

Tiefe Einblicke in 3D

Hochauflösendes 3D-Raman-Imaging eröffnet den Blick auf die molekularen Details im Nanometer-Bereich.

Sonja Breuninger und Thomas Dieing

Konfokales 3D-Raman-Imaging wird in den unterschiedlichen Fachgebieten eingesetzt, um chemische Probeneigenschaften detailliert zu untersuchen. Dabei kann das Auflösungsvermögen des Mikroskopsystems durch geeignete Komponenten optimiert werden. So lassen sich Ergebnisse erzielen, die Proben-Informationen im Mikro- und Nanometer-Maßstab enthalten.

Die Raman-Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie und nichtinvasive Methode, die detaillierte molekulare Proben-Information ohne aufwändige Probenpräparation oder Färbetechniken liefert. Als Raman-Effekt bezeichnet man die inelastische Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung (Licht) mit Materie. Zwischen einfallendem Photon und Molekül findet eine Energieübertragung statt und ein Photon mit verändertem Energiezustand wird gestreut. Die Energieverschiebung zwischen einfallendem und gestreutem Photon ist charakteristisch für die Art und Koordination der beteiligten Moleküle, so dass man von jedem Molekül einen charakteristischen Fingerabdruck in Form eines Raman-Spektrums erhält [1].

Bei der konfokalen Raman-Bildgebung wird ein konfokales Mikroskop mit einem Raman-Spektrometer kombiniert. Durch eine konfokale Blende (Pinhole) wird Licht außerhalb der Fokusebene ausgeblendet. Man erhält somit nur Informationen aus der Fokusebene. Die Aufnahme des Bildes erfolgt meist durch Rastern der Probe oder des Anregungslasers Punkt für Punkt und Zeile für Zeile. Ein großer Vorteil dieser Methode ist ein sehr großer Bildkontrast und ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis. Außerdem lassen sich Tie-

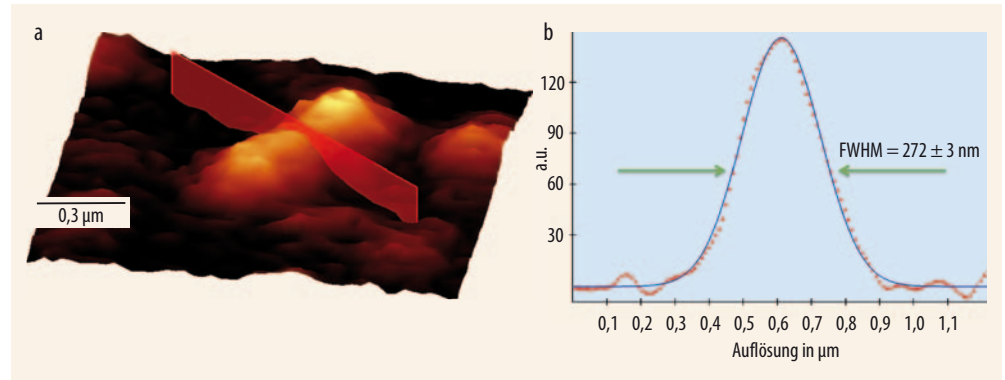


Abb. 1 Ein konfokales Raman-Bild einer Carbon-Nanotube-Probe wurde über die integrierte Intensität der G-Bande des Spektrums erstellt (a). Der rote Balken kennzeichnet die Position eines Querschnitts durch das Nanotube. Bei der Raman-Sig-

nal-Intensität entlang des Querschnitts lässt sich über die FWHM (Full Width at Half Maximum) der messbaren lateralen Ausdehnung der Nanoröhre die laterale Auflösung charakterisieren, die in diesem Fall bei ca. 272 nm liegt (b).

fenprofile (optische Schnitte) und dreidimensionale Bilder erzeugen.

Das Auflösungsvermögen des Mikroskopsystems ist für die Qualität der Ergebnisse und die darin enthaltene Detailgenauigkeit der Proben-Informationen von Bedeutung. Sowohl die spektrale als auch die räumliche Auflösung spielen dabei eine Rolle.

Die spektrale Auflösung jedes konfokalen Raman-Systems wird hauptsächlich durch die Einzelkomponenten des Spektrometers bestimmt. Die Brennweite, das Beugungsgitter, das Pinhole, die Pixelgröße auf der CCD-Kamera und die Abbildungsqualität des Spektrometers wirken sich auf die spektrale Auflösung aus.

Bei der räumlichen Auflösung eines konfokalen Raman-Mikroskops unterscheidet man zwischen der lateralen Auflösung (x - und y -Richtung) und der Tiefenauflösung (z -Richtung). Neben den grundlegenden physikalischen Bedingungen (beispielsweise der Beugungsgrenze), wird die räumliche Auflösung auch durch die mechanischen und optischen Bestandteile des Mikroskops bestimmt, die sich

etwa auf die Proben-Positionsgenauigkeit auswirken oder zu Abbildungsfehlern und Verzerrungen des Lichtstrahls führen können.

Anhand einer Carbon-Nanotube-Probe kann man zeigen, wie sich das laterale Auflösungsvermögen eines konfokalen Raman-Mikroskopsystems experimentell ermitteln lässt (Abb. 1). Des Weiteren ist die Tiefenauflösung ein wichtiges charakteristisches Merkmal eines konfokalen Systems. Das Gerätedesign, aber auch das Pinhole sowie die Beleuchtung der Probe beeinflussen die Tiefenauflösung. Durch die Verwendung geeigneter Komponenten lässt sich mit konfokalen Raman-Mikroskopen eine Tiefenauflösung von unter 750 nm erzielen.

Tiefenscans und chemisches 3D-Imaging

Das konfokale Raman-Mikroskop WITec alpha300 R+ mit einem Nd:YAG-Anregungslaser (532 nm) und dem Spektrometer UHTS300 kam zum Einsatz, um von einer Halbleiter-Probe Tiefenprofile zu erstellen und hochauflösende 3D-

Dr. Sonja Breuninger, Dr. Thomas Dieing, WITec GmbH, Lise-Meitner-Str. 6, 89081 Ulm

Best of

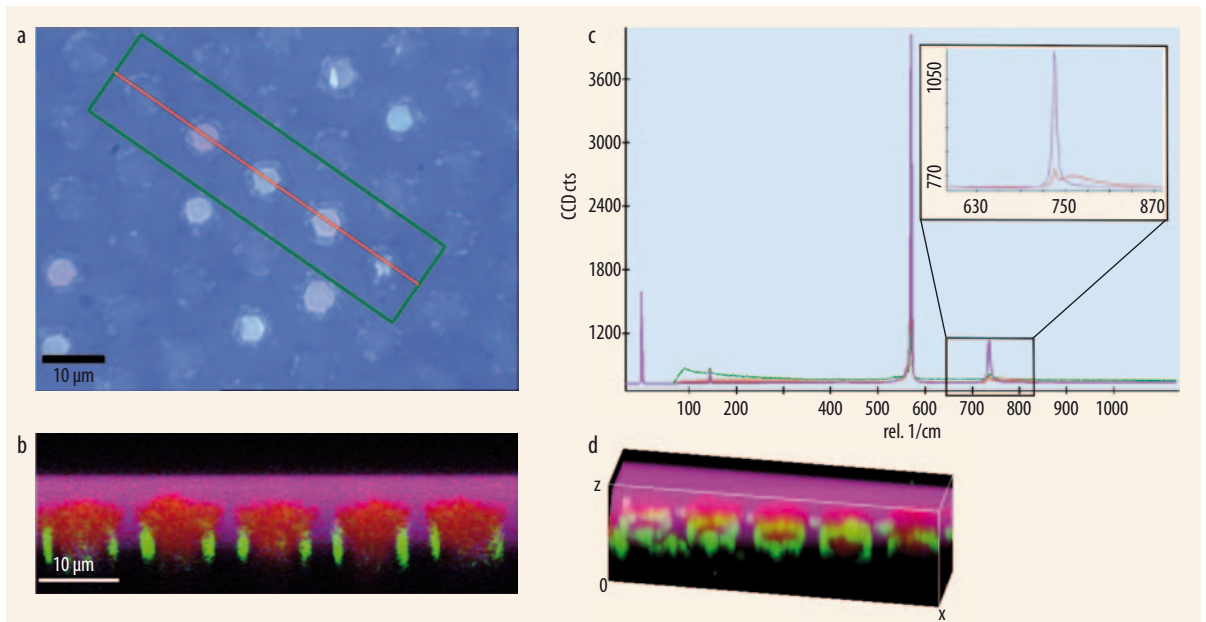


Abb. 2 Im Weißlicht-Bild einer Halbleiter-Probe (a, GaN-Schicht auf strukturiertem Saphir-Trägermaterial) mit 100-facher Vergrößerung markiert die rote Linie die Position des Tiefenscans. Der Bereich des 3D-Stapelscans ist in grün dargestellt. Für den farbkodierten Raman-Tiefenscan (b, violett: GaN, grün: Fluoreszenzsignal entlang der Kantenstrukturen der Probe, rot: Materialbeanspruchung) beträgt der Scanbereich $60 \times 20 \mu\text{m}^2$. An jedem Bildpunkt wurde ein komplettes Spektrum aufgenommen, daraus ergeben sich bei 240×80 Bildpunkten 19 200 Einzelspektren. Farbkodierte

Raman-Spektren (c): In der Vergrößerung werden die Unterschiede zwischen rotem und violetterem Spektrum deutlich. Die Farbgebung der Raman-Spektren entspricht der Farbkodierung der Raman-Images (Abb. 2b und 2d). Im farbkodierten 3D-Raman-Image (d) wird die strukturelle Verteilung der molekularen Komponenten dreidimensional sichtbar. Das Scanvolumen beträgt $60 \times 15 \times 20 \mu\text{m}^3$. An jedem Bildpunkt wurde ein komplettes Spektrum aufgenommen, daraus ergeben sich bei $180 \times 45 \times 20$ Bildpunkten 162 000 Einzelspektren.

Raman-Analysen durchzuführen. Für eine gute Tiefenauflösung und ein exzellentes Lichtsammelvermögen sorgte eine Faser mit $50 \mu\text{m}$ Durchmesser als konfokales Pinhole.

Als Beispiel betrachten wir das Weißlicht-Bild einer Halbleiter-Probe, genauer einer Schicht von Galliumnitrid (GaN) auf strukturiertem Saphir-Trägermaterial (Abb. 2a). Für den Tiefenscan wurde an jedem Messpunkt ein komplettes Raman-Spektrum aufgenommen. So entstand eine Datei mit 19 200 Einzelspektren. Aus dieser Multi-Spektren-Datei ließen sich mit einer geeigneten Software (WITec Project Plus), durch Integration über bestimmte Bereiche im Spektrum, Bilder der Verteilung der verschiedenen Komponenten in der Probe erstellen (Abb. 2b), in denen sich die Kantenstrukturen der Probe anhand vermehrter Fluoreszenz detektieren lassen. Veränderungen im GaN-Spektrum (Peak Shift) deuten auf Materialbeanspruchung und Verunreinigungen hin [2] (Abb. 2c).

Für die 3D-Stapelaufnahme wurde pro Messpunkt ein komplettes

Spektrum (= 162 000 Einzelspektren) mit einer Integrationszeit von 20 Millisekunden/Spektrum aufgenommen. Mit speziellen Datenanalyse- und Bildbearbeitungs-Programmen (WITec Project Plus und ImageJ) wurde ein farbkodiertes 3D-Raman-Image vom Gesamtvolumen des untersuchten Probenbereichs erzeugt (Abb. 2d). Durch das 3D-Bild lässt sich die dreidimensionale Verteilung der chemischen Bestandteile in der Probe ermitteln und mit den Probenstrukturen (Abb. 2a) in Verbindung bringen [3].

Zusammenfassung

Durch geeignete optische und mechanische Mikroskop-Komponenten lassen sich die spektrale und räumliche Auflösung optimieren. Dadurch sind hochauflösende, detaillierte Tiefenscans und 3D-Raman-Images möglich, durch die man Aufschluss über Zusammensetzung und Verteilung der chemischen Bestandteile in einer Probe erhält und Aussagen über die Materialeigenschaften machen kann.

Danksagung

Die Autoren danken Eberhard Richter von der Abteilung für Materialtechnologie des Ferdinand-Braun-Instituts in Berlin für die Bereitstellung der Halbleiter-Proben und die Diskussion der Ergebnisse.

Literatur

- [1] T. Dieing, O. Hollricher und J. Toporski, *Confocal Raman Microscopy*, Springer, Heidelberg (2010)
- [2] T. Wermelinger, C. Borgia, C. Solenthaler und R. Spolenak, *Acta Materialia* **55**, 4657 (2007)
- [3] www.witec.de/assets/Downloads/raman/WITecGroupIIINitrides3D.pdf