereicher Gamma-Quanten (≤ 35.8 MeV mit Nd-YAG Laser) durch Compton-Rückstreuung /19/ umfassen wird.

Literatur

- /1/ K. Wille, Delta - Vorschlag für einen Testspeicherring an der Universität Dortmund, 1986.
- /2/ H.O. Moser, W. Ehrfeld, Prospective Non-Lithographic Applications of a Synchrotron Radiation Source for Deep-Etch Lithography, 3rd Int. Conf. on Synchrotron Radiation Instrumentation, Ad Hoc Meeting on

- Compact Rings and their Industrial Applications, Tsukuba, Japan, 1988, Rev. Sci. Instrum. (to be published).
- /3/ S. Okuda et al., Design of a Small Synchrotron Radiation Source in the Hard X-ray Region, 3rd Int. Conf. on Synchrotron Radiation Instrumentation, Tsukuba, Japan, 1988, Rev. Sci. Instrum. (to be published).
- /4/ G.P. Williams, Commercial Synchrotron Storage Rings, Synchrotron Radiation News 1, 21-27 (1988).
- /5/ S. Durbin, D. Cox, X-ray Synchrotrons and the Development of New Materials: Workshop Report, ANL/APS-TM-1, 1988.
- /6/ E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer, Microelectronic Engineering 4, 35-56(1986).
- /7/ W. Ehrfeld, H.J. Baving, D. Beets, P. Bley, F. Götz, J. Mohr, D. Münchmeyer, W. Schelb, J. Vac. Sci. Technol. B6, 178-182(1988).
- /8/ D. Einfeld, O.F. Hagena, P.R.W. Henkes, R. Klingelhöfer, B. Krevet, H.O. Moser, G. Saxon, G. Stange, Report KfK 3976, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1985.
- /9/ B. Krevet, H.O. Moser, C. Dustmann, in Adv. in Cryogenic Engineering, Vol. 33, R.W. Fast, ed., Plenum, New York, 1988, pp. 25-32; B. Krevet, C. Dustmann, H.-H. Flessner, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 24, 827-830(1988).
- /10/ W.-D. Klotz et al., Proc. 11th Int. Cryogenic Engineering Conf., Berlin 1986, p. 97.
- /11/ G. Mülhaupt, Nucl. Inst. and Meth. A246, 845-876(1986).
- /12/ H.O. Moser, H. Lehr, Proc. 3rd Int. Conf. Synchrotron Radiation Instrumentation SRI-88, Tsukuba, Japan, 1988, Rev. Scient. Instrum. (to be published).
- /13/ H. Winick and S. Doniach, eds., Synchrotron Radiation Research, Plenum, New York, 1980.

- /14/ E.-E. Koch, ed., Handbook on Synchrotron Radiation, North Holland, Amsterdam, Netherlands, 1983.
- /15/ New Opportunities in Chemistry: An International Symposium on the Uses of Synchrotron Radiation in Chemistry, BNL-52103, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, 1987.
- /16/ Energy and Technology Review Nov./Dec. 1987, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.
- /17/ M. Bavdaz, A. Knöchel, P. Ketelsen, W. Petersen, N. Gurker, M.H. Salehi, and T. Dietrich, Nucl. Inst. and Meth. A266, 308-312(1988).
- /18/ T. Urisu and H. Kyuragi, J. Vac. Sci. Technol. B5, 1436-1440(1987).
- /19/ T. Tomimasu, Nuclear Science Applications, Vol. 3, pp. 29-54, 1987.

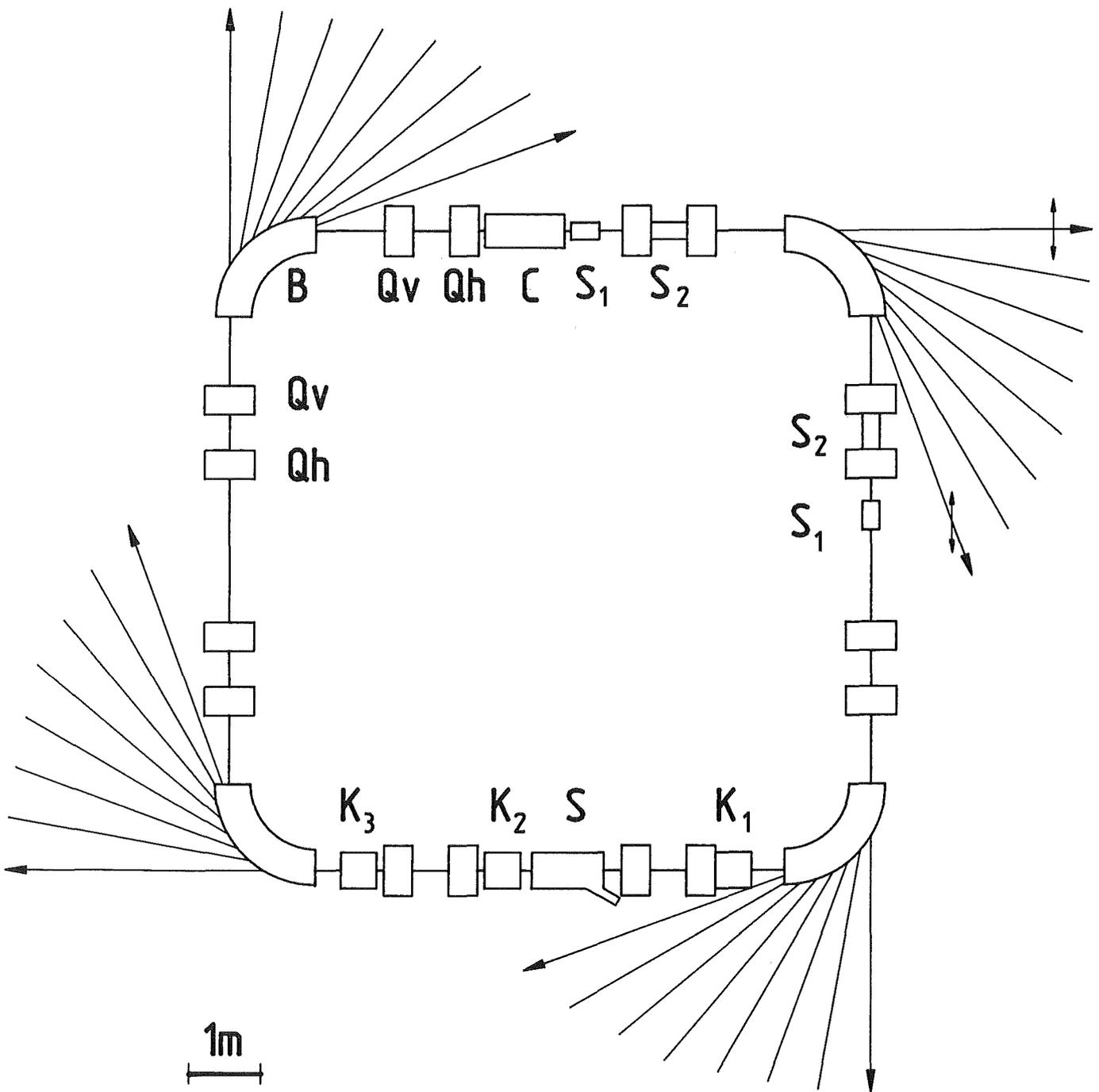


Abb. 1: Schema des Aufbaus von KSSQ (B supraleitende Ablenkmagnete, Qh, Qv horizontal bzw. vertikal fokussierende Quadrupolmagnete, C Hochfrequenzresonator, K1-3 Injektionskicker, S Septum, S1,2 Vertikalkipp-Dipole).

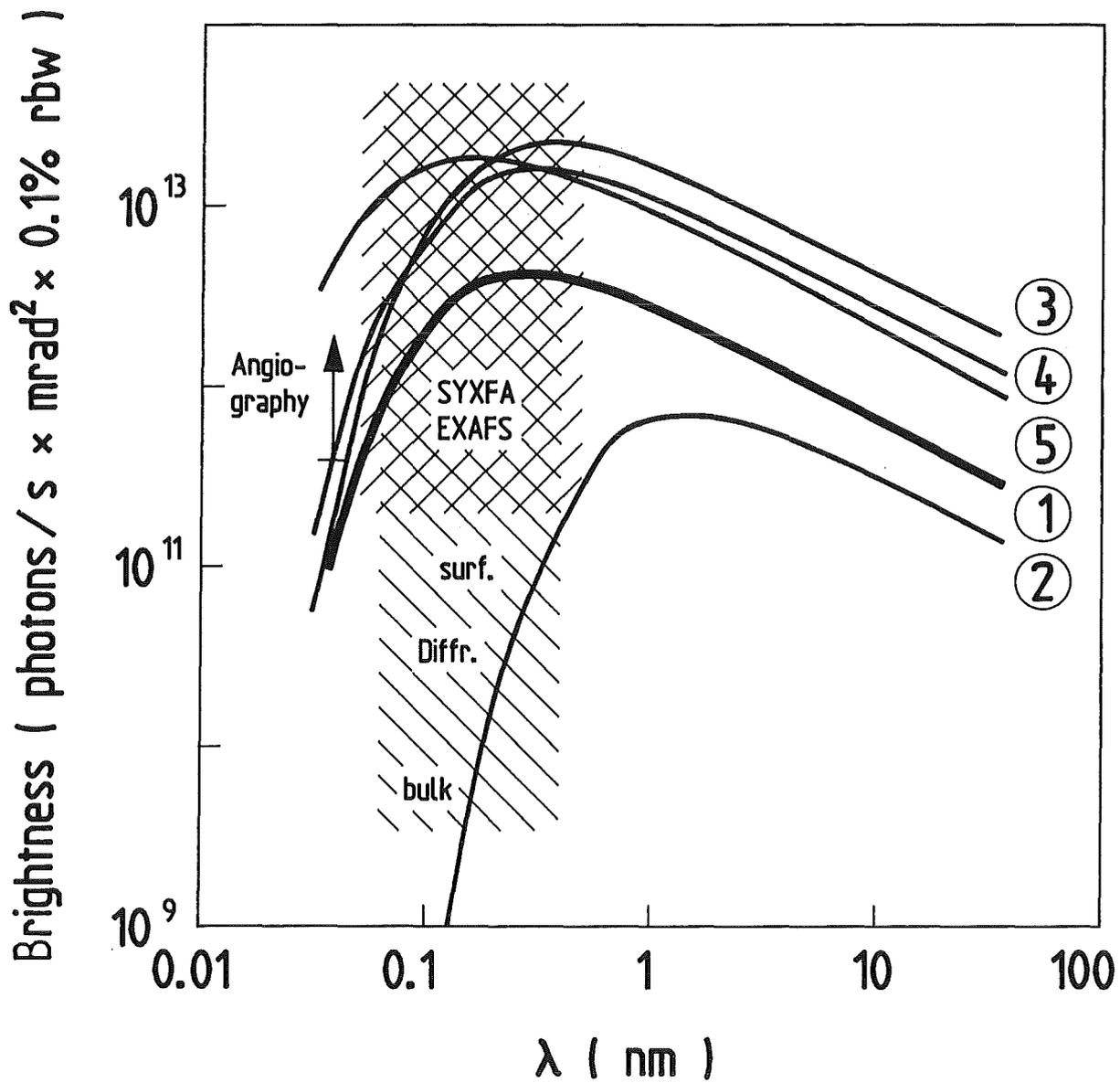


Abb. 2: Brightness von KSSQ (1) im Vergleich mit COSY (2), Photon Factory (3), SPEAR (4) und DORIS II (5).

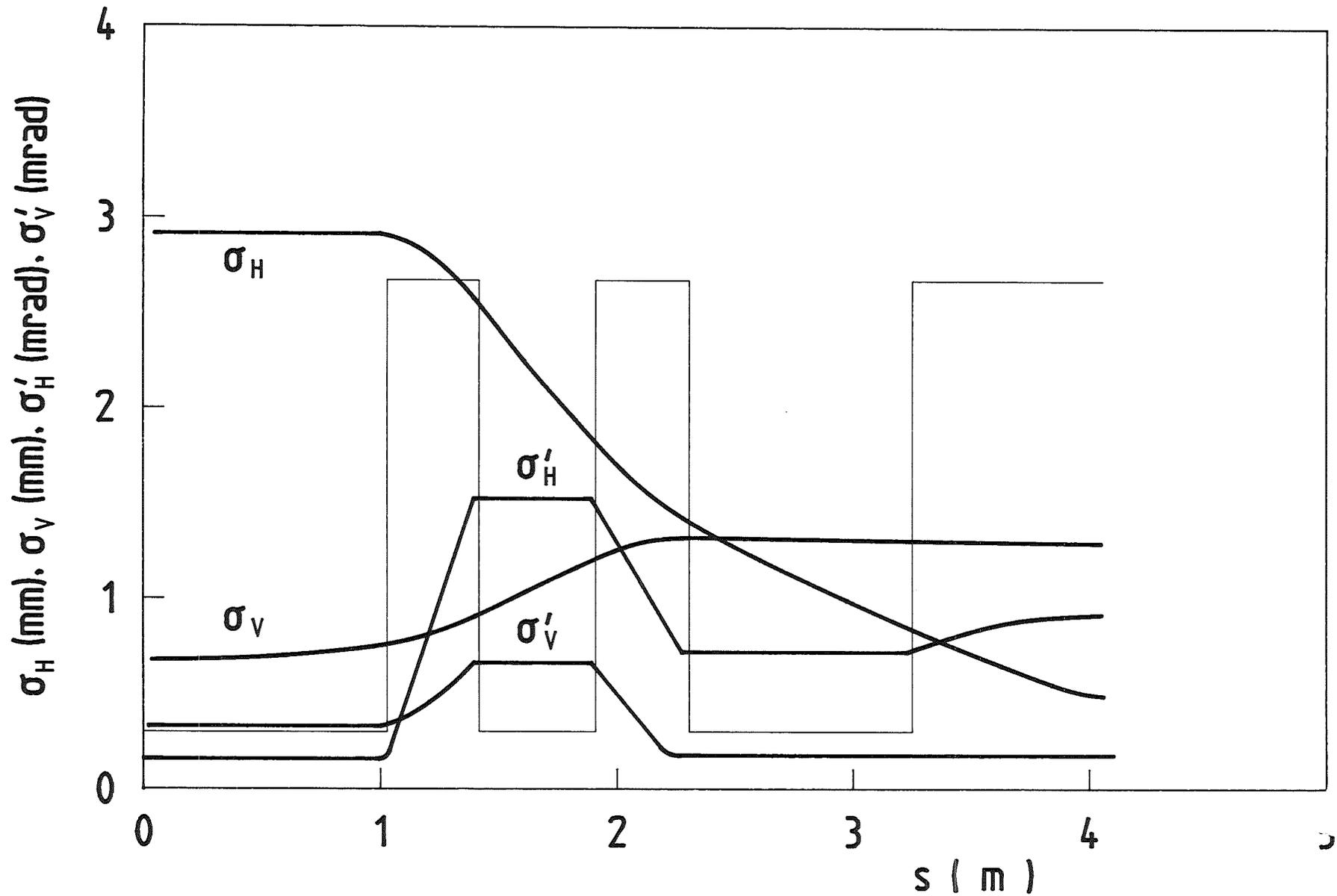


Abb. 3: Standardabweichungen der Strahlausdehnung und -divergenz in horizontaler und vertikaler Richtung als Funktion des Ortes in einer halben Zelle.

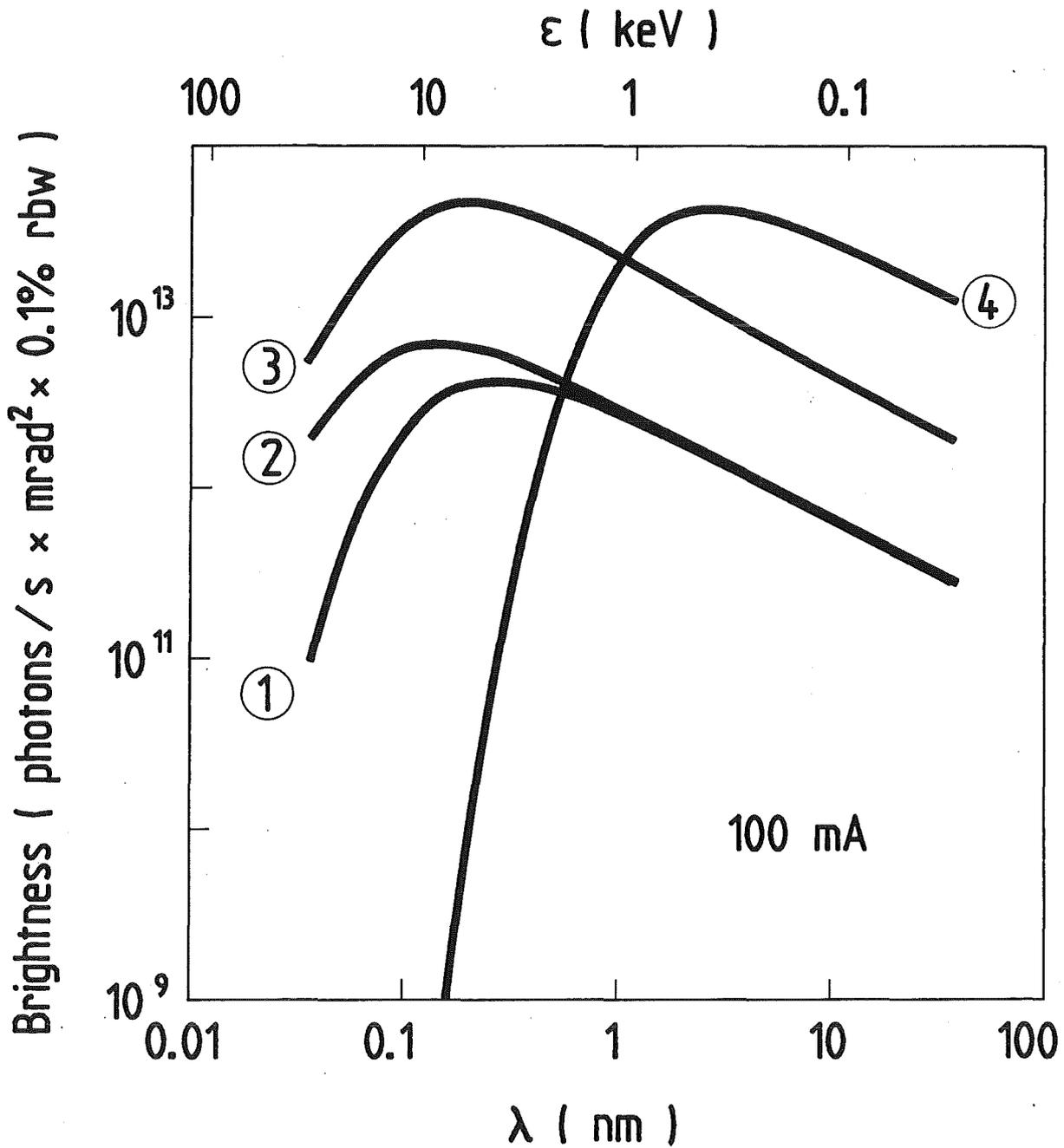


Abb. 4: Modifizierte Brightness-Kurven: Ablenkmagnet 4 T und Elektronenenergie 1.44 GeV (1) (Standard-Entwurf), Ablenkmagnet 5 T und Elektronenenergie 1.79 GeV (2), 10-Pol-Wiggler 6 T und Elektronenenergie 1.44 GeV (3), dto. mit 0.4 T.

**Anwendungsmöglichkeiten für die Synchrotronstrahlung
in der Grenzflächenphysik**

P. von Blanckenhagen
Institut für Nukleare Festkörperphysik
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

2. Experimentelle Methoden

- 2.1 Technik des streifenden Einfalls
(Reflexion und Diffraktion)
- 2.2 Magnetische Streuung
- 2.3 Anomale Streuung
- 2.4 Hochauflösende Rückstreuung
- 2.5 Interferenz stehender Wellen
- 2.6 Absorptionsspektroskopie
- 2.7 Photoelektronen-Spektroskopie
- 2.8 Photonstimulierte Desorption
- 2.9 Zusammenfassung und Ausblick

3. Grenzflächenphänomene

- 3.1 Rekonstruktion und Relaxation
- 3.2 Phasenübergänge
- 3.3 Rauigkeit
- 3.4 Gitter-Defekte und Spannungen
- 3.5 Epitaktisches Kristallwachstum
- 3.6 Ultradünne Schichten und periodische
Schichtstrukturen (Superlattices)
- 3.7 Physisorbierte und chemisorbierte Monolagen
- 3.8 Elektronenbindungsenergie und elektronische
Bandstruktur
- 3.9 Debye-Waller-Faktoren und thermische Gitter-Expansion
- 3.10 Struktur von Flüssigkeitsgrenzflächen
- 3.11 Zusammenfassung und Ausblick

4. Schlußbemerkungen

1. Einleitung

Die Anwendung der Synchrotronstrahlung hat für eine Reihe von Fragestellungen in der Grenzflächenphysik bereits erhebliche Fortschritte gebracht, insbesondere bei der Bestimmung von Gitterstrukturen und elektronischen Bandstrukturen [1]. Diese Fortschritte wurden sowohl durch die besonderen Eigenschaften der Synchrotronstrahlungsquellen als auch durch die Entwicklung neuer Experimentiermethoden ermöglicht. Andererseits sind die vorteilhaften Eigenschaften der Synchrotronstrahlung bisher noch nicht alle genutzt worden, zum Beispiel kann durch die Nutzung der Zeitstruktur der Strahlung und der anomalen Streuung auch in der Grenzflächenphysik noch Neuland erschlossen werden. Der noch am Anfang stehende Einsatz von Wiggler und Undulatoren und die damit verbundene Intensitätserhöhung erlaubt bei vielen Experimenten eine Erhöhung der Energie- bzw. Impulsauflösung, auch wird es möglich werden, aus leichten Atomen aufgebaute Kristalle und magnetische Grenzflächenstrukturen untersuchen zu können. Im Vergleich zu anderen Sonden, die häufig zum Studium von Grenzflächen eingesetzt werden, haben Synchrotronstrahlen neben ihrer hohen Intensität u.a. folgende Vorteile:

- durch Anwendung der Totalreflexion kann die Eindringtiefe der Strahlung variiert werden,
- Beugungsdaten können im Rahmen der kinematischen Theorie, d.h. modellunabhängig, analysiert werden (Vielfachstreuung ist vernachlässigbar),
- die mögliche Impulsauflösung ist aufgrund der geringen vertikalen Strahldivergenz extrem hoch (d.h. es können große Korrelationslängen gemessen werden),
- mit ihnen können auch Proben in gasförmiger oder flüssiger Umgebung untersucht (z.B. kondensierte Gase in der Nähe des Schmelzpunktes und flüssig-fest Grenzflächen)
- die Zeitstruktur der Strahlung ermöglicht Flugzeitexperimente mit hoher Auflösung,

- die Strahlung ist polarisiert (d.h. z.B. spinabhängige Effekte können leicht separiert und die Orientierung von Adsorbatmolekülen kann bestimmt werden) und
- für viele Anwendungen ist die kontinuierliche Durchstimbarkeit der Energie bzw. Wellenlänge (oberhalb der charakteristischen Wellenlänge λ_c) von entscheidender Bedeutung.

Eingeschränkt wird die Anwendung der Synchrotronstrahlung z.B. für die Untersuchung der Gitterdynamik u.a. noch durch die beschränkte absolute Energieauflösung üblicher Monochromatoren. Aber mit einem neuartigen Rückstreuenspektrometer konnten kürzlich erstmals auch Phononen-Energien bestimmt werden.

In diesem Beitrag werden die zur Untersuchung von freien Oberflächen, von Adsorbaten und von Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien angewandten Untersuchungsmethoden und Phänomene, die mittels Synchrotronstrahlung untersucht werden bzw. werden können, diskutiert. Im Mittelpunkt stehen dabei Anwendungen kurzweiliger Strahlung ($\lambda=0,05-0,5$ nm; X-ray Synchrotronstrahlung im folgenden mit XSS abgekürzt) zur Messung struktureller Eigenschaften.

Einige Aspekte der Anwendung der Synchrotron-Strahlung in der Grenzflächenphysik werden in [1] zusammenfassend behandelt, Review-Artikel zu speziellen Themen werden an den entsprechenden Stellen zusammen mit typischen Anwendungsbeispielen zitiert.

2. Experimentelle Methoden

2.1 Die Technik des streifenden Einfalls [2-4] (Abb.1)

Unter normalen Bedingungen beträgt die Eindringtiefe von Röntgenstrahlen in Kristalle einige μm , d.h. bei Beugungsexperimenten ist der Beitrag von einer Monolage zur Peakintensität, die proportional zum Quadrat der Anzahl der streuenden Atome ist, von der Größenordnung 10^{-7} und daher nicht separierbar. Die Eindringtiefe ℓ kann durch Ausnutzung der Totalreflexion, die eintritt, wenn der Strahl mit einem Einfallswinkel $\theta < \theta_c$ (θ_c =Grenzwinkel der Totalreflexion) auf eine Grenzfläche zwischen einem optisch dichteren (Brechungsindex $n=n_1$, im Vakuum ist $n=1$) und einem

optisch dünneren Material ($n=n_2=1-\delta$, $\delta \approx 10^{-6}$ oberhalb von Absorptionskanten) auftritt, auf 2-7 nm begrenzt werden. Durch diese Begrenzung von ℓ wird die Beugung von monoatomaren Schichten nachweisbar. Θ_c ist von der Größenordnung $0,5^\circ$ und hängt von der Wellenlänge λ [nm], der Dichte ρ (g/cm³), der Massenzahl A und der Kernladungszahl Z ab. Θ_c (mrad) ist gegeben durch

$$\Theta_c = (2\delta)^{1/2} \approx 1.33 \cdot \lambda \cdot (\rho \cdot Z/A)^{1/2} \text{ mrad}$$

Durch Variation von Θ kann die Eindringtiefe z.B. zur Messung von Tiefenprofilen variiert werden, für $\Theta < \Theta_c$ gilt

$$\ell = \lambda / (2\pi \cdot (\Theta_c^2 - \Theta^2)^{1/2})$$

Die Abhängigkeit der reflektierten Intensität von Θ für $\Theta > \Theta_c$ wird durch die Fresnel'sche Theorie beschrieben [4].

Die Technik des streifenden Einfalls zur Reduzierung der Eindringtiefe durch Ausnutzung der Totalreflexion ist 1979 erstmals angewandt worden [8] und zwar wurde die Struktur einer Al/GaAs-Grenzfläche analysiert. Inzwischen sind eine Reihe anderer Anwendungen hinzugekommen: Rekonstruktion und Relaxation von Oberflächen [5,6] (Abb. 2b), Rauigkeit von Kristall- [7] und Flüssigkeitsoberflächen [4] (Abb. 2a), Struktur adsorbierter Schichten [8] (Abb. 2c) und künstlicher Schichtstrukturen (Superlattices) [9,10] (Abb. 4) sowie Premelting an Metalloberflächen [11] (Abb. 2d). Von besonderem Interesse für die zerstörungsfreie Charakterisierung von ultradünnen Schichten sind: Bestimmung der Massendichten durch Θ_c Messungen, der Rauigkeit aus der Winkelabhängigkeit der Reflektivität und der Schichtdicke aus Oszillationen der Reflektivität als Funktion von Θ [12] (Abb. 3). Die Schichtdickenbestimmung ist möglich, wenn der Brechungsindex der Deckschicht größer ist als derjenige der Unterlage. Die Interferenz der an der Oberfläche mit der an der Schicht/Substrat-Grenzfläche reflektierten Strahlung verursacht dann Oszillationen der reflektierten Intensität (bzw. der Fluoreszenzausbeute) als Funktion von Θ , deren Periode durch die Schichtdicke d bestimmt wird ($n\lambda = 2d(\Theta \cdot \lambda^2 - \Theta_c^2)$).

Die Streugeometrie für Reflektions- und Diffraktions-Experimente ist in Abb. 1a, und ein Beispiel für ein Diffraktometer mit streifendem Einfall ist in Abb. 1b gezeigt. Der mit einem Doppelmonochromator monochromatisierte Strahl wird mit einem gekrümmten Spiegel auf die Probe fokussiert. Um die Winkelauflösung und das Peak-zu-Untergrund-Verhältnis zu verbessern, könnte zwischen Probe und Detektor ein Energieanalysator eingesetzt werden [10]. Um die Messung von Interlagenabständen normal zur Grenzfläche durchführen zu können, sollte die gestreute Strahlung auch in einer Streuebene normal zur Oberfläche in einem genügend großen Winkelbereich gemessen werden können. In dem Beispiel (Abb. 1b) werden durch den ortsempfindlichen Detektor Messungen senkrecht zur Oberfläche ermöglicht, jedoch nur in einem relativ kleinen Winkelbereich.

2.2 Magnetische Streuung [13-15]

Aufgrund der spinabhängigen relativistischen elektromagnetischen Wechselwirkung zwischen Photonen und Elektronen sind magnetische Strukturen durch Streuung von XSS beobachtbar, wenn die Probe ungepaarte Elektronen enthält [14]. Die Polarisations-eigenschaften der Strahlung erlauben eine Unterscheidung zwischen Spin- und Bahn-Magnetismus und die Durchstimmbarkeit der Energie eine Ausnutzung der magnetischen Resonanzstreuung [15]. Die bisherigen Ergebnisse an Bulkproben [14] und an Superlattices [13] lassen erwarten, daß auch die magnetische Struktur von Monolagen in Zukunft durch Röntgenbeugung bei streifendem Einfall analysiert werden kann.

2.3 Anomale Streuung [13-16] (Abb. 4)

Wenn die XSS-Energie ausreichend groß im Vergleich zu atomaren Anregungsenergien (Absorptionskanten) ist, dann ist die Streuamplitude proportional zur Ordnungszahl des Streuers ($f \sim Z$). Im allgemeinen hängt die Streuamplitude jedoch von der Wellenlänge λ der Strahlung ab und ist eine komplexe Funktion:

$$f(\lambda) = f_0 + f'(\lambda) + if''(\lambda)$$

f' und f'' sind groß in der Nähe von Absorptionskanten, wodurch f bis zu 50% variiert wird. Durch geeignete Wahl der Wellenlänge, was ja mit XSS in einem großen Bereich möglich ist, kann also die Streuamplitude optimal

gewählt werden. Diese Möglichkeit ist z.B. nützlich bei Kristallen oder Schichtstrukturen [9,13] , die aus mehreren Elementen aufgebaut sind und deren Ordnungszahlen sich nur wenig voneinander unterscheiden sowie bei der Bestimmung von Strukturen mit mehreren Atomen in der Elementarzelle. Auf die Messung der magnetischen Resonanzstreuung wurde bereits hingewiesen[15].

2.4 Hochauflösende Rückstreuung [17,18]

Um neben Grenzflächenstrukturen auch die Gitterdynamik an Grenzflächen und Adsorbat-Schwingungen untersuchen zu können, benötigt man ein Spektrometer mit einer minimalen Energieauflösung zwischen 1 und 10 meV ($\Delta E/E < 10^{-6}$). Die relative Energieauflösung eines Kristallspektrometers hängt vom Bragg-Winkel Θ_B ab und ist gegeben durch

$$\Delta E/E = \Delta v/v + \cotg \Theta_B \cdot \Delta \Theta_B$$

worin der erste Term durch die Mosaikverteilung des Monochromatorkristalls bestimmt ist ($v=2\pi/d$, d =Netzebenenabstand) und der zweite Term durch den Bragg-Winkel Θ_B und die Strahldivergenz $\Delta \Theta_B$ bestimmt ist. Die beste Auflösung wird also für Rückstreuung erzielt ($\Theta_B \approx 90^\circ$). Mit einem Spektrometer, das aus einem Vormonochromator, einem Rückstreumonochromator und einem Rückstreuanalysator besteht, konnten erstmals durch Röntgenstreuung Bulk-Phononenenergien (mit $\Delta E = \pm 10$ meV) bestimmt werden [18] . Durch Nutzung einer Wiggler-Strahlquelle könnte die Energieauflösung weiter verbessert werden und ein solches Spektrometer könnte dann in Verbindung mit der Technik des streifenden Einfalls auch zur Messung von Dispersionskurven für Oberflächen-Phononen und -Magnonen sowie von Adsorbat-Schwingungsenergien eingesetzt werden.

2.5 Interferenz stehender Wellen [19-23] (Abb. 5)

Wenn Röntgenstrahlen von der Oberfläche eines perfekten Kristalls entsprechend der Bragg-Beziehung gebeugt werden, dann interferieren die einfallende und die gebeugte Welle und bilden ein stehendes Wellenfeld parallel zur Oberfläche mit einer Periodizität, die derjenigen der reflektierenden Netzebenenschar entspricht. Die Maxima des Wellenfeldes können durch Variation der Energie bzw. des Einfallswinkels verschoben werden. Die minimale Strahlbreite (Darwin-Breite), innerhalb der der Strahl total

reflektiert wird, beträgt unter üblichen Bedingungen nur einige Bogen-
sekunden. Deshalb muß der Strahl sehr gut kollimiert und monochromatisiert
sein und der Kristall darf nur eine entsprechend kleine Mosaikbreite haben
(wie z.B. Si, Ge) damit sich das stehende Wellenfeld ausbilden kann. Durch
Messung der Intensität der durch das Wellenfeld in einer Adsorbatschicht
induzierten Fluoreszenzstrahlung als Funktion des Einfallswinkels oder der
Strahlungsenergie können die Positionen von Adsorbatatomen relativ zur
Kristalloberfläche [19,20] sowie auch Interfacestrukturen (z.B.
CoSi₂/Si(111)) [21] und Schwingungsamplituden adsorbierter Moleküle [22]
bestimmt werden.

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß diese Methode auch für Kristalle mit
großer Mosaikbreite ($\leq 0.5^\circ$) angewandt werden kann, wenn der Strahl etwa
senkrecht zur Oberfläche einfällt ($\Theta_B \sim 90^\circ$). Weil dann die Darwin-Breite
groß ist braucht der Strahl weder stark fokussiert ($\Delta\Theta_B \leq 1^\circ$) noch scharf
monochromatisch zu sein ($\Delta E \leq 1$ eV). Unter diesen Bedingungen wird der
Methode der stehenden Wellen ein viel größeres Anwendungsgebiet
erschlossen als bisher. Neben dem Fall des senkrechten Einfalls gibt es
noch zwei weitere Fälle, in denen geringe Anforderungen an die
Strahleigenschaften gestellt werden [20] :

- a) Synthetische Schichtstrukturen (Superlattices) haben wegen der rela-
tiv geringen Anzahl von Schichten eine große Darwinbreite, die z.B.
bei der Untersuchung elektrochemischer Grenzschichten ausgenutzt wer-
den kann;
- b) bei der Totalreflexion bildet sich innerhalb des optisch dünneren
Materials eine stehende Welle (evanescent wave) mit exponentiell ab-
klingender Amplitude und oberhalb der reflektierenden Grenzfläche
eine oszillierendes stehendes Wellenfeld aus, das auch als Struktur-
sonde genutzt werden kann.

2.6 Absorptionsspektroskopie [2, 24-28]

Die bei der Absorption von Röntgenstrahlen emittierten Elektronen werden
an den Nachbaratomen gestreut. Auslaufende und gestreute Wellen inter-
ferieren miteinander, und diese Interferenz verursacht Oszillationen des
Absorptionskoeffizienten als Funktion der Energie in der Nähe von Absorp-
tionskanten. Die Periode der Oszillationen spiegelt die Radien der Nach-
barschaftsschalen des absorbierenden Atoms wieder. Durch Fouriertransfor-

mation können aus den Absorptionsspektren unter Berücksichtigung der aus Theorien bzw. Eichmessungen bestimmbaren Streuphasen, Streuamplituden und Debye-Waller-Faktoren elementspezifische Korrelationsfunktionen gewonnen werden (Bindungslängen, Koordinationszahlen), die die Nahordnung um die absorbierenden Atome herum beschreiben. Eine oberflächenempfindliche Absorptionsspektroskopie (SEXAFS-surface extended X-ray absorption fine structure) erhält man dadurch, daß man statt der Absorption oder der Fluoreszenz die beim Absorptionsprozeß erzeugten Photo- oder Auger-Elektronen mißt, die nur eine geringe mittlere Austrittstiefe haben, oder daß man bei Anwendung der Technik des streifenden Einfalls die Fluoreszenzausbeute mißt [25]. Während im ersten Fall unter UHV-Bedingungen gearbeitet werden muß, ist bei der Anwendung der Totalreflexion kein Vakuum erforderlich, und es können auch "vergrabene" Schichten untersucht werden, wenn die Reflexion an einer inneren Grenzfläche stattfindet. Bei Messungen an Einkristallobersflächen können aus der Polarisationsabhängigkeit des SEXAFS-Signals Orientierungen von adsorbierten Molekülen [27,29], und es können Oberflächenrekonstruktionen, Debye-Waller-Faktoren und mittlere freie Weglängen [28,30] bestimmt werden. Durch die Messung des SEXAFS-Spektrums mit einer energiedispersiven Methode in Verbindung mit einem Photodioden-Detektor bzw. durch kontinuierliche Monochromatorverstellung konnten die Meßzeiten für Absorptionsspektren um 2-4 Größenordnungen herabgesetzt werden, wodurch zeitabhängige Untersuchungen (z.B. von chemischen Reaktionen an Grenzflächen) möglich geworden sind [31].

2.7 Photoelektronenspektroskopie [32-57]

Die Anwendung der Synchrotronstrahlung in der Photoelektronenspektroskopie ermöglicht unter anderem

- durch Variation der Photonenenergie eine Unterscheidung zwischen elektronischen Bulk- und Oberflächen-Zuständen, da senkrecht zur Oberfläche austretende Photoelektronen aus Oberflächenzuständen unabhängig von der Photonenenergie sind,
- durch geeignete Wahl der Photonenenergie den Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von Photoelektronen bzw. die Austrittstiefe der Photoelektronen zu optimieren,

- durch die Polarisationsabhängigkeit der Photoelektronenerzeugung die Bandstruktur der für den Magnetismus verantwortlichen Elektronen sowie die Orientierung adsorbierter Moleküle zu bestimmen,
- bei der Valenzbandspektroskopie Zustandsdichten bzw. Dispersionskurven für Anfangs- und Endzustände separat zu messen [33b] und
- bei der Core-Level Spektroskopie Bulk- und Oberflächen-(Grenzflächen-) Peaks, soweit es die natürlichen Linienbreiten erlauben, zu separieren.

Die Ausnutzung der Vorteile der Synchrotron-Strahlungsquellen gegenüber konventionellen Photonen-Quellen ermöglicht in vielen Fällen, in denen sonst nur die Valenzelektronenzustandsdichte zugänglich ist, die Bestimmung der Dispersion der Grenzflächenzustände, wodurch eine detaillierte Überprüfung von Modellen möglich wird.

Photoelektronen werden auf ihrem Weg vom Entstehungsort zur Oberfläche am Kristallgitter gebeugt. Aus ihrer Intensitätsverteilung als Funktion des Azimutwinkels bzw. des Polarwinkels können daher auch Informationen über die Gitterstruktur an der Oberfläche gewonnen werden [26,34].

2.8 Photonenstimulierte Desorption [39,40]

Neben der thermisch aktivierten Desorption gewinnt die durch elektronische Anregungen stimulierte Desorption bei der Untersuchung der Adsorbat-Substrat Bindung und der Geometrie der Adsorbatpositionen an Bedeutung. Die Anregung kann durch Elektronen oder Photonen erfolgen. Die Pulsstruktur der Synchrotronstrahlung kann bei photonenstimulierter Desorption genutzt werden, um durch Flugzeitmessungen die Masse der desorbierten Moleküle und den zeitlichen Ablauf der Desorption zu bestimmen [40]. Aus der Winkelverteilung desorbierten Ionen kann auf die Orientierung der adsorbierten Moleküle geschlossen werden. Vorteilhaft bei derartigen Studien wäre die gleichzeitige Durchführung von SEXAFS Analysen.

2.9 Zusammenfassung und Ausblick

Die im vorstehenden diskutierten Methoden dienen überwiegend der Bestimmung der atomaren und elektronischen Struktur an Grenzflächen. Ihnen ist

gemeinsam, daß sie einen monochromatischen Strahl benötigen und daher auch alternierend am gleichen Monochromator zum Einsatz kommen können. In konventionellen Oberflächenlabors wird weitgehend die Auger-Elektronenspektroskopie zur Prüfung der Reinheit der Proben eingesetzt. An Synchrotronstrahlungsquellen kann eine weit empfindlichere Analyse mit der Photoelektronenspektroskopie durchgeführt werden. Auch bei Diffraktions- und Reflexions-Experimenten an reaktiven Grenzflächen ist es notwendig, einen geeigneten Energieanalysator zur chemischen Analyse verfügbar zu haben. Gerade für diese Standardanalysen wäre eine apparativ einfache Flugzeitmeßtechnik zur Messung der Photoelektronenspektren von großem Nutzen. Es sollte dazu möglich sein (insbesondere an kleinen Strahlungsquellen), das Tastverhältnis der Pulsfolge für derartige Anwendungen zu optimieren. In Zukunft wird es bei komplexeren Fragestellungen ohnehin notwendig sein, mehrere Meßmethoden in einer Apparatur zu kombinieren, um direkt nacheinander verschiedene physikalische Eigenschaften messen zu können.

3. Grenzflächenphänomene

3.1 Rekonstruktion und Relaxation [2,4,41,42] (Abb. 2)

Die Röntgenbeugungsdaten können direkt durch Vergleich von gemessenen und berechneten Strukturfaktoren ausgewertet werden [16], dagegen können die meisten Elektronenbeugungsdaten nur durch aufwendige Modellrechnungen unter Berücksichtigung der Vielfachstreuung analysiert werden. Mit der Technik des streifenden Einfalls wurden zunächst nur Rekonstruktionen an Metall- [43] Halbleiter-Oberflächen untersucht [44]. Durch die Einbeziehung von Beugungsdaten, die in einer Streuebene senkrecht zur Oberfläche entlang reziproker Gitterstäbe gemessen werden (streifenden Einfall $\Theta_i \leq \Theta_c$, großer Austrittswinkel $\Theta_f > \Theta_c$), ist jedoch auch eine Analyse der Gitterrelaxation möglich [6a]. Derartige Messungen entsprechen der Aufnahme von $I(E)$ -Kurven in der Elektronenbeugung. Wenn eine vollständige Analyse der Gitterstruktur an Kristalloberflächen mittels XSS möglich wird und außerdem Synchrotronstrahlungsquellen leichter zugänglich werden, dann könnte die LEED-Methode für viele Strukturprobleme durch die Röntgenbeugung unter streifendem Einfall abgelöst werden.

An der Ge(001)-Oberfläche wurde z.B. bereits in einem Experiment sowohl eine Mehrlagen-Rekonstruktion und auch eine Mehrlagen-Relaxation beobachtet [6a]. Untersuchungen der Mehrlagen-Gitterrelaxationen an Metall-

Kristallen stehen noch aus. Rekonstruierte Oberflächen können ihre Struktur ändern, wenn sie mit einem anderen Material belegt werden. Derartige Strukturänderungen werden im allgemeinen mit Änderungen der Elektronenstruktur verknüpft sein und daher ist ihre Kenntnis für die Mikroelektronik wichtig. Mit der Technik des streifenden Einfalls wurde z.B. festgestellt, daß die (5x5) Rekonstruktion auf der $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$ (111)-Oberflächen erhalten bleibt, wenn amorphes Si aufgebracht wird [44b]. Die Struktur adsorbierter Schichten auf perfekten Kristallen [21], auf realen Kristallen bei senkrechtem Einfall [22] und auf Übergittern [20] können auch mit der Methode der stehenden Wellen (Abschn. 2.5) untersucht werden. Die Änderung der Bindungsverhältnisse bei Rekonstruktionen und Relaxationen wurde durch Photoelektronenspektroskopie analysiert [36-41].

3.2 Phasenübergänge [45-55]

Das Vorhandensein von Grenzflächen beeinflusst stark Phasendiagramme und Phasenübergänge. Theoretische Arbeiten [49] haben gezeigt, daß z.B. ein Phasenübergang erster Ordnung im Bulk zu einem Phasenübergang zweiter Ordnung und zu entsprechenden kritischen Fluktuationen an der Oberfläche führt. Der Premelting-Effekt, d.h. das Schmelzen an Kristalloberflächen unterhalb der Bulk-Schmelztemperatur, scheint ein Phasenübergang zweiter Ordnung zu sein und mit dem Schmelzen des Bulks zusammenzuhängen [53-55]. Andere Phasenübergänge, wie z.B. Übergänge zwischen verschiedenen Strukturen an freien Oberflächen und in adsorbierten Monolagen [45], stehen nicht mit Übergängen im Bulk im Zusammenhang.

Während strukturelle Phasenübergänge in adsorbierten Schichten (auf exfoliiertem Graphit) bereits seit mehr als 5 Jahren mit XSS in normaler Streugeometrie untersucht werden [60,62] ist erst kürzlich durch einige "Pilot-Experimente" gezeigt worden, daß strukturelle Phasenübergänge an Einkristalloberflächen bei Anwendung der Technik des streifenden Einfalls auch mit XSS analysiert werden können [56-58]. Gegenüber Experimenten mit anderen Sonden (z.B. Elektronen- und Atomstrahldiffraktion) ist die extrem hohe Impulsauflösung in XSS-Experimenten hervorzuheben, die z.B. für die Messung von Korrelationslängen bei Phasenübergängen zweiter Ordnung und bei der Klärung der Frage, ob ein Phasenübergang von erster oder zweiter Ordnung ist, von entscheidender Bedeutung ist. Folgende Phasenübergänge wurden u.a. bereits mit XSS untersucht:

- Ordnung-Unordnung (Pb(110)-Premelting [11], Cu₃Au(111)-Durchmischung [58]);
- commensurable-incommensurable [61,62];
- Roughening (Cu(110) [7] Cu(113) [59]);
- fest-flüssig in adsorbierten Monolagen (Ar auf Graphit [60], Pb auf Cu(111) [61])
- induzierte Rekonstruktion (H/W(100) [57]) und
- Wetting [62b,71].

Auch Phasenübergänge an Grenzflächen zwischen verschiedene Materialien sollten bei möglicher Totalreflexion an den Grenzfläche nachweisbar sein. Neben der Diffraktionsmethode wurde auch die Photoelektronenspektroskopie [35,63] zum Studium von Phasenübergängen angewandt. Die Synchrotronstrahlung bietet die Möglichkeit, die Zeitabhängigkeit von Phasenübergängen mit hoher Auflösung zu beobachten, was insbesondere bei kontinuierlichen Übergängen mit kritischem Verhalten von Interesse ist.

3.3 Rauhigkeit [4,64,72]

Die Rauhigkeit spielt eine kritische Rolle zum Beispiel beim epitaktischen Kristallwachstum und bei der Katalyse. Auf der atomaren Skala kann die Grenzflächenrauhigkeit verschiedenartige Ursachen haben, wie die atomare Korrugation, thermisch-angeregte Gitterschwingungen, Roughening (statistische Fluktuationen der Teilchenkoordinaten normal zur Oberfläche oberhalb der Roughening-Übergangstemperatur T_R [72]) und strukturelle Unvollkommenheiten des Gitters [67] (Stufen, Defektstrukturen). An Oberflächen von Flüssigkeiten können auch Kapillarwellen zur Rauhigkeit beitragen [4]. Durch XSS Beugungsexperimente unter streifendem Einfall konnte gezeigt werden, daß ein Rauhigkeitsübergang sowohl auf ebenen Kristallflächen (Cu(110) [7]) als auch auf Stufenflächen (Cu(113)[59] auftritt und daß der Übergang reversibel ist.

Die mittlere Rauhigkeit einer freien Oberfläche oder einer Grenzfläche kann aus der Abweichung der Reflektivität vom Fresnel-Verlauf für $\theta > \theta_c$

ermittelt werden [4]. Mit dieser Methode wurde die mittlere Rauigkeit der Oberfläche von Wasser gemessen, die durch die molekulare Korrugation und durch Kapillarwellen bewirkt wird.

Das Dichteprofil normal zur Oberfläche verursacht diffuse Streuung, deren Intensitätsverteilung normal zur Oberfläche durch die Breite des Profils bestimmt ist [64,65]. Durch Messung der diffusen Streuung können z.B. Dichteprofiländerungen während des epitaktischen Wachstums bestimmt werden [66], wobei die Intensitätsverteilung parallel zur Oberfläche durch die atomare Paarkorrelationsfunktion parallel zur Oberfläche gegeben ist.

3.4 Gitter-Defekte und Spannungen [2c, 67]

Während sich statistisch verteilte Defekte als monoton verteilter Untergrund in Beugungsexperimenten bemerkbar machen, verursachen periodisch geordnete Gitterdefekte (z.B. Stufen mit konstanter Terrassenbreite, Facetten, Monolagen-Inseln, Überstrukturen) und Störungen der periodischen Struktur (z.B. Korngrenzen und Verspannungen), Verbreiterungen, Überlagerungen, Verschiebungen oder Aufspaltungen von Beugungsreflexen [67]. Die Gitterstrukturen an Oberflächen sind oft stark verspannt, so daß durch diese Spannungen Gitterrekonstruktionen verursacht werden können. Mit XSS wurden Spannungen (z.B. an der Si(111) (7x7) Oberfläche [68] und in Al-Filmen [70]) und Stufen (auf der Cu(113)-Oberfläche [59]) untersucht.

3.5 Epitaktisches Kristallwachstum [71-75]

Beim epitaktischen Kristallwachstum, wie z.B. bei der Herstellung von Metall-Halbleiter-Schichtstrukturen durch Molekularstrahl-Epitaxie spielen u.a. folgende Faktoren eine Rolle [71]:

- die Morphologie des Substrates (Unregelmäßigkeiten wie Stufen, Kinks, Inseln oder Punktdefekte können den Kristallaufbau stören),
- die Gitterfehlانpassung (die zu verspannten Gittern, zu Defekten in einer Übergangsschicht oder auch zu einer von der Bulkstruktur abweichenden Gitterstruktur führen kann) und
- der Wachstumsmodus (der durch die Adsorbat-Substrat- und die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung bestimmt wird [71]).

Diese Eigenschaften können durch in situ XSS-Experimente (Reflexion, Beugung, Photoelektronenspektroskopie) analysiert werden, wie in einigen Beispielen bereits durch Bestimmung der Substratmorphologie (aus der Reflektivität und dem Truncation-Rod-Profil) [66], der verspannten Grenzflächenstruktur [70], des Wachstumsmodus (aus der Breite der Bragg-Reflexe [62b] und aus der Zeitabhängigkeit der Reflektivität) [73], der Änderung der Bindungsverhältnisse (durch Photoelektronenspektroskopie) [38b,74,75] und der Struktur von epitaktisch stabilisierten Nichtgleichgewichtsstrukturen (durch Diffraktion, anomale Dispersion und SEXAFS) [75] gezeigt wurde.

3.6 Ultradünne Schichten und periodische Schichtstrukturen (Superlattices) [9,71,81,82] (Abb. 3 und Abb. 4)

Wie bereits in Abschnitt 2 beschrieben wurde, können mit XSS u.a. folgende Schichteigenschaften zerstörungsfrei bestimmt werden: Dicke, Massendichte, Rauigkeit, Gitterstruktur, Bindungsverhältnisse und elektronische Bandstruktur. Durch XSS-Beugungsexperimente wurde auch die Struktur von Langmuir-Filmen (organische Monolagen auf Wasser) [77,78] und von Langmuir-Blodgett-Filmen (organische Mono- oder Multilagen auf Substratkristallen, z.B. angewandt zur Passivierung von Halbleiteroberflächen [79]) analysiert.

Breite Anwendung hat die Röntgenbeugung [9,80] bereits zur Charakterisierung von periodischen Schichtstrukturen aus Metallen [9] bzw. Halbleitermaterialien [80] gefunden. Ultradünne periodische Schichtstrukturen (Einzelschichtdicken zwischen 0,5 und etwa 10 nm) können heute mit einer Grenzflächenunschärfe von nur einer Monolage z.B. durch Molekularstrahl-epitaxie [82,85] oder Flüssigkeits-Epitaxie [83] hergestellt werden. Neben den Schichtmaterialien, deren Kristallstrukturen und den Schichtdickenparametern sind die Morphologie der Grenzflächen sowie die strukturelle und die kompositorische Perfektion des Übergitters für seine elektronischen, optischen bzw. magnetischen Eigenschaften bestimmend. Die thermische Stabilität dieser Schichtstrukturen wird durch Interlagendiffusion begrenzt, wobei die Diffusionskonstante von den Schichtdicken und der Periode des Gitters L abhängt. Das Übergitter verursacht bei Beugungsexperimenten Satellitenpeaks neben den Bragg-Peaks des atomaren Gitters oder Übergitterreflexe bei streifendem Einfall, aus deren Lage L bestimmt werden kann. Da die Streuamplitude von der Ordnungszahl Z abhängt, kann

aus der Temperaturabhängigkeit der Satelliten- bzw. Übergitter-Reflex-Intensitäten die Interlagendiffusionskonstante und aus der Breite der Reflexe die Breite des Konzentrationsprofils und die Schichtdickenfluktuation bestimmt werden [9,84,85]. Durch Anwendung der Technik des streifenden Einfalls kann die Interlagenstruktur sowie auch die Intralagenstruktur untersucht und die Diffraktion des Substrates unterdrückt werden [9,82b]. Besonders wichtig ist die Kenntnis der lateralen Intralagenstruktur bei verspannten Übergittern aus Halbleiter-Materialien (z.B. Si/Ge [69]). Sie können bis zu einer kritischen Schichtdicke so hergestellt werden, daß ihre laterale Gitterkonstante von der Bulk-Gitterkonstante erheblich abweicht, wodurch wiederum auch ihre elektronischen Eigenschaften stark modifiziert werden [82b]. Solche Gitterparameteränderungen sind sowohl mit konventioneller Diffraktion [81,82], als auch mit der Technik des streifenden Einfalls [9,82d] untersucht worden. Bei der Charakterisierung von Superlattices hat sich auch die Ausnutzung der anomalen Streuung (z.B. an Ni/Fe Überstrukturen) für Erhöhung der Beugungsintensitäten bewährt [9] (Abb. 4a). Durch magnetische Resonanzstreuung ist es gelungen, die Modulation des mittleren magnetischen Momentes in einem aus abwechselnden Gd- und Y-Schichten bestehenden Superlattice zu bestimmen [13,15].

3.7 Physisorbierte und chemisorbierte Monolagen [45,52,62]

Bedingt durch verschiedene Adsorbat-Adsorbat- und Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen und durch verschiedene Strukturen der Substratoberflächen ist eine Vielfalt von Adsorbatstrukturen möglich, die auch von der Belegung Θ_A und der Substrattemperatur abhängen [45]. Für einige Adsorbate sind bereits vollständige T- Θ_A Phasendiagramme für die Struktur erstellt worden, aber in vielen Fällen, z.B. wenn die Elementarzellen mehrere Atome enthalten oder wenn die Elementarzellen größer als die Transfer-Länge der Sonde ist, ist eine Strukturbestimmung bisher nicht möglich gewesen. Da bei XRS-Beugungsexperimenten die Transfer-Längen sehr groß sind (XRS: ≤ 103 nm LEED: ≤ 20 nm) und da die Röntgenbeugungsdaten auch für Strukturen mit mehreren Atomen in der Elementarzelle mit der kinematischen Theorie ausgewertet werden können, kann mit XRS das Gebiet der Strukturen adsorbierter Monolagen wesentlich weiter erschlossen werden. Auch sollten Adsorbat-Substrat-Abstände mit hoher Genauigkeit meßbar sein. Strukturbestimmungen wurden sowohl in normaler Streu-Geometrie (an auf exfoliertem Graphit adsorbierten Monolagen (Edelgase auf Graphit

[62,86])) als auch unter Anwendung der Technik des streifenden Einfalls (an auf Einkristallen adsorbierten Monolagen (Sn auf Ge(100) (7x7) [61,87])) durchgeführt. Andererseits können Bindungslängen, Bindungsrichtungen und Bindungssymmetrien auch durch SEXAFS-Experimente und Adsorbat-Substrat-Abstände auch durch die Methode der stehenden Wellen bestimmt werden [22,88,89]. Die Photoelektronenspektroskopie lieferte Informationen über lokale Bindungsenergien, Bindungssymmetrien und die Zustandsdichten sowie die Bandstrukturen in adsorbierten Monolagen [1,33b,35a,38a,76,90].

3.8 Elektronenbindungsenergie und elektronische Bandstruktur [34-38]

Hochaufgelöste Spektren von Photoelektronen aus Core-Zuständen zeigen Aufspaltungen in Bulk und Grenzflächenpeaks, die durch die unterschiedlichen Bindungsenergien verursacht werden [36]. Diese Aufspaltungen sind mit konventionellen Röntgenquellen ohne Monochromator nicht auflösbar. Mit XSS wird eine ausreichende Energieauflösung bei genügend hoher Intensität erreicht, so daß die Core-Level-Spektroskopie mit XSS für zahlreiche Fragestellungen der Grenzflächenphysik bereits erfolgreich eingesetzt werden konnte, z.B. zur Untersuchung von Elektronenbindungsenergien an freien und belegten Oberflächen, von Bandkantenverschiebungen, von chemischen Reaktionen an Grenzflächen, von Änderungen der Bindungsverhältnisse mit der Grenzflächentemperatur und von Vielteilcheneffekten, die ebenfalls die Lage und die Breite der Core-Level-Peaks beeinflussen [1,35b].

Mit Hilfe der Synchrotronstrahlung konnte die Dispersion der Valenzbandzustände an Festkörperoberflächen (Resonanz- und Oberflächenzustände) detailliert bestimmt werden. Die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit variabler Photonenenergie gestattet eine genaue Messung der Dispersion der in den Lücken der Bulk-Bandstruktur liegenden Oberflächenzustände. Auf die Vorteile gegenüber der konventionellen Photoelektronenspektroskopie wurde bereits in Abschnitt 2.7 hingewiesen. Von entscheidender Bedeutung für die Erklärung des Bandmagnetismus ist die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit Spinanalyse, durch die z.B. gezeigt werden konnte, daß bei den ferromagnetischen Übergangsmetallen die Austauschaufspaltung bei der Curie-Temperatur T_c nicht verschwindet [1]. Die Einbeziehung der Vielteilchen-Wechselwirkung in die Oberflächentheorie liefert Voraussagen über Ladungs- und Spindichtewellen [18], die durch Streuexperimente mit Synchrotronstrahlung überprüft werden können.

Die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie [33] hat durch Anwendung der Synchrotronstrahlung erhebliche Fortschritte bei der Messung der Dispersion von Oberflächenzuständen gebracht, wodurch detaillierte Daten, insbesondere für Halbleiteroberflächen [37], zur Überprüfung von Theorien [1,37] bereitgestellt wurden. Auch wurden Bandstrukturen von Metall-Halbleiter-Grenzflächen, die für die Mikroelektronik wichtig sind, bereits ausführlich mittels Synchrotronstrahlung untersucht [1,34,36b].

3.9 Debye-Waller-Faktoren und thermische Gitterexpansion

Die mittleren Schwingungsamplituden, die auch bei der Röntgenbeugung die Debye-Waller-Faktoren bestimmen, sind an den Oberflächen größer als im Kristallinnern, da dort die intermolekulare Bindung schwächer und die Anharmonizität der interatomaren Wechselwirkung größer ist. Um prüfen zu können, ob die Lindemann'sche Regel für den Zusammenhang zwischen mittleren Schwingungsamplituden und Schmelztemperatur auch für den Premelting-Effekt an der Oberfläche gilt, sind Messungen der mittleren Schwingungsamplituden als Funktion der Temperatur an Oberflächen notwendig. Durch XSS-Diffraktion können sowohl die mittleren Schwingungsamplituden senkrecht als auch parallel zur Oberfläche gemessen werden. Aufgrund der endlichen Eindringtiefe bei streifendem Einfall würde bei einem unrelaxierten Gitter eine Mittelung der Schwingungsamplituden über etwa 10 Atomlagen erfolgen. An den meisten bisher untersuchten freien Oberflächen wurde eine Reduzierung des äußersten Lagenabstandes um 1-15% gegenüber dem Lagenabstand im Bulk beobachtet [5]. Bei den Metallen tritt eine oszillierende Multilagenrelaxation auf, die sich auf bis zu 5 Lagen erstreckt. Diese Relaxation führt zu einer entsprechenden Aufspaltung der Beugungsreflexe, wenn die Impulsauflösung genügend hoch und die Relaxation groß genug ist. In LEED-Experimenten konnten durch kinematische Datenanalyse nur bis zu zwei verschiedene Interlagenabstände aufgelöst werden [91]. Bisher ist die Multilagenrelaxation mit XSS nur an einigen Halbleiterkristalloberflächen untersucht worden, entsprechende Experimente an Metalloberflächen, durch die z.B. die Theorien zur oszillierenden Multilagenrelaxation mit größerer Genauigkeit als durch LEED-Experimente überprüft und verschieden relaxierten Atomlagen zugeordnete Debye-Waller-Faktoren bestimmt werden können, stehen noch aus. Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der relaxationsbestimmten, lagenabhängigen Peakpositionen kann die thermische Gitterexpansion bestimmt werden, die,

verursacht durch die stärkere Anharmonizität der interatomaren Wechselwirkung normal zur Oberfläche, an der Oberfläche um einen Faktor 2-4 größer ist als im Bulk [92].

3.10 Struktur von Flüssigkeitsgrenzflächen [55,93-96]

Obwohl Flüssigkeitsgrenzflächen eine große Rolle in der Biologie und der Chemie spielen, gibt es bisher nur wenig mikroskopische Untersuchungen über ihre Struktur [55,93]. Monte-Carlo Simulationsrechnungen haben ergeben, daß die Flüssigkeit-Dampf-Grenzfläche ein charakteristisches Dichteprofil senkrecht zur Grenzfläche hat, insbesondere wurde für Metalle ein um eine mittlere Dichte oszillierendes Profil erhalten [94]. Aus Messungen der Winkelabhängigkeit des Reflexionsvermögens von Röntgenstrahlen unter streifendem Einfall wurde indirekt auf ein oszillierendes Dichteprofil an der Oberfläche von flüssigem Hg geschlossen [13]. Diese Ergebnisse sind jedoch nicht eindeutig und sollten durch Beugungsexperimente überprüft werden. Eine andere interessante Eigenschaft von Flüssigkeitsoberflächen, die durch XSS Beugungsexperimente gemessen werden kann, ist die mittlere Rauigkeit, die z.B. durch Kapillarwellen verursacht wird und für Wasser zu 0.14 nm bestimmt wurde [4,97]. Die in vielen Bereichen der Naturwissenschaft wichtigen Grenzflächen zwischen Flüssigkeiten und Festkörpern [93,95] können mit Synchrotronstrahlung erstmals mit atomarer Auflösung untersucht werden.

3.11 Zusammenfassung und Ausblick

Die Gitterstruktur und ihre Defekte, die Gitterdynamik, die Elektronenbindungsenergien und die elektronische Bandstruktur sind wesentliche physikalische Grenzflächeneigenschaften. Mit Synchrotronstrahlen können entsprechende Daten, die zur Entwicklung realistischer mikroskopischer Modelle für Grenzflächen notwendig sind, gemessen werden [103]. Die wenigen bisher durchgeführten Experimente mit Synchrotronstrahlung zur Untersuchung von Grenzflächenstrukturen haben bereits die Effektivität dieser Sonde zur Bestimmung von Grenzflächenstrukturen demonstriert. Aussichtsreich scheint auch die Untersuchung von Grenzflächen zwischen Flüssigkeiten und Festkörpern mit Synchrotronstrahlung zu sein, wobei sowohl die Grenzflächenstruktur als auch das Wetting-Verhalten untersucht werden können [93-95]. Phasenübergänge an Grenzflächen und in adsorbierten Monolagen gewinnen zunehmend an Interesse. Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang an der Pb(110) Oberfläche, deren Struktur mit Synchrotron-

strahlung analysiert wurde, konnte als Premelting-Effekt gedeutet werden [55]. Der kürzlich durch Elektronenbeugung (LEED) beobachtete Ordnungs-Unordnungs-Übergang auf der Kr(111) Oberfläche ([92] und Abb. 6) könnte z.B. durch XSS-Experimente wesentlich detaillierter und bis zur Schmelztemperatur hin untersucht werden, da die LEED-Experimente durch den hohen Dampfdruck und die schlechte Impulsauflösung begrenzt werden.

Große praktische Bedeutung für die Anwendung von Festkörpern haben Korngrenzeigenschaften. Kürzlich wurden erstmals die mittleren Schwingungsamplituden und die thermische Expansion an einer Korngrenze mit XSS untersucht [99] und es sollte auch möglich sein das Korngrenzenschmelzen [101] detailliert mit XSS zu analysieren. Auch für andere mögliche Strukturuntersuchungen an Grenzflächen, z.B. an elektrochemischen und biologischen Grenzflächen, scheint die Anwendung von XSS aussichtsreich zu sein.

4. Schlußbemerkungen

In diesem Bericht wurde aufgezeigt, daß es vielseitige und zum Teil einzigartige Anwendungsmöglichkeiten für die Synchrotronstrahlung in der Grenzflächenforschung gibt. Sowohl grundlegende Fragen als auch Fragen, die mit der Entwicklung von elektronischen und optischen Bauelementen zusammenhängen, können geklärt werden. Aus Platzgründen konnte nur eine unvollständige Übersicht über die experimentellen Methoden und die beobachteten Grenzflächenphänomene gegeben werden. Da die Analysen mittels Synchrotronstrahlen zerstörungsfrei erfolgen und da durch die hohe erreichbare Energie- und Impulsauflösung große Peak-zu-Untergrundverhältnisse bei den Messungen erzielt werden, können ausgedehnte Parameterstudien durchgeführt werden, wie sie zur Entwicklung realistischer Theorien z.B. für Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenstrukturen und der elektronischen Grenzflächenzustände benötigt werden.

Nicht eingegangen wurde in diesem Bericht u.a. auf die Anwendung der Topographie [101] und der Mikroskopie [102, 103] zur Beobachtung ausgedehnter Grenzflächenstrukturen wie Domänen und Korngrenzen. Für beide Methoden sind auch die Vorteile der Synchrotronstrahlung genutzt worden. Bei der Röntgenmikroskopie wurden bereits Auflösungen zwischen 5 und 50 nm erreicht. Nicht behandelt wurden auch chemische Reaktionen an Grenzflächen, die in vielen Bereichen der Technik eine große Rolle spielen und deren Anwendungen oft nur auf Empirie beruhen. Zu ihrem Verständnis ist die

Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Grenzflächen, wie sie hier im Zusammenhang mit der Nutzung der Synchrotronstrahlung diskutiert wurden, notwendig.

Auch konnte nur an einigen Stellen auf einen Vergleich der Synchrotronstrahlung mit anderen Sonden zur Grenzflächenanalyse [2,42] eingegangen werden. Viele Fragen zur Struktur und Dynamik an Grenzflächen lassen sich durch Anwendung der Technik des streifenden Einfalls klären, einige aussichtsreiche Anwendungsmöglichkeiten, wie die Bestimmung der lagenabhängigen Gitterrelaxationen und der mittleren Schwingungsamplituden sowie der thermischen Gitterexpansion an Metallgrenzflächen, sind jedoch noch nicht erprobt worden. Vorteilhaft für die Unterscheidung von Bulk- und Grenzflächeneigenschaften ist die Variierbarkeit der Eindringtiefe der Synchrotronstrahlung. Andererseits ist die nicht vermeidbare Mindesteindringtiefe ($\ell > 2$ nm) bei manchen Fragestellungen nachteilig und daher können Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung solche Methoden, wie die Atomstrahl-Diffraktion und -Spektroskopie sowie die Rastertunnel-Mikroskopie, mit denen die äußerste Atomlage mit hoher Auflösung analysiert werden kann, nicht ersetzen.

Bisher wurde die Synchrotronstrahlung häufig für das Studium relativ einfach zu präparierender Grenzflächen angewandt. Reaktive Grenzflächen erfordern eine aufwendigere Präparation und Voranalyse mit konventionellen Methoden, was eine räumliche Nachbarschaft von Grenzflächenlabor und Strahlungsquelle notwendig macht. Die niedrigere Brillianz der geplanten kompakten Synchrotron-Strahlungsquelle gegenüber derjenigen der im Aufbau befindlichen großen Strahlungsquellen wird sich sicher nicht nachteilig auf ihre Nutzbarkeit für die Grenzflächenforschung auswirken, wenn nur Wiggler und Undulatoren als "Strahlverstärker" verfügbar gemacht werden können.

Literatur

- [1] I.T. McGovern, D. Norman, R.H. Williams: "Surface Science with Synchrotron Radiation" in Handbook on Synchrotron Radiation, Vol. 2, ed. by G.V. Marr (North-Holland, Amsterdam 1987) p. 467
- [2] K. Rieder: "Structural Determination of Surfaces and Overlayers with Diffraction Methods" in Dynamical Phenomena at Surfaces, Interfaces and Superlattices, ed. by F. Nizzoli, K.H. Rieder, R.F. Willis, Springer Ser. Sci. Vol. 3 (Springer, Berlin, 1985) p. 2
- K. Rieder: "Experimental Methods for Determining Surface Structures and Surface Corrugations" in Structure and Dynamics of Surfaces I, Topics in Current Physics, Vol. 41 ed. by W. Schommers and P. v. Blanckenhagen (Springer, Berlin 1986) p. 17
- M.G. Lagally: "Diffraction Techniques", in Methods of Experimental Physics, Vol. 22 (Solid State Physics: Surfaces), ed. by R.L. Park and M.G. Lagally (Academic, Orlando 1985), p. 25
- [3] W. Schommers and P.v. Blanckenhagen (eds.) , Structure and Dynamics of Surfaces II, Topics in Current Physics, Vol. 43 (Springer, Berlin 1987)
- [4] J. Als-Nielsen: "Solid and Liquid Surfaces Studied by Synchrotron X-Ray Diffraction" in [3] p. 181
- [5] Structure of Surfaces II, Springer Ser. in Surface Science, Vol. 11, ed. by J.F. van der Veen and M.A. van Hove (Springer, Berlin, 1988)
- [6] F. Grey, R.L. Johnson, J.S. Petersen, R. Feidenhausl, M. Nielsen, in [5] p. 292
- M.S. Altmann, P.J. Estrup, Phys. Rev. 38, 5211 (1988)
- [7] s.G. Mochrin, Phys. Rev. Lett. 59, 304 (1987)
- [8] W.C. Murr, P. Eisenberger, A.Y. Cho: J. Appl. Phys. 50, 6927 (1979)

- [9] Y. Fujii, "X-Ray Diffraction Studies on Metallic Superlattices", in *Metallic Superlattices*, ed. by T. Shinjo and T. Takada (Elsevier, Amsterdam, 1987) 33
- [10] F.E. Christensen, A. Hornstrup, H.W. Schnopper, *J. Appl. Cryst.* 21, 252 (1988)
- [11] P.H. Fuoss, L.J. Norton, S. Brennan, *Phys. Rev. Lett.* 60, 2046 (1988)
- [12] J.W. Ryan, L. Lucas, P.D. Hatton, S. Bates: "Charakterization of Nanometer-Scale Epitaxial Structures by Grazing Incidence X-Ray Scattering", *J. de Phys.* C5-109 (1987)
- [13] C. Vottier, D.B. McWhan, E.M. Gyorgy, J. Kow, B.M. Bundschuh, B.W. Battermann, *Phys. Rev. Lett.* 56, 757 (1986)
- [14] D.E. Moncton, D. Gibbs, J. Bohr, *Nucl. Instr. Meth.* A246, 839 (1986)
- [16] B. Buras, F. Fourme, M.H.J. Koch: "X-Ray Diffraction, Principles and Applications", in *Handbook of Synchrotron Radiation*, Vol. 1B, ed. by E.E.Koch (North Holland, Amsterdam (1983), p. 1042
- [17] W. Graeff, G. Materlik, *Nucl. Instr. Meth.* 195, 97 (1982)
- [18] E. Burkel, J. Peisl, B. Dorner, *Europhys. Lett.* 3, 957 (1987)
- B. Dorner, E. Burkel, Th. Illini, J. Peisl, *Z. Phys.* B 179 (1987)
- [19] B.W. Batterman, H. Cole: "Dynamical Diffraction of X-Rays by Perfect Crystals", *Rev. Mod. Phys.* 36, 681 (1964)
- G. Materlik: "Phase Boundary Studies with X-Ray Interference Fields", *Z. Phys.* B 61, 405 (1985)
- [20] M. Bedzyk: "New Trends in X-Ray Standing Waves", *Nucl. Instr. Meth.* A266, 679 (1988)
- [21] A.E.M.J. Fischer, E. Vlieg, S.F. van der Veen, M. Clausnitzer, G. Materlik, *Phys.Rev.* B36 4769 (1987)

- [22] M.J. Bedzy, G. Materlik, Phys. Rev. B31, 4110 (1985)
- [23] D.P. Woodruff, D.L. Seymour, C.F. McCouville, C.E. Riley, M.O. Crappier, N.P. Prince, Surf. Sci. 195, 237 (1988)
- [24] E.A. Stern, S.M. Heald: "Basic Principles and Applications of EXAFS", in Handbook on Synchrotron Radiation, Vol. 1, ed. by E.E. Koch (North-Holland, Amsterdam, 1983)
- J. Stöhr: "Geometry and Bond Lengths of Chemisorbed Atoms and Molecules", Z. Phys. B61, 439 (1985)
- [25] B. Lengler: "Application of X-Ray Absorption Spectroscopy in Material Science: Status and New Trends", Z. Phys. B61, 421 (1985)
- [26] Citrin: "An Overview of SEXAFS During the Past Decade", J. Physique (Coll.) C8-437 (1986)
- [27] D. Norman: "X-Ray Absorption Spectroscopy (EXAFS and XANES) at Surfaces", J. Phys. C19, 3273 (1986)
- [28] K. Baberschke: "Surface EXAFS on Low-Z Elements", in [4] p. 174
- [29] M. Bader, A. Puschmann, J. Haase, Phys. Rev. B33, 7336 (1986)
- [30] M. Bader, A. Puschmann, C. Ocal, J. Haase, Phys. Rev. Lett. 57, 3273 (1986)
- [31] R.F. Frahm, Nucl. Instr. Meth. A276, 578 (1988)
- [32] B. Feuerbacher, B. Fittou, R.F. Willis (eds.) : Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces (John Wiley, New York, 1978)
- [33] N.V. Smith, F.J. Himpsel: "Photoelectron Spectroscopy" in Handbook on Synchrotron Radiation", Vol. 1B, ed. by E.E. Koch (North-Holland, Amsterdam, 1983) p. 905
- G. Margaritondo, J.H. Weaver: "Photoemission Spectroscopy of Valence States", in Methods of Experimental Physics, Vol. 22 (Solid State Physics: Surfaces) ed. by R.L. Park and M.G. Lagally (Academic, Orlando, 1985) p. 127

R.L. Park: "Core Level Spectroscopies", *ibid.* p. 187

- [34] C.S. Fadley: "Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy", *Prog. Surf. Sci.* 16, 275 (1984)

R.Z. Bachrach, R.D. Brigans, M.A. Olmstrad, R.I.G. Uhrberg:
"Synchrotron Radiation Studies of MBE Formed Semiconductor
Interfaces: s-GaAs and GaAs-Si" in *Surface Physics*, ed. by Xie Xide
(World Scientific, Singapore 1987) p. 1

R.M. Martin: "Band Offsets in Semiconductors - Theoretical
Calculations and Models", *ibid.* p. 19

- [35] K. Wandelt: "Photoemission Studies of Adsorbed Oxygen and Oxyd
Layers", *Surf. Sci. Rep.* 2, 1 (1982)

D. Spanjaard: "Surface Core Level Spectroscopy of Transition
Metals", *Surf. Sci. Rep.* 5, 1 (1985)

W.F. Egelhoft: "Core-Level Binding-Energy Shift at Surfaces and in
Solids", *Surf. Sci. Rep.* 6, 253 (1987)

- [36] Y. Jugnet, G. Grenet, Fran Minh Due: "Surface Core Level Shifts" in
Handbook on Synchrotron Radiation", Vol. 2, ed. by G.V. Murr
(Elsevier, Amsterdam, 1987) p. 663

L.J. Brillson: "Metal-Semiconductor Interface Studies by
Synchrotron Radiation Techniques", *ibid.*, p. 541

- [37] G.V. Hansson, R.I.G. Uhrberg: "Photoelectron Spectroscopy of
Surface States on Semiconductor Surfaces", *Surf. Sci. Rep.* 9 197
(1988)

- [38] Tai-chang Chiang: "Core-Level Photoemission Studies of Surfaces,
Interfaces and Overlayers", *CRC Critical Reviews in Solid State and
Mat. Sci.* 14, 269 (1988)

G. Rossi: "d- and f-Metal Interface Formation on Silicon", *Surf.
Sci. Rep.* 7, 1 (1987)

- [39] M.L. Knotek, *Rep. Prog. Phys.* 47, 1499 (1984)

- D. Menzel: "Structural Information from Stimulated Desorption: A Critical Assessment" in [5], p. 65
- [40] M.M. Traum, D.P. Woodruff, J. Vac. Sci. Technol. 17, 1202 (1980)
- I.W. Owen, N.B. Brookes, C.H. Richardson, O.R. Richardson, D.R. Warburton, F.M. Quin, D. Norman, G. Thornton, Surf. Sci. 178, 997 (1986)
- [41] J.E. Inglesfield: "Reconstructions and Relaxations on Metal Surfaces", Prog. Surf. Sci. 20, 105 (1985)
- P. Eisenberger, C.W. Marren, Phys. Rev. Lett. 46, 1081 (1981)
- [42] P. von Blanckenhagen, W. Schommers: "Surface Phenomena and Their Analysis by Scattering Experiments in [3], p. 1
- [43] M.S. Altman, P.J. Estrup, I.K. Robinson, Phys. Rev. B38, 5211 (1988)
- [44] I.K. Robinson, W.K. Waskiewicz, P.H. Enossy, J.B. Stark, P.A. Bennett, Phys. Rev. B33, 7013 (1986)
- K. Akimoto, J. Mizuki, T. Tatsumi, N. Aizaki, J. Matsui, Surf. Sci. 183, L297 (1987)
- [45] E. Bauer: "Phase Transitions on Single-Crystal Surfaces and in Chemisorbed Layers", in [3] p. 115
- [46] D.B. Abraham: "Surface Structure and Phase Transitions - Exact Results", in Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 10, ed. by C. Domb and J.L. Lebowitz (Academic Press, London 1986) p. 1
- [47] H.W. Diehl: "Field-Theoretical Approach to Critical Behaviour at Surfaces", *ibid.* p. 75
- K. Binder: "Critical Behaviour at Surfaces", *ibid.* Vol. 8, p. 1
- [48] R.F. Willis: "Surface Reconstruction Phase Transitions", Ber. Bunsenges. Phys. Chemie 90, 190 (1986)

- [49] R. Lipowsky: "Surface-induced order and disorder: Critical phenomena at first-order phase transitions", J. Appl. Phys. 55, 2485 (1984)
- [50] P. Blak: "Phase Transitions on Surfaces" in Chemistry and Physics of Solid Surfaces V, ed. by R. Vanselow and R. Howe (Springer, Berlin 1984) p. 317
- [51] S. Dietrich, H. Wagner: "Critical Surface Scattering of X-Rays at Grazing Angles", Z. Phys. B56, 207 (1988)
- [52] J. Als-Nielsen: "X-Ray Studies of Phase Transitions on Surfaces", Physica 126B, 145 (1984)
- [53] W. Schommers: "Statistical Mechanics of the Liquid Surface and the Effect of Premelting" in [3], p. 223
- [54] A. Trayanov, E. Tosatti: "Mean-Field Theory of Surface Melting", in [5], p. 554
- [55] P. von Blanckenhagen and W. Schommers: "Liquid Surfaces and the Effect of Premelting", erscheint in Springer Proceedings in Physics (Springer, Berlin 1989)
- [56] H. Dosch and B.W. Battermann, D.C. Wack, Phys. Rev. Lett. 56, 1144 (1986)
- [57] J.W. Chung, K. Evans-Lutterodt, E.D. Specht, R.J. Birgeneau, P.J. Estrup, A.R. Kortan, Phys. Rev. Lett. 59, 2192 (1987)
- [58] X.-M. Zhu, R. Feidenhans'l, H. Zabel, J. Als-Nielsen, R. Du, C.P. Flynn, F. Grey, Phys. Rev. B 37, 7157 (1988)
- [59] K.S. Liang, E.B. Sirota, K.L. D'Amico, G.J. Hughes, S. Sinha, Phys. Rev. Lett. 59, 2447 (1987)
- [60] M. Nielsen, J. Als-Nielsen, J. Bohr, J.P. McTague, D.E. Moncton, P.W. Stephens, Phys. Rev. B35, 1419 (1987)
- [61] W.C. Marra, P.H. Fuoss, P.E. Eisenberger, Phys. Rev. Lett. 49, 1169 (1982)

- [62] Hawrong Hong, C.J. Peters, A. Mak, R.J. Birgeneau, P.M.Horn, H. Suewatsu , Phys. Rev. B 36, 7311 (1987)
- J.G.J. Mochrie, M. Sutton, R.J. Birgeneau, P.E. Moncton, P.M. Horn: Phys. Rev. B30, 263 (1984)
- [63] J. Jupille, K.G. Purcell, E. Derby, J. Wedelken, D.A. King in [5] p. 463
- [64] S.R. Andrews, R.A. Cowley, J. Phys. C18, 6427 (1985)
- [65] I.K. Robinson, Phys. Rev. B33, 3830 (1986)
- [66] J.E. MacDonald, C. Norris, E. Vlieg, A.D. van der Gon, J.F. van der Veen, in [5], p. 439
- [67] M. Henzler: "Defects at Surfaces" in Dynamical Phenomena at Surface, Interfaces and Superlattices, Springer Ser. Surf. Sic. Vol. 3 (Springer, Berlin 1985) p. 14
- [68] I.K. Robinson, W.K. Waskiewicz, P.H. Fuoss, L.J. Norton, Phys. Rev. B37, 4325 (1985)
- [69] G. Abstreiter, H. Brugge, E. Ebert, R. Zaccchi, "Silicon-Germanium Superlattices", SPI, 792, 77(1987)
- B.A. Weinstein "Stability of Superlattices Under Pressure", *ibid.* p. 66
- E. Kasper, H. Kibbel, H. Jorke, H. Brugger, E. Friess, G. Abstreiter, Phys. Rev. B38, 3593 (1988)
- [70] M.F. Doemer, S. Brennau, J. Appl. Phys. 63, 126 (1987)
- [71] P. von Blanckenhagen: "Surface Diffusion and Layer Growth" in [3] p. 73
- [72] H. van Beijeren, I. Nolden: "The Roughening Transition" in [3], p. 259
- [73] M.P. Bruiju, H. Muller, J. Verhoeven, M.J. van der Wiel, Surf. Sci. 154, 601 (1985)

- [74] T. Mandel, M. Domke, G. Kaindl, Surf. Sci. 197, 81 (1988)
- [75] S.M. Durbin, L.E. Berman, B.W. Batterman, M.B. Brodsky, H.C. Hamaker, Phys. Rev. B37, 6682 (1988)
- [76] M. El-Batanouny, M. Stromgin, Phys. Rev. B31, 4798 (1985)
M.W. Rademann, J. Joyce, J.H. Weaver, Phys. Rev. B33, 7029 (1986)
- [77] P. Dutta, J.B. Peng, B. Lin, J.B. Ketterson and M. Prakash, Phys. Rev. Lett. 58, 2228 (1987)
- [78] K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C.A. Helm, L.A. Laxhuber, H. Möherald, Phys. Rev. Lett. 58, 2224 (1987)
- [79] M. Prakash, J.B. Peng, J.B. Ketterson, P. Dutta, Chem. Phys. Lett. 128, 354 (1986)
R.F. Fischetti, V. Skita, A.F. Garito, J.K. Blasic, Phys. Rev. B37, 4788 (1988)
- [80] R.H. Tredgold: "The Physics of Langmuir-Blodgett Films", Rep. Prog. Phys. 50, 1609 (1987)
- [81] M. Quillec: "Structural Characterization of Superlattices bhy X-Ray Diffraction", in The Physics and Fábrication of Microstructures and Microdevices (Springer Berlin 1986) p. 121
- [82] K. Ploog, W. Stolz, L. Tapfer in Thin Film Growth Techniques for Low-Dimensional Structures, ed. by R.E.C. Farrow, S.S.P. Parkin, P.J. Dopson, J.H. Neave, A.S. Arrot (Plenum, New York, 1987) p. 5
R. Clarke, "The Characterization of Modulated Metallic Structures by X-Ray Diffraction", *ibid.* p. 379
P.F. Fewster: "Probing Semiconductor MQW Structures by X-Ray Diffraction", *ibid.* p. 417
W.J. Bartels: "Characterization of Superlattices by X-Ray Diffraction", *ibid.* p. 441

- [83] E. Bauser: "The Preparation of Modulated Semiconductor Structures by Liquid Phase Epitaxy", *ibid.* p. 171
- [84] R.M. Flemming, D.B. McWhan, A.C. Gossard, M. Wigmann, R.A. Logan, J. Appl. Phys. 51, 357 (1980)
- L. Tapfer, K. Ploog, Phys. Rev. B33, 5525 (1986)
- [85] The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy, ed. by E.H.C. Parker (Plenum, New York, 1985)
- "Molecular Beam Epitaxy and Hetero Structures", ed. by L.L. Sheng and K. Ploog (Mijhoff, Dodericht, 1985)
- "Physics and Applications of Quantum Wells and Superlattices" ed. by E.E. Mendez and K. von Klitzing (Plenum, New York 1987)
- J. Cryst. Growth Vol. 81 (1987)
- [86] K. Knorr, H. Wichert, Phys. Rev. B37, 3524 (1988)
- [87] J.S. Pedersen, R. Feidenhans'l , M. Nielsen, K. Kjaer, F. Grey, R.L. Johnson, C. Reiss in [5], p. 352
- [88] L.E. Bernath, B.W. Battermann, J.M. Blakeley, Phys. Rev. B38, 5397 (1988)
- [89] B.N. Dev, G. Materlik, F. Grey, R.L. Johnson in [5] p. 340
- [90] K.A. Bertness, J.-J. Yeh, D.J. Friedman, P.H. Mahowald, A.K. Wahi, T. Kendelewicz, I. Lindau, W.E. Spicer, Phys. Rev. B38, 5406 (1988)
- F. Boscherini, J. Shapira, C. Capasso, J.H. Weaver, Phys. Rev. B37, 8022 (1986)
- [91] P. Martin, P.v. Blanckenhagen: unveröffentlichte Resultate
- [92] U. Romahn, W. Schommers, P. v. Blanckenhagen, zur Veröffentlichung eingereicht
- [93] C.A. Croxton, (ed.) "Fluid Interfacial Phenomena" (Wiley, Chichester 1986)

- [94] S.A. Rice, J. Gryko, U. Mohanty in [93] p. 255
- [95] D.P. Woodruff: "The Solid-Liquid Interface" (University Press, Cambridge 1973)
- [96] L. Bosio, M. Qumezine, J. Chem. Phys. 80, 159 (1984)
- [97] A. Braslan, M. Deutsch, P.S. Pershan, A.H. Weiss, J. Als-Nielsen, J. Bohr, Phys. Rev. Lett. 54, 114 (1985)
- [98] A. Muramatsu und W. Hanke, "Many-Body Description of Surface Elementary Excitations Application to Semiconductors" in [3] p. 347
- [99] M.R. Fitzsimons, E. Burkel, and S.L. Sass, Phys. Rev. Lett. 61, 2237 (1988)
- [100] O.G. Mouritson, M.J. Zuckermann, Phys. Rev. Lett. 58, 389 (1987)
- [101] W. Graeff: "Topography with Synchrotron Radiation", Z. Phys. B61, 469 (1985)
- [102] X-Ray Microscopy, ed. by Ping-chin Cheng and Gwo-jen Jan (Springer, Berlin 1987)
- [103] G. Margaritondo: "Introduction to Synchrotron Radiation" (University Press, Oxford 1988)

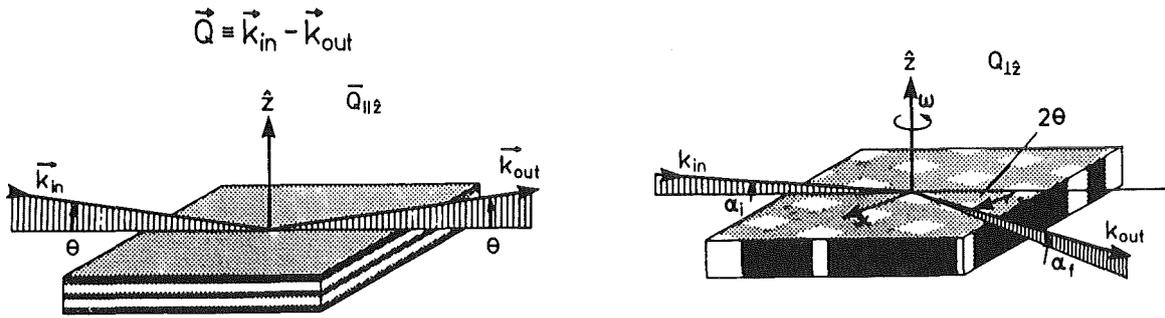


Abb. 1a

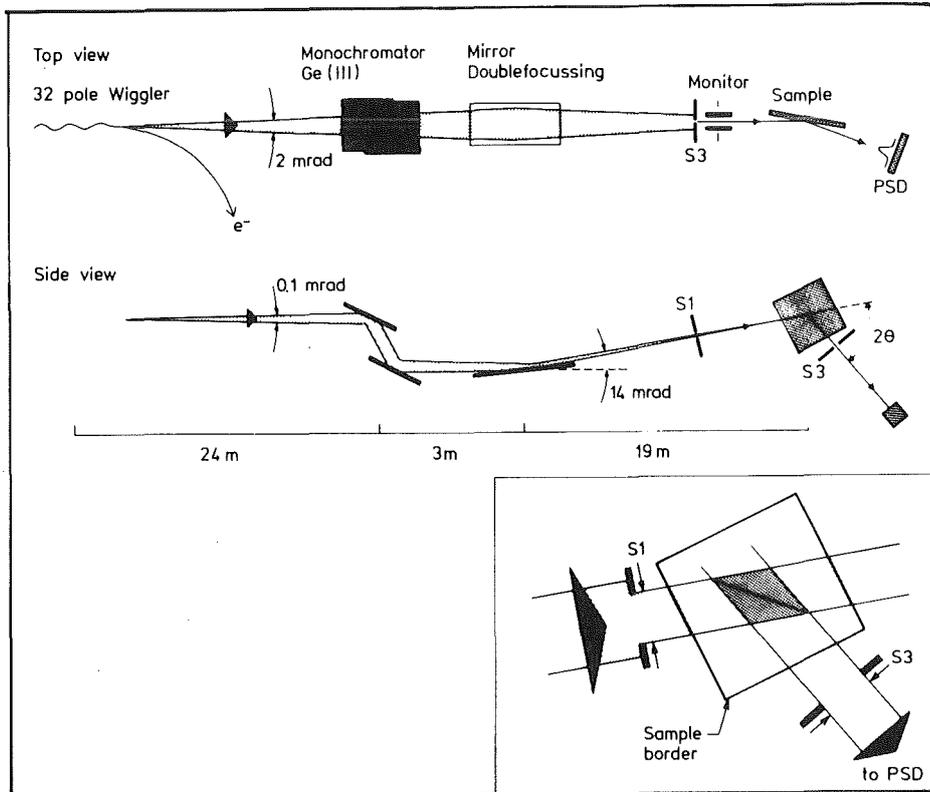


Abb. 1b

Abb. 1 Reflexions- und Diffraktionsexperimente an Grenzflächen mit Synchrotronstrahlung.

- (a) Reflexion (links) und Diffraction (rechts) unter streifendem Einfall: k_{in} , k_{out} . Wellenvektor des einfallenden bzw. austretenden Strahls; $Q, Q_{\perp}, Q_{\parallel}$ Impulsüberträge-gesamt, normal und parallel zur Oberfläche [4].
- (b) Strahlengang eines Diffraktometers für die Grenzflächenkristallographie unter streifendem Einfall (Hasylab, W₁ Beamline) [4] : Kollimation in der vertikalen Ebene ~ 0.1 mrad (mc^2/E), Ge(111)-Doppelmonochromator. Mit dem Spiegel wird der Strahl auf die Probe fokussiert und werden die Beiträge höherer Ordnung ausgefiltert. Mit dem ortsempfindlichen Detektor wird die Intensitätsverteilung normal zur Streuebene gemessen. Die Einfügung zeigt, wie die Größe der streuenden Probenoberfläche durch einfallenden und auslaufenden Strahl bestimmt wird.

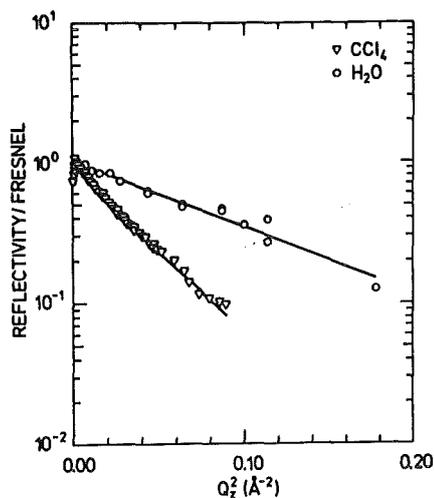


Abb. 2a

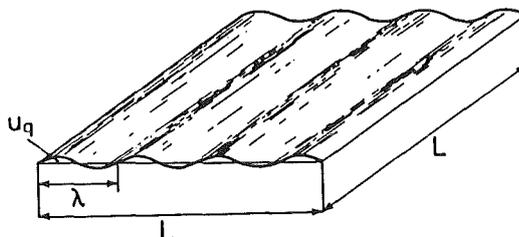


Abb. 2b

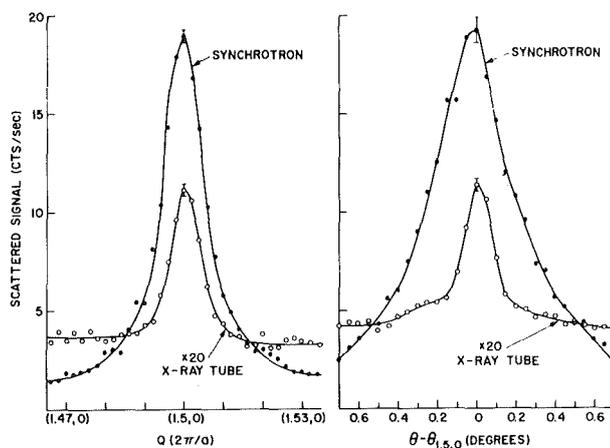
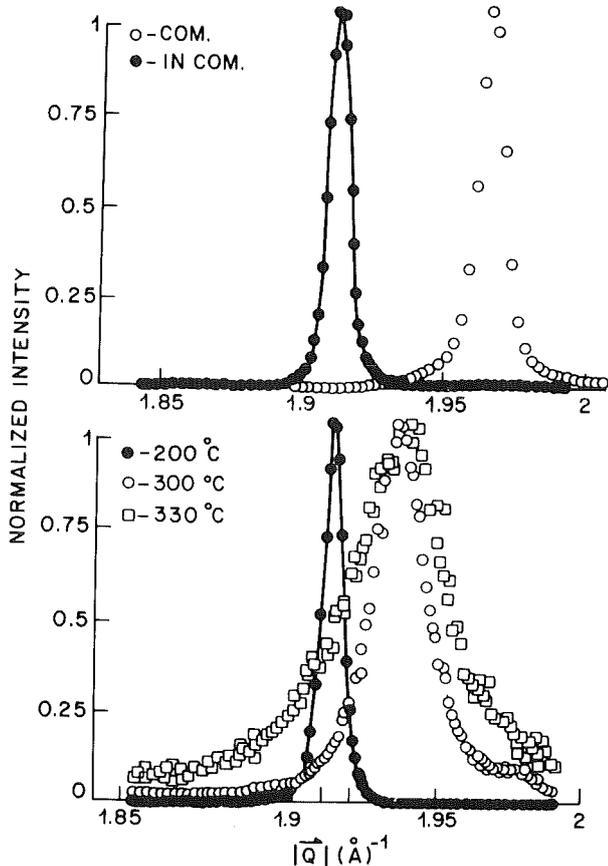


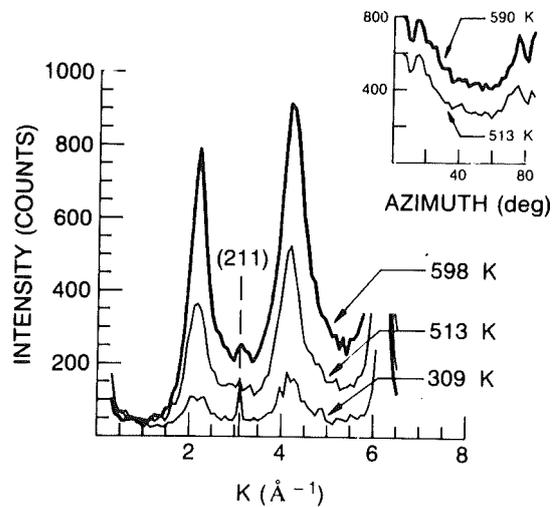
Abb. 2 Rauigkeit und Gitterstruktur an Oberflächen.

- (a) Rauigkeit von Flüssigkeitsoberflächen (HasyLab): Reflektivität als Funktion von Q_z^2 (s. Abb. 1) für Wasser und CCl_4 (links) (Die Steigung der Kurve wird durch den quadratischen Mittelwert der thermischen Auslenkung der Moleküle von der ideal flachen Oberfläche bestimmt); Veranschaulichung der Störung einer Flüssigkeitsoberfläche durch Kapillarwellen, deren potentielle Energie durch die Oberflächenspannung und die Gravitation gegeben ist (rechts) [4,97].
- (b) Oberflächenrekonstruktion (SSRL): Erste experimentelle Bestimmung einer Oberflächenrekonstruktion mittels Röntgenstrahlen- $\text{Ge}(001)(2 \times 1)$; $(3/2 \ 0)$ -Überstrukturreflex (links) und Mosaikverteilung (rechts) gemessen an einem 60 kW-Drehanodengenerator und am SSRL-Speicherring. Neben der Rekonstruktion wurden auch Gitterverzerrungen beobachtet [41b].

c)



d)



- (c) Commensurate-incommensurate Phasenübergang und Monolagen-Schmelzen (SSRL): $p(5 \times 1)$ Pb-Monolage auf Cu(110). Oben: Beugungsreflex der commensuraten (ooo) und der incommensuraten($\bullet\bullet\bullet$) Pb-Struktur. Unten: Änderung des Bragg-Reflexes als Funktion der Temperatur (daraus ergibt sich die Schmelztemperatur der incommensuraten Monolage zu 513 K (Bulk-Schmelztemperatur)=660.3 K) [61].
- (d) Premelting-Effekt an der P(110)-Oberfläche (NSLS): Dargestellt ist die Intensitätsverteilung entlang der (112)-Richtung und als Funktion des Azimutwinkels für verschiedene Temperaturen. Die mit wachsender Temperatur zunehmende Unordnung (diffuse Intensitätsverteilung) und die Anisotropie der Nahordnung (Einfügung) werden durch die Daten widerspiegelt [11].

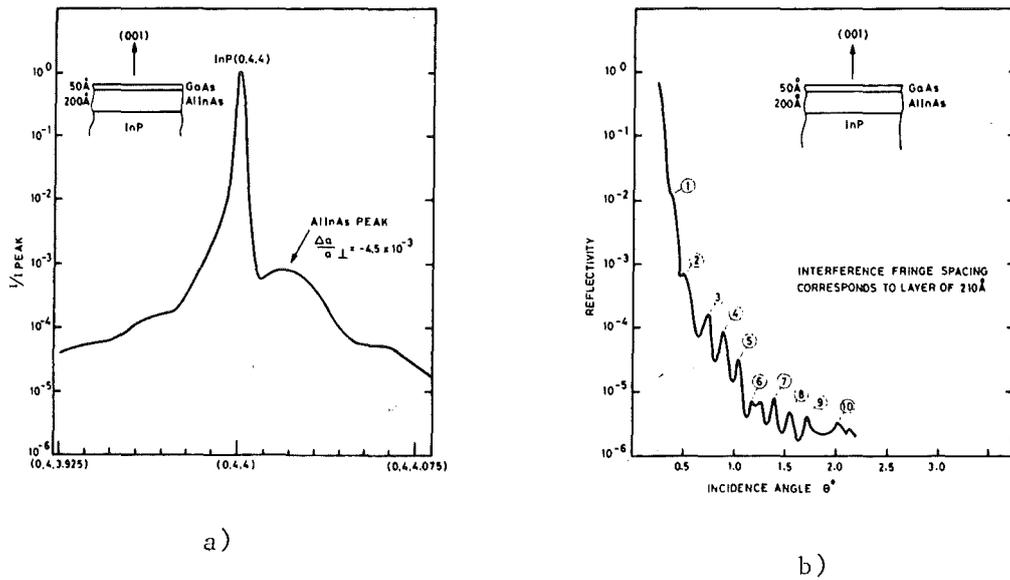
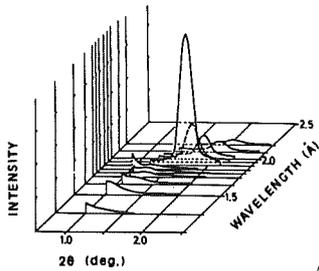
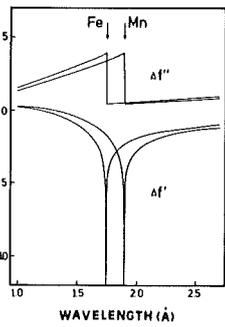
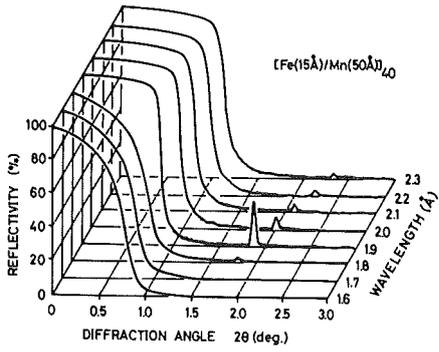
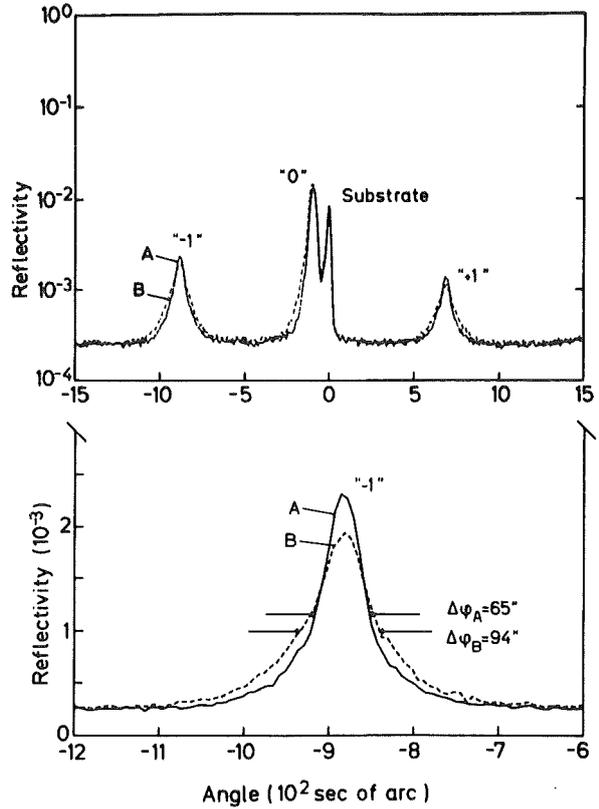


Abb. 3 Dichteprofile und Schichtdicken (Drehanodengenerator 3 kW): 20 nm AlInAs auf InP [12].

- (a) Die Gitterfehlpassung zwischen Deckschicht und Substrat ergibt sich aus der Lage des schwachen diffusen Nebenmaximums des Bragg-Reflexes, und aus dessen Breite ergibt sich die Schichtdicke.
- (b) Aus der Winkelabhängigkeit der oszillierenden Intensität ergibt sich die reale Schichtdicke (21(0.2) nm) und die Dichteänderung an der Grenzfläche ($\Delta\rho/\rho = 0.11$).



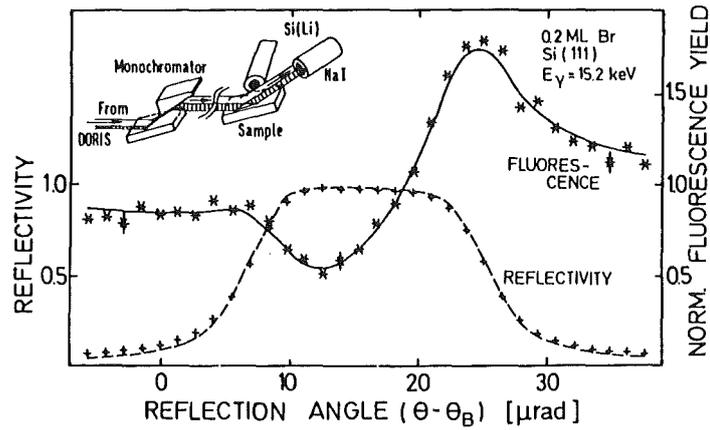
4a)



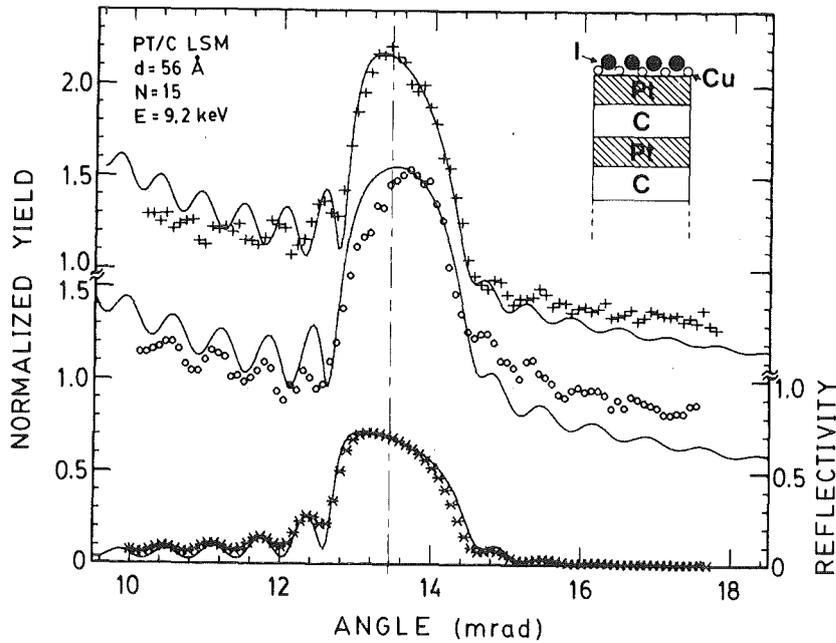
4b)

Abb. 4 Strukturen von Schichten und Übergittern (Superlattices).

- (a) Anwendung der Technik des streifenden Einfalls und der anomalen Streuung für die Untersuchung eines Übergitters (Ni/Fe). Oben: Berechnete Reflektivität für Totalreflexion und Bragg-Reflexion als Funktion der Wellenlänge der Synchrotronstrahlung in der Umgebung der K-Kante von Fe und Mn; unten: gemessene Abhängigkeit der Streuintensität von der Wellenlänge und vom Einfallswinkel (ohne Totalreflexionsbereich). Diese Resultate machen die Möglichkeit zur Kontrasterhöhung durch Ausnutzung der anomalen Streuung (Mitte) deutlich und zeigen, daß die Reflexionsverteilung und die Bragg-Peaks nebeneinander gemessen werden können, wenn die Wellenlänge geeignet gewählt wird [9].
- (b) Übergitteranalyse in normaler Diffraktionsgeometrie. Diffraktionskurven für $(\text{AlAs})_{42}(\text{GaAs})_{34}$ Übergitter in der Umgebung des (002) Reflexes bei verschiedenen Herstellungsbedingungen (A bzw. B). Aus der Lage, der Breite und der Intensität des Bragg-Reflexes und der Satelliten-Reflexe können die strukturellen Eigenschaften des Übergitters bestimmt werden [84b].



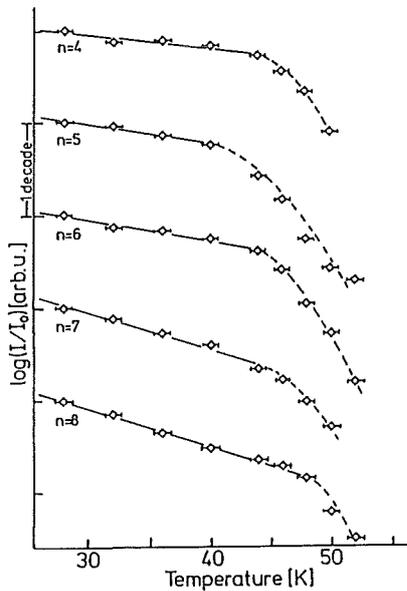
5 a)



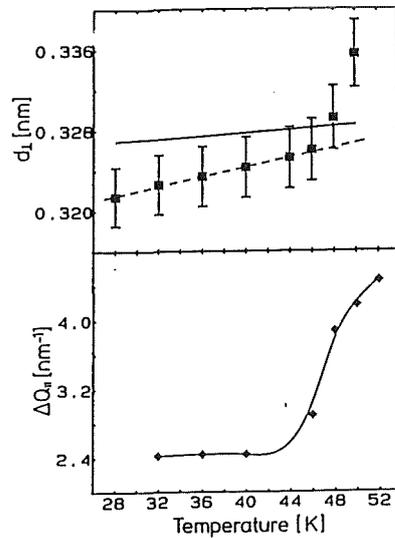
5 b)

Abb. 5 Bestimmung von Adsorbatpositionen durch stehende Wellenfelder.

- (a) Chemisorption von Br auf Si(111): Aus der Winkelabhängigkeit der Reflektivität bzw. der Fluoreszenzausbeute ergibt die Auswertung (—, ---) einen Oberflächenabstand Br-Si von $\Delta d = 0.26 \pm 0.1 \text{ nm}$ [19b].
- (b) Adsorbiertes Cu und I auf einem Pt/C-Übergitter: Jod wurde auf die Pt-Oberfläche aufgebracht und mit Cu durch Elektroabscheidung belegt. Die Messung der Reflektivität (**), der Cu-Fluoreszenz (oo) und der Jod Fluoreszenz (+++) ergab, daß I auf die Cu-Lage diffundiert ist und 0.33 nm vom Cu separiert ist. Bemerkenswert ist, daß hier der reflektierende Winkelbereich mehr als 100 mal größer ist als in (a) [22].



6 a)



6 b)

Abb. 6 Ordnungs-Unordnungsübergang an der Kr(111)-Oberfläche beobachtet durch Elektronenbeugungsexperimente (LEED [92]).

- (a) Temperaturabhängigkeit der LEED-Reflex-Intensitäten für verschiedene Elektronenenergien (Beugungsordnungen n).
- (b) Temperaturabhängigkeit des äußersten Interlagenabstandes (oben) und der Peakbreite (unten) für eine Elektronenenergie von 53 eV.

Das Verschwinden der Reflexintensitäten sowie die anormale Änderung der Peaklage (gegeben durch den äußersten Interlagenabstand) und der Peakbreite (bestimmt durch die Korrelationslänge parallel zur Oberfläche) mit steigender Temperatur für $T > 46$ K deuten auf einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang hin. LEED-Experimente können jedoch nur bis zu einem Kammerdruck von $\sim 10^{-4}$ mbar durchgeführt werden, so daß für eine detaillierte Untersuchung des Phasenübergangs bis hin zur Schmelztemperatur (116 K) Messungen mit einer anderen Sonde z.B. mit XSS, notwendig sind.

**Mechanismen der biologischen Strahlenschädigung
im Energiebereich von 4 bis 200 eV**

H. Dertinger *, W. Sontag **

* Hauptabteilung Sicherheit

** Institut für Genetik und für Toxikologie von Spaltstoffen
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Ziel des Vorhabens

Die vorgeschlagenen Experimente sollen einen Beitrag leisten zur Aufklärung der komplexen biomolekularen und zellulären Schädigungsprozesse bei ionisierender Bestrahlung, die bisher, bedingt vor allem durch die Heterogenität der Energieübertragungsprozesse, nur bruchstückhaft untersucht werden konnten. Wie im folgenden ausgeführt wird, stellt die Synchrotronstrahlung ein ideales Hilfsmittel zur Erforschung dieser Prozesse dar, die gleichermaßen für die Photobiologie, den Strahlenschutz und die medizinische Strahlenanwendung von Bedeutung sind.

Biologische Grundlagen und bisherige Strategien

Das kritische Target der zellulären Schädigung durch ionisierende Strahlung ist das Trägermolekül der genetischen Information: die Desoxyribonukleinsäure (DNA). Die Schädigung dieses komplexen Makromoleküls erfolgt nach Maßgabe des absorbierten Energiebetrages und des Ortes der primären Wechselwirkung (Phosphat-, Zucker- oder Basenbereich). Dies hat eine verwirrende Vielfalt molekularer Schädigungen der DNA und des DNA-Histonkomplexes zur Folge (verschiedene Typen von Brüchen der Nukleotidketten, Zuckerschäden, Basenveränderungen, Vernetzungen etc.), über deren biologische Bedeutung noch weitgehend Unklarheit herrscht.

Die erfolgversprechendste Strategie zur Entwirrung dieses Schadensspektrums besteht in der Verringerung der Energie der einfallenden Strahlung mit dem Ziel, die Zahl der möglichen Schadenstypen zu verringern und so zu einer Erkenntnis ihrer biologischen Relevanz zu gelangen. Zwei experimentelle Linien wurden hierbei verfolgt:

1. Inaktivierung von Zellkulturen mit weichen Röntgenstrahlen einer mittleren Energie von 280 eV.
2. Bestrahlung von biologischem Material mit sog. Vakuum-UV-Strahlung.

Aus der Abtötungskinetik der Säugetierzellen mit der polychromatischen Röntgenstrahlung ergab sich, daß für die Zellenaktivierung ein Absorptionseignis von max. 280 eV in einem kritischen Volumen von etwa 7 nm Durchmesser erforderlich ist, während aus theoretischen Überlegungen (Monte-Carlo-Rechnungen) ein kritisches Ereignis von 100 eV bei einem Targetdurchmesser von 3 nm zu erwarten ist. Diese Frage könnte durch entsprechende Experimente unter Benutzung monochromatischer Strahlung im Bereich von 100 eV Quantenenergie beantwortet werden.

Experimente mit Vakuum-UV wurden bei KfK vor ca. 10 Jahren am damaligen Institut für Strahlenbiologie durchgeführt. Hierzu wurde ein Vakuum-UV-Monochromator mit integrierter Hochleistungs-Entladungslampe gebaut, mit dessen Hilfe Photonen im Bereich von 5 bis 21 eV Quantenenergie erzeugt werden konnten. Der Umstand, daß die biologischen Proben hierbei in vacuo exponiert werden mußten, machte die Einschränkung der Versuche auf gefriergetrocknete DNA (Absorptionsmessungen) und Viren (Infektiositätstest) erforderlich. Aus Gründen zu geringer Intensität und zu kleiner Zahl brauchbarer Spektrallinien erlaubten diese Experimente keine erschöpfende Bearbeitung der interessierenden Fragestellungen und wurden deswegen abgebrochen. Überlegungen, ähnliche Versuche bei DESY in Hamburg weiterzuführen, wurden aus experimentierpraktischen Gründen aufgegeben.

Die mit Vakuum-UV erzielten und in mehreren Publikationen veröffentlichten Ergebnisse erscheinen jedoch so interessant und vielversprechend, daß eine Fortführung dieser Untersuchungen unter Bedingungen, die der biologischen Realität näher kommen (Fortfall des Vakuums, Exposition lebender Zellen) unbedingt wünschenswert ist. Wir sehen in der geplanten Synchrotronstrahlungsquelle ein geeignetes Werkzeug, um die obigen Fragestellungen erfolgreich zu bearbeiten.

Vorgeschlagene Experimente

Die Wirkung der Synchrotronstrahlung soll sowohl auf zellulärer als auch auf biomolekularer Ebene untersucht werden. Hieraus ergeben sich zwei Serien von Experimenten:

1. Bestrahlung von Säugetier- und menschlichen Zellen; Untersuchung von Abtötung und cytogenetischer Schädigung.
2. Messung des Absorptionsspektrums von DNA und DNA-Histon-Komplexen; Test auf verschiedene DNA-Schäden (Brüche, Vernetzungen etc.)

Die Bestrahlungen sollen den Energiebereich zwischen etwa 4 und 200 eV überdecken. Aus der Energieabhängigkeit der Expositions-Effekt-Beziehungen in der 1. Serie soll ein Aktionsspektrum für die Strahlung erstellt und mit dem Absorptions- und Schädigungsmuster aus der 2. Experimentserie verglichen werden. Zusätzlich sollen in der 1. Serie Erholungs- und Repairprozesse als Funktion der Energie studiert werden.

Erwartete Ergebnisse

Von besonderem Interesse ist das Übergangsbereich zwischen UV-typischer Schädigung (infolge Über-Anregung und Dissoziation) und vorherrschender Ionisationswirkung, das von der Synchrotronstrahlung überstrichen werden kann. Obwohl sich die biologische Wirkung von UV-Strahlung in verschiedenen Punkten von derjenigen ionisierender Strahlung unterscheidet, sollte aus theoretischer Sicht (Oszillator-Theorie!) ein Teil der Wirkung ionisierender Strahlung über UV-ähnliche Prozesse verlaufen. Die Möglichkeit der Einstrahlung definierter Quantenenergien läßt eine Beantwortung dieser Frage erwarten und erlaubt die Identifizierung der zugrundeliegenden Schädigungs- und Repairprozesse. Auch das Problem des mittleren Energieaufwandes pro zellulärem Schadensereignis (s. oben) kann im Zuge dieser Experimente geklärt werden.

Strahlanforderungen

- Homogene Ausleuchtung eines planen Bestrahlungsfeldes (ca. 10 cm²).
- Energiebereich 4 (20) - 200 eV.
- Halbwertsbreite für eine gegebene Energie: 5%.
- Intensität ca. 0.01 W/m².

**Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung in der
Festkörper- und Materialforschung**

J. Fink

Institut für Nukleare Festkörperphysik
Kernforschungszentrum Karlsruhe

1 Einleitung

Die elektromagnetische Strahlung ist in vielen Gebieten der Physik eine hervorragende Sonde zur Untersuchung der Materie. Geometrische Strukturen mit Dimensionen bis zu 500 nm konnten mit sichtbarem Licht aufgelöst werden. Ein großer Teil unseres Wissens über die mikroskopische Struktur von Festkörpern und Flüssigkeiten ist durch Beugung von Röntgenstrahlen erzielt worden. Neben der Aufklärung von geometrischen Strukturen wurde die elektromagnetische Strahlung auch dazu benutzt, angeregte Zustände von Materie zu untersuchen, d.h. es wurden spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. So wurden z.B. in der Atomphysik die Energiezustände der Elektronen im Atom durch Spektroskopie mit sichtbarer elektromagnetischer Strahlung vermessen. Diese Experimente führten u.a. zur Formulierung der Quantenmechanik, die die theoretische Grundlage für das mikroskopische Verhalten der Materie darstellt. Die Ursprünge der Spektroskopie mit elektromagnetischer Strahlung an Festkörpern sind einmal in optischen Reflexions- und Absorptionsmessungen mit sichtbarem Licht zu suchen. Zum anderen wurden erstmals um die Jahrhundertwende von Lenard Photoelektronen aus Festkörpern emittiert. Dieser Prozeß wurde dann 1905 von Einstein erklärt, wofür er 1921 den Nobelpreis erhielt.

Lange Zeit war der Energiebereich der Lichtquellen für spektroskopische Untersuchungen an Festkörpern ziemlich begrenzt. Im infraroten, im sichtbaren und im nahen ultravioletten Bereich gab es durchstimmbare Lampen. Mit diesen wurden z.B. sehr viele optische Experimente an Halbleitern durchgeführt, aus denen die Grundlagen zum Verständnis der Elektronenstruktur von Halbleitern abgeleitet wurden. Bei höheren Energien konnten bei einigen keV Röntgenröhren zur Spektroskopie von Festkörpern eingesetzt werden. Im Laufe der letzten 3 Jahrzehnte entwickelte sich dann die Synchrotronstrahlung (zunächst parasitär genutzt) zu einer idealen

"Lampe" für die Spektroskopie in der Festkörper- und Materialforschung. Derartige Untersuchungen stellen ein wichtiges Instrument zum mikroskopischen Verständnis makroskopischer Eigenschaften, wie z.B. der Leitfähigkeit, der Supraleitung, des Magnetismus usw., dar. Die Vorzüge der Synchrotronstrahlung sind: Hohe Intensität über einen sehr großen Spektralbereich vom Sichtbaren (3 eV) bis zur harten Röntgenstrahlung (20 keV), Polarisierbarkeit und das Vorhandensein einer Zeitstruktur. Durch den Aufbau von Wiggler und Undulatoren kann die Intensität der Synchrotronstrahlung noch einmal um bis zu zwei Größenordnungen verstärkt werden.

2. Einteilung der Experimente

In Abb. 1 sind schematisch die Wechselwirkungen von Photonen mit einem Festkörper dargestellt. Neben der Transmission ohne Wechselwirkung sowie der elastischen Reflexion von Photonen (ohne Energieverlust) treten weitere Streukanäle auf. So werden unelastisch gestreute Photonen (mit Energieverlust), Photoelektronen und Sekundärelektronen erzeugt, die in Experimenten nachgewiesen werden können.

In Abb. 2 sind die für die einzelnen Experimente typischen Übergänge im Energieschema eines Festkörpers aufgezeichnet. In der klassischen optischen Spektroskopie (OS), in der man die Intensität der reflektierten oder der transmittierten Strahlung ($E_{\text{photon}} \leq 0.01$ bis 10 eV) mißt, erzeugt man Übergänge aus den besetzten Bändern in unbesetzte Bänder. Man erhält damit Aussagen über die kombinierte Zustandsdichte von Valenzbändern und Leitungselektronenbändern. Diese Spektroskopie soll in dem vorliegenden Beitrag nicht besprochen werden. In der Photoelektronenspektroskopie mißt man die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen. Damit erhält man Aussagen über die Zustandsdichte und die Bindungsenergie der besetzten Zustände. Mit der UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) ($E_{\text{photon}} < 50$ eV) untersucht man im wesentlichen Valenzbänder, während man bei der sogenannten XPS oder ESCA (X-ray induced Photoelectron Spectroscopy oder Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) neben den Valenzbändern auch die Bindungsenergie der Rumpfniveaus (K,L,M- Schale) bestimmen kann. In der Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS) mißt man die Absorption von Röntgenstrahlung durch Übergänge aus den Rumpfniveaus in die unbesetzten Zustände in der Nähe der Fermienergie. Diese Absorptionskanten, die etwa bei der Bindungsenergie der Rumpfniveaus auftreten, werden bei kleineren

Energien $R_{ph} \leq 2$ keV durch die Intensität der Sekundärelektronen bestimmt. Diese ist proportional zur Zahl der absorbierten Photonen. Für größere Energien ($E_{ph} \geq 2$ keV) wird meistens XAS in Transmission gemessen, d.h. es wird die Intensität der transmittierten Photonen mit der der einfallenden Photonen verglichen. Dieselben Meßmethoden werden verwendet bei EXAFS Messungen (Extended X-ray Absorption Fine Structure), bei denen Anregungen aus den Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände etwa 50 eV über E_f untersucht werden. Diese Absorption wird moduliert durch die Rückstreuung von Photoelektronen durch benachbarte Atome. Je nach dem, ob konstruktive oder destruktive Interferenz herrscht, wird die Absorption erhöht oder verringert. Aus der Modulation der Absorption können Aussagen über die lokale Struktur am absorbierenden Atom gemacht werden. In Abb. 2 ist die unelastische Streuung von hochenergetischen Photonen ($E_{ph} \geq 2$ keV) nicht eingezeichnet. Dabei können Phononen oder kollektive Schwingungen des Elektronengases angeregt werden. Im folgenden sollen nun die Möglichkeiten der einzelnen spektroskopischen Untersuchungsmethoden aufgezeigt werden.

3. Photoelektronen-Spektroskopie

Eine der eindrucksvollsten Entwicklungen der Photoelektronenspektroskopie in den letzten Jahren waren sogenannte winkelabhängige Messungen, bei denen die Energie der elektronischen Zustände E als Funktion des Impulsübertrages k direkt bestimmt werden kann. Damit wurde zum ersten Mal eine genaue experimentelle Überprüfung von theoretischen Arbeiten zur Bandstruktur möglich. Es zeigte sich, daß für derartige Messungen die Durchstimbarkeit der Photonenquelle von besonderem Vorteil ist. In Abb. 3 zeigen wir den Vergleich der experimentell durch winkelaufgelöste Photoemission bestimmten Bandstruktur /1/ von Cu mit Bandstrukturrechnungen. Sie ergibt eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Dieses Beispiel zeigt ein Pilotexperiment auf diesem Gebiet. In den letzten Jahren konnte die Bandstruktur von mehr und mehr Metallen, intermetallischen Legierungen, Schichtstrukturen und Halbleitern bestimmt werden. Ein großer Teil der Arbeitsgruppen auf dem Gebiet der Festkörperspektroskopie wird auch in Zukunft versuchen, derartige Bandstrukturen an komplizierteren und neuen Systemen zu bestimmen. Da die mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen in dem Energiebereich 10-100 eV nur etwa 0.5 bis 1 nm beträgt, werden bei derartigen Messungen nur die obersten 2 bis 3 Atomlagen untersucht. Somit können Volumen- und Oberflächenzustände gemessen werden. Letztere sind

gerade in der Physik der Halbleiter von besonderer Bedeutung, da aus den Oberflächenzuständen Information über die Oberflächenstruktur von Halbleitern gewonnen werden kann. Darüber hinaus sind solche Untersuchungen äußerst interessant als Funktion der Bedeckung, da die in der Halbleitertechnologie wichtigen Grenzschichten zwischen Halbleiter und Metall untersucht werden können. Schließlich sind Änderungen der Elektronenstruktur als Funktion der Bedeckung mit Molekülen wichtig für katalytische Prozesse.

In jüngster Zeit sind auch Messungen der spin- und winkelaufgelösten Photoemission gelungen. In Abb. 4 sind derartige Spektren /2/, aufgenommen auf einer Fe(100) Oberfläche, gezeigt. Man sieht deutlich den Unterschied der Elektronenzustandsdichte zwischen Minoritätsspins (mit Spin antiparallel zur Magnetisierungsrichtung \downarrow) und dem der Majoritätsspins (mit Spin parallel zur Magnetisierungsrichtung \uparrow). Die Austauschspaltung Δ der Elektronen kann direkt aus den Spektren abgelesen werden. Aus derartigen Messungen kann ein Maximum an Information zum mikroskopischen Verständnis des Magnetismus gewonnen werden. Da die Massenspeicher der elektronischen Datenverarbeitung größtenteils auf magnetischen Schichten beruhen, gewinnen solche Untersuchungen auch an technologischer Bedeutung. In den nächsten Jahren wird die Anzahl solcher Messungen an epitaktisch aufgewachsenen dünnen Schichten der 3d Übergangsmetalle und der Selten-Erd-Metalle sicherlich zunehmen. Möglicherweise können auch magnetische Speicher, deren Inhalt durch spin-polarisierte Photoelektronen ausgelesen wird, technisch relevant werden.

Schließlich soll im Rahmen dieses Überblicks auf die sogenannte resonante Photoemission hingewiesen werden. Ihr Prinzip ist es, den Wirkungsquerschnitt für die Emission eines Photoelektrons aus einem bestimmten Atom stark zu erhöhen oder zu erniedrigen. Somit kann die Elektronenstruktur in Verbindungen und Legierungen nach der Atomzugehörigkeit selektiv untersucht werden, was zu einer weiteren Vertiefung des Verständnisses der Elektronenstruktur führen kann. Für derartige Messungen ist eine durchstimmbare Lichtquelle, wie es die Synchrotronstrahlung mit Hilfe eines Monochromators darstellt, unbedingt erforderlich. Als Beispiel werden in Abb.5 typische Photoemissionsspektren /3/ an dem neuen Hochtemperatur-Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ gezeigt. Die Einfallenergie variiert zwischen $\hbar\omega = 60$ eV (oberstes Spektrum) und $\hbar\omega = 106$ eV (unterstes Spektrum). Bei einer Einfallenergie von etwa 75 eV (mittleres Spektrum)

tritt bei etwa 13 eV ein Maximum auf, verursacht durch einen resonanten Übergang aus dem Cu 3p Niveau. Somit wird dieses Maximum einer Anregung am Cu zugeordnet und durch einen sogenannten zwei Loch-Zustand am Cu beschrieben. Aus der energetischen Lage dieses Maximums wurde geschlossen, daß die Elektron-Elektron Wechselwirkung am Cu sehr groß ist, was in theoretischen Arbeiten zur Erklärung des hohen supraleitenden Sprungpunktes berücksichtigt werden muß. Bei $\hbar\omega = 94$ eV werden Ba 5p und 5s Zustände bei 15 und 29 eV resonant erhöht durch einen Übergang aus dem Ba 4d Niveau, dessen Bindungsenergie etwas über 90 eV liegt. Derartige resonante Photoemissionsmessungen, die erst durch Synchrotronstrahlung möglich wurden, erleichtern die Zuordnung von Zuständen und ermöglichen Aussagen die mit der normalen UPS nicht erreichbar sind. Diese Methode wird sicher in Zukunft noch häufiger angewandt werden, wenn monochromatisierte durchstimmbare und hochenergetische Lichtquellen an Speicherringen aufgebaut sind.

Neben der Untersuchung von Valenzbändern bietet die Photoemissionspektroskopie auch die Möglichkeit der Untersuchung von Rumpfniveaus, wie in Abb. 2 beschrieben. Die Bindungsenergie der Rumpfelektronen hängt von der Ladung des Atoms ab. Daher bekommt man aus derartigen Messungen nicht nur eine Aussage über die Zusammensetzung, sondern auch über die Art der chemischen Bindung. Für die Entwicklung dieser äußerst effektiven Analysenmethode erhielt K. Siegbahn 1979 den Nobelpreis für Physik. Ein besonders schönes Beispiel derartiger Messungen /4/ ist in Abb. 6 dargestellt. Hier wurde die Bindungsenergie der 4 verschiedenen C-Atome in Ethyltrifluoracetat gemessen. Die kleinste Verschiebung tritt in der CH₃-Gruppe auf, da hier das C-Atom nur an H- und C-Atome gebunden ist und somit dem C wenig Ladung entzogen wird. Besonders viel Ladung wird dem C-Atom in der CF₃-Gruppe durch die stark elektronegativen F Atome entzogen, was zu einer chemischen Verschiebung von etwa 8 eV führt. Solche Messungen wurden in früherer Zeit im wesentlichen mit Al oder Mg Röntgenröhren ($\hbar\omega \approx 1500$ eV) durchgeführt. Die durchstimmbare Photonenenergie der Synchrotronstrahlung erlaubt es nun, die Informationstiefe der Photoelektronen zwischen etwa 5 und 50 zu variieren. Damit läßt sich zwischen Oberfläche und Volumeneigenschaften diskriminieren. Außerdem ist eine gezielte Untersuchung von Grenzschichten möglich. Halbleiter-Metall Grenzschichten spielen eine fundamentale Rolle in der Schaltungstechnologie integrierter Bausteine. Als Beispiel zeigen wir in Abb. 7 das Photoelektronenspektrum /5/ einer Al-InAs Grenzschicht als Funktion der Dicke einer aufgedampften

Al Schicht ($D = 0-21 \text{ \AA}$). Mit zunehmender Dicke entwickelt sich aus dem InAs-Signal ein Dublett, das auf metallisches In hinweist. Dies deutet darauf hin, daß keine einfache InAs-Al -Grenzschicht existiert, sondern daß sich in einer komplizierten Übergangsgrenzschicht AlAs und metallisches In ausbildet. Aus diesem Beispiel ist zu ersehen, daß derartige Untersuchungen von Metall-Halbleiter-Grenzschichten, aber auch Metall-Metall- und Halbleiter-Halbleiter-Grenzschichten, zu einem für die Halbleitertechnologie wichtigen Schwerpunkt der Photoelektronenspektroskopie werden wird. Weitere Grenzflächenuntersuchungen, z.B. an Korngrenzen oder Ausscheidungen, sind besonders günstig mit hoher Einfallenergie der Photonen zu untersuchen. Die räumliche Auflösung der Photoelektronenspektroskopie kann man vermutlich durch den mit Wiggeln und Omdulatoren erhöhten Photonenfluß deutlich verbessern. Damit sind auch Aussagen über die Elektronenstruktur von Mikrostrukturen, wie z.B. integrierte Bausteine, möglich.

4. Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Bei dieser Spektroskopie werden, wie schon in Abschnitt 2 beschrieben, Übergänge aus den Rumpfniveaus in die unbesetzten Leitungselektronenzustände untersucht. In erster Näherung bekommt man die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände. Da man aber Dipolauswahlregeln berücksichtigen muß, bekommt man die lokale Zustandsdichte am Ort des angeregten Atoms mit einer bestimmten Symmetrie. Regt man z.B. Elektronen aus der K Schale an (s-Elektronen), so haben die Endzustände p Symmetrie. Abb. 8 zeigt beispielhaft die Röntgenabsorptionskante der Pd 1s Elektronen aus der K Schale verglichen mit Rechnungen der unbesetzten Zustände unter Berücksichtigung der Matrixübergangselemente /6/. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Eine Bestimmung der unbesetzten Zustandsdichte mit dieser Methode ist aber nur möglich, wenn die Endzustände relativ delokalisiert sind. In dem vorangegangenen Beispiel sind es die delokalisierten 2p Zustände des Palladiums. Sind die Endzustände stärker lokalisiert, wie z.B. die 3d Elektronen der Übergangsmetalle, so tritt eine Wechselwirkung der Leitungselektronen mit dem bei der Anregung erzeugten Rumpfloch auf. Damit kann die Störung der Leitungselektronen durch eine Ladung (Rumpfloch) untersucht und somit fundamentale Eigenschaften des Vielteilchensystems abgeleitet werden. So wurden z.B. in letzter Zeit systematische Messungen an den L_{2,3} Kanten aller Übergangselemente durchgeführt /7/ und mit theoretischen Rechnungen

verglichen /8/. Im Extremfall der sehr starken Lokalisierung der Endzustände, die man z.B. bei d-f Übergängen in den Seltenen Erden beobachtet ist die Wechselwirkung mit dem Rumpfloch sehr viel größer als die Festkörpereffekte, und man beobachtet Spektren ähnlich wie an freien Atomen. Es treten Multiplettaufspaltungen der teilweise gefüllten 4f-Schale mit dem Rumpfloch in der 4d-Schale auf. Aus diesen Aufspaltungen kann durch Vergleich mit theoretischen Rechnungen auf die Spinkonfiguration des Selten-Erd-Atoms im Grundzustand geschlossen werden /9/. Wie in Abb. 9 dargestellt, sind solche Messungen auch an 3d Übergangsmetallverunreinigungen in Nichtübergangsmetallen durchgeführt worden /10/. Auch hier konnte die Spinkonfiguration des 3d-Atoms bestimmt werden. Eine weitere Anwendung der Röntgenabsorptionsspektroskopie ist die Methode des magnetischen Dichroismus /11/. Hier wird die Abhängigkeit der Übergangsmatrixelemente von der Besetzung der Unterniveaus im Grundzustand ausgenutzt. Dies bedeutet, daß man mit der XAS die lokalen magnetischen Momente, deren Orientierung relativ zur Magnetisierungsrichtung und deren Temperatur- und Feldabhängigkeit untersuchen kann. Ähnliche Untersuchungen werden in der Festkörperphysik mit Hilfe der Neutronenstreuung durchgeführt. Der magnetische Röntgendichroismus ermöglicht aber erstmals die Untersuchung des Magnetismus von Oberflächen und von sehr dünnen magnetischen Schichten. Derartige Untersuchungen sind mit der Neutronenstreuung nur sehr schwer durchführbar.

5. EXAFS

Bei der EXAFS wird, wie in Abschnitt 2 beschrieben, die Modulation der Röntgenabsorption etwa 50 eV oberhalb der Absorptionskante gemessen. Da diese Modulation durch die Rückstreuung der Photoelektronen von benachbarten Atomen entsteht, sind Aussagen über die lokale Gitterstruktur in der Nähe des absorbierenden Atoms möglich. Während also in der normalen Röntgenbeugung eine mittlere Struktur des Festkörpers bestimmt wird, kann man mit EXAFS lokale Strukturen untersuchen. Dies soll am Beispiel einer Nickellegierung mit 2 at% Titan gezeigt werden /12/. Abb. 10 zeigt die Fouriertransformation der Absorptionskante der K Kante von Titan. Man erkennt die Beiträge der verschiedenen Koordinationsschalen um das Ti Atom. Eine genaue Auswertung ergibt, daß die erste Schale der nächsten 12 Ni Atome um ein Ti Atom um $0.022 \pm 0.005 \text{ \AA}$ gegenüber reinem Ni nach außen verschoben ist. Die lokale Struktur um ein Ti Atom in NiTi sieht also anders aus als in reinem Nickel. Neben den interatomaren Abständen können

auch die Zahl der Atome in den Koordinationsschalen bestimmt werden. Diese Möglichkeiten machen EXAFS zu einer wichtigen Untersuchungsmethode der Struktur von intermetallischen Legierungen und vor allem von amorphen Legierungen. Ein großes Potential von EXAFS liegt wohl derzeit bei der Untersuchung von Oberflächenstrukturen mit einer Abtasttiefe von etwa 20 bis 100 Å. Das Hauptinteresse der industriellen Forschung auf dem Gebiet der EXAFS zielt auf die Katalyse. Katalysatoren sind Substanzen, die viele chemische Reaktionen erst ermöglichen. Eine Reihe von Katalysatoren ist amorph oder mikrokristallin, und daher sind Strukturuntersuchungen mit konventionellen Methoden schwierig. Außerdem sind viele Katalysatoren aus mehreren Phasen zusammengesetzt. EXAFS ist daher eine ideale Methode für Strukturuntersuchungen an Katalysatoren, da sie keine gemittelte Information, sondern lokale Information um das absorbierende Atom liefert und darüber hinaus eine elementspezifische Methode ist. Für die angewandte Forschung ist die Möglichkeit von EXAFS-Messungen an Katalysatoren, während Reaktionen unter industriellen Bedingungen ablaufen, wohl die aufregendste.

Am Ende dieses Abschnittes soll noch darauf hingewiesen werden, daß ein aktives Gebiet von EXAFS die Struktur von biologischen Molekülen ist. Insbesondere sind in den letzten Jahren zahlreiche Strukturuntersuchungen an Metallproteinen durchgeführt worden /13/. Auch in Zukunft wird die Anwendung der Synchrotronstrahlung mittels EXAFS in der Biologie ein zentraler Punkt sein.

6. Inelastische Röntgenstreuung

Durch inelastische Röntgenstreuung ist die impulsabhängige Anregung von Elektronen im Festkörper meßbar. Damit kann allgemein der dynamische Strukturfaktor $S(q, \omega)$ bestimmt werden, der Anregungen des Elektronensystems als Funktion des Impulsübertrages q und der Frequenz ω beschreibt und aus dem die allgemeine dielektrische Funktion $\epsilon(q, \omega)$ berechnet werden kann. Typische Anregungen sind Plasmonen oder Interbandübergänge, d.h. mit Hilfe der inelastischen Röntgenstreuung ist es möglich, sehr allgemeine Aussagen über die Elektronenstruktur von Festkörpern herauszubekommen. Mit dieser Methode, die erst in den letzten Jahren systematisch ausgebaut wurde, konnten z.B. kollektive Anregungen und Einteilchenanregungen in Li bestimmt werden /14/. Typische Resultate sind in Abb. 11 dargestellt. Sie zeigen die Dispersion des Plasmons bei sehr hohen Impulsüberträgen, die

bisher bei der inelastischen Elektronenstreuung nicht zugänglich waren. Außerdem ist eine Kombination von Intra- und Interbandübergängen sichtbar, die Information über die Bandstruktur liefert.

In allerjüngster Zeit ist es gelungen, die Energieauflösung bei der inelastischen Röntgenstreuung so zu verbessern, daß sogar Phononen gemessen werden können. In Abb. 12 zeigen wir ein mit inelastischer Röntgenstreuung gemessenes Phonon an Graphit /15/. Die in diesem Pilotexperiment aufgezeigten Möglichkeiten deuten darauf hin, daß in Ergänzung zur Neutronenstreuung, optische Phononen in Zukunft mehr und mehr mit inelastischer Röntgenstreuung untersucht werden.

7. Zusammenfassung

Aus der Synchrotronstrahlung, die früher ein Abfallprodukt von großen Elektronenbeschleunigern war, ist heute eines der wichtigsten Instrumente in der Festkörper- und Materialforschung geworden. Insbesondere die spektroskopischen Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung nehmen von Jahr zu Jahr zu. Schwerpunkte sind zur Zeit: Elektronenstruktur von hochkorrelierten Elektronensystemen, Hybridisierungsphänomene in Festkörpern, die Elektronenstruktur und Gitterstruktur von Oberflächen und Grenzflächen, die Struktur von amorphen Festkörpern sowie die Struktur von biologischen Substanzen. Derzeit wird es immer schwieriger, für solche Untersuchungen Strahlzeiten an bestehenden Speicherringen zu bekommen. Es wäre daher, auch wegen der technologischen Relevanz solcher spektroskopischer Untersuchungen für z. B. die Halbleitertechnologie oder die Katalyse, dringend erforderlich, die vorhandenen Kapazitäten auszubauen.

Literaturzitate

1. P. Thiry, D. Chandesris, J. Lecante, C. Guillot, P. Pinchaux und Y. Petroff, Phys. Rev. Lett. 43, 83 (1979)
2. E. Kisker, K. Schröder, W. Gudat und M. Campagna, Phys. Rev. B 31, 329 (1985)
3. R.L. Kurtz, R.L. Stockbauer, D. Mueller, A. Shik, L.E. Toth, M. Osofsky und S.A. Wolf, Phys. Rev. B 35, 8818 (1987)
4. U. Gelius, E. Basilier, S. Svensson, T. Bergmark und K. Siegbahn, J. Electron Spectrosc. 2, 405 (1987)
5. L.G. Richter et al., MPI für Festkörperforschung, Bessy I 1986, wird veröffentlicht
6. J.E. Müller und J.W. Wilkins, Phys. Rev. B 29, 4331 (1984)
7. J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, B. Scheerer, W. Speier, F.U. Hillebrecht, J.C. Fuggle, J. Zaanen und G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 32, 4899 (1985)
8. J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J. Fink, W. Speier und J.C. Fuggle, Phys. Rev. B 32, 4905 (1985)
9. B.T. Thole, G. van der Laan, J.C. Fuggle, G.A. Sawatzky, R.C. Karnatak und J.-M. Esteve, Phys. Rev. 32, 5107 (1985)
10. B.T. Thole, R.D. Cowan, G.A. Sawatzky, J. Fink und J.C. Fuggle, Phys. Rev. B 31, 6856 (1985)
11. B.T. Thole, G. van der Laan und G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. 55, 2086 (1985)
12. B. Lengeler, in Synchrotronstrahlung in der Festkörperstrahlung, KFA Jülich (1987), S. 18.3
13. Biophysics and Synchrotron Radiation, Ed. A. Bianconi und A. Congin Castellano, Springer Verlag, Berlin 1987
14. W. Schülke, H. Nagasawa, S. Mourikis und P. Lanzki, Phys. Rev. B 33, 6744 (1986)
15. E. Burkel, J. Peisl und B. Dorner, Europhys. Lett. 3, 957 (1987).

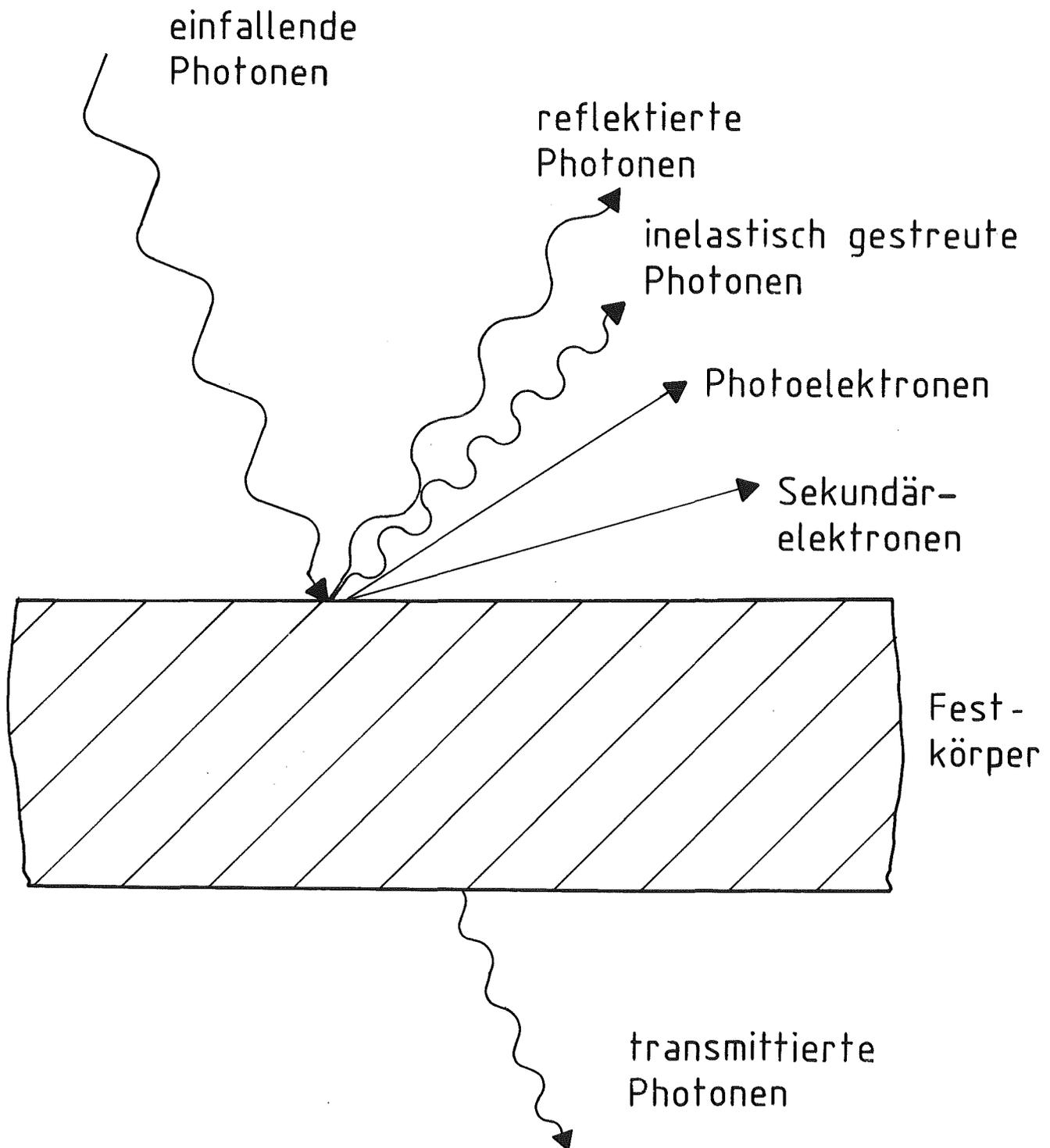


Abb. 1: Wechselwirkung der Synchrotronstrahlung mit dem Festkörper. Neben der Transmission und Reflektion liefern auch inelastisch gestreute Photonen, Photoelektronen und Sekundärelektronen Auskunft über Elektronenstruktur und über die Gitterstruktur von Festkörpern.

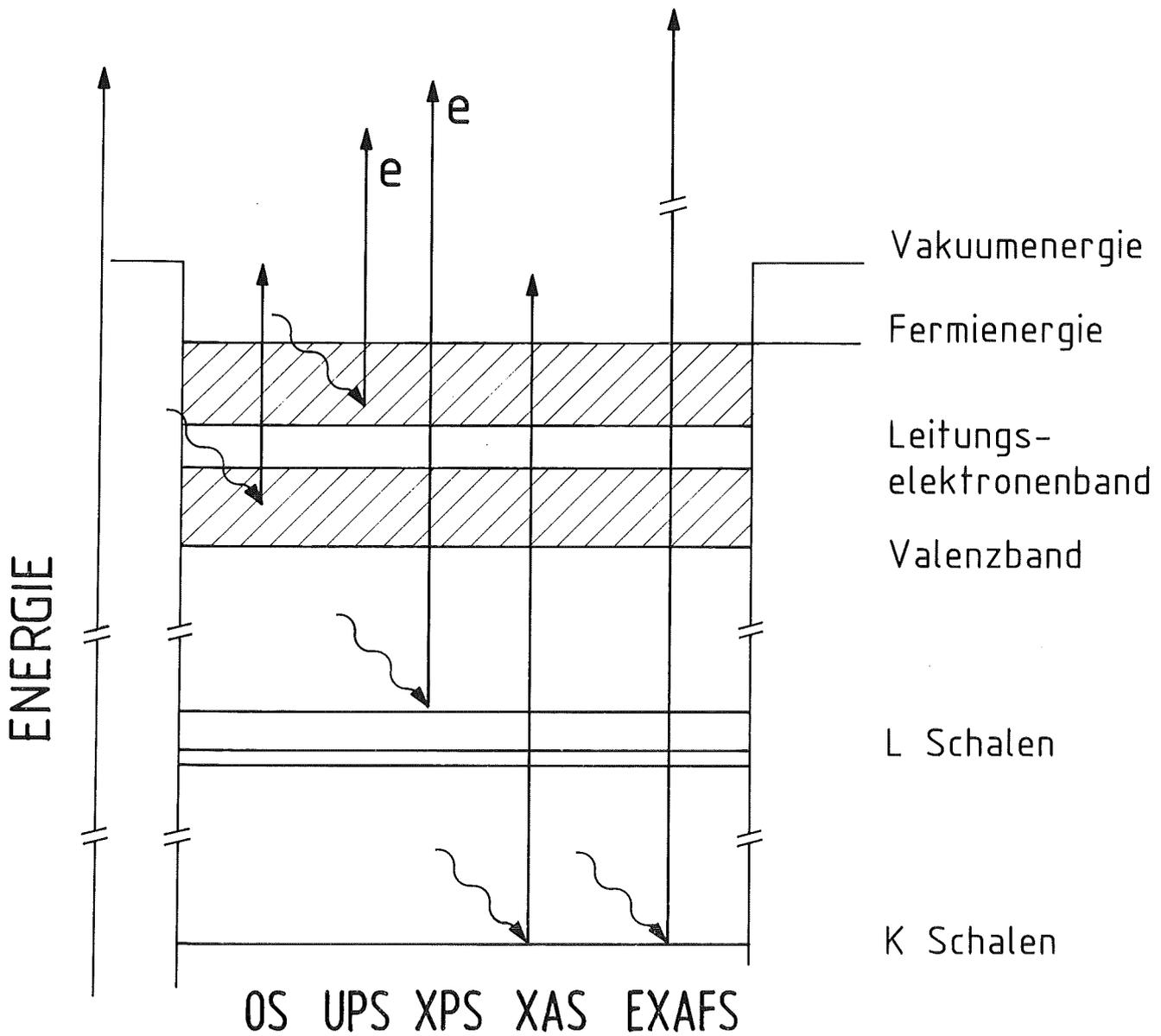


Abb. 2: Energieniveau-Schema eines Festkörpers und in der Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung benutzte Übergänge. OS: Optische Spektroskopie, UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, XPS: X-ray induced Photoelectron Spectroscopy, XAS: X-ray Absorption Spectroscopy, EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure.

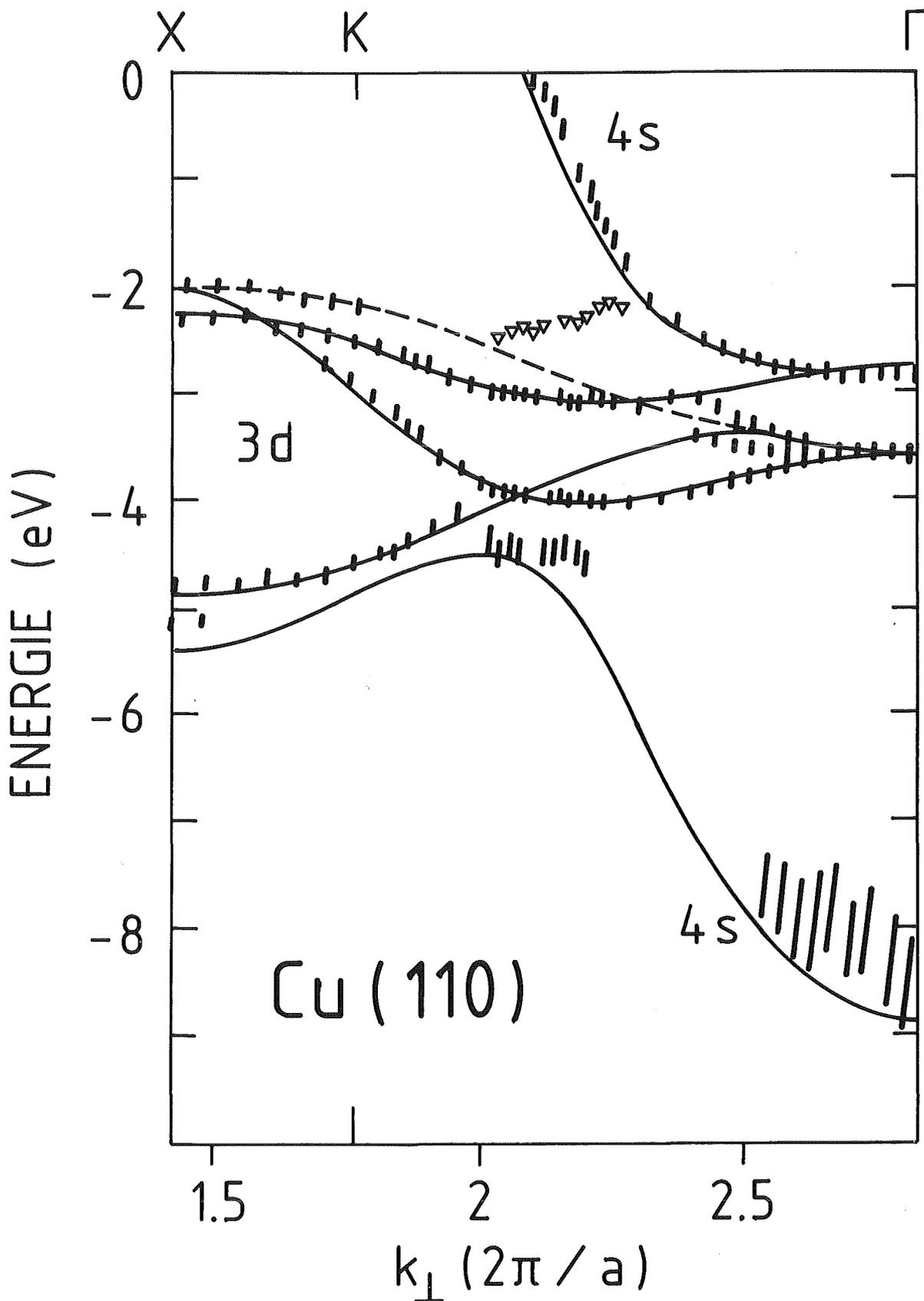


Abb. 3: Experimentell bestimmte Bandstruktur für Cu in der Γ X Richtung. Die ausgezogenen Linien sind theoretische Berechnungen der Bandstruktur. Man sieht deutlich das sehr breite 4s Band von -9 bis 0 eV sowie die 5 besetzten 3d Bänder (nach Thiry et al., 1979).

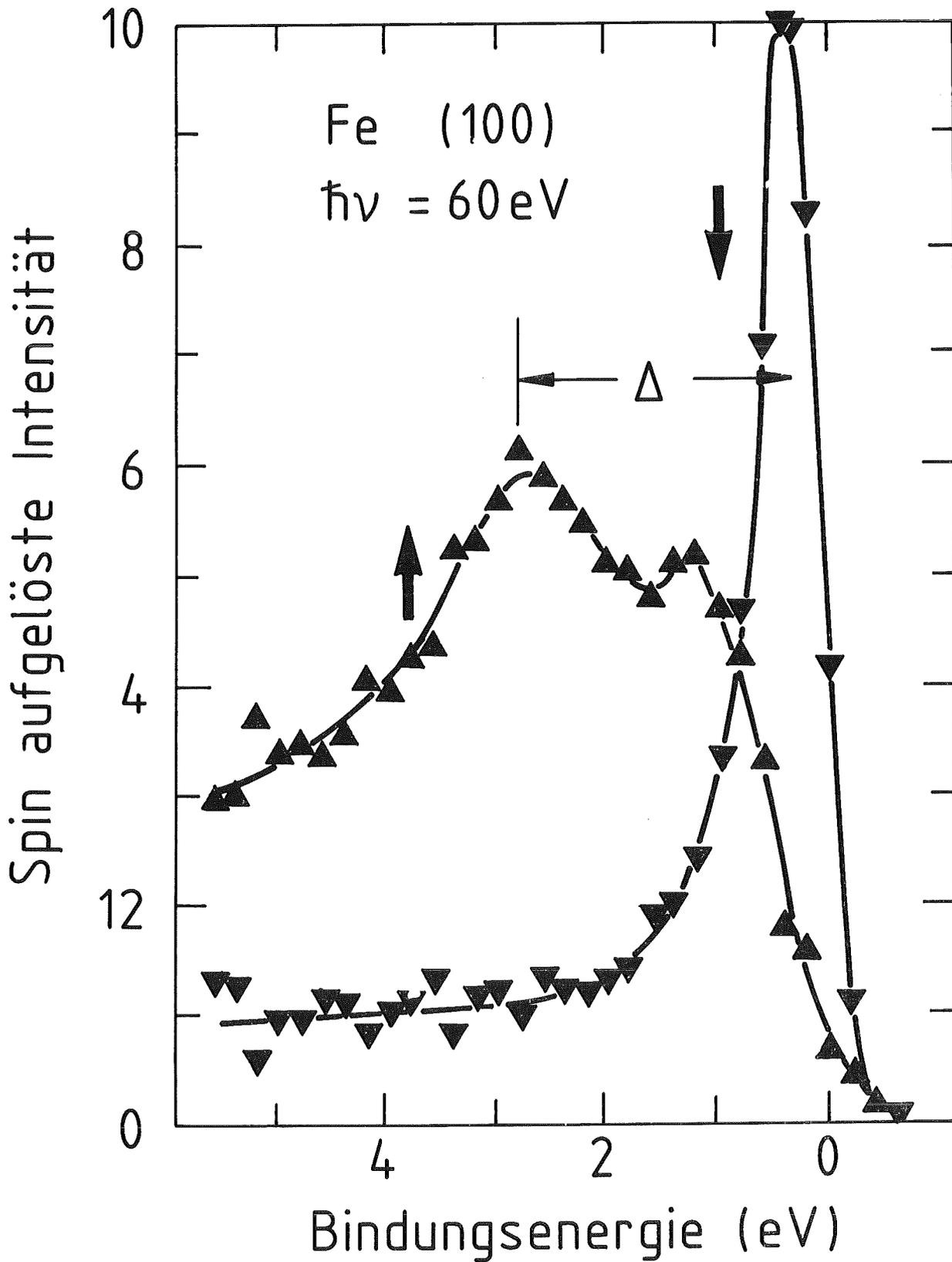


Abb. 4: Spinaufgelöste Zustandsdichten der besetzten 3d Zustände von Fe, gemessen an einer (100) Oberfläche. ↓: Minoritätsspins mit antiparallelem Spin zur Magnetisierungsrichtung. ↑: Majoritätsspins mit parallelem Spin zur Magnetisierungsrichtung. Δ ist die Austauschspaltung (nach Kisker et al., 1985).

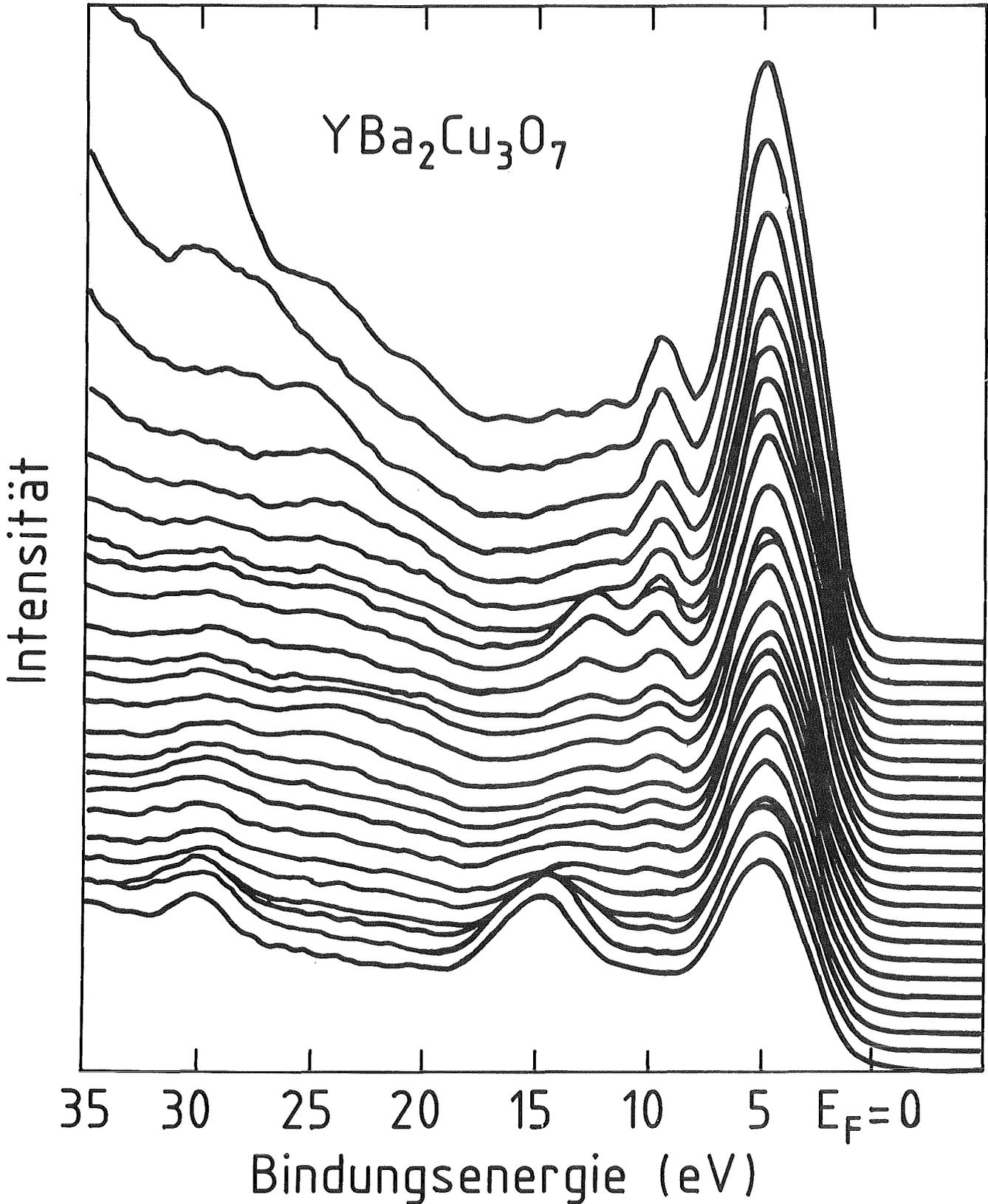


Abb. 5: Photoelektronenspektren an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Die oberste Kurve ist mit einer Photonenenergie $\hbar\omega = 60$ eV aufgenommen, die unterste mit $\hbar\omega = 106$ eV. Bei etwa $\hbar\omega = 75$ eV beobachtet man einen Satelliten bei der Bindungsenergie 13 eV (nach Kurtz et al., 1987).

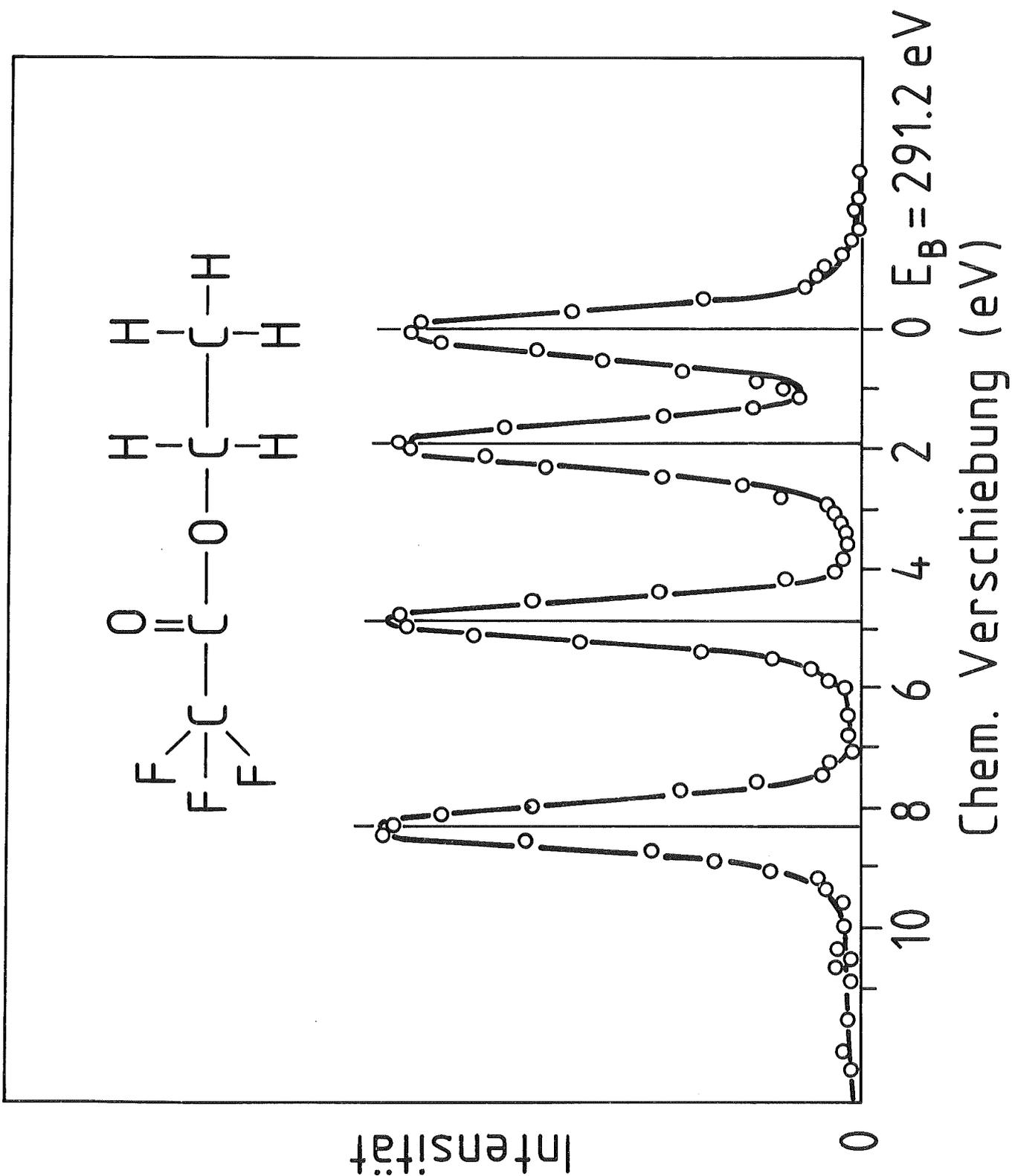


Abb. 6: Röntgen-Photoemissionsspektren für das Gas Ethyltrifluoracetat in dem Bereich der Kohlenstoff 1s (K Schale) Bindungsenergie. Die chemischen Verschiebungen der vier verschiedenen Kohlenstoffe sind klar zu sehen (nach Gelius et al., 1974).

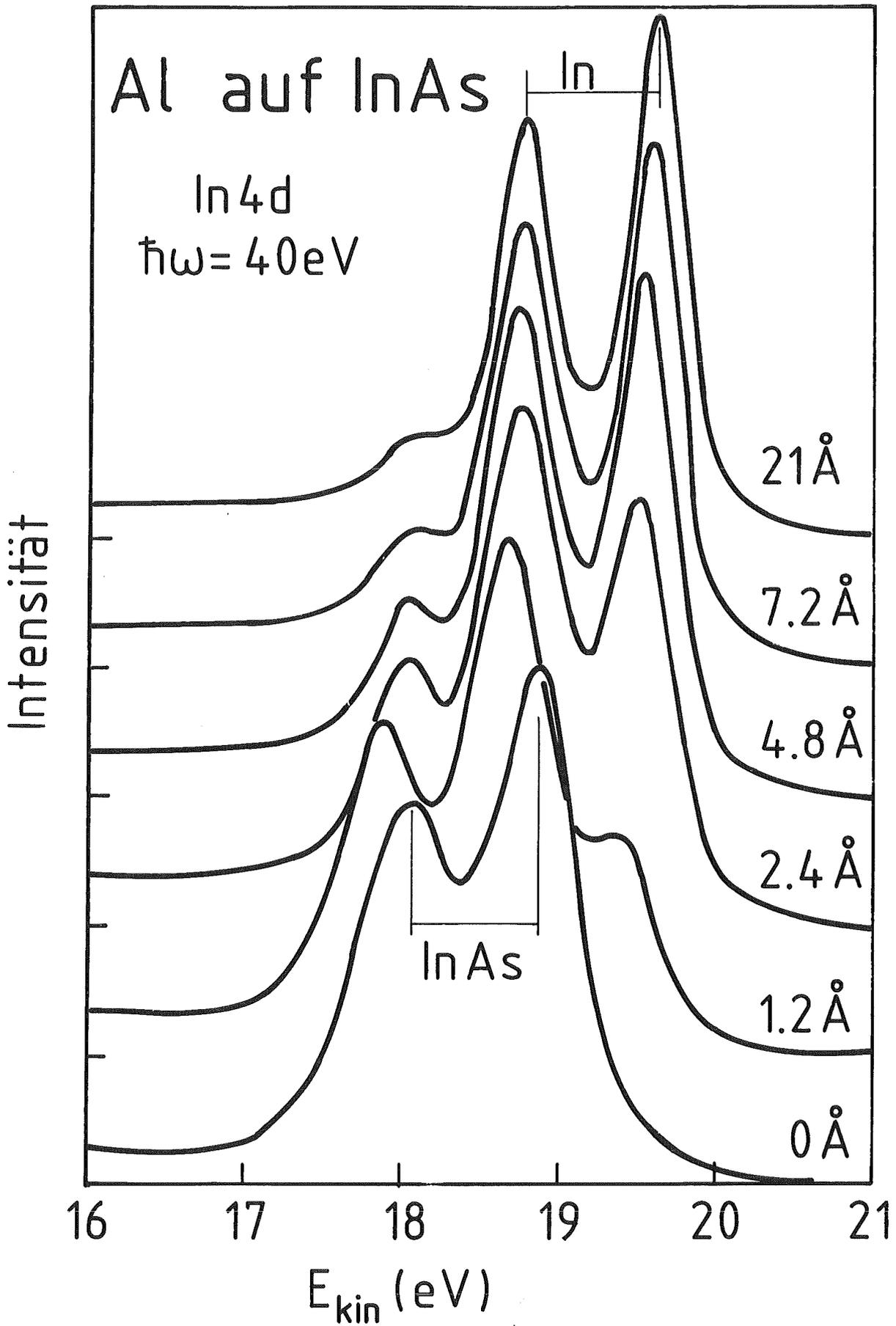


Abb. 7: Photoelektronenspektren der In 4d Rumpfniveaus in Abhängigkeit von der Dicke (0-21 Å) einer Al-Schicht, die auf eine InAs-Spaltfläche aufgedampft wurde. Bei 21 Å dominieren die für metallisches In charakteristischen Linien, d.h. es bildet sich metallisches In in der Grenzschicht aus. Nur ein schwaches InAs Signal bleibt sichtbar (nach Richter et al., 1986).

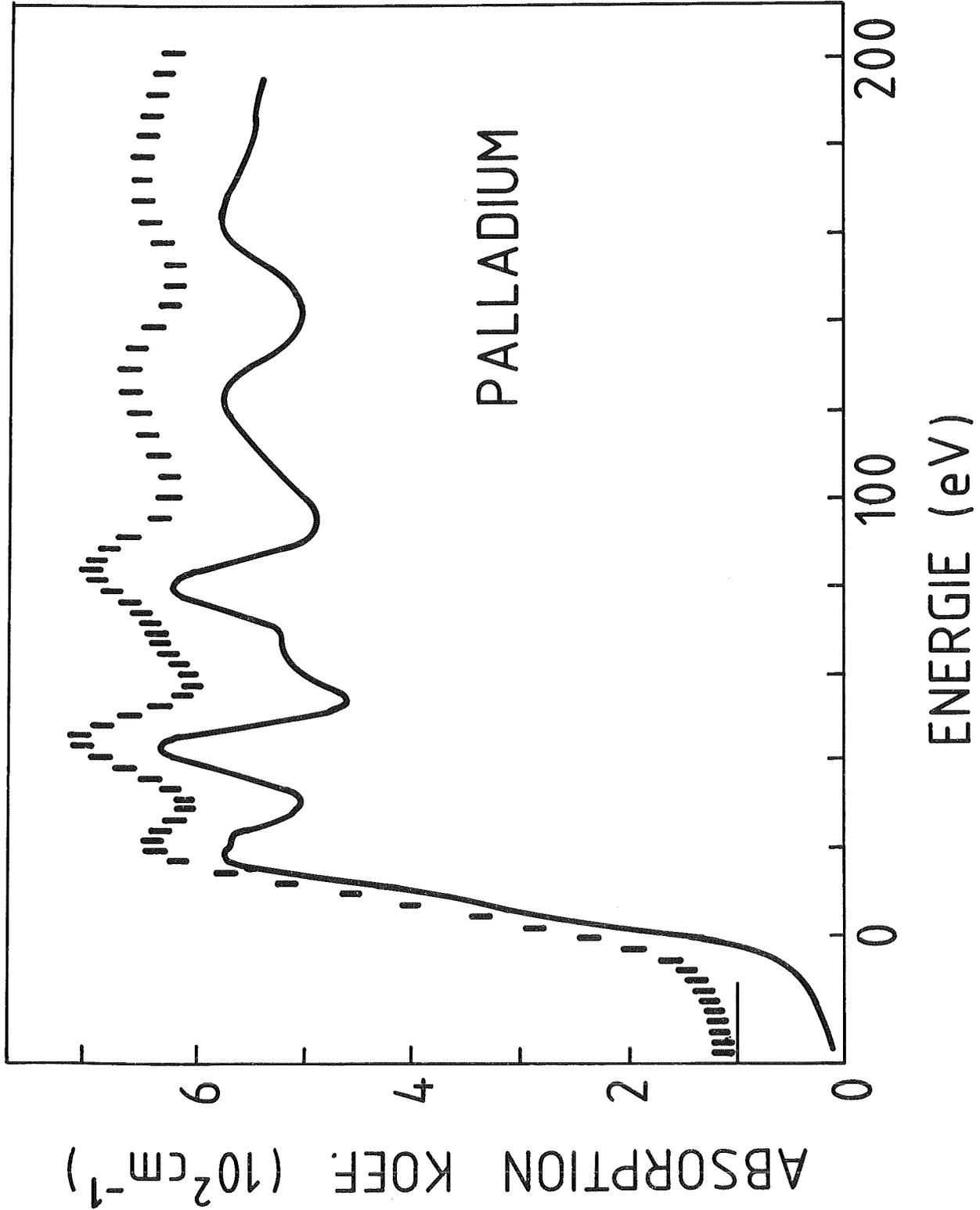


Abb. 8: Absorptionskante der K-Schale von Pd Metall. ... Experimentelle Kurve; — berechnete Kurve, Zustandsdichte der unbesetzten Zustände gewichtet mit Übergangsmatrixelementen (nach Müller und Wilkins, 1984).

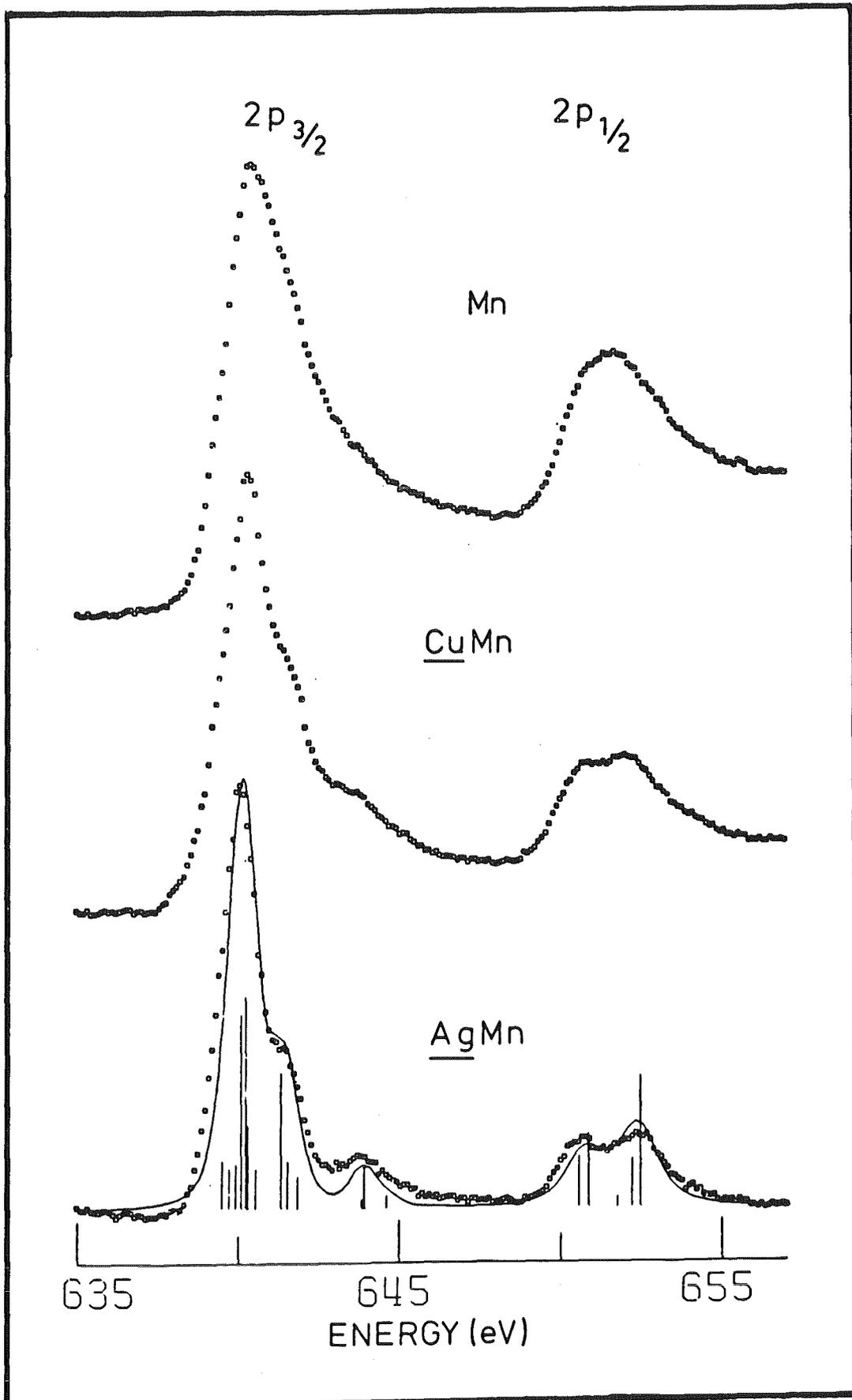


Abb. 9: Absorptionskanten der L_{2,3} Schale ($2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Rumpfungszustände) von Mn Metall, Mn in Cu Metall und Mn in Ag Metall. In den verdünnten Systemen ist deutlich eine Multiplettaufspaltung zu sehen. Aus dem Vergleich mit theoretischen Rechnungen (ausgezogene Linie) ergibt sich der Spin des Mn Atoms zu $S = 5/2$ (nach Thole et al., 1985).

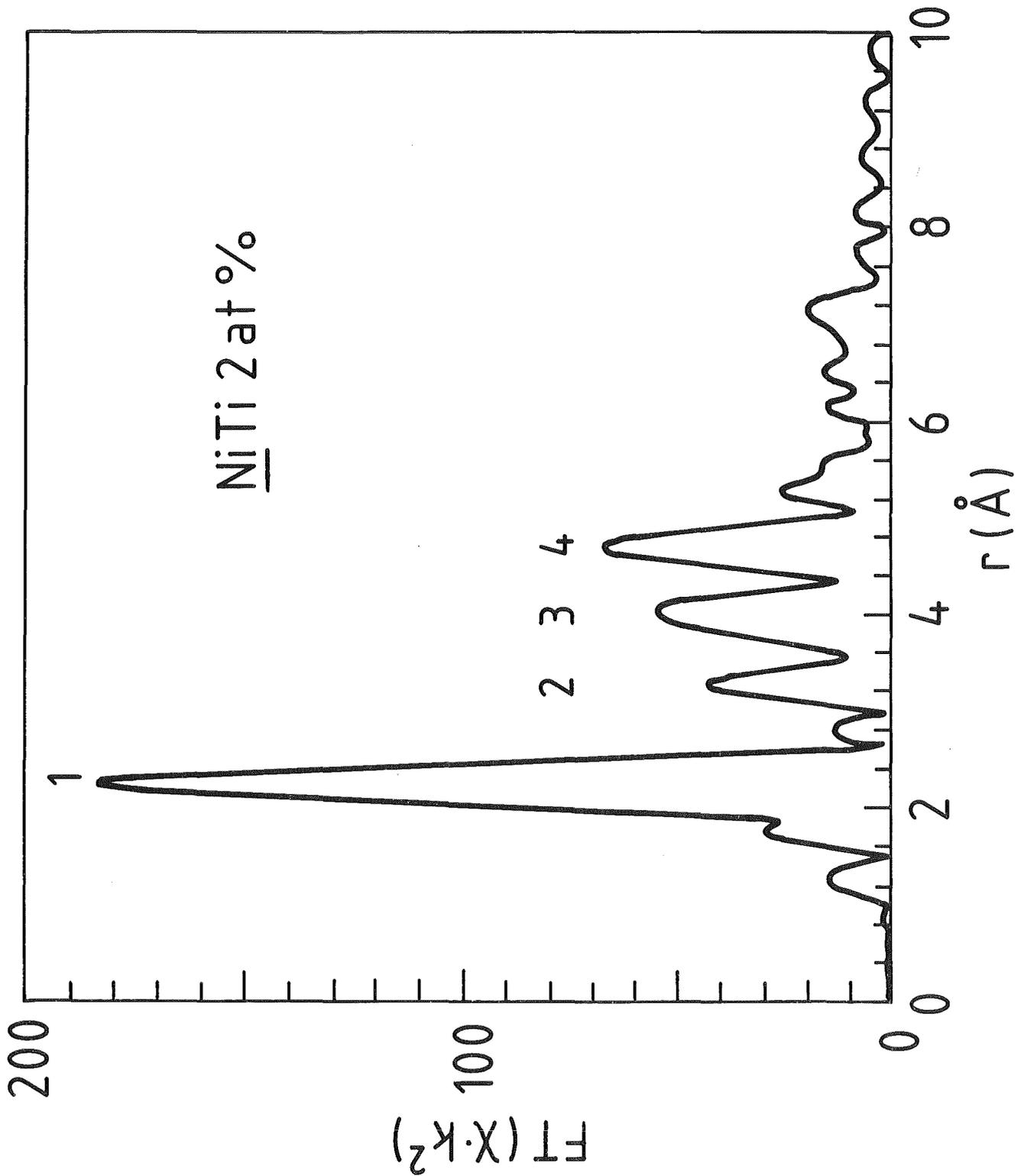


Abb. 10: Fouriertransformation der EXAFS Modulation an der Ti K Kante für eine Nickellegierung mit 2 at% Ti. Man sieht bis zu vier Koordinationsschalen um das Ti Atom. Daraus läßt sich die lokale Struktur um ein Ti Atom ablesen (nach Lengeler, 1987).

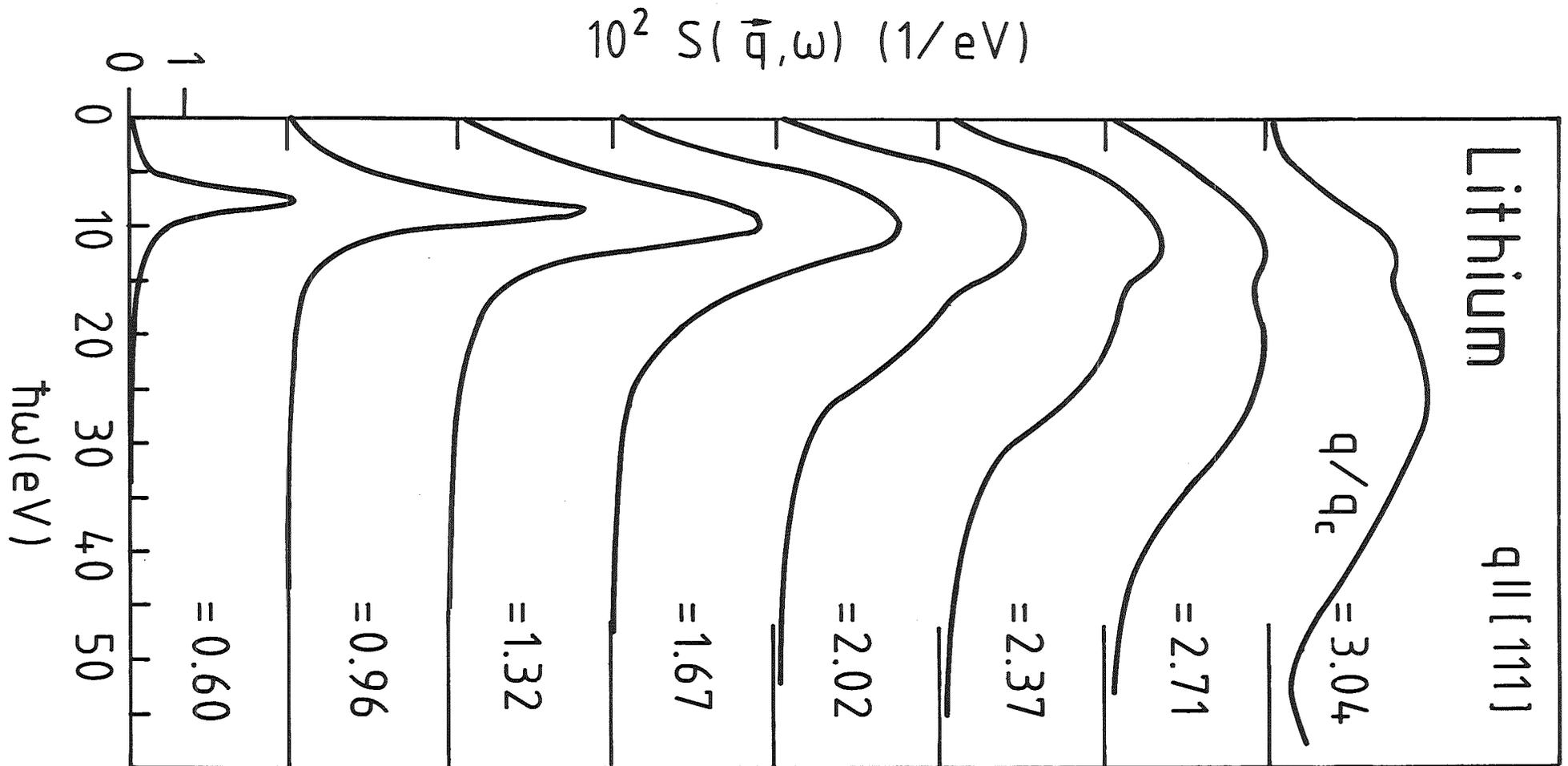


Abb. 11: Dynamischer Strukturfaktor $S(q, \omega)$ für Lithium parallel zur $[111]$ Richtung für verschiedene Impulsüberträge q . Für kleine q ist das Plasmon bei 7 eV beobachtbar. Bei größerem q tritt eine Verbreiterung und eine Verschiebung des Plasmons auf. Zusätzlich werden an der niederenergetischen Flanke des Plasmons Inter- und Intrabandübergänge beobachtet (nach Schülke et al., 1986).

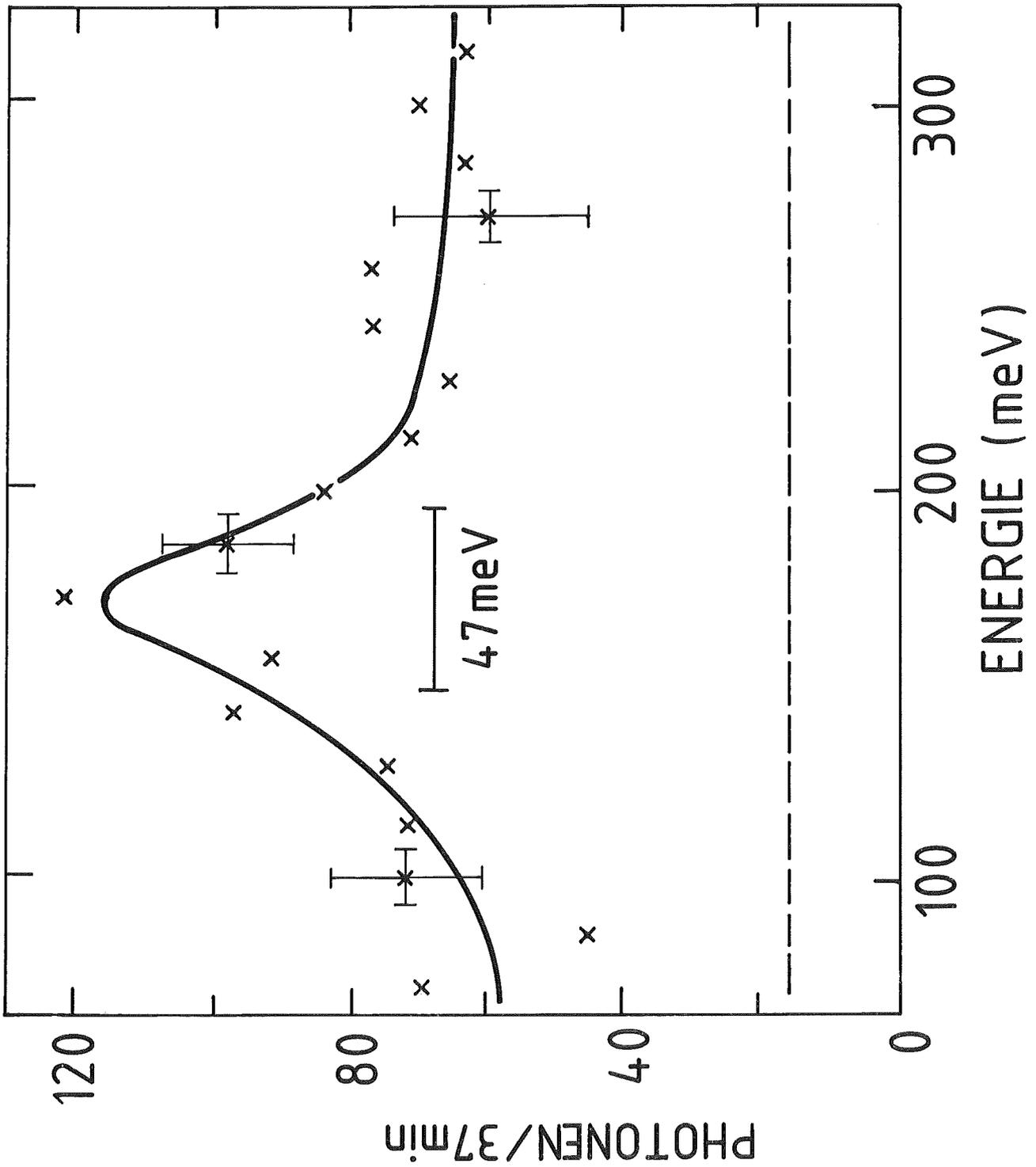


Abb. 12: Inelastische Streuung von 14 keV Röntgenquanten an einem Graphiteinkristall. Es konnte mit einer Auflösung von einigen hundertstel eV ein optisches Phonon von Graphit beobachtet werden (nach Burkel et al., 1987).

**Zur Spektroskopie biologischer Systeme mit Synchrotronstrahlung:
Die Anwendung von EXAFS und XANES auf Metall-Proteine**

H. Appel

Institut für Experimentelle Kernphysik

Universität Karlsruhe

Einführung

Die seit Mitte der 70er Jahre verfügbaren Synchrotron-Strahlungsquellen haben für die Spektroskopie biologischer Systeme neue Wege eröffnet: Die hohen Strahlungsintensitäten zusammen mit den erreichbaren Energieschärfen ermöglichen Strukturuntersuchungen an Makromolekülen mit vorher nicht erreichbarer Auflösung und Informationsbreite.

Neben den klassischen Verfahren der Röntgenbeugung sind dabei insbesondere XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)- und EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)-Studien in den Vordergrund getreten. Die beiden Spektrumsbereiche wurden früher Kossel- bzw. Kronig-Regionen genannt. Den XANES-Bereich erstreckt man heute bis etwa 50 eV oberhalb der Absorptionskante. Man bezieht Vielfachstreuresonanzen der Photoelektronen mit in die Analyse ein. Mithilfe der atomaren Korrelationen höherer Ordnung läßt sich dann geometrische Information über die Ligandenanordnung um das Atom und damit eine Aussage über das stereochemische Gesamtbild der Umgebung erhalten /1/. Daran schließt sich der EXAFS-Bereich an (s. Fig. 1). Er ist bislang theoretisch ausführlicher behandelt worden /2,3/. Der niederenergetische Teil des Spektrums, der die wesentliche Information über die weiter entfernten Elektronenschalen enthält, erfordert vergleichsweise anspruchsvolle mathematische Behandlung. Doch sind inzwischen vereinfachte und dennoch aussagekräftige Auswertprogramme erstellt worden /4/. Für höhere Elektronenenergien reicht in den meisten Fällen die Annahme von Einfachstreuung der Photoelektronen an den benachbarten Atomen aus. Die Absorption wird moduliert durch die Interferenz der auslaufenden Welle des Photoelektrons mit der an den Nachbaratomen gestreuten. Mithilfe des Interferenzmusters kann lokale Information, wie z.B. Aussagen über die nächsten Nachbarn und über Koordinationsverhältnisse gewonnen werden.

Die beiden Verfahren, XANES und EXAFS, eignen sich daher vorzüglich zum Studium der Bindung und der Koordination von Metall-Ionen in Metall-Proteinen /5/. Die fortgeschrittene analytische Behandlung der Spektren läßt nun auch eine Analyse der an flüssigen Proben gewonnen^{en} Spektren zu. Dies ist für

Metall-Proteine insofern von großer - und in vielen Fällen entscheidender - Bedeutung, weil die Proben damit unter physiologischen Bedingungen untersucht werden können.

Ein Großteil der Arbeiten an Metall-Proteinen nutzte bisher den EXAFS-Bereich, hauptsächlich wegen der einfacheren mathematischen Behandlung der Spektren. Dennoch sind in den letzten Jahren auch XANES-Studien durchgeführt worden. Sie zeigen, daß besonders zur geometrischen Position des Metall-Ions im Protein detaillierte Aussagen möglich sind.

Experimentelle Gesichtspunkte

Die XANES- und EXAFS-Signale sind generell schwach im Vergleich zur atomaren Absorption, da die Anregungen aus den Rumpfniveaus erfolgen. Dies macht intensive und stabile Strahlungsquellen erforderlich. Für Metall-Proteine sind die Bedingungen noch weiter erschwert, da dort die Metall-Ionen in einer Umgebung von Niedrig-Z-Atomen gebunden sind, die einen vergleichsweise kleinen Streuquerschnitt für Elektronen aufweisen. Gerade ihre geometrische Anordnung soll aber in der Regel bestimmt werden. Überdies führt die große Zahl der Niedrig-Z-Atome pro Metall-Ion in den Proben zu einer starken Untergrundabsorption.

Die charakteristische Wellenlänge λ_c der Strahlungsquelle bestimmt, bis zu welchen Ordnungszahlen die K-Absorptionskante genutzt werden kann. Für die KSSQ soll λ_c bei 2.3 \AA liegen. Wenn man annimmt, daß bei $\lambda = \lambda_c/4 \approx 0.6 \text{ \AA}$ noch ausreichend Strahlungsintensität vorhanden ist, können biologisch interessante Metalle bis etwa $Z = 42$ untersucht werden (s. dazu Tabelle I). Für schwerere Elemente müßte die L-Kante ausgenutzt werden (s. dazu Tabelle II).

Für beide genannten Meßprinzipien muß eine vollständige Durchstimmbarkeit der Wellenlänge möglich sein. Die Wellenlängenauflösung $\Delta\lambda/\lambda$ soll in der Größenordnung 10^{-4} liegen. Das macht die Verwendung eines Monochromators erforderlich. Vorwiegend wird dazu eine Zweikristall-Bragg-Anordnung verwendet. Ein vorteilhaftes System, das an der SRS in Daresbury verwendet wird, ist in Ref. /7/ beschrieben. Schließlich ist eine hohe Brillanz des Strahls erforderlich, die durch geeignete Strahlfokussierungselemente beeinflusst werden kann.

Der Absorptionsprozess wird üblicherweise in Transmission gemessen. In speziellen Fällen empfiehlt sich der Nachweis über Fluoreszenzausbeute. Sie ist im EXAFS-Bereich praktisch unabhängig von der Anregungsenergie. Jede Änderung im Absorptionswirkungsquerschnitt läßt sich daher im Fluoreszenz-Anregungsspektrum beobachten.

Anmerkungen zur Datenanalyse

Die experimentellen Daten werden üblicherweise Fourier-transformiert, um die radiale Strukturfunktion zu bestimmen. Auch läßt sich dabei die Güte einer theoretischen Simulation vorteilhaft prüfen. Doch stößt eine direkte Strukturbestimmung über Fourier-Transformation für Metall-Proteine an Grenzen, weil überlappende Schalen zu unaufgelösten Fourier-Maxima führen können. Auf die Lage Maxima haben die Phasenverschiebungen, die das Photoelektron beim Streuprozess erleidet, Einfluß. Es wurde gezeigt /3/, daß die Beiträge zur Phasenverschiebung, die das absorbierende bzw. streuende Atom liefert, sich getrennt berechnen lassen. Probleme wirft u.a. die destruktive Interferenz auf, die durch Schalen verschiedener Atomarten verursacht wird. Auch kann die Mehrfachstreuung von einer Schale mit der eigenen Einfachstreuung interferieren und zu einer Reduktion, wenn nicht zu einer Auslöschung der Beiträge im XANES- oder EXAFS-Spektrum führen.

Es hat sich beim gegenwärtigen Stand der Auswertetechniken grundsätzlich als Vorteil erweisen, wenn für das jeweilige Untersuchungsgut zusätzliche Informationen vorlagen, die mit anderen vergleichbaren Strukturbestimmungstechniken oder spektroskopischen Methoden gewonnen wurden.

Anwendungsbeispiele

Die in den ersten Jahren seit der Verfügbarkeit von Synchrotron-Strahlungsquellen an Metall-Proteinen erhaltenen Ergebnisse sind in Ref. /8/ zusammengestellt und kritisch gewürdigt worden. An einer Reihe von Beispielen läßt sich aufzeigen, daß direkte und verlässliche Strukturinformation durch XANES- und EXAFS-Untersuchungen gewonnen werden konnten.

Zwei untersuchte Metall-Proteine, die aus der Sicht der toxikologischen Arbeiten des Kernforschungszentrums Karlsruhe besonders interessant erscheinen, sind Metallothionein (MT) und Transferrin (TF) (s. dazu /9, 10/). Die MTe sind eine weit verbreitete Klasse von Proteinen, die eine wichtige Rolle für die Entgiftung des Körpers z.B. von Cadmium und Quecksilber spielen. Serum-TF ist primär das Eisen-Transportprotein im Blut von Säugetieren. Es bindet aber auch eine Vielzahl weiterer Metall-Ionen und ist daher in gleicher Weise metall-toxikologisch von großer - offenbar sogar von überragender - Bedeutung.

a) MT wurde als Zn_7 -MT, Zn_5Cu_2 -MT, Zn_6Cu_3 -MT, Cd_7 -MT und Cd_5Zn_2 -MT untersucht.

Es sollte aufgezeigt werden, daß die Metall-Ionen nur über S-Atome koordiniert werden. Die Ergebnisse wurden kürzlich zusammenfassend besprochen /11/.

Es konnte z.B. für Zn₇-MT nachgewiesen werden, daß Zn durch vier S-Atome koordiniert wird, die einen einheitlichen Abstand voneinander aufweisen. Die Maximalstreuung für den Zn-S-Abstand betrug 0.08 Å. Dabei wurde im EXAFS-Spektrum der Bereich bis zu 500 eV über der Absorptionskante ausgenutzt. Zur Reduktion der thermischen Bewegung wurden später Messungen bei 77 K durchgeführt. Eine Erweiterung des EXAFS-Bereiches auf 740 eV über der Absorptionskante erlaubte eine Bestimmung von Abständen der 2. und 3. Schale. Fig. 2 zeigt einen Vergleich einer Modellrechnung unter der Annahme eines einheitlichen Zn-S Abstandes von 2.33 Å mit den Fouriergefilterten Daten. Wie der Figur zu entnehmen ist, machen sich bei Wellenzahlen $k \geq 9 \text{ \AA}^{-1}$ Beiträge höherer Schalen bemerkbar. Zur Analyse solcher Anteile wurden Verfahren der Rücktransformation angewandt /12/, wobei die Zn-Zn-Abstände vergleichsweise genau ermittelt werden konnten. Bei diesen Rechnungen hat sich gezeigt, daß substantielle Beiträge von Teilwellen durch destruktive Interferenz stark geschwächt werden können. Es waren daher sehr präzise experimentelle Daten notwendig, um diese Anteile mit zu erfassen.

- b) Die TFe sind Glykoproteine mit jeweils zwei Bindungsstellen für Metall-Ionen. Sie treten im Körper von Säugetieren als Serum-TF im Blut, Ovo-TF im Eiweiß und als Lactoferrin in Körperflüssigkeiten auf. Die physiologische Bedeutung des Serum-TFs als wesentliches Transportprotein hat zu intensiven Studien über die Struktur des TF und im besonderen über die Natur der beiden Metall-Bindungsstellen geführt. Es hat sich gezeigt, daß die beiden Bindungsplätze sich chemisch und physikalisch unterschiedlich verhalten. Die Fragen nach der Bedeutung dieses Befundes und möglicher struktureller und funktioneller Heterogenitäten der beiden Bindungsstellen blieben bisher ^bunbeantwortet. Eine der Besonderheiten bei der Metall-Bindung an TF ist die obligatorische Anwesenheit eines sogenannten synergistischen Anions. Sie ist bisher in der Metall-Biochemie nur an TF beobachtet worden. NMR-Messungen ließen vermuten, daß das synergistische Anion direkt an das Metall bindet. Diese Annahme wurde durch EXAFS-Messungen an TF erhärtet /13,14/. Auch konnte anhand einer detaillierten EXAFS-Analyse an Chicken-Ovo-TF (COT) aufgezeigt werden /15/, daß Eisen über sechs Liganden gebunden ist, zwei im Abstand von 1.85 Å und vier im Abstand von 2.04 Å. Die kleineren Bindungslängen werden mit phenolischem Sauerstoff, die größeren mit dem Stickstoff des Histidins, bzw. dem Sauerstoff des synergistischen Anions oder von Wasser in Zusammenhang gebracht. Darüberhinaus konnte beim

Studium der beiden Proteinfragmente des COT gefunden werden, daß die phenolische Sauerstoffbindungs-länge im C-terminalen Fragment 0.04 \AA größer ist als im N-terminalen.

XANES-Studien mit hoher Energieauflösung an gelösten und gefriergetrockneten Proben halfen, die Bedeutung der Wasserkoordinaten zu beleuchten. Im gefriergetrockneten Zustand geht sehr wahrscheinlich mit Wasser ein nächster Koordinationspartner verloren (s. dazu Fig. 3 und Fig. 4).

Die Analyse der K-XANES-Daten von doppelt eisenbeladenem Humanserum-TF und der im C- bzw. N-Terminal einfach beladenen TF-Moleküle ließ schließlich keine signifikanten Unterschiede erkennen. Dies spricht für eine strukturelle Unabhängigkeit der beiden Bindungsplätze.

Ausblick

Die im vorstehenden Abschnitt angesprochenen Anwendungsbeispiele beleuchten nur einen kleinen Teil der spektroskopischen Aktivitäten, die gegenwärtig mithilfe von Synchrotronstrahlung in Biophysik und Biochemie an einer Reihe von Orten betrieben werden.

Bei der im Juli 1986 in Frascati, Italien, veranstalteten Konferenz über das Thema 'Biophysics and Synchrotron Radiation' /16/ wurde aufgezeigt, welche Fortschritte bei den Arbeiten über die Struktur biologischer Systeme erzielt worden sind und welche Detailfragen insbesondere mit den XANES- und EXAFS-Techniken einer Beantwortung zugeführt werden können.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß die Auswertung der Daten trotz aller erreichten Fortschritte noch immer Probleme, insbesondere hinsichtlich der Eindeutigkeit der Aussagen aufwirft. Es ist so verständlich, daß eindeutige und verlässliche Ergebnisse bevorzugt dort erzielt worden sind, wo die Metall-Ionen auch 'aktiv' hinsichtlich anderer spektroskopischer Verfahren, wie EPR, NMR, TDPAC, Mößbauer-Spektroskopie oder molekularem Zirkulardichroismus, waren. In manchen Fällen 'stiller' Ionen mußte daher auf Substitution durch 'aktive' Ionen zurückgegriffen werden. Die gemeinsame Berücksichtigung von Parametern komplementärer Methoden erwies sich meist als besonders erfolgreich. Aus dieser Sicht würden die toxikologischen Arbeiten am Kernforschungszentrum Karlsruhe durch die Möglichkeiten der KSSQ vorteilhaft zu ergänzen sein.

Angesichts der Tatsache, daß die Anwendung der XANES- und EXAFS-Techniken auf biologische Systeme erst seit etwas mehr als 10 Jahren möglich ist - es

sind keine Arbeiten mithilfe konventioneller Röntgenquellen mit rotierender Anode bekanntgeworden - kann man von einer beeindruckenden Entwicklung sprechen. Weitere Fortschritte sowohl hinsichtlich experimenteller Details als auch in den mathematischen Auswerte- und Analysemethoden lassen wesentliche neue Aussagen und Erkenntnisse erwarten.

Literatur

- /1/ P.J. Durham, J.B. Pendry and C.H. Hodges
Solid State Comm. 38, 159(1981)
- /2/ C.A. Ashley and S. Doniach
Phys.Rev. B11, 1279(1975)
- /3/ P.A. Lee and J.B. Pendry
Phys.Rev. B11, 2795(1975)
- /4/ S.J. Gurman, N. Binsted and I. Ross
J.Phys. C17, 143(1984)
- /5/ S.S. Hasnain
Life Chem.Rep. 4, 273(1987)
- /6/ A. Bianconi, A. Congin-Castellano, P.J. Durham, S.S. Hasnain and
S. Phillips
Nature 318, 685(1985)
- /7/ G.N. Geaves, G.P. Diakun, P.D. Quinn, M. Hart and D.P. Siddons
Nucl.Instr.Methods 208 335(1983)
- /8/ L. Powers
Biochem.Biophys.Acta 683, 1(1982)
- /9/ G.M. Then, H. Appel, J. Duffield, D.M. Taylor, and W.-G. Thies
Journal of Inorganic Biochemistry 27, 255(1986)
- /10/ H. Appel, J. Duffield, D.M. Taylor, G.M. Then, and W.-G. Thies
Journal of Inorganic Biochemistry 31, 229(1987)
- /11/ S.S. Hasnain, G.P. Diakun, I. Abrahams, I. Ross, C.D. Garner, I. Brenner
and M. Vasak
Proc. 2nd Int.Meet. Metallothionein 1985
H.H. Kägi, Ed., Birkhäuser-Verlag Basel, 1986

- /12/ J.L. Abrahams, C.D. Garner, I. Brenner, G.P. Diakun and S.S. Hasnain
J.Am.Chem.Soc. 107, 4596(1985)
- /13/ A.L. Roe, D.J. Mayer, R.J. Pyrz, J.W. Widom and L. Que
J.Am.Chem.Soc. 106, 1676(1984)
- /14/ D.J. Schneider, A.L. Roe, R.M. Mayer and L. Que
J.Biol.Chem. 259, 9699(1984)
- /15/ R.C. Garrat, R.W. Evans, S.S.Hanain and P.F. Lindley, in
Biophysics and Synchrotron Radiation
A. Bianconi and A. Congin-Castellano, Ed.
Springer Series in Biophysics, Vol. 2, 1987, p. 171
- /16/ Biophysics and Synchrotron Radiation
A. Bianconi and A. Congin-Castellano, Ed.
Springer Series in Biophysics, Vol. 2, 1987

Tabelle I:

Die Lage der K-Kanten für einige biologisch interessante Metalle

Z	Element	E(eV)	$\lambda(\text{Å})$
15	P	2142	5.787
16	S	2470	5.018
20	Ca	4038	3.070
26	Fe	7713	1.743
28	Ni	8332	1.488
29	Cu	8984	1.380
30	Zn	9663	1.283
33	As	11875	1.044
42	Mo	19996	0.620

Tabelle II:

Die Lage der L_{III} -Kanten für einige biologisch interessante Metalle, deren K-Kante mit $\lambda_c \approx 0.6 \text{ Å}$ nicht erreicht werden kann .

Z	Element	E(eV)	$\lambda(\text{Å})$
48	Cd	3538	3.51
55	Cs	5012	2.47
56	Ba	5247	2.36
74	W	10204	1.21
76	Os	10875	1.14
78	Pt	11586	1.07
79	Au	11921	1.04
80	Hg	12275	1.01
82	Pb	13050	0.95

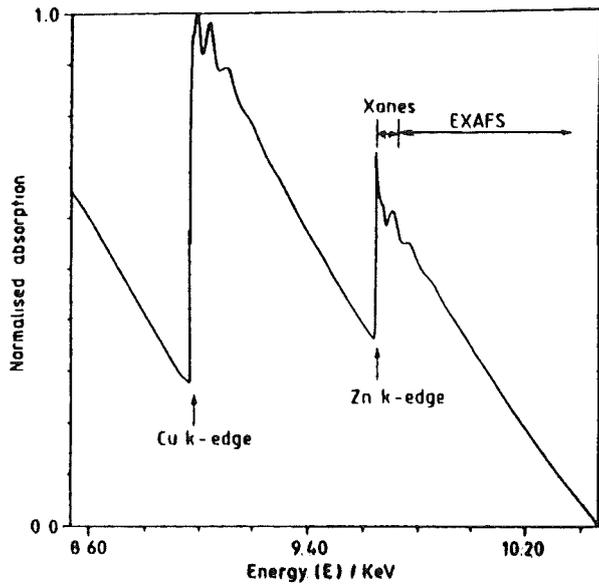


Fig. 1
Das an Cu_6Zn_3 -Metallothionein gewonnene Röntgen-Absorptionsspektrum mit Cu- und Zn-Absorptionskanten. Die in der Nähe der Kanten beobachtete Struktur (XANES) wird wesentlich durch Vielfachstreuung der Photoelektronen bestimmt, der Bereich höherer Elektronenenergien (EXAFS) hingegen vorwiegend von Einfachstreuung. (Nach /5/.)

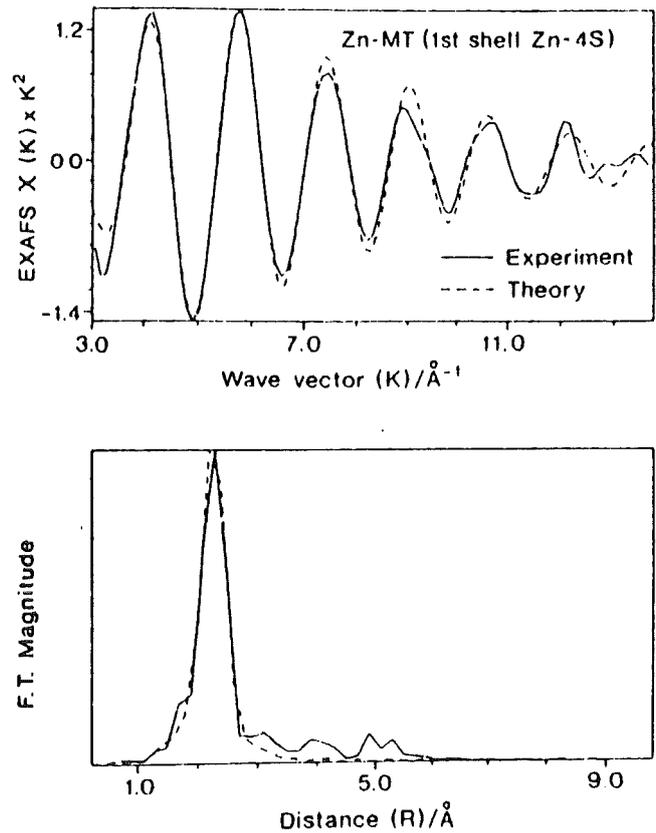


Fig. 2
Einschalen-Anpassung (---) für vier gleiche Zn-S-Abstände von 2.33 \AA an Fourier-gefilterte Daten (—). Für $k \geq 9 \text{ \AA}^{-1}$ erscheinen Beiträge weiterer Schalen. (Nach /5/.)

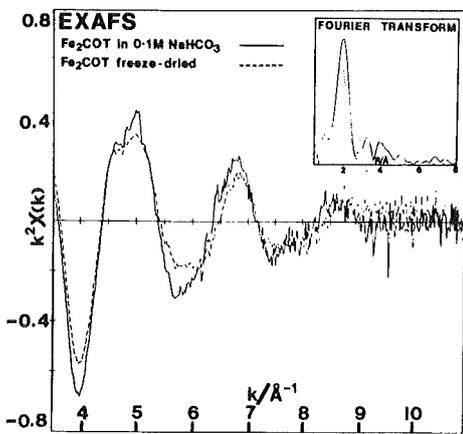


Fig. 3
EXAFS-Ergebnisse und deren Fourier-Transformierte von Chicken-Ovo-Transferrin für flüssige (—) und gefriergetrocknete (---) Probe.

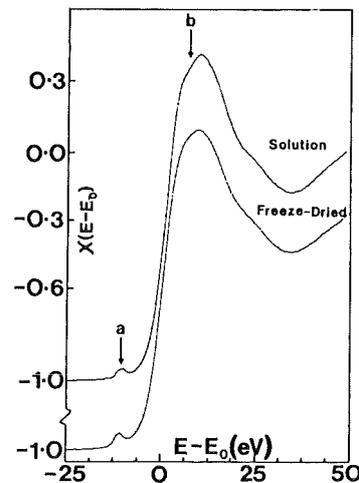


Fig. 4
XANES-Ergebnisse für Chicken-Ovo-Transferrin

Materialuntersuchung mit Beugungsmethoden an schnell bewegten Objekten

J. Ihringer

Institut für Kristallographie
Universität Tübingen

In den bisher gebräuchlichen Versuchsanordnungen zur Röntgenbeugung an Einkristallen oder Pulverproben muß die Probenlage während der Messung genau definiert sein. Messungen an bewegten Proben sind dabei nur dann möglich, wenn sich der Ort der Probenoberfläche nicht senkrecht zum Netzebenen-Normalenvektor verändert.

Dieser "ortsempfindliche" Versuchsaufbau ist eine Folge der von den Röntgenröhren ausgehenden divergenten Strahlung, die, zum Intensitätsgewinn, durch geeignete Wahl des Strahlengangs auf den Zählerspalt "fokussiert" wird. Der Ort des Brennpunkts der gebeugten Strahlung wird dabei durch die Position des Zählerspalts ermittelt und in den entsprechenden Beugungswinkel umgerechnet.

Die parallele Strahlung einer Synchrotron-Strahlungsquelle erfordert eine alternative Beugungsgeometrie: Da eine monochromatische Fokussierung im allgemeinen nicht möglich ist, muß mit weiten Parallelstrahlbündeln gearbeitet werden. Eine Detektion der gebeugten Strahlung mit einem Spalt ist aber wegen der Breite des Strahlbündels wenig sinnvoll. Deshalb wird zur Messung des Winkels der an der Probe gebeugten Strahlung die Bragg Reflektion an einem "Analysator"-Einkristall eingesetzt, wobei - im Gegensatz zur Spalt-Geometrie - die Meßgröße nicht der Ort des Analysators, sondern der Winkel des Analysators im Bezug zum Primärstrahlbündel ist. Der so gemessene Beugungswinkel ist von der Probenlage unabhängig: solange die gebeugte Strahlung den Analysator erreicht, wird der korrekte Winkel gemessen, andernfalls erreicht die Strahlung den Zähler nicht. Mit anderen Worten: man mißt entweder richtig oder gar nichts, aber nie falsch.

Die Geometrie mit Analysatorkristall wurde von Herrn Dr. Wroblewski und mir erstmalig zur Messung der Dehnung in den Blättern einer mit 50.000 UpM laufenden Turbopumpe eingesetzt /1,2/. Es wurde damit gezeigt, daß mit diesem Meßverfahren eine neue Art der Materialuntersuchung "in Situ"

möglich ist. (Das Verfahren wurde vom DESY zum Patent angemeldet, Patenterteilung unter der Nr. P 37 40 614.0-52).

Dieses Meßverfahren ist an eine intensitätsstarke Strahlungsquelle mit Parallelstrahlung gebunden. Eine in Süddeutschland verfügbare Strahlungsquelle wäre von großem Nutzen, unter anderem, weil sich für einen Großteil der möglichen Nutzer aus der Industrie (Hersteller von Turbinen und Maschinenteilen, auch für den Kfz-Bereich) kürzere Wege zum Experiment ergeben, was selbstverständlich die "Machbarkeit" der Versuche fördert.

Literatur

- /1/ J. Ihringer, T. Wroblewski, A. Küster, J.K. Maichle:
Determination of Strain in Moving Objects by X-ray Diffraction Using Synchrotron Radiation.
J. Appl. Cryst. (1988) 21, im Druck.
- /2/ J. Ihringer, T. Wroblewski:
X-Ray Diffraction by Moving Objects - A new Application of Synchrotron Radiation.
eingereicht bei Journal of Scientific Instruments.

Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle zur Photoelektronen-Spektroskopie in der Oberflächenchemie

H. Klewe-Nebenius
Institut für Radiochemie
Kernforschungszentrum Karlsruhe

1. Einleitung

Oberflächenphänomene sind von großer Bedeutung sowohl im Hinblick auf das Verständnis natürlicher Prozesse als auch für die Entwicklung, Optimierung und Kontrolle industrieller Verfahren. Die heterogene Katalyse, die Korrosion sowie Reibungs- und Adhäsionsphänomene sind nur einige Beispiele hierfür. Mikroelektronik und Mikrostrukturtechnik sind weitere wichtige Bereiche, in denen Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften eine wesentliche Rolle spielen. Die Untersuchung der mit diesen Themen zusammenhängenden Fragen ist die wesentliche Aufgabe der Oberflächenchemie.

Oberflächenanalytische Methoden, wie die Röntgenstrahl- oder UV-Licht-induzierte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS/UPS), die Augerelektronen-Spektroskopie (AES) oder die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS), haben sich in den letzten Jahren zu wichtigen Hilfsmitteln der chemischen Analytik entwickelt. Sie liefern - neben Konzentrationsangaben für praktisch alle Elemente - in vielen Fällen Hinweise auf Oxidationsstufen und chemische Bindungszustände von Probenbestandteilen. Damit ist nicht nur die Analyse der mit anderen Methoden oft schwer oder nicht zugänglichen leichten Elemente mit $Z > 2$ möglich, sondern auch eine Bestimmung der chemischen Verbindungen, die auf einer Probe vorliegen oder entstehen.

Die Oberflächensensitivität dieser Methoden, die auf Informationstiefen von wenigen Atomlagen basiert, ermöglicht meist eine klare Trennung zwischen Oberflächen- und Volumenphänomenen, was zur Untersuchung von reinen Oberflächenprozessen - wie Korrosion, Katalyse oder Adhäsion - von grundlegender Bedeutung ist. Der Übergang von der rein oberflächensensitiven zur dreidimensionalen Analytik im Bereich dünner Schichten wird durch die Kombination eines Oberflächenanalyse-Verfahrens mit einer abtragenden Methode, wie dem Ionenätzen, vollzogen, wodurch sich eine Vielzahl weiterer Anwendungen ergibt.

In diesem Beitrag werden nach einem kurzen Überblick über die analytischen Möglichkeiten der klassischen Methoden XPS/AES speziell solche zusätzlichen Anwendungsgebiete diskutiert, die sich bei Anregung durch Synchrotronstrahlung ergeben und ergänzende Resultate zu den oben genannten oberflächenchemischen Fragestellungen liefern. Weitere Einsatzmöglichkeiten, die überwiegend oberflächenphysikalische oder Strukturinformationen liefern, werden an anderer Stelle besprochen. Auch auf eine nähere Erläuterung der oberflächenanalytischen Methoden und der entsprechenden Geräte muß hier verzichtet werden. Hierfür wird auf die umfangreiche Literatur verwiesen (z. B. [1 - 3]).

2. Anwendung von XPS/AES in der Oberflächenchemie

Das Grundprinzip der Anregung und der Erzeugung der Sekundärstrahlung für die drei am häufigsten angewendeten Methoden XPS, AES und SIMS ist in Abb. 1 skizziert.

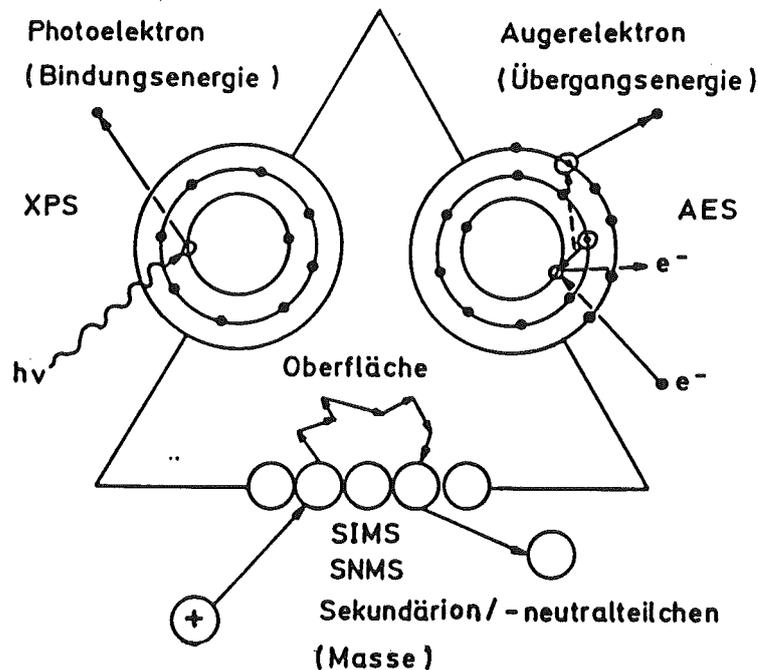


Abb. 1: Schematische Darstellung des Anregungsprozesses für XPS, AES und SIMS.

Die Charakterisierung von Oberflächen und Oberflächenzuständen erfolgt meist mittels XPS, da sie aufgrund besserer Energieauflösung (FWHM 1.3 - 1.5 eV, ohne Monochromator) die chemischen Verschiebungen der Photolinien

zwischen Verbindung und Reinelement besser erkennen läßt als AES (FWHM 4 - 6 eV). Eine Unterscheidung verschiedener Bindungszustände bzw. Oxidationsstufen gelingt in der Regel dann, wenn die Differenzen der Energien der Photolinien > 1 eV sind oder wenn bei nicht aufgelösten Linienmultipletts Informationen über die Komponenten vorliegen, so daß ihre Anteile aus einer Multiplettenanalyse bestimmt werden können. Ein Beispiel hierfür zeigt Abb. 2.

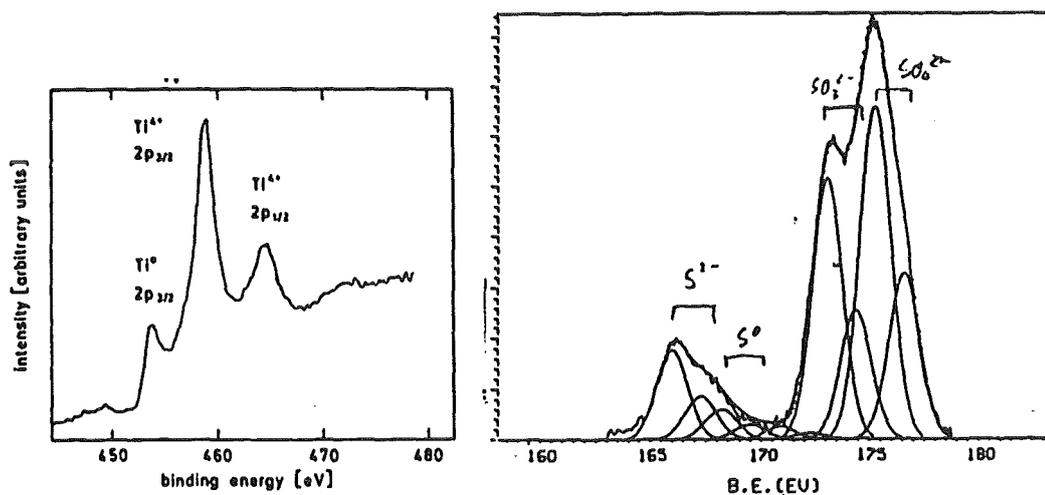


Abb. 2: XPS-Spektren von Titan und Schwefel. Das linke Spektrum zeigt die Separation der Ti-Spezies in Oxid und Metall. Das rechte Spektrum zeigt die Multiplettenanalyse mehrerer nicht aufgelöster Spezies des Schwefels (Sulfid, elementarer Schwefel, Sulfit und Sulfat).

Neben der reinen Oberflächencharakterisierung vor und nach einer Wechselwirkung des Festkörpers mit einer flüssigen oder Gasphase interessiert häufig auch die laterale oder die Tiefenverteilung vorhandener oder entstandener Spezies im Mikro- bzw. Nanometerbereich. Als Beispiele hierfür seien Diffusionsprozesse, Elementverteilungen oder Kornstrukturen von Metallen genannt. Derartige Untersuchungen werden vorzugsweise mit AES durchgeführt, da der anregende Elektronenstrahl - im Gegensatz zum Röntgenstrahl bei XPS - auf kleine Durchmesser fokussierbar ist. Dabei lassen sich Verteilungen der Oberflächenkomponenten mit einer lateralen Auflösung im Submikrometerbereich bestimmen, eine Unterscheidung chemischer Spezies ist jedoch nicht - oder nur in sehr eingeschränkter Form - möglich.

Tiefenprofile zur Bestimmung der Verteilung von Komponenten in oberflächennahen Schichten erhält man z. B. durch Kombination einer ober-

flächenanalytischen Methode mit einem Materialabtragsverfahren, wie dem Sputtern mit Edelgasionen. Auch hier wird vorwiegend AES eingesetzt, da diese Methode die Auswahl einer definierten Meßfläche innerhalb des begrenzten Sputterkraters erlaubt. Ein Beispiel für ein solches Tiefenprofil zeigt Abb. 3.

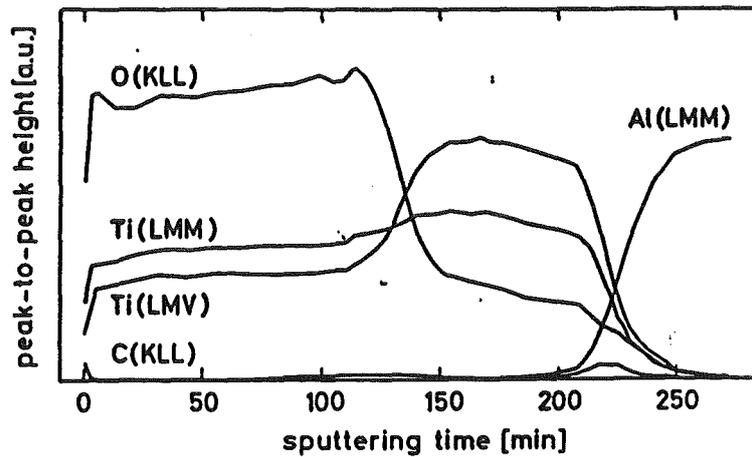


Abb. 3: AES-Tiefenprofil gemessen an einer oberflächlich oxidierten Ti-Schicht auf Al-Substrat. Gezeigt ist der Verlauf der Konzentrationen von Sauerstoff, Titan, Aluminium und des Kontaminations-Kohlenstoffs.

Auch im Fall von AES-Tiefenprofilen sind häufig keine Aussagen über den chemischen Zustand der Komponenten möglich. Darüber hinaus wird durch den Beschuß mit Ionen und häufig auch schon mit Elektronen die Zusammensetzung und vor allem der chemische Zustand der Oberflächenbestandteile deutlich verändert, so daß nur noch sehr eingeschränkt zuverlässige Ergebnisse zu erwarten sind. Tiefenaufgelöste Untersuchungen an dünnen Schichten im Nanometerbereich werden vielfach durch Variation des Austrittswinkels der Photoelektronen durchgeführt. Hierbei sind zur Bestimmung der Tiefenskala Kenntnisse über die energieabhängigen mittleren freien Weglängen der Photoelektronen in der untersuchten Schicht erforderlich, die jedoch oftmals nur aus theoretischen Abschätzungen oder aus Interpolationen experimenteller Werte zu erhalten sind.

3. Eigenschaften der Synchrotronstrahlung im Hinblick auf die Oberflächenanalytik

Synchrotronstrahlung, die anstelle von UV-Licht oder Röntgenstrahlung zur Anregung der Photoelektronenemission aus Rumpf- oder Valenzorbitalen angewendet werden kann, besitzt eine Reihe von Eigenschaften, die es gestatten, viele der vorstehend genannten Einschränkungen und Probleme zu vermeiden. Diese Eigenschaften werden im folgenden im Hinblick auf ihren analytischen Wert für oberflächenchemische Untersuchungen kurz diskutiert.

Wesentliche Voraussetzung für den Einsatz bei oberflächenchemischen Untersuchungen ist der Verlauf des **E n e r g i e s p e k t r u m s** der KfK-Quelle KSSQ, die im interessierenden Bereich zwischen etwa 0.5 und 3 keV für alle Elemente die Anregung analytisch relevanter Übergänge ermöglicht.

Die hohe **I n t e n s i t ä t** der Synchrotronstrahlung erlaubt es, sehr schmale Energie- und Winkelbereiche aus den Photonenstrahlen auszublenden. Dadurch werden zum einen hohe Energieauflösungen erreicht, die zu besserer Auflösung in den Photoelektronenspektren führen und damit eine bessere Trennung verschiedener chemischer Spezies ermöglichen. Diese Verbesserung ist bei der Verwendung monochromatisierter Strahlung aus einer Röntgenröhre nur unter erheblichen Intensitätsverlusten zu erreichen, die - je nach Gerät - zwei bis drei Größenordnungen betragen können. Dem steht ein Brillanzgewinn zwischen Synchrotronquelle und Röntgenröhre von etwa fünf Größenordnungen im Fall der KfK-Quelle KSSQ gegenüber. Zum anderen lassen sich mit Hilfe der hohen Photonenintensitäten einer Synchrotronquelle auch schwache Photo- oder Augerübergänge außerhalb des Energiebereichs hochauflösender Röntgenröhren, die oft von erheblicher analytischer Bedeutung sind, anregen und damit die Nachweisgrenzen verbessern. Hierdurch, sowie durch die mögliche Intensitätssteigerung bei nicht allzu strahlungsempfindlichen Probenmaterialien, wird eine Verbesserung der XPS-Nachweisempfindlichkeit (ca. 0.1 - 1 Atom%) um bis zu einer Größenordnung erwartet und damit der Bereich der Spurenanalytik zugänglich gemacht.

Die hohe **W i n k e l a u f l ö s u n g** ermöglicht nach heutigem Stand Strahldurchmesser bis herunter zu etwa 10 μm . Damit werden oberflächenchemische Untersuchungen an einzelnen Partikeln - z. B. Aerosolen, Filterstäuben oder Ausfällungen - und im Bereich von natürlichen (Kornstrukturen

von Metallen) oder künstlich hergestellten (Mikrotechnik) Mikrostrukturen möglich. Darüber hinaus lassen sich - analog zur AES - Tiefenprofile mit ausreichender lateraler Auflösung erhalten, die zusätzlich Informationen über den chemischen Zustand enthalten.

Die **v a r i a b l e E n e r g i e** der anregenden Strahlung erlaubt den Nachweis von Übergängen, die bei Verwendung von charakteristischer Röntgenstrahlung nur unter erheblichem Verlust von Energieauflösung und Intensität der Messung zugänglich sind. Dadurch erhält man - neben erweiterten atomphysikalischen und bindungsschemischen Informationen - oftmals in solchen Fällen analytische Aussagen, die sonst durch Linieninterferenzen, vor allem bei Multikomponentenproben, schwer zu analysieren sind. Eine weitere Möglichkeit durch die Energievariation besteht in der Bestimmung der energieabhängigen mittleren freien Weglängen, deren Kenntnis zur quantitativen Konzentrationsbestimmung erforderlich ist. Das gilt insbesondere für solche Proben, die eine oder mehrere diskrete Deckschichten (Kontamination, Oxidschichten etc.) auf dem eigentlichen Substrat aufweisen. Darüber hinaus lassen sich aus den mittleren freien Weglängen und mit Hilfe einer Energievariation der Sekundärelektronen - zumindest für eine homogene Probenmatrix - zerstörungsfrei Tiefenprofile bestimmen.

4. Weitere analytische Möglichkeiten

Neben den im vorhergehenden Abschnitt geschilderten Erweiterungen der analytischen Möglichkeiten der Photoelektronen-Spektroskopie durch den Einsatz von Synchrotronstrahlung bietet diese eine ganze Reihe zusätzlicher analytischer Anwendungen, deren Aussagen über die rein oberflächenchemischen Fragestellungen weit hinausgehen. Sie sollen daher hier nur der Vollständigkeit halber kurz erwähnt werden, da sie an anderer Stelle dieses Berichts ausführlich diskutiert werden.

Aufgrund der speziellen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung - wie Polarisation, Intensität, Energieschärfe und -variabilität sowie der im allgemeinen gepulsten Zeitstruktur des Strahls - lassen sich u. a. folgende Untersuchungen durchführen:

- Bestimmung der Orientierung von adsorbierten Molekülen oder organischen Molekülketten aufgrund der Polarisation der Synchrotronstrahlung.

- Bestimmung der chemischen Umgebung einzelner Atome in komplexen Molekülen durch Spektroskopie im Bereich der Röntgen-Absorptionskanten (SEXAFS/NEXAFS). Hierdurch werden z. B. Strukturuntersuchungen an nichtkristallinen Proben ermöglicht. Weiterhin können Strukturuntersuchungen an Katalysatoren zur Aufklärung ihrer Wirkungsweise wesentlich beitragen.
- Röntgenbeugung oder -streuung bei hohen Strahlintensitäten zum Nachweis schwacher Effekte unter Ausnutzung der Oberflächenempfindlichkeit im Glanzwinkelbereich.
- Messung von Lebensdauern atomarer oder molekularer Zustände unter Ausnutzung der gepulsten Zeitstruktur des Synchrotronstrahls. Hier sind, je nach Maschine, Pulsdauern im Nanosekundenbereich oder darunter und Pulsabstände von 100 ns oder darüber möglich, so daß Lebensdauern in diesen Größenordnungen mit hoher Zeitauflösung gemessen werden können. Eine weitere Anwendung besteht in der Untersuchung schneller Kinetik chemischer Oberflächenreaktionen.

5. Zusammenfassung

Der in diesem Beitrag vorgestellte kurze Überblick über die analytischen Möglichkeiten in der Oberflächenchemie beim Einsatz von Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle sollte aufzeigen, daß neben einer Reihe von neuen spektroskopischen Methoden auch eine wesentliche Erweiterung des analytischen Potentials "klassischer" Oberflächentechniken zu erwarten ist. Neben der Erweiterung der zugänglichen Energiebereiche bedeutet vor allem die Möglichkeit von Mikrobereichsanalysen mit SPS - und damit die Möglichkeit von Aussagen über chemische Bindungszustände in diesen Bereichen - einen erheblichen Fortschritt in der Analytik, der auf anderem Wege nicht zu erzielen ist. Auch die aufgrund der Energievariabilität meßbaren energieabhängigen Parameter lassen deutlich verbesserte Genauigkeiten in der quantitativen Oberflächenanalytik erwarten. Aus dem Bereich der oberflächenchemischen Fragestellungen im IRCH würden sich hieraus erhebliche Verbesserungen für Untersuchungen z. B. auf dem Gebiet der Mikrostrukturtechnik (Nachweis und Speziation von Spurenverunreinigungen in Maskenmaterial oder im Bereich von Grenzschichten) oder bei der Umweltanalytik (Spurenanalyse auf Staub- oder Aerosolteilchen im Mikrometerbereich) ergeben. Solche Untersuchungen sind bisher nur mit erheblichen Einschränkungen, teilweise garnicht durchführbar.

Literatur

- [1] D. Briggs and M. P. Seah (eds.): Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, J. Wiley & Sons, Chichester, New York (1983)
- [2] H. Moers, Report KfK 4073 (Juli 1986)
- [3] S. Hofmann, Surf. Interf. Anal. 9, 3 (1986)

Röntgenbeugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung zur Strukturbestimmung in Kristallographie, Festkörperphysik und Materialforschung

G. Linker, G. Roth

Institut für Nukleare Festkörperphysik
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Der Einsatz von Synchrotronstrahlung zur Strukturbestimmung mit Hilfe von Beugungsexperimenten muß im Vergleich zu den klassischen Röntgenstrahlungsquellen, d. h. der normalen Röntgenröhre oder der leistungsstärkeren Drehanode gesehen werden. Außer der hohen Intensität, die die der klassischen Quellen um viele Größenordnungen übertrifft und die im Beugungsexperiment zunächst nur den Faktor Zeit und damit die Experimentdauer bestimmt, hat die Synchrotronstrahlung weitere Eigenschaften, die eine besondere Qualität von Experimenten ermöglicht. Einige dieser Eigenschaften sind: ein kontinuierliches Spektrum, das hervorragend für den Einsatz energiedispersiver Methoden geeignet ist, oder aus dem mit geeigneten Monochromatoren die gewünschte Wellenlänge herausgefiltert werden kann; eine definierte Polarisierung des Röntgenstrahls; eine starke Bündelung des Strahls mit hoher Leuchtdichte und schließlich eine definierte Zeitstruktur. Im ersten Teil des folgenden Abschnitts soll allgemein auf die besonderen Möglichkeiten der Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung eingegangen werden, im zweiten Teil werden die Vorzüge im Hinblick auf das spezielle Festkörper- und Materialforschungsprogramm, das insbesondere im Institut für Nukleare Festkörperphysik betrieben wird, behandelt.

Die besonderen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung erlauben das Beugungsexperiment in nahezu idealer "lehrbuchmäßiger" Beugungsgeometrie durchzuführen, d. h. ein enges, paralleles Strahlenbündel wohldefinierter Energie und Polarisierung fällt auf eine Probe mit sehr kleinen Abmessungen. Dies führt zu geringen Verbreiterungseffekten durch den analysierenden Strahl und bietet ideale Voraussetzungen für die Kristallstrukturbestimmung an kleinen Einkristallen. Letztlich hängt das minimale erfaßbare Volumen von den konkreten Eigenschaften der speziellen Quelle ab, jedoch erscheinen Experimente an Volumina von wenigen μm^3 möglich. Messungen an einem CaF_2 -Kristall mit einem Volumen von nur $2 \mu\text{m}^3$ sind bereits durchgeführt worden [1]. Abgesehen davon, daß von zahlreichen

Substanzen nur kleinste Einkristallite vorliegen, bietet die Verwendung kleiner Kristalle grundsätzliche Vorteile in der Kristallstrukturanalyse. So können Absorptionskorrekturen bei genügend kleinen Proben vernachlässigt werden. Extinktionskorrekturen, wie die primäre Extinktion, die im Idealkristall durch Interferenz an aufeinanderfolgenden Netzebenen zustandekommt, oder die sekundäre Extinktion, die von gleich orientierten Kristallblöckchen im Mosaikkristall herrührt, treten weniger in Erscheinung. Hierdurch kann die Genauigkeit einer Kristallstrukturbestimmung erhöht werden.

Bei speziellen Untersuchungen an dünnen Schichten stehen auch nur geringe Materialmengen zur Verfügung, insbesondere, wenn Nukleationsprozesse und Wachstum an nur wenigen Atomlagen untersucht werden. Bei dickeren Schichten erlaubt eine detaillierte Analyse der Form von Braggpeaks Aussagen über Struktur und Spannungszustand der Proben. Von besonderem Interesse ist hierbei die Charakterisierung von epitaktisch gewachsenen Halbleiterschichtpaketen für integrierte Schaltungen.

Das kontinuierliche Spektrum der Synchrotronstrahlung ermöglicht die Auswahl harter Strahlung hoher Brillanz. Harte Strahlung und kleine Kristalle führen zu einer weiteren Verringerung des Extinktionsproblems. Das große Durchdringungsvermögen harter Strahlung erlaubt jedoch auch Beugung aus dem Inneren von massivem Material, was besonders wichtig für Materialprüfungsverfahren z. B. an Schweißnähten ist. Außerdem kann Materie unter extremen Bedingungen wie Druck oder Temperatur in dabei notwendigen Druckzellen oder Öfen direkt untersucht werden. Die "freie" Wahl der Wellenlänge der einfallenden Strahlung aus dem kontinuierlichen Spektrum der Synchrotronstrahlung ist jedoch auch von grundsätzlicher kristallographischer und physikalischer Bedeutung. Durch Ausnutzung der anomalen Dispersion kann das Streuvermögen einzelner Atomsorten gezielt variiert werden. Die Streuamplituden im Bereich der Absorptionskanten, wo die Bindungsenergie der Elektronen im Vergleich zur Energie der einfallenden Strahlung nicht mehr vernachlässigt werden können, müssen durch energieabhängige Terme ergänzt werden, so daß der Atomformfaktor die Form $f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$ annimmt. Hierbei ist f_0 der normale Atomformfaktor weit außerhalb der Absorptionskanten und $\Delta f'$ und $\Delta f''$ sind Dispersionskorrekturen, die im Bereich der Absorptionskanten Bedeutung gewinnen, wodurch die Streuamplitude um bis zu 30 % variiert werden kann. In Festkörpern, die aus mehreren Atomsorten bestehen, d. h. Verbindungen oder

Legierungen, kann durch geeignete Wahl der Wellenlänge die Streuamplitude der anomal streuenden Atomsorte gegenüber den normalstreuenden Atomen verändert werden, was zu einer Erhöhung des Kontrastes führt. Dies ist von besonderem Vorteil, wenn z. B. benachbarte Elemente des periodischen Systems im Beugungsexperiment unterschieden werden sollen. Die Lösung spezieller Probleme der Festkörperphysik wie z. B. die Identifikation von Fremdatomen, die Untersuchung von Ausscheidungsvorgängen in Legierungen oder die Bildung von Edelgasblasen kann gezielter untersucht werden. Die Wahl verschiedener Wellenlängen ermöglicht in Legierungen auch die Bestimmung partieller Strukturfaktoren, wodurch sowohl in kristallinen als auch in amorphen Festkörpern erweiterte Aussagen über die Nahordnung ermöglicht werden. Untersuchungen, die sonst nur mit verschiedenen Strahlungsarten (Röntgen, Neutronen, Elektronen) an ausgewählten Materialsystemen durchgeführt werden konnten, werden so mit Hilfe einer einzigen Strahlungsquelle an erweiterten Materialsystemen möglich.

Von grundlegender Bedeutung ist auch die Ausnutzung der Umweganregung, d.h. die simultane Anregung mehrerer Beugungsreflexe zur Lösung des Phasenproblems in der Kristallstrukturanalyse. Da im klassischen Beugungsexperiment nur Intensitäten gemessen werden können (die proportional zum Quadrat des Strukturfaktors sind, der die Streuamplitude enthält), geht die Information über die Phasen der gebeugten Wellen verloren, und die Verteilung der Elektronendichte kann nicht direkt durch Fouriertransformation gewonnen werden. Vielmehr müssen zur Strukturbestimmung und -verfeinerung die atomaren Parameter in einem Modell so lange variiert werden, bis bestmögliche Übereinstimmung der aus dem Modell berechneten mit den gemessenen Intensitäten erzielt wird. Durch Ausnutzung der Umweganregung kann jedoch, zumindest prinzipiell, auch die Phase bestimmt werden, so daß das Problem der direkten Strukturbestimmung angegangen werden kann [2]. Eine Röntgenquelle mit durchstimmbarer Wellenlänge ist hier unerlässlich.

Ein weiterer Vorteil des nahezu idealen Streuexperiments, das mit der Synchrotronstrahlung durchgeführt werden kann, ist die hohe Winkelauflösung. Diese erlaubt nicht nur die Auftrennung komplizierter Liniengruppen und die detaillierte Analyse der Form von Braggpeaks in Pulveraufnahmen, sondern ermöglicht auch eine Abtrennung der elastischen Bragg-Intensitäten von der diffusen Streuung (TDS), die durch die thermische Bewegung der Atome oder spezielle Defektstrukturen zustande kommt. In der klassischen Kristallographie wird der Einfluß von TDS auf die Bragg-

Intensitäten durch Rechnung berücksichtigt, die natürlich die Kenntnis der Dynamik eines Kristalls voraussetzt. Eine experimentelle Abtrennung würde erstmals eine Bestimmung des Debye-Waller-Faktors mit hoher Genauigkeit ermöglichen.

Die hohe Intensität und die definierte Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung eignet sich besonders zur Untersuchung von Phasentransformationen, die insbesondere durch Temperaturänderungen oder auch andere physikalische oder chemische Prozesse bewirkt werden. Je nach Art der Problemstellung kann hierbei zugunsten der Intensität auf erhöhte Auflösung verzichtet werden. Phasentransformationen können insbesondere auch verfolgt werden, wenn diese schnell ablaufen. Die erreichbare zeitliche Auflösung bewegt sich dabei für Einkristalle im Bereich von Nanosekunden, während für polykristalline Proben Millisekunden erreicht werden können. Ein Beispiel, in dem die hohe zeitliche Auflösung zur Klärung einer strittigen Frage führte, ist die Untersuchung von Rekristallisation von Si-Oberflächen, die durch Ionenimplantation dotiert und beim Implantationsprozeß amorphisiert werden. Die Kristallisation der amorphisierten Oberfläche erfolgt dabei durch schnelle Erhitzung mit einem gepulsten Laser- oder Elektronenstrahl mit Pulslängen im Nanosekundenbereich und Energiedichten um 1 Joule/cm^2 . Strittig war, ob die mit diesem Ausheilverfahren bewirkte Kristallisation in der festen oder flüssigen Phase erfolgt, d. h., ob die Si-Oberfläche aufgeschmolzen wird. Aus der Aufweitung des Reflexprofils, das durch zeitliche Koordination des Laserpulses und des Synchrotronstrahlungspulses gemessen wurde, konnte geschlossen werden, daß die Si-Oberfläche aufgeschmolzen wird, d. h., daß die epitaktische Kristallisation aus der flüssigen Phase erfolgt [3].

Es gibt noch eine ganze Reihe weiterer Untersuchungsmethoden und Problemstellungen, bei denen die besonderen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung mit großem Vorteil genutzt werden können oder eine sinnvolle Messung überhaupt erst ermöglicht wird. Genannt werden sollten sicherlich die Untersuchung von Defektstrukturen und Verzerrungsfeldern um Defekte in Metallen anhand der Zwischenreflexstreuung oder der reflexnahen Streuung (Huang-Streuung), Strukturbestimmung an Quasikristallen, Untersuchungen an Korngrenzen, Zwischenschichten bis hin zu reinen Oberflächenuntersuchungen und Strukturbestimmungen an biologischen Proben.

Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß die oben genannten besonderen Möglichkeiten der Ausnutzung der Synchrotronstrahlung an eine hohe Qualität der zeitlichen und räumlichen Strahlqualität, sowie an einen entsprechenden technischen Stand der Diffraktometer und der Nachweiselektronik und an die Verfügbarkeit entsprechender Analysenprogramme gebunden sind.

Im folgenden sollen einige Beispiele aus unseren laufenden Forschungsprogrammen geschildert werden, die röntgenographisch mit konventionellen Röntgenröhren bzw. mit Hilfe eines Drehanodengenerators bearbeitet werden und bei denen bereits jetzt die Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung vor Ort mit den bereits geschilderten besonderen Eigenschaften, insbesondere der hohen Intensität und Auflösung sowie der Möglichkeit der Durchstimmbarkeit von großem Nutzen wäre.

Einer unserer akzentuierten Programmpunkte ist die Forschung auf dem Gebiet der Hoch- T_C Supraleitung. Hierbei werden von der Materialseite her sowohl Pulverproben als auch dünne Schichten hergestellt, wobei die Optimierung der Herstellungsparameter eine große Rolle spielt. Schnelle Analyseergebnisse wie z. B. die röntgenographische Identifizierung der vorhandenen kristallinen Phasen oder die Bestimmung der Phasenreinheit einer Probe wirken dabei direkt auf die Einstellung der Präparationsparameter im nächsten Lauf, so daß eine intensive Quelle hier mithilft, die "Umsatz"-Zeiten wesentlich zu verkürzen. Bevor von einem neuen Material Einkristalle vorliegen, wie z. B. bei dem kürzlich entdeckten neuen Hoch- T_C -Supraleiter BiSrCaCu-Oxid , ist man bei der Strukturbestimmung auf Kristallite angewiesen, die aus dem Pulver, das u. U. noch nicht einphasig ist, ausgewählt werden. Es stehen also nur geringste Materialmengen zur Verfügung, die, wie oben geschildert, gerade unter Ausnutzung der hohen Brillanz einer Synchrotronquelle untersucht werden können. Da auf dem Gebiet der Hoch- T_C -Supraleitung insbesondere bei Neuentdeckungen jeweils ein weltweiter Wettlauf bei der Reproduktion und Charakterisierung der Materialien stattfindet, bietet eine besondere Strahlungsquelle vor Ort einen direkten Vorteil.

Geringe Materialmengen für die Röntgenuntersuchungen liegen auch bei dünnen Schichten vor, die bei den Hoch- T_C -Supraleitern mit typischen Dicken im Bereich von 50-1000 nm hergestellt werden. Besonders interessant ist hier die Untersuchung des epitaktischen Wachstums der Schichten auf verschiedenen Substraten. Hohe kritische Ströme, die für die Anwendung ein

sehr wichtiger Parameter sind, konnten bisher nur an solchen Schichten gemessen werden. Eine weitere Verbesserung ist nur durch ein detailliertes Studium der Wachstumsbedingungen möglich, so daß auch Untersuchungen an nur wenigen Monolagen mit intensiver Strahlung notwendig erscheinen. Beim Säulenwachstum interessiert z. B. die Orientierung der Säulen. Liegt granulares Wachstum vor, wobei gutes Material (bezüglich der Übergangstemperatur zur Supraleitung) von degradierten oder gar isolierendem Material umgeben sein kann, so ist die Struktur dieser Grenzflächen von besonderem Interesse, da sie für alle Transportvorgänge von entscheidender Bedeutung ist.

Für strukturelle Untersuchungen an Pulvern der oxidischen Supraleiter einschließlich von Phasentransformationen ist eine hohe Auflösung unerlässlich. Diese Notwendigkeit ergibt sich nicht allein aus der dichten Linienlage der komplizierten Röntgendiagramme, sondern auch aus den besonderen strukturellen Merkmalen dieser Schichtstrukturen, bei denen, wie im orthorhombischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, die Gitterkonstante in Richtung der c-Achse fast genau den dreifachen Wert der b-Achse hat, so daß (0k0) Reflexe sehr stark mit (001)-Reflexen überlappen. Eine gute Trennung ist jedoch für eine präzise Bestimmung der Gitterkonstanten notwendig, die wiederum wichtige Aufschlüsse über die Besetzung der Sauerstoffplätze bei der Aufnahme und Abgabe von Sauerstoff bis hin zur Phasentransformation orthorhombisch - tetragonal liefert. Ähnliches gilt für die Untersuchung von Defektstrukturen und strukturellen Änderungen, die durch Teilchenbeschuß in den Oxiden erzeugt werden und die bekanntlich zu einer drastischen Degradation der Übergangstemperatur zur Supraleitung, T_c , führen. Die Erforschung der strukturellen Merkmale, die für T_c wichtig sind, soll letztendlich mit zur Klärung der Ursachen der Supraleitung in den Oxiden beitragen.

Mit Hilfe der Ionenimplantation können metastabile Phasen und besondere Defektstrukturen erzeugt werden. Als alternative Methode zur gegenwärtig hauptsächlich eingesetzten Channellingtechnik bietet sich die Röntgenbeugung mit intensiver Strahlung an, so z. B. zur Untersuchung von Ausscheidungsvorgängen aus übersättigten Legierungen. Eine besondere Art der Phasentransformation ist der Übergang kristallin - amorph, der durch Hochdosis-Ionenimplantation quasikontinuierlich untersucht werden kann. Aus den Amorphisierungskurven erhält man Aufschluß über die Mechanismen, die zur Amorphisierung führen. Da hierbei nur geringe Materialmengen vor-

liegen, ist intensive Strahlung für die Untersuchungen günstig. Eine hohe Auflösung erleichtert die Profilanalyse von Braggpeaks, die Aufschluß über Spannungen in den implantierten Proben gibt. Dies ist wichtig, da auch theoretische Betrachtungen Spannungen als treibende Kraft für Phasentransformationen ansehen.

Amorphe Materialien in größeren Mengen werden bei uns durch schnelles Abschrecken und mechanisches Legieren erzeugt. Hier, wie bei den implantierten Proben, interessiert die Nahordnung, wobei die Bestimmung der partiellen Struktur faktoren unter Auswertung der anomalen Dispersion (Durchstimmbarkeit der Synchrotronstrahlung) von großem Interesse wäre. Die hohe Intensität einer intensiven Quelle ist von Vorteil, wenn detaillierte Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens amorpher Materialien durchgeführt werden.

Weitere Programmpunkte wie die Untersuchung von Defektstrukturen in Hartstoffen, von Oxidationsvorgängen, des Zerfalls metastabiler Systeme, von modulierten Strukturen oder von Edelgasblasen sollen in diesem Zusammenhang nur stichwortartig erwähnt werden. Weitere besondere Möglichkeiten der Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung werden im ESRF-Proposal diskutiert [4]. Die Grundlagen der Untersuchungen mit Röntgenstrahlen im Hinblick auf Synchrotronstrahlung werden im 18. IFF-Ferienkurs "Synchrotronstrahlung in der Festkörperforschung" ausführlich behandelt [5].

Literatur

- [1] Referate der 27. Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie, Konstanz 1988, Zeitschrift für Kristallographie Vol. 182 (1988) p. 1 - 273
- [2] R. Colella, Acta Cryst. A30, 1974, p. 413.
- [3] B. Stritzker, A. Pospiescyk, J.A. Tagle, Phys. Rev. Lett. 47, 1981, p. 356.
- [4] European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Foundation Phase Report, February 1987, Grenoble.
- [5] 18. IFF-Ferienkurs "Synchrotronstrahlung in der Festkörperforschung", 16.-27. März 1987, KFA Jülich.

Mikrostrukturen für die Grundlagenforschung

H. v. Löhneysen

Physikalisches Institut
Universität Karlsruhe

Die zunehmende Miniaturisierung von elektronischen Bauelementen führt zu Systemen mit eingeschränkter Geometrie, die neuartige Phänomene zeigen. Bei Halbleitern sind z. B. Inversionsschichten seit langem bekannt. In Metallen treten neue Effekte (z. B. Leitfähigkeitsfluktuationen oder Quanteninterferenzen) auf, wenn die Probenabmessungen kleiner werden als die inelastische freie Weglänge der Leitungselektronen [1]. Diese Bedingung läßt sich für kleine Strukturen bei hinreichend tiefen Temperaturen realisieren. Mit der geplanten Synchrotronstrahlungsquelle könnten solche Strukturen hergestellt und am Physikalischen Institut der Universität Karlsruhe untersucht werden.

Mikrostrukturierte, künstliche Netzwerke aus normalleitenden oder supraleitenden Metallen werden gegenwärtig intensiv studiert [2]. Hier stehen sowohl grundlegende Fragen der statistischen Physik als auch anwendungsorientierte Fragen, z. B. das Verhalten von Josephson-Netzwerken, im Vordergrund. Weiter läßt sich das Bauprinzip der Strukturen beliebig wählen, es können z. B. fraktale Strukturen erzeugt werden. Diese laterale Strukturierung ließe sich kombinieren mit der am Physikalischen Institut in Aufbau befindlichen Anlage zur Herstellung metallischer Vielfachschichten, so daß eine dreidimensionale Strukturierung erreicht werden kann. Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Vielfachschichten bildet einen künftigen Schwerpunkt der Arbeiten des Physikalischen Instituts.

[1] R.A. Webb, S. Washburn, A.D. Benoit, C.P. Umbach, and R.B. Laibowitz: "Conductance Fluctuations in Disordered Sub-Micron Wires and Rings" in Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 26 (1987) Supplement 26-3, p. 1926.

[2] B. Pannetier, J. Chaussy and R. Rammal: "Recent developments in the Study of Superconducting and Normal Metal Networks" in Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 26, (1987) Supplement 26-3, p. 1994.

Oberflächenanalyse mit weicher Röntgenstrahlung

G. Maire,

Laboratoire de Catalyse et Chimie des Surfaces

Université Louis Pasteur, Strasbourg I

(Aus dem Französischen übersetzt von H.O. Moser)

Bedeutung von Oberflächen-Untersuchungen: Status

Seit etwa zehn Jahren sind die leistungsfähigen Instrumente zur Untersuchung von Oberflächen wie Photoemissions-Apparaturen oder Auger-Spektrometer zur Standardausrüstung geworden.

Diese Tatsache gibt lediglich die offensichtliche Erkenntnis wieder, daß eine große Anzahl von Problemen, mit denen wir konfrontiert sind, ihre Ursache in der physikalischen und/oder chemischen Natur der Oberfläche haben. Beispiele dafür sind sehr verschiedenartig und decken die Gesamtheit der wissenschaftlichen Fachrichtungen ab. Erwähnt werden sollen die Korrosion, der Verschleiß von Materialien ebenso wie ihre Hafteigenschaften, die Reaktivität von Oberflächen, die katalytischen Eigenschaften, die photovoltaische Umwandlung, die Mikroelektronik.

Parallel zu diesen im Labor verwirklichten Oberflächenuntersuchungen sind noch weitere in den nationalen Zentren für die Nutzung der Synchrotronstrahlung entwickelt worden. Insbesondere wurde das Gebiet der Photoemission im Ultravioletten, Photonenenergie $E < 100$ eV, entwickelt, und wir können hier die Rolle des Motors unterstreichen, die die Gemeinschaft der französischen Wissenschaftler auf dem Gebiet der Photoemission im UV gespielt hat unter Benutzung des Speicherrings ACO im LURE (LURE Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique). Es ist klar, daß man in diesen Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung die besonderen Eigenschaften des emittierten Lichtes bestmöglich ausgenutzt hat, nämlich seine quasi vollständige lineare Polarisierung in der Bahnebene, die Möglichkeit, die Anregungsenergie kontinuierlich durchzustimmen, und die sehr gute experimentelle Auflösung, die man in Verbindung mit den geometrischen Eigenschaften der Quelle erhalten kann. So wurden an ACO die ersten Experimente zur spinabhängigen Photoemission mit linear polarisiertem Licht durchgeführt, die das Feld der Untersuchung des Magnetismus

an Oberflächen eröffnen, und man kann jetzt schon betonen, wie wichtig es für alle Untersuchungen zum Magnetismus ist, auch zirkular polarisiertes Licht zu erhalten.

Der Punkt, den heute klar zu erkennen unserer Ansicht nach sehr wichtig ist, ist die erhebliche Entwicklung der Oberflächenuntersuchungstechniken im Gebiet der weichen Röntgenstrahlung (150 - 3500 eV). Die erzielten Fortschritte sind besonders fühlbar gewesen auf dem Gebiet der Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen, und zwar solchen, die aus leichten Atomen aufgebaut sind, deren Anregungsschwellen genau in diesem Energiebereich liegen.

Die Verwirklichung eines Wigners mittlerer Energie, der hohe Photonenflüsse im Bereich der weichen Röntgenstrahlung garantieren würde, würde uns erlauben, einen gewissen Rückstand, den wir haben, schnell aufzuholen.

Die Vorteile der Nutzung von Synchrotronstrahlung im Bereich der weichen Röntgenstrahlung für die Untersuchung von Oberflächen

Eine klassische Quelle weicher Röntgenstrahlen, wie zum Beispiel eine Aluminium-Quelle, liefert bei $E = 1.5 \text{ keV}$ einen erheblichen Photonenfluß: $10^{13} \text{ ph/cm}^2 \cdot \text{s}$. Bisher war es sehr schwierig, solche Flüsse aus Ablenk magneten zu erhalten (*), und dies hat die Entwicklung der Photoemissions-Untersuchungen begrenzt. Das Auftauchen von Wignern hat die Gegebenheiten dieses Problems modifiziert. Der Einsatz eines Wigners, der es erlaubt, den Eigenschaften einer klassischen Quelle nahe und gleichzukommen, ist deshalb die erste Forderung, der man Rechnung tragen muß.

Daher sind die Vorteile, auf die man vernünftigerweise hoffen kann, die folgenden:

- a) Erzielung eines ausreichenden Photonenflusses in einem weiten Energiebereich (100 eV - 5 keV), mit den Möglichkeiten,
 - die Entweichtiefen der Photoelektronen kontinuierlich zu verändern ($4 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA}$),

(*) Anm. d. Ü.: Nach Abb. 1 erreicht KSSQ diesen Wert in einem Abstand von etwa 6 m von der Elektronenbahn bei einem Elektronenstrom von 100 mA.

- sich ins Maximum der Wirkungsquerschnitte für Photoemission zu setzen,
- im CIS- (constant initial state spectroscopy) oder CFS- (constant final state spectroscopy) Regime zu arbeiten.

b) Erzielung erheblich besserer experimenteller Auflösung als in der klassischen Photoemission.

Eine experimentelle Auflösung kleiner als 300 meV wird ermöglicht, denn die Brillanz der Quelle bleibt trotz Gegenwart des Wigners der einer klassischen Quelle überlegen. Darüberhinaus gibt es im Gegensatz zu klassischen Experimenten keine Aufweitung, die auf die natürliche Ausdehnung der Röntgenquelle zurückzuführen ist.

c) Möglichkeit, die Röntgen-Absorption anhand der Auger-Emission nachzuweisen.

Diese Möglichkeit öffnet den Weg zu XANES- (X-ray Absorption Near-Edge Structure) und SEXAFS- (Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure) Untersuchungen. Daraus ergibt sich die Charakterisierung der elektronischen und geometrischen Strukturen des Substrats ebenso wie der absorbierten Spezies. Wie im Fall der Volumen-Untersuchungen, so ermöglicht offenbar die Tatsache, daß weiche Röntgenstrahlung benutzt wird, die Spektroskopie leichter Elemente (C, N, O, P, Mg, Si, Al, ...). Auch hier sind die Perspektiven sehr interessant.

Forschungsthemen

Vom Augenblick der Verwirklichung der aufgezählten Vorteile an ergeben sich sehr verschiedenartige Forschungsthemen, die an einem für Oberflächenuntersuchungen ausgerüsteten Strahlrohr durchgeführt werden könnten. Wir geben in diesem Präsentationspapier nur die thematischen Achsen, die wir vorschlagen können, an und geben in der Tat die wissenschaftliche Aktivität der Forschungsgruppen des L.C.C.S. im Bereich der Oberflächen wieder.

1) Wechselwirkung Gas-Festkörper; Oberflächenreaktivität

- Physisorption - Chemisorption,
- Grundlegende Prozesse, die Oxidation verursachen,
- Passivierung und "Vergiftung",
- katalytische Reaktionen.

Die Ausbildung verschiedener intrinsischer und extrinsischer Bindungsarten ist ein Schlüsselproblem der Chemisorption. Sie ist verknüpft mit den Problemen der Katalyse, der Passivierung und der "Vergiftung" von Oberflächen sowie den grundlegenden Prozessen, die den Übergang der Verbindungen 2D-3D verursachen (Oxide, Sulfide, Carbide, Nitride...). Eine monochromatische Quelle mit starker Intensität im Bereich 100 - 3000 eV würde es erlauben,

- Photoemission mit hoher Auflösung intensiv anzuwenden für die Identifizierung der Bindungsarten, und möglicherweise für ihre Bildungs-Umwandlungs-Kinetik, indem man sich ins Maximum des Wirkungsquerschnitts begibt,
- die interatomaren Distanzen parallel und senkrecht zur Oberfläche zu bestimmen, eine wertvolle Hilfe bei der Lokalisierung der Adsorptions-Orte,
- die Variation der Konzentration und die Änderung der Bindungsart genau zu analysieren als Funktion der Tiefe (variable Entweichenergie der Elektronen) bis zu Dicken der Größenordnung von 50 Å für die höchsten Photonenenergien (3000 eV).

2) Grenzflächen Festkörper-Festkörper

- Reaktivität der Grenzfläche gegenüber ihrer Umgebung (z.B.: Reaktivität einer ein-atomaren Lage eines Metalls auf einem anderen Metall + Sauerstoff (im Vergleich zu Legierungen)),
- Ablagerungen von Metallen auf Metallen: Wachstum, Interdiffusion (kinetische Untersuchungen), Grenzfläche Metall-Halbleiter, Problem der Vielfachschichten,
- Übergang Ordnung-Unordnung,
- Systeme Metall-Oxid, Metall-Carbid: Probleme im Zusammenhang mit Benetzung und Haftung (zusammengesetzte Materialien),
- Cluster und Katalysatoren auf Trägern: Entwicklung der elektronischen Struktur mit der Größe der Cluster, Korrelation mit der Entwicklung der Reaktivität gegenüber Gas.

3) Metalle und Legierungen

- genaue Untersuchung der Konzentrationsgradienten in der Nähe der Oberfläche durch Variation der Entweichtiefe mit der kinetischen Energie der Photoelektronen (und damit der Photonenenergie):
 - a) resonante Photoemission: Nachweis der Anwesenheit von Elektronen mit vorgegebener Symmetrie in den Leitungsbändern (besonders wichtig im Fall von Verbindungen auf der Basis der Seltenen Erden),
 - b) Bestimmung der interatomaren Abstände in der Oberfläche ausgehend von XANES- und SEXAFS-Untersuchungen.

Die experimentellen Anforderungen

Außer den schon erwähnten Anforderungen an den Photonenfluß und die Brillanz wird es absolut nötig sein, die folgenden Eigenschaften zu erhalten:

- 1) Gesteigertes Ultrahochvakuum: 10^{-11} Torr, absolut unerlässlich, wenn man Untersuchungen, die lange Zählzeiten erfordern (z.B. Grenzfläche Gas-Festkörper), oder die besonders reaktive Oberflächen ins Spiel bringen (besonders Elemente der Seltenen Erden), korrekt ausführen können will.
- 2) Hohe Auflösung: < 300 meV bei 1.5 keV. Diese Auflösung von 300 meV ist typisch für die Auflösungsgrenze, die heute mit konventionellen Quellen erreichbar ist. Es ist klar, daß, in der Annahme, daß es gelingt, diese Begrenzung abzusenken, eine große Zahl von heutzutage nur schwer lösbaren Problemen angegangen werden könnten.
- 3) Möglichkeiten, kinetische Untersuchungen durchzuführen: Es muß möglich sein, an diesem Oberflächen-Strahlrohr kinetische Untersuchungen durchzuführen, die z. B. bei Diffusionsproblemen besonders wichtig sind. Es ist ganz klar, daß man in diesem Fall auf hohe Auflösung verzichten muß.
- 4) Die UHV-Installation muß eine Präparationskammer umfassen, die mit den bestgeeigneten Mitteln der Oberflächen-Reinigung sowie der Oberflächen-Präparation durch Aufdampfen, gegebenenfalls auch von mehre-

ren Komponenten gleichzeitig, (Knudsen-Zellen etc.) und mit Proben-Transfersystemen ausgerüstet ist.

- 5) Eine Reaktionskammer (für Experimente bei Drücken von mehreren Atmosphären) gekoppelt an eine Schleuse zur Einführung der Probe ins Ultrahochvakuum.

Einige Literaturbeispiele, die die Aktivität des L.C.C.S. auf dem Gebiet der Untersuchung von Oberflächen und Katalysatoren mittels Synchrotronstrahlung darstellen.

- D. Chandesris, G. Krill, G. Maire, J. Lecante, Y. Petroff
Studies of Pd (111) by ARPES. Resonant Valence Band Satellite in Palladium
Solid State Comm., Vol. 37, 187 (1981).
- G. Maire, L. Hilaire, O. Zahraa
New catalysts derived from inorganic complexes
Colloque Intern. CNRS, Ecully 1982, p. 285-292, Elsevier Sc. Publ.
- G. Maire, L. Hilaire, O. Zahraa, M.F. Ravet
Correlation between catalytic activity and EXAFS studies of classical and inorganic cluster derived platinum catalysts, in "EXAFS and near edge structure", A. Bianconi et al., Ed., Springer Verlag 1983, p.316.
- G. Maire, F. Garin, P. Bernhardt, P. Girard, J.L. Schmitt, E. Dartige, H. Dexpert, A. Fontaine, A. Jucha, P. Lagarde
Note on a dynamical study of a complete catalytic process by X-ray in dispersive mode: application to Ir-Cu/Al₂O₃ catalysts
Applied Catalysis 26, 305 (1986).
- F. Le Normand, K. Kili, L. Hilaire, P. Bernhardt and G. Krill
Influence of Cerium content and of transition metal on the cerium LIII absorption spectra of Pd-Ce/Al₂O₃ catalysts
EXAFS and Near Edge Structure IV, Fontevraud 1986, P. Lagarde, D. Raoux et J. Petiau, Eds., Les Editions de Physique, Paris, 47, (suppt. 12) C8, 309 (1986).
- E. Beaurepaire, F. Le Normand et G. Krill
"Core hole screening in light rare earth insulating compounds", EXAFS and Near Edge Structure IV, Fontevraud 1986
P. Lagarde, D. Raoux et J. Petiau, Eds., Les Editions de Physique, Paris, 47 (suppt. 12) C8, 96 (1986).
- G. Agostini, M.J. Ledoux, L. Hilaire and G. Maire
New uranium-based hydrotreatment catalysts
Ive Intern. Symp. Preparation of Catalysts, IV, Louvain, 1986
Studies in Surface Science and Catalysis, 569-580, Vol. 31.

- S. Zyade, F. Garin and G. Maire
Mechanisms of skeletal isomerization of hexanes on Pt-Co/Al₂O₃
catalysts.
Nouveau Journal de Chimie, Vol. 11, No. 5 (1987).
- F. Le Normand, L. Hilaire, G. Maire, P. Bernhardt, K. Kili et G.
Krill
"Electronic state of cerium-based catalysts studied by spectroscopic
methods (XPS, XAS)"
Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier Edt., 30, 221
(1987).
- P. Esteban, F. Garin, G. Maire
Studies of labeled hexanes on Ir-Co catalysts
J. Catal. in press.
- F. Le Normand, L. Hilaire, K. Kili, G. Krill and G. Maire
Oxidation state of cerium-based catalysts investigated by
spectroscopic probes (XPS, XAS)
J. of Phys. Chem., 92, 2561 (1988).
- P. Légaré, G. Lindauer, L. Hilaire, G. Maire, J.J. Ehrhardt, J.
Jupille, A. Cassuto, G. Guillot and J. Lecante
On the interaction of O₂ with Pt(111) and Pt(557) surfaces. Core
level shifts study by using conventional and synchrotron radiation
sources
Surface Science, 198, 69-78 (1988).

Synchrotronstrahlung zur Untersuchung aktinidhaltiger Materialien

J. R. Naegele

Europäisches Institut für Transurane
Kommission der Europäischen Gemeinschaften, 7500 Karlsruhe

Das Europäische Institut für Transurane (EITU) der Kommission der Europäischen Gemeinschaften hat Interesse, seine Forschungen auf dem Gebiet der Elektronenstruktur und Oberflächeneigenschaften von radioaktiven Aktiniden und deren Verbindungen durch die Nutzung von Synchrotronstrahlung auszuweiten. Dabei hat das EITU folgende Ziele:

1. Aufklärung der Elektronenstruktur (Volumen und Oberfläche), wobei besonders der Beitrag der 5f Elektronen zur chemischen Bindung ("Lokalisierung-Delokalisierung der 5f Elektronen") von Interesse ist.
2. Untersuchung der Oberflächen bei der Wechselwirkung mit Gasen, die für Korrosion und in der Katalyse von Bedeutung sind (z. B. O₂, H₂O, CO, NO, H₂, andere Kohlenwasserstoffe etc.).
3. Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Materialien, die für die Kernenergie und ihre sichere Handhabung wichtig sind, z. B. Brennelemente und deren Hüllen, Gläser für radioaktive Abfälle etc..

Zur Durchführung obiger Ziele hat das EITU in den vergangenen Jahren in seinen "heißen" Labors erfolgreich hauptsächlich spektroskopische Methoden unter Nutzung klassischer Lichtquellen benutzt. Dabei wurden die Anlagen modifiziert, um die Sicherheitsaspekte (α -Abschirmung) entweder durch Einkapseln von Proben oder durch Handschuhkästen zu berücksichtigen. Am schwierigsten war hier die Anwendung der besonders wertvollen elektronenspektroskopischen Verfahren auf hochradioaktive Materialien, da aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit die Messungen an ungekapselten Proben unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführt werden müssen. Folgende Experimente mit radioaktiven Substanzen werden hier in diesem Zusammenhang zur Verfolgung obiger Ziele durchgeführt:

- I) Röntgen-Beugung, auch bei hohen Drücken (XRD, HPXRD)
- II) Photo- und Augerelektronenspektroskopie mit Ultraviolett- und Röntgen-Anregung (UPS, XPS, AES)

III) Katalytische Reaktionen in einem chemischen Reaktor.

Da die Nutzung von Synchrotronstrahlung für die Experimente I und II (besonders bei Verwendung von Wiggler und Undulatoren) enorme Vorteile aufgrund der Energiedurchstimmbarkeit über einen weiten Energiebereich der Lichtstrahlung und der hohen Intensität (= hohe Energieauflösung) aufweist, hat das EITU seit einigen Jahren Messungen bei bestehenden Synchrotronstrahlungslabors in Hamburg, Paris und Frascati durchgeführt. Diese Messungen konnten bis auf wenige Ausnahmen für sicher kapselbare radioaktive Proben lediglich an gering aktiven Proben wie Uran und Thorium durchgeführt werden. Um die Möglichkeiten für die Nutzung der Synchrotronstrahlung auch für hochradioaktive Proben, die nicht nur durch dünne "Fenster"materialien vorwiegend im Röntgenbereich oberhalb 3 keV (z. B. Be und Al) gekapselt werden können, zu prüfen, wurde in Zusammenarbeit mit Frascati eine Studie für den Aufbau einer sogenannten "Hot Beamline" ausgearbeitet. Das Ergebnis dieser Studie zeigt die Durchführbarkeit eines solchen Projekts durch Aufbau eines separaten Laborraumes mit für "heiße" Labors typischer Ausstattung. Die langjährigen Erfahrungen mit dem kritischen "heißen" Photoemissionsexperiment läßt aber auch eine Lösung mit einem kleineren beweglichen Labor zu, das dann bei Bedarf an das entsprechende Strahlrohr angeschlossen werden kann.

Das EITU hat in der Vergangenheit mit anderen Synchrotronlabors (Frascati, Orsay, Hamburg, Berlin, Daresbury) den Aufbau einer "heißen" Beamline diskutiert; ähnliche Pläne werden vom EITU auch am ESRF (Grenoble) hauptsächlich zur Nutzung hochenergetischer Lichtstrahlung verfolgt. Dabei ergaben sich zwei grundlegende Problemkreise:

1. Strahlzeiten sind mit stark anwachsender Tendenz gesucht und daher knapp bemessen; eine feste "heiße" Installation in größerer Entfernung vom EITU erschwert eine effektive Nutzung; hinzu kommt das Transportproblem mit den radioaktiven Proben.
2. Der Aufbau eines "heißen" Labors innerhalb einer Institution, die praktisch nur mit nicht radioaktiven Substanzen zu tun hat, erzeugt eine starke Reserviertheit gegenüber einer "heißen" Beamline wegen der fehlenden Vertrautheit und Kenntnis im Umgang mit radioaktiven Materialien.

Aus oben angeführten Gründen sind Meßmöglichkeiten vor Ort an radioaktiven Proben durch den Bau einer Synchrotronstrahlungsquelle auf dem Gelände der KfK für das EITU von besonderem Interesse.

Da in anderen Beiträgen (z. B. von Dr. J. Fink und Prof. G. Maire) die Einzelheiten ausführlich beschrieben sind, werden hier nur kurz die für uns interessanten Experimente mit Synchrotronstrahlung mit entsprechender Priorität aufgeführt.

1. Priorität hat für $10 < h\nu < 500$ eV Photoelektronenspektroskopie (UPS, XPS)

Da in diesem Energiebereich keinerlei Kapselung der Proben möglich ist, kommt für diese Messungen ganz besonders die günstige Lage einer zukünftigen Synchrotronstrahlungsquelle auf dem Gelände der KfK zum Tragen. Für dieses Experiment ist eine hohe "brightness" der Lichtquelle sehr wichtig (z. B. durch Undulatoren erreichbar), um kurze Meßzeiten bei sehr guter Auflösung ($\Delta E \approx 10$ meV bei $h\nu = 100$ eV) an kleinen Proben zu ermöglichen. Mit Hilfe "resonanter" Photoemission, wobei die Anregungswahrscheinlichkeit für bestimmte Valenzelektronen innerhalb eines engen Energiebereichs nahe der Ionisierungsenergie eines Core-Niveaus resonanzartig variiert, und winkelaufgelöster Photoemission werden die elektronischen Zustände sowohl der reinen Aktinidverbindungen als auch deren durch chemische Reaktion mit verschiedenen Gasen (Physisorption, Chemisorption, Korrosion, Katalyse) veränderte Oberflächen untersucht. Zusätzlich können niederenergetische Core-Niveaus zur chemischen Analyse gemessen werden.

2. Priorität haben für $300 < h\nu < 3000$ eV Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Röntgenabsorption an dünnen Schichten (XAS)

In diesem Spektralbereich werden mittlereenergetische Core-Niveaus gemessen, z. B. zur chemischen Analyse von Aktinidoberflächen nach Gas- oder katalytischen Reaktionen, oder von Materialien aus dem Nuklearbereich wie Gläsern, Brennelementhüllen etc. Zusätzliche Informationen können auch über elektronische Bindungszustände erhalten werden.

3. Priorität haben für $h\nu > 3$ keV Röntgenbeugung (XRD, HPXRD), Röntgenabsorption (XAS) und Röntgenkantenmodulation (EXAFS)

In diesem Spektralbereich werden aufgrund der hohen Anregungsenergie Volumeneigenschaften gemessen, so daß auch eine Kapselung der Proben möglich wird. XRD, HPXRD und EXAFS messen Strukturdaten wie Gitterkonstanten und

lokale Symmetrie, was zum Beispiel für die Untersuchung von katalytischen Vorgängen von Bedeutung ist, während mit XAS wiederum elektronische Zustände untersucht werden können.

Wünschenswert wäre eine möglichst weitgehende Abdeckung der angeführten Energiebereiche, um vollen Nutzen aus dem komplementären Charakter der Messungen in den verschiedenen Bereichen zu ziehen.

Mikrofertigung durch Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung

W. Ehrfeld *), P. Bley **), D. Münchmeyer *)

- *) Steag AG, Bereich Mikrotechnik, Griesbachstr. 10, 7500 Karlsruhe 21
- ***) Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Mikrostruktur-
technik

1. Einleitung

Anfang der siebziger Jahre berichteten D.L. Spears und H.I. Smith in einem Artikel in den Electronics Letters über einen neuen Lithographieprozeß, bei dem zur Musterübertragung von einer Maske auf ein Substrat erstmals weiche Röntgenstrahlung eingesetzt wurde /1/. Diese Arbeit markiert die Erfindung der Röntgenlithographie, von der man erwartet, daß sie nach nunmehr rund zwanzig Jahren ihre großtechnische Anwendung in der Herstellung von 64-Megabit-Halbleiterspeichern finden wird.

Liest man heute die Arbeit von Spears und Smith, so stellt man fest, daß hier bereits praktisch alle wesentlichen Aspekte der Röntgenlithographie abgehandelt wurden. Lediglich die Nutzung von Synchrotronstrahlungsquellen, mit denen die Intensitäts- und Kollimationsprobleme klassischer Quellen für weiche Röntgenstrahlung umgangen werden können, wird nicht erwähnt. Dieser entscheidende Fortschritt geht auf eine Forschergruppe von IBM zurück, die während eines Besuchs bei DESY in Hamburg Mitte der siebziger Jahre erfolgreiche Experimente zur Röntgenlithographie mit Synchrotronstrahlung durchführte /2/. Seit dieser Zeit befaßt sich eine zunehmende Zahl von Forschungs- und Entwicklungsgruppen mit dieser Technik, die in den neunziger Jahren die an ihre physikalischen Grenzen stoßende lichtoptische Lithographie bei der Massenproduktion höchstintegrierter Halbleiterschaltkreise ablösen soll (vgl. z. B. /3/).

Bereits bei den Untersuchungen der IBM-Forschergruppe wurde gezeigt, daß bei der Übertragung eines Musters von einer Röntgenmaske in eine Resistschicht reliefartige Strukturen erzeugt werden können, deren Höhe bzw. Tiefe groß gegen die Lateralabmessungen ist (vgl. z. B. /4/). Diese Möglichkeit läßt sich u. a. bei der Herstellung mikromechanischer Bauteile

nutzen, wie Anfang der 80er Jahre in gemeinsamen Arbeiten des Kernforschungszentrums Karlsruhe, des Fraunhofer-Instituts für Festkörpertechnologie, München, und der Siemens AG demonstriert wurde /5/. Es gelang hierbei, mit Synchrotronstrahlung hoher Quantenenergie Resistschichten bis zu einer Tiefe von mehreren hundert Mikrometern zu strukturieren, wobei die kleinsten Lateralabmessungen nur wenige Mikrometer betragen. Zur Unterscheidung von der hochauflösenden Röntgenlithographie für Submikrometerstrukturen in der Halbleitertechnik, bei der die typische Resistschichtdicke im Mikrometerbereich liegt, bezeichnet man eine solche Strukturierung extrem dicker Resistschichten als Röntgentiefenlithographie.

Die Entwicklungsarbeiten von KfK, FhG und Siemens gehen auf ein Fertigungskonzept für die Herstellung von Trenndüsen zurück, das bereits Anfang der 70er Jahre bei KfK diskutiert wurde und auf einer Kombination von lithographischen, galvanoplastischen und abformtechnischen Fertigungsschritten beruht. Durch die von den IBM-Forschern demonstrierte Möglichkeit, Mikrostrukturen mit großem Verhältnis von Strukturhöhe zu Lateralabmessung durch Röntgenlithographie mit Synchrotronstrahlung zu erzeugen, ergaben sich neue Ansatzpunkte, dieses Fertigungskonzept für die Herstellung von Trenndüsen mit extrem kleinen Abmessungen zu nutzen, und es wurde mit umfangreichen Entwicklungsarbeiten begonnen. Die hieraus resultierende Fertigungstechnik ist heute unter dem Namen LIGA-Verfahren weltweit bekannt und in über 30 Publikationen dokumentiert (vgl. z. B. /6-8/).

Die vom KfK gemeinsam mit dem Fraunhofer-Institut und Siemens durchgeführten Entwicklungsarbeiten zum LIGA-Verfahren waren ausschließlich auf die Herstellung von Trenndüsen zur Urananreicherung ausgerichtet. Im Rahmen der Weiterentwicklung wurden dann von KfK vielfältige Anwendungsmöglichkeiten für diese neue Fertigungstechnik ausgearbeitet, die sich von der Mikromechanik, der integrierten Optik, der Sensorik, der Aufbau- und Verbindungstechnik für die Mikroelektronik, der Synthesefaserproduktion und der Membrantechnik bis zur Medizin- und Biotechnik erstrecken /9-12/. Für die langfristige kommerzielle Nutzung dieses Anwendungspotentials wurde eine Kooperation zwischen KfK und den Industriefirmen Steag AG und Degussa AG vereinbart. Die Steag AG plant neuerdings den Aufbau einer Pilotfertigungsanlage für Mikrostrukturprodukte.

Im folgenden wird kurz auf den Fertigungsablauf beim LIGA-Verfahren eingegangen, und es wird zum momentanen Entwicklungsstand sowie zum Produktpotential Stellung genommen. Die weiteren Ausführungen befassen sich vor allem mit Problemen der Röntgentiefenlithographie. Dabei wird versucht, deutlich zu machen, daß deren Lösung nur im Rahmen eines umfangreichen Forschungs- und Entwicklungsprogramms erfolgen kann, das wiederum die extensive Nutzung einer geeigneten Synchrotronstrahlungsquelle voraussetzt.

2. Fertigungskonzept des LIGA-Verfahrens

Aus den Publikationen und in noch stärkerem Maß aus den Patentschriften zum LIGA-Verfahren ist zu entnehmen, daß diese neue Mikrofertigungstechnik keineswegs durch einen eindeutig festgelegten Fertigungsablauf gekennzeichnet ist. Das LIGA-Verfahren basiert vielmehr im wesentlichen auf dem Konzept, durch modifizierte Fertigungsmethoden der Halbleitertechnik, insbesondere durch Mikrolithographie, präzise Primärstrukturen herzustellen und diese Strukturen dann mit modifizierten Methoden der klassischen Feinwerktechnik, insbesondere der Galvanoformung und der Abgußtechnik, unter Verwendung verschiedenster Materialien vielfach zu replizieren. Auch bei den einzelnen Fertigungsschritten gibt es keine strenge Festlegung hinsichtlich der jeweils angewandten Technik. So erfolgt die tiefenlithographische Erzeugung der Primärstruktur zwar üblicherweise mit Synchrotronstrahlung, aber es ist je nach Produkt gegebenenfalls auch möglich, diese Technik durch einen lichteoptischen Lithographieschritt oder durch einen Mehrschicht-Lithographieprozeß in Verbindung mit einem reaktiven Trockenätzprozeß zu ersetzen. Die galvanische Metallabscheidung erfolgt üblicherweise mit einer äußeren Stromquelle, man kann prinzipiell aber auch "außenstromlos" abscheiden. Bei der Abformung mit Kunststoffen werden Spritzgieß- und Reaktionsgießprozesse angewandt, bei der neuerdings begonnenen Herstellung von Mikrostrukturen aus Keramik erscheinen Spritzgieß-, Schlickerguß oder Sol-Gel-Prozesse unter Verwendung von geeigneten Mikroformen möglich.

Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts ist in Abb. 1 eine typische Abfolge von Fertigungsschritten für die Massenfertigung eines Mikrostrukturprodukts aus Metall nach dem LIGA-Verfahren dargestellt. Hierbei wird im ersten Schritt eine mehrere hundert Mikrometer dicke Schicht aus einem strahlungsempfindlichen Kunststoff, der sich auf einer stabilen,

elektrisch leitfähigen Grundplatte befindet, über eine Röntgenmaske mit Synchrotronstrahlung bestrahlt. Durch die Bestrahlung wird das Löslichkeitsverhalten der entsprechenden Resistbereiche so verändert, daß - je nach Resisttyp - die bestrahlten oder die unbestrahlten Bereiche selektiv in einem Entwickler aufgelöst werden können und eine reliefartige Kunststoffstruktur auf der Grundplatte verbleibt.

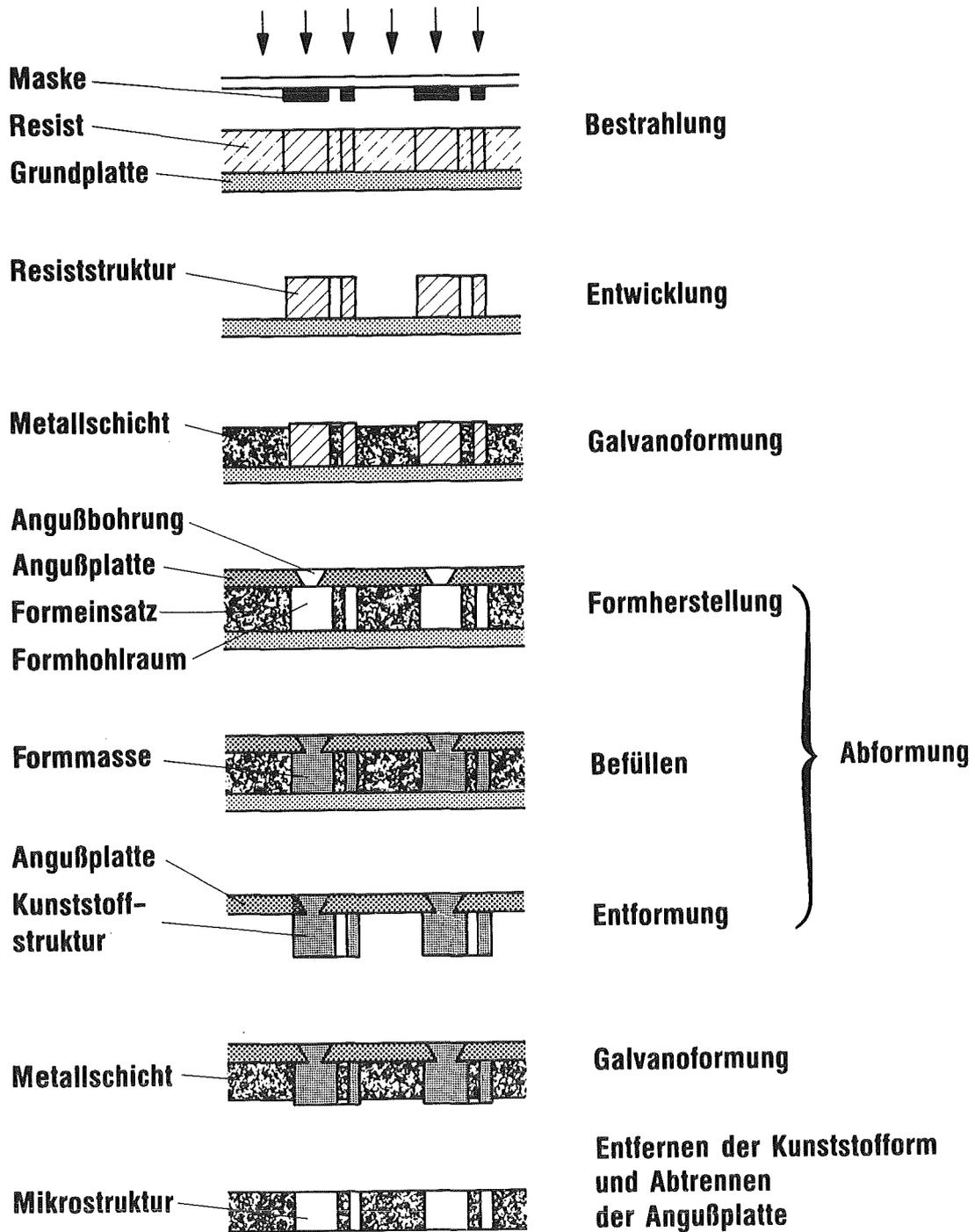


Abb 1: Fertigungsschritte des LIGA-Verfahrens

In einem Galvanoformungsprozeß, bei dem die Grundplatte als Kathode geschaltet ist, wird dann Metall zwischen die Resiststrukturen abgeschieden. Die galvanische Metallabscheidung wird so lange fortgesetzt, bis das "Resistrelief" mit einer dicken Metallschicht überwachsen und entsprechend ein hierzu komplementäres "Metallrelief" entstanden ist. Nach dem Entfernen der Grundplatte und des Resists verbleibt ein stabiler Formeinsatz aus einheitlichem Material, der für einen anschließenden Mikroabgießprozeß mit Kunststoff oder anderen Formmassen eingesetzt werden kann.

Bei der in Abb. 1 dargestellten Folge von Prozeßschritten wird der Formeinsatz mit einer mit Angießbohrungen versehenen Angießplatte abgedeckt und mit einem Reaktionsharz befüllt. Die Angießbohrungen münden bei dem hier herzustellenden Mikrostrukturprodukt in relativ große Formhohlräume, die unmittelbar mit den kleinen Formhohlräumen der eigentlichen Mikrostrukturen verbunden sind. Nach dem Aushärten des Reaktionsharzes, dem üblicherweise ein internes Trennmittel zur Verminderung der Haftkräfte an den Formwänden zugefügt ist, erfolgt die Entformung, wobei die Kunststoffstrukturen formschlüssig mit der Angießplatte verbunden bleiben. Man erhält damit zu den Resiststrukturen analoge Kunststoffstrukturen, die ebenfalls auf einer elektrisch leitfähigen Grundplatte fixiert sind, so daß wiederum durch Galvanoformung komplementäre Metallstrukturen hergestellt werden können. Da der hierbei benutzte Formeinsatz vielfach wiederverwendet werden kann, ergibt sich aus der Kombination von Abgießtechnik und Galvanoformung ein prinzipiell kostengünstiges Massenfertigungsverfahren für metallische Mikrostrukturprodukte.

In einer Abwandlung des in Abb. 1 gezeigten Fertigungsablaufs kann auch auf eine metallische Angießplatte verzichtet werden /13/. Dabei werden zunächst die Formhohlräume mit einer elektrisch isolierenden Formmasse befüllt, worauf dann eine Schicht aus elektrisch leitfähigem Kunststoff auf die Stirnfläche des Formeinsatzes aufgebracht wird. Bei geeigneter Wahl von isolierender und leitfähiger, z. B. mit Ruß versetzter Formmasse, lassen sich stoffschlüssig auf einer leitfähigen Kunststoffschicht fixierte Mikrostrukturen aus isolierendem Material erzeugen. Gleichzeitig können dabei, z. B. durch Zugabe eines internen Trennmittels zu den Formmassen, das nur in der Grenzfläche zwischen Metall und ausgehärteter Formmasse wirksam wird, die Haftkräfte zwischen den Kunststoffstrukturen

und dem metallischen Formeinsatz so weit herabgesetzt werden, daß eine defektfreie Entformung möglich ist. Durch eine anschließende Galvanoformung, bei der die elektrisch leitfähige Kunststoffschicht als Kathode geschaltet ist, lassen sich dann zu den isolierenden Kunststoffstrukturen komplementäre Metallstrukturen herstellen.

Als relativ einfach hat sich bei den bisher durchgeführten Entwicklungsarbeiten die Herstellung einer nur aus Kunststoff bestehenden Reliefplatte erwiesen, indem der metallische Formeinsatz im Vakuum mit einer Reaktionsharzschicht übergossen wird. Solche Kunststoff-Mikroreliefs können zum einen bereits ein Endprodukt darstellen. Zum anderen können sie aber auch als verlorene Form für die Abformung mit keramischen Materialien dienen, wie dies bei neueren Entwicklungen erfolgreich demonstriert wurde.

Das dem LIGA-Verfahren zugrunde liegende Konzept der Kombination von mikrolithographischer Primärstrukturierung und abformtechnischen Reproduktionsverfahren läßt sich, wie aus diesen Ausführungen hervorgeht, sowohl hinsichtlich der Formgebung als auch hinsichtlich der Materialwahl besonders flexibel an die jeweiligen Anforderungen eines Mikrostrukturprodukts anpassen.

3. Entwicklungsstand und Produktpotential

Die bisherigen Entwicklungsarbeiten zum LIGA-Verfahren befaßten sich zunächst damit, die grundsätzliche Machbarkeit der Fertigungsschritte Röntgentiefenlithographie, Mikrogalvanoformung und Mikroabformung im Labormaßstab nachzuweisen. Diese Arbeiten umfaßten die Herstellung von Röntgenmasken mit extrem hohem Kontrast für die Tiefenlithographie, die Erprobung und prozeßtechnische Verbesserung von Röntgenresists für dicke Schichten, die Entwicklung von Mikrogalvanoformungsprozessen mit Nickel, Kupfer und Gold sowie umfangreiche Entwicklungsarbeiten zur Abformtechnik mit Reaktionsharzen und thermoplastisch verarbeitbaren Formmassen.

Man kann feststellen, daß der technische Machbarkeitsnachweis im Labormaßstab inzwischen voll erbracht wurde. Die industrielle Umsetzung, aus der allein letztlich zuverlässige Aussagen über die Fertigungskosten und damit über die wirtschaftlichen Aussichten des LIGA-Verfahrens gewonnen werden können, steht allerdings noch ganz am Anfang. Hier gibt es zwar in den Bereichen Galvanoformung und Abformtechnik sowie auch bei automatisierten Bestrahlungsstationen Ansätze für Prototypen industrieller

Fertigungseinrichtungen; es war jedoch bisher noch nicht möglich, Fertigungserfahrungen im Rahmen einer Pilotproduktion zu gewinnen. Ein besonders großes Defizit besteht hier in der Röntgentiefenlithographie, bei der in noch stärkerem Maß als bei den anderen Fertigungsschritten umfangreiche Grundlagenuntersuchungen durchgeführt werden müssen, wie im folgenden Kapitel erläutert wird.

Produktpotential

Parallel zu den fertigungstechnischen Entwicklungsarbeiten wurden umfangreiche Konzeptstudien zur Herstellung neuer Produkte der Mikrostrukturtechnik durchgeführt, bei denen sich spezifische Vorteile durch das LIGA-Verfahren ergeben. Inzwischen liegen etwa 60 Produktkonzepte für verschiedene Anwendungsbereiche vor, die im folgenden kurz dargestellt werden:

- a) Mikrosensoren für die Messung von Beschleunigung, Position, Konzentration und Strahlung: Hier besteht die Möglichkeit, die mikromechanischen oder mikrooptischen Sensorelemente direkt mit mikroelektronischen Bauelementen zu verbinden bzw. auf den integrierten Schaltkreisen auf einer Siliziumscheibe aufzubauen, so daß Sensorelement und elektronische Signalverarbeitung zu einem "intelligenten" Mikrosensor vereinigt werden. Die Kostenvorteile einer Parallelfertigung entsprechend dem "batch process" bei der IC-Fertigung können dabei unmittelbar genutzt werden.
- b) Mikrooptische Bauelemente und Systeme, wie Wellenlängenmultiplexer für die Kommunikationstechnik, Polarisatoren, Raumfilter, resonante Gitter und Lichtleiterplatten: Hier kommen als Vorteile die Strukturhöhe, die hohe Präzision und die Materialvielfalt des LIGA-Verfahrens zum Tragen. Es lassen sich Bauelemente fertigen, die bisher in planarer Technik nicht realisiert werden konnten. Durch die hohe Präzision werden Anforderungen, wie sie z. B. hinsichtlich der Positionierung von Monomodefasern gestellt werden, erfüllbar. Die Materialvielfalt ermöglicht eine Anpassung an produktspezifische Anforderungen wie Transparenz, Brechungsindex, Zugfestigkeit, thermisches und elektrisches Verhalten usw.
- c) Elemente der Aufbau- und Verbindungstechnik für die Mikroelektronik und die integrierte Optik: Hier lassen sich Vielfachkontakte für

Logik-Chips, Lead-Frames mit kleinerem Rastermaß, Mikroverbindungselemente für Sensorarrays, kombinierte elektrische und optische Verbindungen für die Chips der integrierten Optik, Mikrokühler nach dem Joule-Thomson-Prinzip u.v.a.m. realisieren.

- d) Bauelemente der Höchsthfrequenztechnik: Konkrete Anwendungen für das LIGA-Verfahren gibt es hier bei der Herstellung von Gittern für Elektronenröhren oder von speziellen Elektrodenstrukturen, z. B. Verzögerungsleitungen für Rückwärtswellenoszillatoren.
- e) Verbundmaterialien mit funktionsspezifischer Mikrostruktur: Hier lassen sich ähnlich wie bei Tränklegerungen auf der Basis von Sinterwerkstoffen oder bei mikroporösen Materialien Halbzeuge herstellen, bei denen unterschiedliche Materialien zu einem Halbzeug mit verbesserten Eigenschaften kombiniert sind. Im Gegensatz zu den Sinterwerkstoffen kann die geometrische Konfiguration, in der unterschiedliche Materialien im Verbund angeordnet sind, genau vorgegeben werden, so daß funktionsspezifische Mikrostrukturen vorliegen. Beispiele für Anwendungen solcher Verbundmaterialien sind Gleitlager, elektrische Hochleistungskontakte, Katalysatorträger, Elektroden usw.
- f) Spinndüsenplatten für ultrafeine, profilierte Synthefasern und Hohlfasermembranen, Düsenplatten für Tintenstrahldrucker, mikro-pneumatische und mikrohydraulische Bauelemente: Hier kommen neben der Strukturhöhe und der freien Wahl der Querschnittsform vor allem die Präzision und die Materialvielfalt zum Tragen sowie die Möglichkeiten für eine kostengünstige Massenfertigung in Dimensionen, die bisher den klassischen Methoden der Feinwerktechnik verschlossen blieben.
- g) Mikrofiltrationsmembranen und integrierte Systeme für die Trenntechnik: Hier besteht, ähnlich wie bei den Verbundmaterialien mit funktionsspezifischer Mikrostruktur, die Möglichkeit, problemspezifische Trennstrukturen im Mikrometerbereich exakt vorzugeben. Anwendungen gibt es z. B. bei der Herstellung von mikroporösen Stützstrukturen für Composite-Membranen oder von isoporösen Mikrofiltern mit großer Durchflußrate und hoher mechanischer Festigkeit. Darüber hinaus lassen sich neuartige Filtrationsmodule in Cross-Flow-Technik herstellen, die interessante Anwendungsmöglichkeiten bei der extra-

korporalen Blutbehandlung oder bei der schonenden Zellabtrennung in der Biotechnik finden können.

Fertigung von LIGA-Produktmustern

Aufgrund der begrenzten Kapazität - u. a. auch aufgrund der stark begrenzten Bestrahlungszeiten an einer Synchrotronstrahlungsquelle - wird z. Z. nur an der Herstellung von einigen der zuvor aufgezählten Produktkonzepte konkret gearbeitet:

Auf dem Gebiet der Mikrosensoren (a) werden in Zusammenarbeit mit interessierten Anwendern ein Beschleunigungssensor und Mikrospulen zur Abstandsmessung entwickelt. Bei den mikrooptischen Bauelementen (b) werden ein planerer Gitterspektrograph und spezielle Infrarotfilter als Muster gefertigt. Diese Infrarotfilter für den fernen IR-Bereich, die gegebenenfalls in einem Satellitenexperiment eingesetzt werden sollen, werden laufend in Zusammenarbeit mit einem Max-Planck-Institut getestet. In der Aufbau- und Verbindungstechnik (c) werden erste Voruntersuchungen an lösbaren Mikrosteckverbindungen mit einem Rastermaß von 0,1 mm durchgeführt. Mit dem LIGA-Verfahren hergestellte Prüfmittel zur elektrischen Prüfung von elektronischen Bauteilen wurden bei einem Anwender durch erste Vorversuche im Dauertest erfolgreich erprobt. Als Bauelemente für die Höchsthfrequenztechnik (d) werden spezielle Wabenstrukturen als Beschleunigungsgitter sowie extrem genaue Elektrodenstrukturen aus Kupfer hergestellt, die bald bei den Anwendern getestet werden sollen. Mit Hilfe des Spritzgießverfahrens wird an der Herstellung von sehr dünnen Membranen mit integrierter Stützstruktur gearbeitet, wobei die Membranen anschließend mit Hilfe der Röntgenlithographie wohl definiert perforiert werden sollen, so daß sich isoporöse Mikrofilter (g) mit hoher Durchflußrate ergeben. In enger Zusammenarbeit mit einem Ventilhersteller wird an der Herstellung von Ventilsitzen gearbeitet, die mit dem LIGA-Verfahren besonders klein hergestellt werden können, wobei die Geometrie beliebig gewählt werden kann. Unterschiedlich große Wabenstrukturen von 350 µm bis 10 µm Wabendurchmesser werden in Nickel, Kupfer oder Gold hergestellt und in Kürze bei verschiedenen Anwendern getestet, beispielsweise im Bereich der medizinischen Röntgendiagnostik oder bei der Herstellung von O₂-Sensoren.

Alle diese Produkte befinden sich noch in der Entwicklung und zum erfolgreichen Abschluß sind noch relativ viele Untersuchungen und Experimente

notwendig, die alle eine Verfügbarkeit einer Synchrotronstrahlungsquelle erfordern.

4. Forschungsarbeiten zur Röntgentiefenlithographie

Bei allen im vorhergehenden Kapitel genannten Anwendungsmöglichkeiten für das LIGA-Verfahren ist zumindest in einem Fertigungsschritt eine tiefenlithographische Strukturierung erforderlich. Abgesehen von wenigen Ausnahmen, bei denen man sich bei geringen Anforderungen hinsichtlich Auflösung und Tiefenschärfe der lichteoptischen Lithographie bedienen kann, muß man entweder von einem Mehrlagenresist in Verbindung mit einem Trockenätzprozeß oder von einem Einlagenresist ausgehen, der durch Röntgentiefenlithographie strukturiert wird.

Die Röntgentiefenlithographie weist dabei eine Reihe von Vorteilen auf. Diese resultieren u. a. aus einer einfachen Resisttechnik und der entsprechend geringeren Zahl von Prozeßschritten, einer Vermeidung einer Probenbearbeitung unter Vakuumbedingungen, einer einfachen Realisierung großer Aspektverhältnisse und Strukturhöhen sowie auch einer gegenüber den Trockenätzprozessen relativ geringen thermischen Belastung der Resist-schicht. Obwohl auch die Mehrlagenresisttechnik, insbesondere im Hinblick auf die Investitionskosten von Fertigungseinrichtungen, Vorteile gegenüber der Röntgentiefenlithographie aufweist, erscheinen in Anbetracht der Anwendungsvielfalt relativ umfangreiche Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Röntgentiefenlithographie gerechtfertigt.

Solche Forschungsaktivitäten lassen sich prinzipiell in mehrere Teilbereiche aufgliedern, die von getrennten Gruppen bearbeitet werden können. Diese Bereiche betreffen die Herstellung von Mustern spezieller Mikrostrukturprodukte, weiterführende Grundlagenentwicklungen zur Prozeßtechnik der Röntgentiefenlithographie und zur dreidimensionalen Strukturierung, sowie die Entwicklung geeigneter Synchrotronstrahlenquellen. Im folgenden wird zu diesen Teilbereichen kurz Stellung genommen.

4.1 Musterherstellung von Mikrostrukturprodukten

Die Herstellung von Produktmustern ist bei einer absehbaren kommerziellen Nutzung im wesentlichen als eine Angelegenheit der Industrie zu betrachten, sobald eine im Pilotmaßstab etablierte Prozeßtechnik zur Verfügung steht. In vielen Fällen wird die Entwicklung und entsprechend

auch die Produktmusterherstellung aber eher dem Vorfeld der industriellen Anwendung zuzuordnen sein, das traditionell von den technologisch ausgerichteten Großforschungseinrichtungen bearbeitet wird. Dies gilt natürlich insbesondere dann, wenn entsprechende Mikrostrukturelemente nur im Rahmen einer einzelnen Anwendung für Zwecke der Grundlagenforschung benötigt werden und eine Fertigung durch die Industrie aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Frage kommt. Im Fall des LIGA-Verfahrens kann hier eine Reihe von Beispielen genannt werden, wie ein resonantes Gitter für ein Satellitenexperiment, Mikrodüsen für rasterelektronenmikroskopische Grundlagenuntersuchungen, mikromechanische Komponenten für die Rastertunnelmikroskopie, Kollimatoren für die Röntgenspektroskopie, Sensoren für Synchrotronstrahlung bei molekularbiologischen Untersuchungen oder auch eine neue mikromechanische Elektrodenstruktur für Teilchenbeschleuniger.

4.2 Prozeßtechnik

Die Grundlagenuntersuchungen zur Röntgentiefenlithographie betreffen vor allem die Gebiete der Maskentechnik und der Resisttechnik. Obwohl hier von KfK bereits umfangreiche Forschungsarbeiten durchgeführt wurden (vgl. z. B. /14-20/), verbleibt auch langfristig noch ein großer Entwicklungsbedarf, der voraussichtlich auch nicht wesentlich durch die zu erwartenden Fortschritte bei der "Dünnschicht"-Röntgenlithographie in der Halbleitertechnik reduziert werden kann. Dies läßt sich folgendermaßen begründen:

Bei den für die Halbleitertechnik vorgesehenen Röntgenmasken werden vorzugsweise Silizium oder Siliziumverbindungen als Membranmaterial verwendet. Da Silizium in dem für die Röntgentiefenlithographie charakteristischen Spektralbereich eine Absorptionskante aufweist, ergeben sich selbst bei dünnen Membranen Kontrastprobleme. Darüber hinaus sind bei der Tiefenlithographie wesentlich dickere Absorberschichten als bei der Dünnschicht-Röntgenlithographie erforderlich. Zur Vermeidung eines nicht tolerierbaren Maskenverzugs aufgrund von Spannungen im Absorber wird deshalb auch eine größere Dicke der Maskenmembran angestrebt, was in der Praxis voraussichtlich nur durch das in der Dünnschicht-Röntgenlithographie bisher nicht verwendete Beryllium erreicht werden kann.

Auch die dicken Resistschichten für die Tiefenlithographie können nicht, wie in der Halbleitertechnik üblich, in Form einer Polymerlösung aufgebracht und durch Trocknen verfestigt werden. Es ist vielmehr notwendig,

neue Resistmaterialien und Beschichtungstechniken zu entwickeln, die in der Kombination der Eigenschaften Empfindlichkeit, Auflösungsvermögen und Defektfreiheit den bisher verwendeten PMMA-Resists deutlich überlegen sein müssen, wenn man die Röntgentiefenlithographie unter Wirtschaftlichkeitsgesichtspunkten betrachtet. Aussichtsreich erscheinen hier auflaminierbare Röntgenresists auf Phenolharzbasis, bei denen durch eine strahlungsinduzierte katalytische Umwandlung eines Lösungsinhibitors eine hohe Empfindlichkeit erreicht werden kann. Jedoch sind auch hier noch langwierige Entwicklungsarbeiten erforderlich, die insbesondere umfangreiche Versuche mit Synchrotronstrahlung beinhalten. Gleichermaßen aufwendig sind Untersuchungen zur Kompatibilität der Resists mit nachfolgenden Prozeßschritten oder die Entwicklung von Resists mit hoher optischer Transparenz und einstellbarem Brechungsindex, wie sie für die direkte lithographische Herstellung von mikrooptischen Bauelementen oder Lichtwellenleiterstrukturen benötigt werden.

4.3 Dreidimensionale Strukturierung in der Röntgentiefenlithographie

Bei den bisher durchgeführten Entwicklungsarbeiten zur Röntgentiefenlithographie wurden im wesentlichen nur solche Mikrostrukturen hergestellt, bei denen die Querschnittsform über der Strukturhöhe konstant blieb, d. h., die Wände waren parallel und alle Strukturen waren gleich hoch.

Diese Einschränkung läßt sich durch eine Reihe von Möglichkeiten überwinden, die allerdings erst durch Experimente mit Synchrotronstrahlung konkret erprobt werden müssen. Durch Verkippen bzw. eine Schwenk- oder Taumbewegung von Maske und Substrat gegenüber der Einfallrichtung der Synchrotronstrahlung lassen sich pyramidenförmige oder konische Mikrostrukturen bzw. entsprechende Vertiefungen in der Resistschicht erzeugen, je nachdem ob man von einem Negativ- oder einem Positivresist ausgeht. Verwendet man eine Maske mit Absorbern unterschiedlicher Dicke, kann man die Tiefenabhängigkeit der Dosisablagerungen beeinflussen und entsprechend der Dosisabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit bei Positivresists Mikrostrukturen unterschiedlicher Strukturhöhe und bei Negativresists Brücken- oder Balkenstrukturen erzeugen. Durch Absorbermaterialien, die in dem für die Tiefenlithographie charakteristischen Spektralbereich eine Absorptionskante aufweisen, kann speziell der kurzwellige Strahlungsanteil mit hoher Eindringtiefe unterdrückt werden, so daß sich entsprechend

starke Unterschiede in der Dosisablagerung über der Strukturtiefe ergeben. Eine Fülle weiterer Möglichkeiten für eine Strukturierung in Bestrahlungsrichtung ergibt sich, wenn man mehrere nacheinander aufgebrauchte Resistschichten mit verschiedenen Masken strukturiert und dabei gegebenenfalls Positiv- und Negativresists einsetzt.

4.4 Synchrotronstrahlenquellen

Die Herstellung von Produktmustern sowie die Grundlagenuntersuchungen zur Prozeßtechnik und zur dreidimensionalen Mikrostrukturierung mit Röntgentiefenlithographie erfordern, wie bereits mehrfach bemerkt, ein entsprechend umfangreiches Versuchsprogramm mit Synchrotronstrahlung. Hierfür reicht die gegenwärtig zur Verfügung stehende Bestrahlungskapazität kaum aus, und man muß damit rechnen, daß sich dieser Engpaß in der Zukunft noch verstärken wird.

Strebt man zur Überwindung dieses Engpasses eine Lösung an, die durch minimalen Zeitaufwand und minimales technisches Risiko gekennzeichnet ist, so wird man sich auf bewährte Konzepte beschränken und zum Bau eines Elektronenspeicherrings mit normalleitenden Ablenkmagneten und Hochenergieinjektion entschließen. Aus Kostengründen können dabei gegebenenfalls auch Injektionssysteme bestehender oder im Bau befindlicher Elektronenbeschleuniger genutzt werden, was allerdings auch die Standortwahl festlegt. Weiter bietet sich an, bestehende oder im Bau befindliche Synchrotronstrahlenquellen, bei denen niederenergetische Synchrotronstrahlung mit normalleitenden Ablenkmagneten erzeugt wird, mit supraleitenden Wavelength-Shifters auszurüsten, um weitere Bestrahlungsstationen für die Röntgentiefenlithographie einrichten zu können.

Eine Lösung, die auch dem langfristigen Ziel einer wirtschaftlichen Massenfertigung von Mikrostrukturprodukten gerecht wird, kann jedoch nur im Bau von speziell für die Röntgentiefenlithographie konzipierten Strahlenquellen bestehen. Dieser Gesichtspunkt wurde in der Halbleitertechnik bereits seit langem erkannt. Man geht hier davon aus, daß die Chancen der Röntgenlithographie nicht nur wesentlich von den Investitions- und Betriebskosten der Strahlenquelle, sondern auch von der Möglichkeit abhängen, eine solche Quelle räumlich in den Fertigungsprozeß einzugliedern. In den führenden Industrieländern - und hier vorrangig in Japan - arbeitet man deshalb an der Entwicklung und dem Bau fortgeschrittener Synchrotronstrahlenquellen in Form von kompakten Elektronenspeicherringen,

wobei als typische Konstruktionsmerkmale die Verwendung supraleitender Ablenkmagnete und die Niederenergieinjektion genannt werden können /24/.

Der von KfK vorgelegte Entwurf einer kompakten Synchrotronstrahlenquelle für die Tiefenlithographie enthält ebenfalls diese Konstruktionsmerkmale /21-23/. Durch das gegenüber den Kompaktquellen der Halbleitertechnik härtere Spektrum wird dabei neben der Tiefenlithographie eine Reihe weiterer Anwendungsmöglichkeiten eröffnet, wie in den anderen Beiträgen dieses KfK-Berichts ausführlich begründet wird.

Literaturverzeichnis

- /1/ D.L. Spears, H.I. Smith:
Pattern Replication Using Soft X-Rays.
Electronics Letters **8** (1972), 102-104.
- /2/ E. Spiller, D.E. Eastman, R. Feder, W.D. Grobman, W. Gudat, J. Topalian:
Application of Synchrotron Radiation to X-Ray Lithography.
J. Appl. Phys. **47** (1976), 5450-5459.
- /3/ A. Heuberger:
X-Ray Lithography.
Solid State Technology, Febr. 1986, 93-101.
- /4/ E. Spiller, R. Feder:
X-Ray Lithography.
X-Ray Optics, H.-J. Queisser ed., pp. 35-92, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1977.
- /5/ E.W. Becker, H. Betz, W. Ehrfeld, W. Glashauser, A. Heuberger, H.J. Michel, D. Münchmeyer, S. Pongratz, R. v. Siemens:
Production of Separation Nozzle Systems for Uranium Enrichment by a Combination of X-Ray Lithography and Galvanoplastics.
Naturwissenschaften **69** (1982) 520-523.
- /6/ E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer:
Herstellung von Mikrostrukturen mit großem Aspektverhältnis und großer Strukturhöhe durch Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung, Galvanoformung und Kunststoffabformung (LIGA-Verfahren).
KfK-Bericht 3995, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1985.
- /7/ W. Ehrfeld, E.W. Becker:
Das LIGA-Verfahren zur Herstellung von Mikrostrukturkörpern mit großem Aspektverhältnis und großer Strukturhöhe.
KfK-Nachrichten, Jg. 19, Heft 4 (1987) 167-179.
- /8/ E.W. Becker, W. Ehrfeld:
Das LIGA-Verfahren - Mikrofertigung durch Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung, Galvanoformung und Kunststoffabformung.
Phys. Bl. **44** Nr. 6 (1988) 166-170.
- /9/ W. Ehrfeld, P. Bley, F. Götz, P. Hagmann, A. Maner, J. Mohr, H.O. Moser, D. Münchmeyer, W. Schelb, D. Schmidt, E.W. Becker:
Fabrication of Microstructures Using the LIGA Process.
Micro Robots and Teleoperators Workshop, November 9-11, 1987, Hyannis, Cape Cod, MA, USA. Proc. IEEE, K. J. Gabriel, W.S.N. Trimmer, eds., IEEE Catalog Number 87TH0204-8 (1987).
- /10/ W. Ehrfeld, E.W. Becker, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer, D. Schmidt:
Herstellung von elektrischen und optischen Mikroverbindungen mit Hilfe des LIGA-Verfahrens.
Fachtagung Verbindungstechnik '88 für elektronische und elektro-optische Geräte und Systeme, Karlsruhe 25./26. Febr. 1988.
VDI-Berichte Nr. 673, 1988, 35-50.

- /11/ W. Ehrfeld, F. Götz, D. Münchmeyer, W. Schelb, D. Schmidt:
LIGA Process: Sensor Construction Techniques via X-ray Lithography.
Solid-State Sensor and Actuator Workshop, June 6-9, 1988, Hilton Head
Island, South Carolina, USA, Proc. IEEE Catalog Number 88TH0215-4
(1988) 1-4.
- /12/ W. Ehrfeld, F. Götz, D. Münchmeyer, D. Schmidt:
Microfabrication of Sensors and Actuators for Microrobots.
IEEE Int. Workshop on Intelligent Robots and Systems, Oct. 31 - Nov.
2, 1988, Tokyo, Japan, Proc. IEEE Catalog Number 88TH0234-5 (1988) p.
3-7.
- /13/ P. Hagmann, W. Ehrfeld:
Fabrication of Microstructures of Extreme Structural Heights by
Reaction Injection Molding.
The Journal of the Polymer Processing Society, 1988, International
Polymer Processing Hanser Publishers - Munich, Vienna, New York
(1989) (in press).
- /14/ W. Ehrfeld, H.J. Baving, D. Beets, P. Bley, F. Götz, J. Mohr, D.
Münchmeyer, W. Schelb:
Process in Deep-Etch Synchrotron Radiation Lithography.
Proc. 31st. Int. Symp. on Electron, Ion and Photon Beams, Woodland
Hills, USA, 1987, J. Vac. Sci. Technol. B6(1), Jan./Feb. (1988) 178-
182.
- /15/ W. Ehrfeld, W. Glashauser, D. Münchmeyer, W. Schelb:
Mask Making for Synchrotron Radiation Lithography.
Proc. Int. Conf. on Microlithography, Interlaken, Schweiz, 23.-
25.9.1986, Microelectronic Engineering 5 (1986) 463-470
- /16/ J. Mohr, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer, A. Stutz:
Resist Technology for Deep-Etch Synchrotron Radiation Lithography.
First Meeting of the European Polymer Federation, European Symp. on
Polymeric Materials, Lyon, France, Sept. 14-18, 1987. Paper ED06.
Journal "Die Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia Series"
(in press).
- /17/ W. Schelb, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer, H.J. Baving:
Beryllium-Masken für die Röntgenlithographie.
Fachtagung Maskentechnik für Mikroelektronik-Bausteine, München,
10. Nov. 1987 der VDI/VDE-Gesellschaft Feinwerktechnik, Düsseldorf.
VDI-Berichte Nr. 666, 1987, 85.
- /18/ D. Münchmeyer, W. Ehrfeld, A. Maner, W. Schelb:
Aufbau und Fertigeinrichtungen für Masken für die Röntgen-
tiefenlithografie.
KfK-Nachrichten, J. 19, Heft 4 (1987) 180-191.
- /19/ J. Mohr, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer:
Analyse der Defektursachen und der Genauigkeit der Struktur-
übertragung bei der Röntgentiefenlithographie mit Synchrotron-
strahlung.
KfK Bericht 4414, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1988.

- /20/ J. Mohr, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer:
Requirements on Resist Layers in Deep-Etch Synchrotron Radiation
Lithography.
Proc. 32st. Int. Symp. on Electron, Ion and Photon Beams, Fort
Lauderdale, USA, 1988.
J. Vac. Sci. Technol. B6(6), Nov./Dec. 1988, 2264-2267.
- /21/ D. Einfeld, O.F. Hagen, P.R.W. Henkes, R. Klingelhöfer, B. Krevet,
H.O. Moser, G. Saxon, G. Stange:
Entwurf einer Synchrotronstrahlungsquelle mit supraleitenden Ablenk-
magneten für die Mikrofertigung nach dem LIGA-Verfahren.
KfK-Bericht 3976, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1985.
- /22/ B. Krevet, H.O. Moser, O.F. Hagen, P.R.W. Henkes, R. Klingelhöfer:
Entwurf einer kompakten Synchrotronstrahlungsquelle für die Röntgen-
tiefenlithographie.
KfK-Nachrichten, Jg. 19, Heft 4 (1987) 192-199.
- /23/ H.O. Moser:
Zielsetzung, Strahlungseigenschaften und Anwendungsgebiete der ge-
planten Karlsruher Synchrotronstrahlungsquelle (KSSQ).
Beitrag im vorliegenden KfK Bericht 4492.
- /24/ N. Holtkamp, R. Maier, E. Wehreter:
Survey of Compact Storage Rings for X-Ray Lithography.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A264 (1988) 531-
533.