

# Aufschwung für korrelative Mikroskopietechniken

Die neue RISE-Mikroskopie verbindet erstmals chemisches Raman Imaging und ultrastrukturelle Rasterelektronenmikroskopie in einem Mikroskop-Aufbau.

Olaf Hollricher, Ute Schmidt und Sonja Breuninger

Dr. Olaf Hollricher, Leiter Forschung & Entwicklung, Dr. Ute Schmidt, Applikationsmanagerin, Dr. Sonja Breuninger, Technisches Marketing & PR, WITec GmbH, Ulm

Die RISE-Mikroskopie erlaubt es, ultrastrukturelle Oberflächeneigenschaften und Informationen zur molekularen Probenzusammensetzung zu analysieren und in Zusammenhang zu bringen. Da sie sich flexibel an unterschiedliche Proben anpassen kann, ist sie besonders geeignet für eine Vielzahl von Anwendungen, beispielsweise in den Oberflächen- und Materialwissenschaften, der Nanotechnologie, der Polymerwissenschaft, der Geowissenschaft, den Lebenswissenschaften und der pharmazeutischen Forschung.

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein hochauflösendes, bildgebendes Verfahren, mit dem sich die Ultrastrukturen einer Probenoberfläche bestimmen lassen. Um ein Bild zu erhalten, fährt ein fokussierter Strahl aus energiereichen Elektronen die Probe ab. Die Elektronen interagieren mit der Probenoberfläche und werden zurückgestreut, gleichzeitig entstehen Sekundärelektronen. Die Elektronen enthalten Informationen über die Probenoberfläche und werden detektiert. Die daraus resultierende Abbildung der Probenoberfläche gibt beispielsweise Auskunft über die Topographie, die Morphologie und die Materialorientierung. REM-Bilder lassen sich mit Auflösungen im Mikro- oder Nanometer-Bereich aufnehmen. Da REM-Bilder eine sehr gute Tiefenschärfe haben, sind auch 3D-Darstellungen der Oberfläche möglich [1].

Konfokales Raman-Imaging ist eine zerstörungsfreie Spektroskopie-Methode zur Analyse der molekularen Komponenten einer Probe. Wenn Licht mit den chemischen Verbindungen einer Probe interagiert, können Molekülschwingungen eine spezifische Energieverschiebung im zurückgestreuten Licht verursachen (Raman-Effekt). Diese Verschiebung lässt sich im Raman-Spektrum detektieren und ist für jede chemische Verbindung und jedes Material so einzigartig wie ein Fingerabdruck. Das konfokale Raman-Imaging kombiniert die Raman-Spektroskopie mit einem konfokalen Mikroskop. Die Probe wird unter dem Mikroskop Punkt für Punkt und Linie für Linie gerastert, wobei nur die Informationen aus der Fokusebene den Detektor erreichen. An jedem Bildpunkt

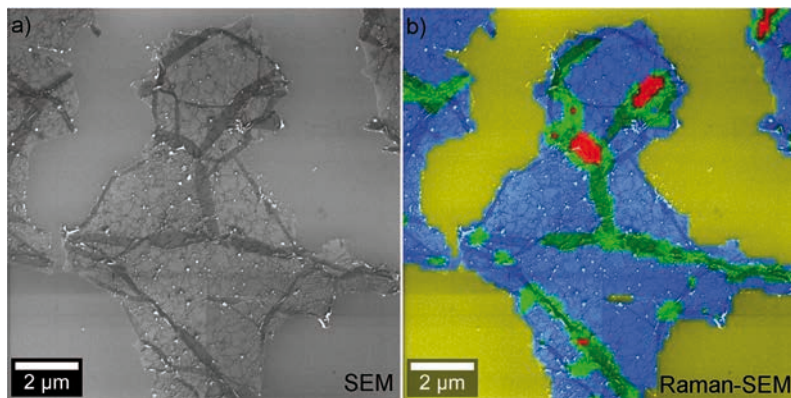
wird ein vollständiges Raman-Spektrum aufgenommen. So erhält man Informationen über die räumliche Verteilung der chemischen Komponenten innerhalb der Probe. Zusätzliche Probeneigenschaften wie die relative Menge bestimmter Komponenten, Belastungen und Spannungen in der Probe oder kristalline Strukturen lassen sich ebenfalls mit der Raman-Spektroskopie messen [2, 3, 4]. Hochauflösende, konfokale Raman-Mikroskope erreichen eine laterale Auflösung an der Beugungsgrenze ( $1/2$  Anregungswellenlänge, ca. 200 bis 300 nm bei 532 nm Anregungswellenlänge). Außerdem erlaubt die gute Tiefenauflösung (ca. 700 bis 800 nm) 3D-Aufnahmen und Tiefenprofile [5].

## Kombinierte Vorteile

Die korrelative Raman Imaging and Scanning Electron Microscopy (RISE) kombiniert die Vorteile beider Imaging-Techniken in einem Gerät. Das konfokale Raman-Mikroskop ist dabei in die Vakuumkammer des Elektronenmikroskops integriert (Abb. 1). Raman- und REM-Messung finden an jeweils unterschiedlichen Positionen innerhalb der Kammer konsekutiv statt. Die Probe wird vor Beginn der Messungen auf einen Probenstisch positioniert. Um sicherzustellen, dass man dieselbe Probenregion scannt, wird die Probe zwischen den einzelnen Messungen automatisch zur entsprechenden Messposition bewegt. Die RISE-Software dient dazu, die Messung zu kontrollieren und die Geräteparameter anzupassen, außerdem zur späteren Datenverarbeitung und Überlagerung der REM- und Raman-Bilder.



Abb. 1 Das neue, korrelative Raman Imaging und Scanning Electron Microscope (RISE) für Raman- und Rasterelektronenmikroskopie-Messungen wurde von TESCAN und WITec gemeinsam entwickelt.



**Abb. 2** Bei der RISE-Mikroskopie einer Graphenprobe zeigt das Sekundärelektronen-REM-Bild die Faltungen und Strukturen der Graphenschicht (a). Durch Überlagerung des REM- mit dem farbkodierten Raman-Bild lässt sich die Anzahl der Graphenschichten zusätzlich

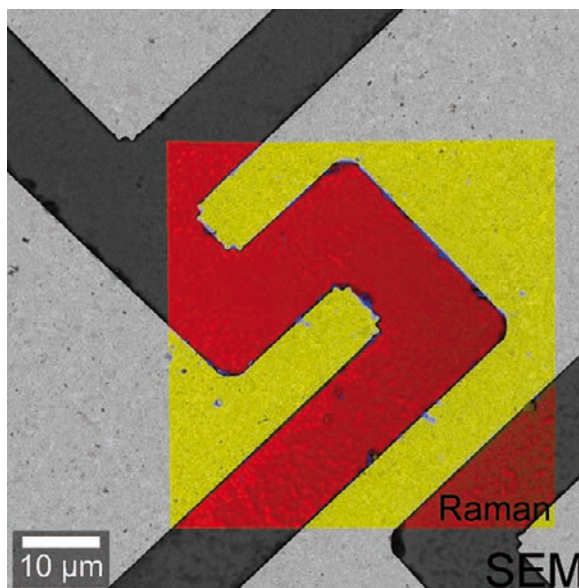
darstellen (b) (gelb: Si-Trägermaterial, rot: eine, blau: zwei, grün: mehr als zwei Graphenschichten. Raman-Bildparameter:  $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ ,  $90 \times 90$  Pixel = 8100 Spektren, Aufnahmezeit: 0,05 s pro Spektrum).

## Anwendungsbeispiele

Graphen besteht aus Kohlenstoffatomen, die eine wabenähnliche Struktur bilden. Die atomar dünnen Graphenschichten sind stabile, thermisch und elektrisch leitende Moleküle. Im Hochvakuum und Sekundärelektronen-REM-Modus wurde eine Fläche von  $12 \times 12 \mu\text{m}^2$  einer Graphenprobe gescannt. Das REM-Bild zeigt Defekte und Strukturveränderungen in den Graphenschichten (**Abb. 2a**). Anschließend wurde die Probe mit dem Probenstisch automatisch zur Raman-Messposition bewegt und im Raman-Modus gescannt. Die Raman-Daten enthalten Informationen über die gesamte molekulare und chemische Probenzusammensetzung und wurden zur Erstellung eines hyperspektralen Raman-Bildes verwendet. Unterschiedliche Schichten und Faltungen im Graphenfilm sind farblich kodiert dargestellt (grün: einschichtiges Graphen, blau: zweischichtig, rot: mehr als zwei Schichten). Die Überlagerung des REM- und Raman-Bildes bringt die ultrastrukturellen und chemischen Informationen aus beiden Abbildungen in Zusammenhang (**Abb. 2b**).

In einer weiteren Untersuchung wurde eine Galliumarsenid-

Halbleiter-Probe (GaAs) analysiert. Das REM-Bild ist von zwei Hauptstrukturen dominiert. Durch Überlagerung mit dem Raman-Bild zeigt sich, dass GaAs nur in einer der Strukturen vorkommt, während die andere ausschließlich das Gold-Trägermaterial aufweist. Außerdem lassen sich an den Grenzbereichen der beiden Strukturen weitere chemische Komponenten identifizieren (in blau), die auf Rückstände aus dem Herstellungsprozess des Halbleiters hindeuten (**Abb. 3**).



**Abb. 3** RISE-Mikroskopie-Aufnahme einer GaAs-Halbleiter-Probe. Die REM-Aufnahme zeigt zwei Hauptstrukturen. Durch Überlagerung mit dem konfokalen Raman-Bild lassen sich diese Strukturen als Gold-Trägermaterial (in gelb) und GaAs (in rot) identifizieren. Zusätzlich sind Rückstände aus dem Herstellungsprozess detektierbar (in blau), Raman-Bildparameter:  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ,  $300 \times 300$  Pixel = 90 000 Spektren, Aufnahmezeit: 34 ms pro Spektrum.

## Zusammenfassung

Die korrelative RISE-Mikroskopie verbindet erstmals zwei jeweils bereits gut etablierte bildgebende Mikroskopietechniken in einem Gerät. Die Kombination ermöglicht es, die Vorteile beider Techniken zu nutzen und ultrastrukturelle mit chemischen Informationen zu verbinden und darzustellen. Dadurch ergänzt die korrelative RISE-Mikroskopie bisherige Analysemethoden.

## Literatur

- [1] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer und J. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 3. Auflage, Springer, New York (2003)
- [2] K. Bals, G. Llanos, G. Papandreou und C. Maryanoff, J. Biomed. Mater. Res. A **85**, 258 (2008)
- [3] T. Wermelinger, C. Borgia, C. Solenthaler und R. Spolenak, Acta Materialia **55**, 4657 (2007)
- [4] U. Schmidt, W. Ibach, J. Müller, K. Weisshaupt und O. Hollricher, Vibrational Spectroscopy **42**, 93 (2006)
- [5] T. Dieing, O. Hollricher, J. Toporski (Hrsg.), Confocal Raman Microscopy, Springer Series in Optical Sciences, Springer, Berlin, Heidelberg (2010)